

1 794±7 ДОРОД	He 2 4,002602±2
9 984,03±1 ОР	Ne 20,179±1 НЕОН
17 53±1 ОР	Ar 39,948± АР
25 54,9380±1 МАРГАНЕЦ	26 55,847±3 ЖЕЛЕЗО
35 83,80±1 ОМ	36 83,80±1 КРИПТОН
43 98,9072 ТЕХНЕЦИЙ	44 101,07±2 РУТЕНИЙ
53 131,29±3 КСЕНОН	54 131,29±3 КСЕНОН
75 186,207±1 РЕНИЙ	76 190,2±1 ОСМИЙ
85 222,0176 РАДОН	86 222,0176 РАДОН
107 [262] БОРИЙ	108 [265] ХАССИЙ
*ЛАНТАНОИДЫ	
64 158,9254±1 ДОЛИНИЙ	65 158,9254±1 ТЕРБИЙ
**АКТИНОИДЫ	
96 247,0703 РИЙ	97 247,0703 БЕРКЛИЙ

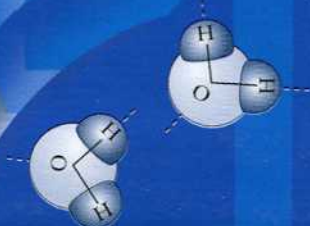
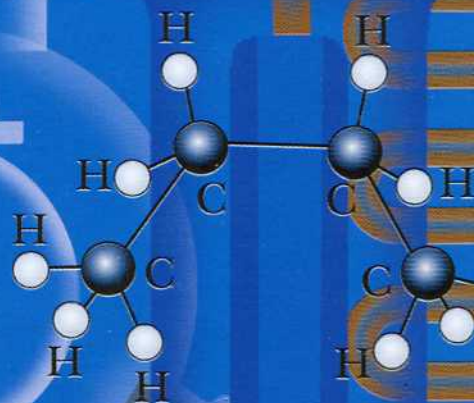
Химия

10

Профильный уровень



Вентана-Граф



Н.Е. Кузнецова

Н.Н. Гара

И.М. Титова

Химия 10

класс

Профильный уровень

Учебник для учащихся
общеобразовательных
учреждений

Под редакцией
проф. Н.Е. Кузнецовой

Издание третье, переработанное

Рекомендовано Министерством
образования и науки
Российской Федерации



Москва
Издательский центр
«Вентана-Граф»
2011

Учебник включён в федеральный перечень

Кузнецова Н.Е.

- К89 Химия : 10 класс : профильный уровень : учебник для учащихся общеобразовательных учреждений / Н.Е. Кузнецова, Н.Н. Гара, И.М. Титова / под ред. проф. Н.Е. Кузнецовой. — 3-е изд., перераб. — М. : Вентана-Граф, 2011. — 384 с. : ил.







ISBN 978-5-360-02633-4

Учебник предназначен для изучения химии в старшей школе на профильном уровне. Разделение текста на основной и дополнительный позволит использовать его в тех образовательных учреждениях, которые посчитают возможным выделить на изучение химии дополнительный час в неделю. При обучении в профильных классах обязательным становится изучение материала, отмеченного знаком ■, выделенного в учебнике шрифтом, отличным от основного, и дополнительного материала к параграфам и главам. Учебник может быть использован также при изучении химии в учебных заведениях начального и среднего профессионального образования.

Соответствует федеральному компоненту государственных образовательных стандартов среднего (полного) общего образования (2004 г.).

ББК 24я72

Условные обозначения

-  Вопросы, над которыми полезно подумать, собираясь на очередной урок химии, а также вопросы по ходу урока
-  Химический опыт
-  Простые вопросы, для ответа на них необходимо внимательно прочитать текст учебника
-  Вопросы и задания посложнее
-  Наиболее трудные задания
-  Творческие задания

© Кузнецова Н.Е., Гара Н.Н., Титова И.М., 2004

© Издательский центр «Вентана-Граф», 2004

© Кузнецова Н.Е., Гара Н.Н., Титова И.М., 2008, с изменениями

© Издательский центр «Вентана-Граф», 2008, с изменениями

ISBN 978-5-360-02633-4

Предисловие

Дорогие старшеклассники!

В основной школе вы познакомились с важнейшей областью химической науки — неорганической химией, с ее основными объектами: химическими элементами, веществами, химическими реакциями — и с ее фундаментальными понятиями, законами и теориями. Вы изучали ведущие теоретические положения неорганической химии — периодический закон и периодическую систему Д.И. Менделеева, а также электронную теорию строения веществ. Вы получили представление не только о теоретической, но и о прикладной стороне этой науки на примере химических производств и областей применения многих неорганических веществ. Вы поняли огромную значимость данной науки, которая, давая представление об общих законах состава и строения неорганических веществ и их превращений, помогает глубже познать окружающий мир. Полученные вами из курса химии в 8 и 9 классах знания, умения и свое 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 ее в самостоятельную область науки, тесно связанную с жизнью.

В соответствии с традициями построения курсов химии для 8–9 классов, кроме собственно химического содержания, направленного на усвоение основ органической химии, в курс химии для 10 класса авторами включены вопросы, обеспечивающие понимание научной картины мира, а также исторические сведения, отражающие этапы становления и развития органической химии как науки. Помимо этого в данном курсе рассматриваются: экологические вопросы, связанные с производством и применением органических веществ, с проблемами окружающей среды; основы биологической химии с опорой на знания курса биологии, с включением некоторых медицинских аспектов; вопросы производства, связанные с синтезом важнейших органических соединений, которые имеют огромное практическое значение, а также сведения, отражающие участие органической химии в сохранении и преобразовании окружающей среды, жизни и здоровья человека, в формировании здорового образа жизни.

Учебник для 10 класса, так же как и два предшествующих, — двухуровневый. Первый уровень, ориентированный на государственный стандарт образования, является обязательным для всех учащихся.

Второй уровень предназначен как для учащихся профильных классов, так и для учеников обычных классов, которые хотят более глубоко изучить отдельные вопросы школьного курса химии. Этот материал дан шрифтом, отличным от основного, и отмечен знаком ■. После каждой главы учебника приводится дополнительный материал теоретического, прикладного, биохимического характера.

мического, медицинского и исторического характера, предназначенный ученикам профильных классов, а также всем любознательным ученикам.

Для активизации ранее полученных знаний в начале каждого параграфа вам предложены вопросы и задания.

С учетом ваших познаний в области органической химии, полученных в 9 классе, учебный материал ряда разделов и тем изложен по принципу «от общего к частному», а для развития ваших творческих способностей в текст параграфов включены проблемные задания. Проверить, как усвоен материал, вам помогут помещенные 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 каждой главы, выделение в конце параграфов основных понятий, которые должны быть обязательно усвоены, классификационные схемы, сравнительные и обобщающие таблицы способствуют систематизации полученных знаний. Понять учебный материал вам помогут рисунки, описания демонстрационного и лабораторного экспериментов, инструкции к выполнению практических работ, алгоритмы решения качественных заданий и расчетных химических задач.

Вместе с тем вы должны понимать, что даже самый хороший учебник не обеспечит вам прочного усвоения данного курса, если в процессе его изучения вы не будете систематически работать над овладением материала этого курса химии. Только в этом случае химия станет понятной, интересной и, возможно, вы выберете профессию, связанную с этой наукой.

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

§ 1. Предмет и значение органической химии

? Дайте определение науки химии.

Вспомните, какие вещества называют органическими. Какая химия называется органической?

Приведите примеры некоторых органических веществ. В чем их сходство?

Проблема. Почему углерод называют элементом жизни?

Вы уже знаете, что углерод — уникальный химический элемент, имеющий огромное значение в жизни природы. Все живое на нашей планете — это мир элемента углерода. Начальным этапом появления жизни было первичное образование на земной поверхности **органических веществ**, из которых построены все без исключения живые существа. Химия жизни — это химия углерода, его многочисленных органических соединений и их превращений.

Углерод образует множество органических соединений. В настоящее время их число достигло десяти миллионов и продолжает расти. 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.

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

История подтверждает, что органическая химия прошла длительный путь развития, прежде чем стать самостоятельной наукой об органических веществах. Изучая химию в 9 классе, вы уже познакомились с некоторыми моментами ее возникновения и развития, а также с важнейшими органическими веществами и их основными классами. Вы знаете, что 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. Новые открытия стимулировали

развитие теоретических и экспериментальных исследований в этой области, методов изучения и технологий получения новых органических соединений. Исследовательская деятельность ученых направлялась как на поиск новых путей синтеза органических веществ, так и на развитие теоретических представлений об их строении и свойствах, о механизмах и закономерностях протекания их химических реакций.

Органическая химия — большой самостоятельный раздел химии. Как наука она представлена постоянно развивающейся системой знаний о многочисленных и разнообразных соединениях углерода.

Органическую химию, как и любую другую науку, характеризует то, что она имеет свой предмет изучения, свои теории и методы исследования. Она имеет также свой специфический научный язык, который хорошо приспособлен к описанию органических веществ и реакций, к фиксации результатов их познания. Поэтому, прежде чем приступить к систематическому изучению курса органической химии, следует еще раз уточнить, что же является предметом ее изучения.

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

Чтобы лучше понять, чем занимается органическая химия, т. е. предмет ее изучения, важно дать четкое и краткое определение органической химии.

В истории имели место разные определения этой науки.

Термин «органическая химия» впервые ввел в науку известный шведский химик Й. Берцелиус в 1808 г., когда еще не были сформулированы названия других разделов и областей химии. Этот термин отражал его представления о «жизненной силе», которая якобы создает соединения углерода только в живых организмах, а в 1889 г. немецкий химик К. Шорлеммер определил органическую химию как химию углеводов и их производных.

Наиболее принятым в наше время является следующее определение.

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

■ Это и другие определения данной науки не являются строгими, так как трудно установить четкую границу между неорганическими и органическими веществами, что подтверждают и их генетические связи. Кроме этого, в состав органических веществ наряду с углеродом входят водород, часто кислород и азот и несколько реже галогены, сера, фосфор и другие элементы. Вместе с тем выделение органической химии в самостоятельную науку оказалось целесообразным, поскольку органические соединения имеют свои особенности по сравнению с неорганическими веществами, а изучающая их наука использует специфические методы и приемы их исследования и получения. Следовательно, она имеет статус самостоятельной современной науки.

Органическая химия как химия углеродных соединений на современном этапе ее развития переживает бурный период своего расцвета. Это позволило ей по числу соединений оставить далеко позади химию неорганическую. Органические соединения составляют в настоящее время самую обширную область известных веществ, которых сейчас насчитывается уже более десяти миллионов, в то время как неорганических веществ менее одного миллиона. Органические вещества представлены соединениями, непосредственно созданными природой, но в еще большей степени — синтетическими, созданными умом и руками человека. Большинство из них не встречается в природе.

Стремительному росту числа органических соединений способствует научно-технический прогресс, социально-экономические предпосылки, которые вызывают 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 телекоммуникативных технологий, охраны окружающей среды и прочих областей жизнедеятельности. Удовлетворение все возрастающих потребностей уже немыслимо без разнообразных полимерных материалов, красителей, фармацевтических препаратов и пищевых добавок, без новых моющих средств и нефтепродуктов.

Задание. Приведите примеры применения органических соединений: а) в сельском хозяйстве; б) в энергетической отрасли промышленности; в) в быту и других сферах жизни современного человека.

Число органических веществ и материалов быстро растет 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 имеет и обратную сторону. Происходит загрязнение окружающей среды твердыми, жидкими и газообразными отходами органического происхождения. Нередко оно имеет необратимый характер и создает серьезные экологические проблемы. Но надо иметь в виду и тот факт, что только химия создает средства для очищения природы от производственных загрязнений и бытовых отходов. Последние чаще всего обусловлены незнанием химии и отсутствием экологической культуры

населения. Химические знания необходимы каждому современному человеку, чтобы правильно ориентироваться и вести себя в мире окружающих его веществ, охранять здоровье и природу. Знания основ органической химии являются также элементом общей культуры человека.

Основные понятия. Органические вещества • Органическая химия
• Предмет органической химии

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества относятся к органическим и откуда происходит это название?
- ▲ 2. Приведите определение органической химии. Что является предметом ее изучения?
- ▲ 3. Какое место занимают органические вещества в химии живого?
- ▲ 4. Почему углерод называют основой жизни?
- 5. Приведите примеры органических веществ природного и синтетического происхождения и укажите области их применения.

§ 2. Отличительные признаки органических соединений

- ? Какие соединения относятся к органическим? Приведите примеры. Почему элемент углерод образует множество соединений? 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 . Атомы каких элементов входят в состав этих соединений и сколько их? К какому классу органических соединений они относятся?

При знакомстве с соединениями углерода в 9 классе вы узнали, что они состоят из малого числа элементов, одним из которых обязательно является *углерод*. Вы изучали соединения углерода, относящиеся к неорганическим и органическим веществам.

Проблема. Как различить эти соединения, относящиеся к разным областям химии? Есть ли признаки, раскрывающие их особенности?

Как уже отмечалось, при всем многообразии органических соединений, которых изучено уже более десяти миллионов, они обычно состоят из небольшого числа элементов. В их состав кроме углерода почти всегда входит водород, часто кислород, азот, а иногда сера, фосфор. Эти элементы названы *органогенами*.

Органогенами называют химические элементы, из атомов которых образованы молекулы органических веществ, составляющих основу жизни: белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот, витаминов и др.

Органогены (C, H, N, P, O, S) являются неметаллическими элементами, где водород относится к *s*-элементам, а все остальные — к *p*-элементам. Каждый из этих химических элементов имеет свои особенности. Дадим краткую характеристику некоторым органогенам.

■ **Водород** в живых системах проявляет степень окисления +1 и встречается либо связанным ковалентной полярной связью с другими органогенными элементами, либо в виде катиона H^+ . Катион водорода является носителем кислотных свойств и активно участвует в 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, атомы которого имеют на внешнем энергетическом уровне три неспаренных электрона, высокое значение энергии ионизации и небольшой радиус, 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. Вспомните, как происходит усвоение азота живыми организмами и как называется этот процесс.

Процесс фиксации молекулярного азота в природе осуществляется двумя путями:

- а) за счет жизнедеятельности синезеленых водорослей (основной путь) и азотфиксирующих бактерий в симбиозе с бобовыми растениями;
- б) за счет электрических, в том числе грозовых, разрядов, при которых атмосферные азот и кислород взаимодействуют с последующим образованием нитратов.

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 растениями и бактериями. В живых организмах фосфаты играют две важные роли: служат структурными компонентами скелета, клеточных мембран и нуклеиновых кислот, а также аккумулируют и переносят энергию к протекающим в организме реакциям и 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 или некоторых неорганогенных элементов, были названы **элементоорганическими**.

Итак, небольшое число химических элементов образуют великое множество органических соединений. Обязательными химическими элементами в этих соединениях являются углерод и, как правило, водород.

Проблема. Как экспериментально отличить органическое вещество от неорганического?



Лабораторный опыт. 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 под прямым углом или с небольшим наклоном вниз. Пробирку со смесью осторожно нагревайте в пламени горелки, опустите затем газоотводную трубку в другую пробирку, на $\frac{1}{4}$ заполненную известковой водой — насыщенным раствором гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 1). Что наблюдаете?

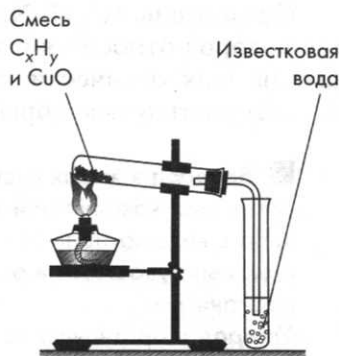
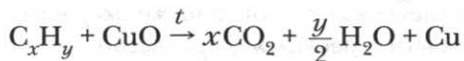


Рис. 1. Определение углерода и водорода в составе органического вещества

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, подняв лапку штатива, выньте газоотводную трубку из пробирки с известковой водой, нагревание прекратите.

По помутнению известковой воды вы могли определить, что при накаливании органического вещества выделился углекислый газ, следовательно, в составе органического вещества 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 нем такие элементы, как галогены, 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. Приведем пример решения подобной 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:

$$V(\text{CO}_2) = 8,4 \text{ л}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 6,75 \text{ г}$$

$$D_{\text{H}_2}(\text{C}_x\text{H}_y) = 21 \text{ н. у.}$$

Найти:

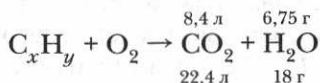
значения x и y ;

установить

формулу



Решение:



$$m(\text{C}): \quad \begin{matrix} 22,4 \text{ л CO}_2 - 12 \text{ г C} \\ 8,4 \text{ л CO}_2 - x \text{ г C} \\ x = 4,5 \text{ г} \end{matrix}$$

$$m(\text{H}): \quad \begin{matrix} 18 \text{ г H}_2\text{O} - 2 \text{ г H} \\ 6,75 \text{ г H}_2\text{O} - y \text{ г H} \\ y = 0,75 \text{ г} \end{matrix}$$

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

следовательно, простейшая формула — CH_2

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

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = 2 \cdot 21 = 42 \text{ г/моль}; \quad M(\text{CH}_2) = 14 \text{ г/моль}$$

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

следовательно, молекулярная формула — C_3H_6

Ответ: C_3H_6

Если в дополнение к качественному эксперименту осуществить количественный эксперимент, т. е. уловить полученные продукты и определить их массу или объем, то на основе этих данных можно вычислить соотношения атомов в молекуле и составить эмпирическую формулу. С выводом химической формулы воды на основе эксперимента по ее синтезу в эвдиометре вы уже знакомы в курсе химии 8 класса.

И наоборот, по формуле вещества, установленной на основании количественных экспериментальных данных, можно вычислить относительную молекулярную массу вещества (см. задачу).

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

Одной из причин многообразия органических соединений является способность атомов углерода химически связываться друг с другом, образуя углеродные цепи (углеродный скелет) разной длины и структуры. В зависимости от структуры углеродного скелета органические вещества делятся на *циклические* и *ациклические*. Напомним, что циклические углеводороды имеют углеродную цепь, замкнутую в цикл, а ациклические соответственно — незамкнутую. Примерами первых могут служить бензол, циклогексан и др., вторых — алканы.

Другая причина многообразия органических веществ заключается в том, что одну и ту же молекулярную формулу могут иметь несколько органических соединений. Например, одинаковую молекулярную формулу (C_2H_6O) и одинаковую молекулярную массу ($M_r = 46,07$) могут иметь два вещества: этиловый спирт (жидкость с температурой кипения $78,4^\circ C$, смешивающаяся с водой в любых соотношениях) и диметиловый эфир (газ, малорастворимый в воде, с температурой кипения $-24^\circ C$). Оба этих вещества существенно отличаются и по своим химическим свойствам — это **изомеры** (от греч. *isos* — «равный» и *meros* — «доля, часть»).

Вещества, имеющие одинаковый состав, одинаковые молекулярную формулу и массу, но различное строение, а следовательно, и разные свойства, называются изомерами, а само явление — изомерией.

Чем сложнее по составу органическое вещество, тем большее число изомеров оно имеет. Так, например, молекулярную формулу C_4H_8O имеет 21 вещество, а $C_{20}H_{42}$ уже 336 319 веществ!

Явление изомерии является одной из причин многообразия органических соединений.

Проблема. В чем причина такого явления, в каком направлении надо ее искать?

Причину надо искать в характере связей атомов в веществе и в особенностях его строения.

Задание. Раскройте механизм образования ковалентной связи и дайте ее описание.

Рассмотрим некоторые особенности органических соединений.

Важной особенностью органических соединений является то, что они образуются с помощью химических связей, имеющих ярко выраженный *ковалентный характер* и обладающих большой прочностью. Характер связей атомов в молекулах вещества накладывает отпечаток на все его свойства, особенно химические.

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

У многих органических соединений молекулы неполярные. Такие соединения плохо растворимы в воде и хорошо — в неполярных растворителях, также 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 еще раз отметить *важную биологическую роль органических соединений*. Часть из них является 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. Атомы углерода как центрального для органических соединений элемента способны связываться друг с другом, образуя цепи разного типа, или углеродный скелет соединения.
3. Среди органических соединений особенно распространено явление изомерии.
4. Органические соединения имеют прочные ковалентные связи, обуславливающие химическую природу этих соединений и их свойства.
5. Органические соединения легкоплавки, а при более сильном нагревании, как правило, полностью разлагаются, происходит их обугливание.
6. Большинство органических веществ малополярны, неэлектролиты, плохо растворяются в воде и хорошо — в неполярных неводных растворителях (бензине, бензоле и др.).

Основные понятия. Органогены • Изомеры • Изомерия • Особенности органических соединений

Вопросы и задания

- ▲ 1. Раскройте особенности состава и строения органических веществ.
- 2. Как экспериментально можно установить элементарный состав и молекулярную формулу органических соединений? Опишите прибор и методику проведения опыта.
- ▲ 3. Укажите отличительные особенности органических соединений и причины их проявления.
- 4. Какие вещества называются изомерами? Напишите структурные формулы всех изомеров гексана.

- * 5. Предложите способ экспериментального определения качественного состава дихлорэтана в условиях школьной лаборатории.
- * 6. Опираясь на знания особенностей органических веществ, предложите способ удаления пятна от смолы с одежды из хлопчатобумажной ткани.
- 7. При сгорании алкана массой 4,4 г образовался оксид углерода (IV) объемом 6,72 л (н. у.) и 7,2 л водяных паров. Плотность этого вещества равна 1,97 г/л. Найдите молекулярную формулу этого алкана. Соотнесите эту задачу с той, которая дана в параграфе.

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 еще 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 их практического использования (получение из природных источников красителей, масел, смол, жиров, спирта, вина и др.). С древних времен были известны процессы приготовления вина из виноградного сока, хмельных напитков из меда путем брожения. Развивалось и другое направление применения 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 путем сухой перегонки дерева, виннокислотной кислоты из осадка, выпадающего при хранении виноградного сока, и других веществ.

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 своем руководстве по химии провел четкую грань между неорганическими и органическими веществами. Однако он считал, что последние син-

тезируются только в живых организмах под действием «жизненной силы», а потому такие вещества в лаборатории синтезировать нельзя. Теория участия «жизненной силы» в создании органических соединений получила название **витализма** (от лат. *vita* — «жизнь»). Витализм был связан с идеалистическими представлениями о существовании души в организме.

Ошибочность виталистических 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 1845 г. немецкий химик А. Кольбе синтезировал известную с древних времен уксусную кислоту. Быстро развивающийся органический синтез позволил получать и более сложные органические вещества: синтезировать жиры, сахаристые вещества и др. Органический синтез постепенно становился важнейшим методом получения и исследования органических веществ.

С накоплением знаний об органических веществах все яснее становилась необходимость объяснения их природы. Первые такие попытки были сделаны еще в 20–30-х гг. XIX в. Й. Берцелиусом с помощью его **дуалистической теории**, или **теории радикалов**. Эта теория рассматривала органическое соединение как состоящее из двух частей, которые ученый называл радикалами. Считалось, что радикалы могут переходить в процессе химической реакции из одного соединения в другое без изменений.

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, хлороводорода, воды, аммиака. При таком подходе многие органические соединения обозначались формулами, совпадающими с современными формулами строения. Но внутреннее строение молекул, по их мнению, было в принципе непознаваемо. Помимо этих основных теорий существовало немало других, но и они не давали ответа на основные вопросы: каково строение органических соединений и как зависят свойства веществ от их состава и строения? Накапливались данные о том, что разные вещества имеют одинаковый качественный и количественный состав, но отличаются по свойствам. **Такие вещества Берцелиус назвал изомерами**. Так, например, хорошо известные различные по свойствам вещества — глюкоза и фруктоза имеют одинаковую молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$. Явление изомерии наблюдалось и в неорганической химии. Однако теоретические представления первой половины XIX в. не позволяли объяснить изомерию и решить задачу выявления зависимости свойств веществ от их строения.

Химия как наука не стояла на месте. В 50-х гг. XIX в. благодаря работам многих ученых в науку вошло понятие «валентность», что позволило уточнить формулы многих неорганических и органических соединений. В 1858 г. немецкие химики Ф.-А. Кекуле и А. Кольбе установили четырехвалентность углерода. Они же одновременно с английским химиком А. Купером высказали идею о возможности атомов углерода связываться между собой и образовывать цепи. Эти теоретические положения сыграли исключительную важную роль в развитии органической химии.

Накопленный в большом объеме фактический материал об органических соединениях, а также некоторые идеи относительно их состава и строения требовали сведения их

воедино и теоретического объяснения. Наука нуждалась в новой теории, способной обобщать, предсказывать, объяснять и описывать свойства веществ на основе их состава и строения. Такой теорией стала **теория химического строения**, выдвинутая в 1861 г. выдающимся русским химиком Александром Михайловичем Бутлеровым. Еще при жизни ученого многие положения этой теории нашли развитие в трудах его предшественников и 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 ученых. Теория химического строения прочно вошла в науку и стала фундаментом не только органической, но и неорганической химии. Эта теория способствовала быстрому развитию органической химии. Уже в конце XIX — начале XX в. органическая химия стала основой многих отраслей промышленности — анилиноокрасочной, 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 идет формирование новых самостоятельных направлений: химия элементоорганических, высокомолекулярных, гетероциклических соединений и др. Но и на этом этапе теория химического строения А.М. Бутлерова не утратила своего значения.

Творческие задания

1. Если вы хотите подробнее узнать о жизни и научной деятельности ученых, которые указаны в тексте, прочтите книгу: В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова. **Выдающиеся химики мира: Биографический справочник.** — М: Высшая школа, 1991.
2. Подготовьте реферат по истории органической химии или ее отдельных периодов.

Теория (от греч. *theoria* — «исследование») — это система обобщенных знаний, объясняющих те или иные стороны действительности. Ядро любой теории составляют ее основные понятия и законы, а суть теории выражают ее основные положения. Теория является важным инструментом научного познания окружающего мира, направлена на обобщение, систематизацию и объяснение фактов и явлений изучаемой области, а также на предсказание новых фактов и явлений.

§ 3. Теория химического строения А.М. Бутлерова

? Какие теории химии вам уже известны, какое значение они имели для развития химии?

Какие теории вы использовали для объяснения строения и свойств неорганических веществ?

Приведите примеры молекулярных веществ, дайте теоретическое объяснение их строению и зависимости их свойств от строения.

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 в достаточной степени систематизирован. Ряд особенностей органических соединений (они рассмотрены в главе 1) не находили объяснения на основе имеющихся в то время теоретических представлений.

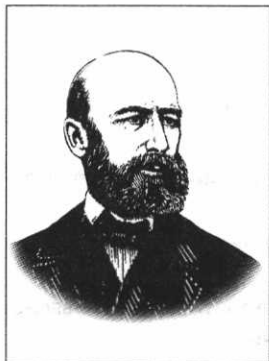
■ Так, оставалось необъясненным явление изомерии, открытое еще в 20-е гг. XIX столетия. Ученых смущало и то, что многие органические соединения имели несколько химических формул. Например, хорошо изученной уксусной кислоте приписывали два десятка формул в зависимости от ее превращений и свойств.

В науке насущными стали вопросы: являются ли молекулы органических веществ беспорядочным нагромождением атомов, или же они имеют упорядоченное строение, и можно ли его установить путем экспериментального исследования свойств веществ? Большинство химиков середины XIX в. вообще отрицали возможность познать структуру органических веществ и молекул. Теории строения органических веществ, которая могла бы объяснить структуру молекул, еще не было. Но элементы ее уже разрабатывались. Так, Э. Франкланд ввел понятие «валентность». Ф.-А. Кекуле и А. Кольбе определили четырехвалентность углерода и одновременно с А. Купером установили способность углерода образовывать углеродные цепи и предложили связать между атомами углерода (C—C) обозначать чертой (—). Но они были сторонниками

теории типов и отрицали возможность устанавливать истинное строение органических соединений по их химическим превращениям.

Убежденным сторонником познаваемости строения органических веществ был А.М. Бутлеров.

К 50-м гг. XIX в. особенно острой стала задача выявления зависимости свойств веществ не только от состава, но и от их строения. Требовалась разработка общей теории, способной связать воедино отдельные факты, обобщить и систематизировать накопленный материал, объяснить строение органических веществ. Ее отсутствие заметно тормозило развитие науки.



Александр Михайлович
Бутлеров
(1828–1886)

Такую теорию в 60-е гг. XIX в. создал известный русский химик Александр Михайлович Бутлеров, назвавший ее **теорией химического строения**. Основную идею и положения своей теории А.М. Бутлеров сформулировал в 1861 г. в статье «О химическом строении вещества».

При создании теории он опирался на учение о валентности, представления о четырехвалентности атома углерода и способности атомов этого элемента соединяться между собой, образуя углеродные цепи, а также на уже разграниченные понятия «атом» и «молекула». В цикле своих более поздних лекций, посвященных истории химии, А.М. Бутлеров отметил, что установление к этому времени четкого представления о химической частице и определение понятий «атом» и «молекула» были самым существенным успехом химии, позволившим перейти к выявлению химического строения веществ.

■ В создании своей теории А.М. Бутлеров исходил из правильных научных и философских представлений о реальном существовании атомов и молекул, о возможности познания химической связи между атомами. Большое значение имел учет особенностей элемента углерода. Бутлеров доказал, что строение молекулы можно установить опытным путем, изучая превращение вещества, и, наоборот, зная строение молекулы, можно предсказать его свойства. Главным в создании теории было познание внутренней структуры молекул, которую ученый называл «химическим строением». Важной была идея Бутлерова о том, что атомы, соединяясь в молекулу в определенной последовательности и согласно их валентности, взаимно влияют друг на друга. Взаимное влияние атомов изменяет и их собственную природу. Например, свойства атома водорода в соединениях HCl , H_2O , NH_3 в водных растворах существенно различны. Атомы водорода в первом случае находятся в виде ионов H^+ , обуславливая кислотные свойства хлороводорода в воде; во втором случае вода — слабый электролит, и ион водорода, так же как и ион гидроксила, отщепляется с большим трудом, реакция среды нейтральная; в третьем — молекула аммиака присоединяет к себе ион водорода воды,

образуя ион аммония NH_4^+ , а увеличение числа ионов OH^- воды, образуемых за счет смещения равновесия ее диссоциации, обеспечивает раствору щелочную среду. Таким образом, сравнивая эти вещества, можно заметить различия в их свойствах, хотя они содержат в своем составе атомы одного и того же элемента — водорода. Они по-разному меняют окраску индикатора — лакмуса. Так же можно сравнить между собой и органические вещества, имеющие одинаковые атомы элементов или группы атомов.

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

Основные положения теории химического строения

1. Атомы в молекулах соединены в определенной последовательности химическими связями. Порядок связи атомов называется **химическим строением**. 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. Порядок соединения атомов (химическое строение молекул) можно изучать и устанавливать химическими методами.

5. 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.

Теория химического строения объясняет изомерию органических соединений и позволяет предсказывать изомеры. Утверждению теории способствовало предсказание Бутлеровым двух изомеров бутана, а затем осуществление синтеза предсказанного изобутана, имеющего такую же молекулярную формулу, как нормальный бутан, — C_4H_{10} .

Для изображения изомеров Бутлеров использовал *структурные формулы*, которые отражают химическое строение, но не показывают расположение атомов в пространстве. Он подтвердил, что каждое вещество имеет только одну структурную формулу. Предсказание и синтез изомеров бутана стали блестящим подтверждением правильности теории Бутлерова и выявили ее *основные функции* — *объяснение и прогнозирование*.

Следствиями этой теории являются следующие положения.

- Зная химическое строение веществ, можно предсказывать их химические свойства и синтезировать эти вещества, устанавливать для каждого из них истинную формулу.

- На основе теории химического строения можно объяснить изомерию и другие явления.

• Теория химического строения дала возможность систематизировать огромный практический материал, предсказывать существование новых веществ и пути их получения.

Важным для органической химии является положение теории о взаимном влиянии атомов в молекуле, позволившее установить многие закономерности этого влияния и реакционную способность конкретных соединений.

Проблема. На примере выбранных вами нескольких соединений (неорганических или органических), содержащих одинаковый элемент, докажете изменение природы общего химического элемента под влиянием других соединенных с ним атомов или их групп.

Теория химического строения А.М. Бутлерова прочно вошла в науку и приобрела большое научное и практическое значение. 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 свое дальнейшее развитие на основе новых данных о строении и свойствах органических веществ и современных методов их исследования.

Для полноценного раскрытия содержания той или иной теории важно придерживаться определенного плана, или алгоритма, ее описания.

План-характеристика теории

1. Предпосылки создания теории (исторический аспект).
2. Экспериментальная база и фундаментальные понятия теории.
3. Суть теории и ее основные положения.
4. Следствия теории и ее функции.
5. Доказательства действенности теории.
6. Границы применения теории.
7. Значение теории для науки и практики, дальнейшее ее развитие.

Выводы

1. Стержнем теории А.М. Бутлерова является понятие «химическое строение», под которым он понимал последовательность соединения атомов в соответствии с их валентностью, их взаимное влияние друг на друга.
2. Основная идея теории — зависимость свойств органических веществ от их состава и химического строения (что в равной степени относится и к неорганическим соединениям). Сущность теории раскрывают ее основные положения.

3. Химическое строение веществ отражают структурные формулы. Каждое вещество имеет только одну структурную формулу.
4. Важнейшей функцией теории является объяснение явлений. Ей также присущи функции прогнозирования, обобщения и систематизации.

Основные понятия. Теория химического строения • Химическое строение

Вопросы и задания

- ▲ 1. Раскройте предпосылки создания теории химического строения.
- ▲ 2. В чем суть теории химического строения А.М. Бутлерова?
- ▲ 3. Изложите и аргументируйте основные положения теории химического строения.
- 4. Как следует понимать «последовательное соединение атомов в молекулы»? Объясните на примерах порядок соединения атомов в молекулах.
- 5. Составьте структурные формулы: 1) углеводорода пентана — C_5H_{12} ; 2) неорганических соединений: а) сероводорода, б) оксида углерода (IV).
- 6. Что собой представляют структурные формулы, какую информацию о химическом соединении они несут? Охарактеризуйте два-три органических соединения на основании их структурных формул.
- * 7. Какое значение имела теория химического строения для науки и практики? Используя дополнительную литературу, составьте тезисы кратких сообщений по этому вопросу (по выбору).

§ 4. Развитие теории химического строения. Современные представления о строении органических соединений

- ? Вспомните, где при изучении химии вы уже встречались с пространственным строением молекул.
- Приведите примеры молекул веществ с разной пространственной формой.

Разработав теорию химического строения и подтвердив ее правильность синтезом новых соединений, в первую очередь открытием и экспериментальным получением изомеров бутана, А.М. Бутлеров не считал свою теорию абсолютной и неизменной. Он утверждал, что она должна развиваться путем разрешения возникающих противоречий между имеющимися теоретически-

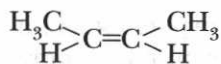
ми знаниями и новыми фактами, и предвидел дальнейшее развитие теории химического строения.

Изомерия. Большой вклад в развитие теории А.М. Бутлерова внесли его ученики. Среди них, прежде всего, надо отметить В.В. Марковникова, который своими исследованиями установил закономерности взаимного влияния атомов в молекуле.

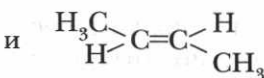
Развитие теоретических взглядов на строение органических соединений пошло в двух основных направлениях.

Первым направлением было развитие учения о пространственном строении молекул. Учение позволило объяснить, что причина существования изомеров заключается в различии их химического строения. Изомеры, отличающиеся последовательностью соединения атомов в молекуле (т. е. химическим строением), называют **структурными изомерами**.

В настоящее время, с развитием пространственных представлений о строении молекул органических соединений, круг изомеров расширился. Кроме структурных изомеров выявлена группа **пространственных изомеров**. Установлено, что атомы в молекуле могут располагаться в пространстве по-разному, при этом не нарушается последовательность их соединения. Один из видов пространственной изомерии — *цис-транс-изомерия*, встречающаяся у органических соединений с двойной связью, о которых вы узнаете позже. Изомеры, у которых одинаковые замещающие группы находятся по одну сторону двойной связи, называются *цис-изомерами*, а изомеры с расположением замещающих групп по разные стороны двойной связи — *транс-изомерами*. Например:



цис-изомер бутена-2



транс-изомер бутена-2

В 9 классе вы уже знакомились с явлением изомерии и определяли изомеры как вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение и, соответственно, разные физические и химические свойства.

Наличие пространственных изомеров позволяет уточнить усвоенное вами ранее определение.

Изомерами называют соединения, имеющие одинаковый состав, но отличающиеся последовательностью соединения атомов в молекуле или расположением их в пространстве, а потому и свойствами.

Обобщим имеющиеся знания об изомерах в виде таблицы 1 (позднее вы познакомитесь и с другими видами изомерии).

Вторым направлением, также подтвердившим плодотворность теории химического строения и обогатившим ее более глубокими знаниями о строении органических соединений, было применение разработанной в XX в.

Таблица 1. Виды изомерии

Структурная изомерия	Пространственная изомерия
<p>1. Изомерия углеродного скелета</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ бутан </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изобутан </div> </div>	<p>1. Геометрическая изомерия (цис-транс-изомерия)</p> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R} \end{array}$ цис-изомер </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{R} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{H} \end{array}$ транс-изомер </div>
<p>2. Изомерия положения кратной связи</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—CH}_3$ бутен-1 </div> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$ бутен-2 </div> </div>	
<p>3. Изомерия положения заместителя или функциональной группы в углеродной цепи</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \beta & \alpha \\ \text{CH}_3\text{—CH—C} & \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ α-аминопропионовая кислота (α-аланин) </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \beta & \alpha \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—C} & \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ β-аминопропионовая кислота (β-аланин) </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Br}$ 1-бромбутан </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ 2-бромбутан </div> </div>	<p>2. Оптическая изомерия¹</p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H—C—OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ D-молочная кислота </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO—C—H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ L-молочная кислота </div>

¹ Оптические изомеры — молекулы, зеркальные изображения которых несовместимы друг с другом. Они отличаются друг от друга как правая и левая рука.

электронной теории строения атома к изучению природы химической связи атомов, выявлению сущности их взаимного влияния, объяснению причин проявления химических свойств веществ.

Благодаря успехам физики конца XIX и XX вв. и совершенствованию физических методов исследования было установлено электронное строение веществ. Эти достижения, изменившие теоретические представления о веществе в целом, глубоко проникли и в органическую химию.

В современной теории строения органических веществ особенно важны знания об электронной структуре и валентных возможностях атома углерода как центрального элемента всех органических соединений, а также о природе химической связи, о реакционной способности веществ и о взаимном влиянии атомов в молекуле.

Химический язык. Параллельно с развитием теории строения органических веществ разрабатывался аппарат ее описания — *химический язык*.

■ Каждая наука излагает результаты своих исследований на языке, удобном для описания знаний, для отражения наиболее важного, существенного и специфического в своих объектах. Химия также имеет свой научный язык. В его составе — терминология, номенклатура и химическая символика. Химический язык используется в системе естественного языка, но включает особые требования к правильности произношения терминов и написания химических формул, уравнений и их истолкованию.

Химический язык — это совокупность химической терминологии, символики и номенклатуры, правил их составления, преобразования, истолкования и применения.

Вы уже знакомы со многими *химическими терминами*. Мы надеемся, что вы составляли терминологический словарь в конце своей рабочей тетради по химии, где указывали происхождение и смысл новых для вас терминов.

Терминология служит для закрепления понятий путем обозначения их специальным словом — термином. Химия с давних времен пользуется терминологией. При изучении теории химического строения вы узнали термины «химическое строение», «изомерия», «изомеры» и другие, обозначающие важнейшие понятия этой теории.

Задание. Раскройте происхождение терминов «изомерия», «изомеры», «химическое строение», обратясь к их определению.

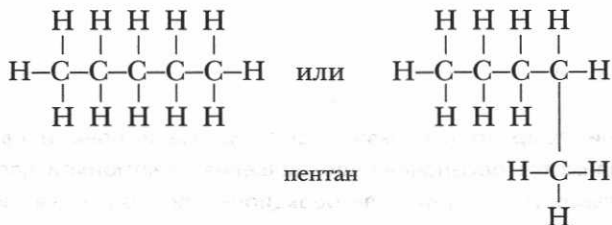
Особое значение для точного, краткого и однозначного выражения состава, строения и химических свойств органических соединений, для обозначения закономерностей и механизмов протекания их реакций имеют различные *химические формулы и уравнения*. *Химическая символика*, введенная в науку Й. Берцелиусом, в отличие от терминологии, представлена знаками химических элементов. Они являются алфавитом химической символики.

Задание. Вспомните, что такое химическая формула и уравнение.

В процессе изучения органических соединений разных классов вы познакомитесь с различными видами формул и уравнений. Ведущее место в арсенале химической символики в органической химии занимают **структурные формулы**.

Структурными называются химические формулы, отражающие состав вещества и порядок соединения атомов в молекулах.

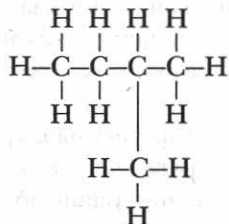
Например:



Этими структурными формулами мы изобразили одну и ту же молекулу вещества пентана, так как последовательность соединения атомов в обоих изображениях одинаковая. 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.

■ Если же изменится порядок соединения атомов в молекуле, что можно отразить и структурной формулой, то это будет уже другое вещество, с иным химическим строением и другими свойствами, хотя его молекулярная формула будет такой же, как у пентана, — C_5H_{12} . Это вещество — 3-метилбутан, один из изомеров пентана.

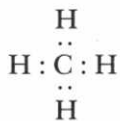


Структурные формулы часто используют в сокращенном варианте, что более удобно для обзора химического строения органических соединений. Например, эти же формулы изомеров пентана можно представить так:



Для соединений с длинными углеродными цепями существуют еще более короткие варианты написания структурных формул. Например, пентан можно обозначить формулой $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$.

В органической химии применяются и другие виды химических формул — *электронные*, отражающие электронное строение соединения и механизм образования химических связей, например электронная формула метана:



■ В органической химии широко используют структурные и ионные (формулы Льюиса), которые дополняются обозначениями смещения электронной плотности, выделением функциональных групп, наиболее реакционноспособных связей, радикалов и других особенностей строения, а также формулы, отражающие пространственное строение молекул (с ними вы познакомитесь позднее). При изучении гомологов и классов органических соединений применяются также **обобщенные формулы** (например: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; R-OH ; R-COOH и др.) и обобщенные уравнения и схемы, которые охватывают целую группу процессов и типы реакций и хорошо показывают их механизмы, например: $\text{R}\cdot + \text{A-B} \rightarrow \text{R-A} + \text{B}\cdot$.

Для названия отдельных соединений и их классов, радикалов и других частей вещества используется **номенклатура органических соединений**.

Номенклатура — это часть языка науки, представленная системой правил, позволяющей дать каждому соединению однозначное название.

В органической химии используются разные номенклатурные системы, однако общепризнанной является международная систематическая номенклатура IUPAC (ИЮПАК — Международный союз теоретической и прикладной химии).

Номенклатура «этикетировывает» элементы, вещества и частицы, помогает отличать их друг от друга.

Вы будете постоянно использовать в единстве химические формулы и уравнения, номенклатуру и терминологию, дополняющие друг друга.

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. 2).

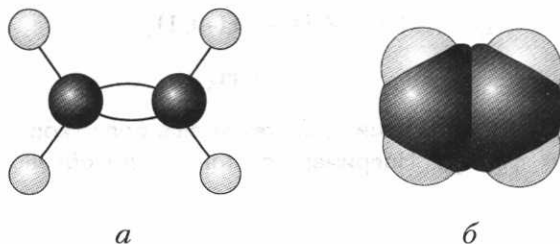


Рис. 2. Модели молекул этилена: *a* — шаростержневая; *б* — масштабная модель Стюарта-Бриггса

■ В зависимости от цели изучения в органической химии используют те или другие модели молекул. Чаще всего применяются масштабные и шаростержневые модели. В масштабных моделях атомы имитируются шаровыми сегментами, причем соотношение расстояний между центрами таких сегментов такое же, как и соотношение расстояний между ядрами в реальных молекулах. Масштабные модели дают реальные представления о длине связей, а также об относительных размерах атомов в молекуле. 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. 3).

Каждый вид моделей акцентирует внимание на определенной стороне или характеристике изучаемого объекта. В комплексе они дают более полное представление о химическом, электронном и пространственном строении вещества. По мере изучения органической химии вы часто будете иметь дело с различными моделями органических веществ. Поэтому вам необходимо научиться извлекать из особенностей их изображения информацию и интерпретировать (истолковывать) ее.

Хорошо усвоенный химический язык будет вам верным помощником в изучении химии, вашим основным инструментом в самостоятельной деятельности по применению знаний на практике.

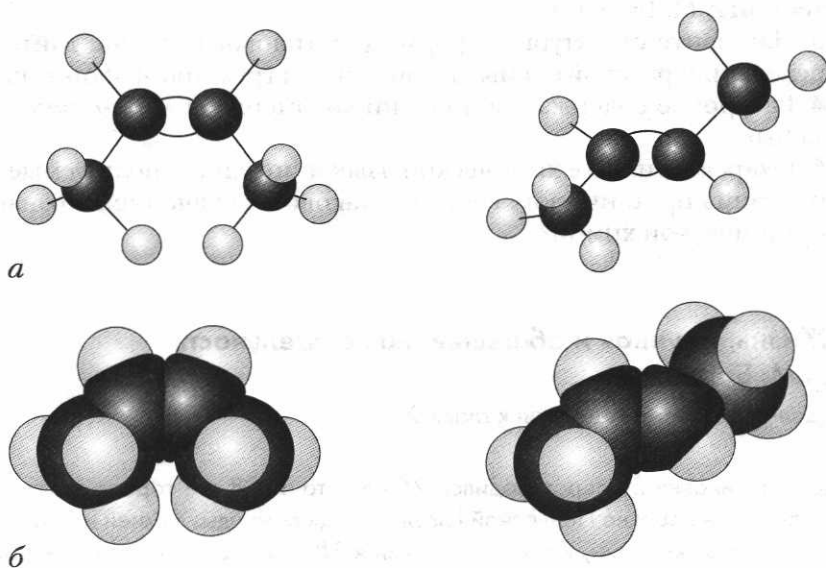


Рис. 3. Шаростержневые (а) и масштабные (б) модели пространственных изомеров бутена-2

Выводы

1. Современная теория строения органических соединений, в основе которой лежит теория химического строения, включает в себя также представления об электронном и пространственном строении органических веществ, взаимодополняющие друг друга и позволяющие разносторонне описать, объяснить и предсказать строение и свойства органических веществ.
2. Для обозначения реальных веществ и реакций, для раскрытия их наиболее существенных признаков, связей и отношений, для обзорного представления структуры органических соединений, а также сущности и механизмов их реакций наука создала свой химический язык.

Основные понятия. Изомеры • Структурные и пространственные изомеры • Структурные формулы • Химический язык органической химии • Номенклатура органических соединений • Модели молекул органических веществ

Вопросы и задания

- ☐ 1. Охарактеризуйте химическое, электронное и пространственное строение молекулы метана.
- ▲ 2. По каким основным направлениям шло дальнейшее развитие теории А.М. Бутлерова?
- ☐ 3. Напишите структурную формулу метилового спирта, дайте определение, раскройте смысл и значение структурной формулы.
- ☐ 4. Раскройте содержание понятий «изомеры» и «*цис-транс*-изомеры».
- 5. Охарактеризуйте химический язык и модели, используемые для описания органических веществ. Каково их значение в познании органической химии?

Жизнь, научная и общественная деятельность А.М. Бутлерова

(дополнительный материал к главе 2)

Александр Михайлович Бутлеров родился 25 августа 1828 г. в городе Чистополе. Раннее детство провел в деревне Подлесной Шатле, среди природы. Химией и биологией начал увлекаться еще в гимназии, которую окончил в 1844 г., получив хорошее общее образование. 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. Зини-

на, внимание которых обратил на себя с первых занятий, заинтересовался химией и стал серьезно изучать ее. В 1849 г. Бутлеров окончил Казанский университет в звании кандидата наук и был оставлен при университете. Едва достигнув 22 лет, он 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. Одновременно с чтением курса химии и работой в лаборатории он завершил докторскую диссертацию по теме «Об эфирных маслах», защитил ее в Московском университете в 1854 г. и был утвержден в степени доктора химии. Большое влияние на Бутлерова оказал Н.Н. Зинин, который в это время был 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, впоследствии активно участвовал в его работе и выступал с докладами. По возвращении в Казань Бутлеров переоборудовал химические лаборатории университета. Он активно включился в работу по исследованию реакций этилового спирта с алкоголятом натрия и синтезу органических соединений. Он открыл в 1858 г. новый способ синтеза интересного для науки вещества — метилениодида — CH_2I_2 и выполнил серию работ по получению его производных. В 1861 г. был получен твердый полимер формальдегид, из него — уротропин, а затем — новое сахаристое вещество, т. е. произведен первый полный синтез сахаристого вещества. Одновременно 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 1861 г. А.М. Бутлеров вторично побывал во Франции и Германии. На очередном собрании Общества немецких естествоиспытателей и врачей в городе Шпейере 16 сентября 1861 г. он выступил со своим знаменитым докладом «О химическом строении веществ». Этот доклад был затем опубликован в печати на немецком и русском языках. В нем Бутлеров изложил основы теории химического строения: а) выявил ограниченность существующих теорий строения в химии; б) показал основополагающее значение теории атомистики и понятий «атом» и «молекула»; в) дал определение понятию химического строения; г) впервые обратил внимание на то, что различная реакционная способность разных соединений объясняется энергией их связей; д) обосновал идею о взаимном влиянии атомов в молекулах.

А.М. Бутлеров много внимания уделял улучшению преподавания химии. Он организовал практические занятия для студентов, приобщая их к науке. К преподаванию и развернувшимся в обновленных лабораториях исследованиям Бутлеров активно привлекал в качестве помощников своих учеников: В.В. Марковникова, А.М. Зайцева, А.Н. Попова и других, ставших впоследствии известными учеными в области органической химии. Главные свои усилия в начале 60-х гг. 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, верно и наглядно передава-

ли распределение межатомных связей в органическом соединении. Первый выпуск этого еще не полного учебника был сделан в 1864 г. и сразу же привлек внимание ученых. 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 открывала обширный горизонт для совершенствования новых исследований». Уже в следующем, 1867 г., книга появилась на немецком языке, что было первым случаем перевода русского учебника по химии за рубежом, и сделала автора известным во всем мире. Учебник «Введение к полному изучению органической химии» стал подлинным «символом веры» теории химического строения.

Проводимые в 60-х гг. XIX в. исследования были подчинены дальнейшей разработке теории химического строения, экспериментальному подтверждению новых гипотез, вытекающих из положений этой теории. В самой теории Бутлерова содержалась конкретная программа исследований, которые должны были подтвердить и развить ее основные положения. А.М. Бутлеров лично и совместно со своими учениками предсказал и объяснил (1864) изомерию многих органических соединений, в том числе углеводов, спиртов и др. Представления об изомерии, раскрытые на основе теории химического строения и экспериментально доказанные, вскоре стали общепризнанными. Этому способствовала и статья Бутлерова «О различных способах объяснения некоторых случаев изомерии», опубликованная на русском, немецком и французском языках. Было проведено большое число экспериментальных исследований, в том числе и за рубежом, подтверждающих разные положения теории химического строения.

Теория химического строения стала рабочим инструментом для решения таких важных проблем органической химии, как изомерия, таутомерия, полимеризация, строение непредельных углеводов, выявление зависимости свойств веществ от их строения. Синтез предсказанных теорией соединений стал сильнейшим аргументом в пользу теории химического строения.

В 1868 г. А.М. Бутлеров по предложению Д.И. Менделеева был заочно избран профессором органической химии Петербургского университета (сам он при этом избрании не присутствовал, так как был за границей). В отзыве, который Д.И. Менделеев писал в связи с представлением Бутлерова к званию, говорилось: «Александр Михайлович Бутлеров — один из замечательных русских ученых. Он русский и по ученому 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 ученые 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 разнообразна. Он был почетным членом многих научных обществ, выступал 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 ученых. Его целенаправленная научная деятельность способствовала не только избранию в Академию видных русских ученых, 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 ученого 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 неожиданно для окружающих его родственников скончался. Он похоронен в деревне Бутлеровке.

Выдающаяся научная и общественная деятельность создала А.М. Бутлерову и русской школе химиков-органиков огромный авторитет. Действительно, Бутлеров является основоположником важнейшего научного направления в органической химии — теории химического строения, служащей неиссякаемым источником бесконечного ряда открытий, имеющих большое теоретическое и практическое значение. Он явился основателем научной школы химиков-органиков, распространивших свое влияние не только на научные центры страны, но и далеко за ее пределы.

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».

Вопросы и задания

- 1. Прочитайте следующие книги: 1. Г.В. Быков. А.М. Бутлеров. Основоположник теории строения органических соединений: Пособие для учащихся. — М.: Просвещение, 1978; 2. В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова. 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, в том числе учеников Бутлерова, и оценку их значения для науки и практики.

Глава 3

Особенности строения и свойств органических соединений.

Их классификация

При изучении органической химии важно опираться не только на общие фундаментальные теории, законы и понятия химии. Необходимо учитывать индивидуальность каждого изучаемого соединения, особенности его строения и свойств. 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, и на этой основе предсказывать, моделировать и объяснять их свойства, их химические реакции.

§ 5. Электронное и пространственное строение органических соединений

Поскольку атомы углерода присутствуют во всех органических веществах, вновь обратимся к электронной структуре атома углерода (рис. 4).



Рис. 4. Схема основного (а) и возбужденного (б) состояний атома углерода

На внешнем электронном слое атома углерода имеется два спаренных *s*-электрона и два неспаренных *p*-электрона, которые являются валентными, т. е. способными образовывать две ковалентные связи с сохранением пары электронов на *s*-орбитали. Однако атом углерода из основного (а) состояния способен перейти в возбужденное (б) состояние, что связано с распариванием *s*-электронов и переходом одного из них с 2*s*- на 2*p*-орбиталь.

Проблема. Почему возможен процесс возбуждения атома углерода, за счет каких энергетических ресурсов?

■ Переход атома в возбужденное состояние сопряжен с поглощением энергии, что затем с избытком компенсируется процессом образования химических связей атомом углерода. Например, при образовании одного моля метана избыток энер-

гии равен 1662 кДж. Углерод в возбужденном состоянии способен образовывать уже четыре ковалентные связи. В органических соединениях углерод четырехвалентен. Так, при образовании каждого моля связи С—Н выделяется 415,5 кДж, а их в метане четыре.

Задание. Рассчитайте выигрыш в энергии при образовании одного моля метана с учетом перехода атомов углерода в возбужденное состояние.

Органические соединения образованы с помощью *ковалентных связей*. Ковалентные связи в молекулах органических веществ характеризуются: энергией, длиной, насыщенностью и пространственной направленностью.

Из курса химии 8 класса вы знаете, что образование из атомов молекул с ковалентной связью сопровождается выделением энергии, такие молекулы устойчивы. *Энергия связи* указывает на ее прочность и измеряется в килоджоулях на 1 моль (кДж/моль). Чем выше температура, тем больше энергии выделяется при образовании связи, а следовательно, тем прочнее химическая связь.

■ Чем больше перекрываются электронные облака (орбитали) взаимодействующих атомов, тем больше выделяется энергии, а следовательно, тем прочнее химическая связь. При образовании ковалентной связи наименьшее перекрывание дают две *s*-орбитали (например, при соединении атомов водорода в молекулу). Перекрывание одной *s*-орбитали с *p*-орбиталью (например, при образовании молекулы фтороводорода из атомов водорода и фтора) больше, чем перекрывание двух *s*-орбиталей (рис. 5). Энергия связи молекулы H_2 равна 436 кДж/моль, а молекулы HF — 568 кДж/моль.

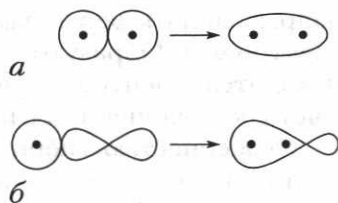


Рис. 5. Схема перекрывания электронных орбиталей при образовании связей: *s*- и *s*-электронами (а); *s*- и *p*-электронами (б)

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

Под *насыщенностью связи* понимают способность атомов углерода образовывать строго определенное число ковалентных связей.

Направленность ковалентной связи определяется взаимным расположением электронных облаков, участвующих в образовании химической связи. При последующем изучении разных классов органических соединений мы будем говорить об этом подробнее.

Гибридизация атомных орбиталей. Вы уже знаете, что возбужденный атом углерода имеет на внешнем энергетическом уровне четыре валентных

электрона. Один из них является $2s$ -электроном, имеющим сферическую конфигурацию облака, и три — $2p$ -электронами, электронные облака которых имеют форму гантели и расположены под углом 90° . Вследствие этого 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 C—H в метане равноценны и направлены к вершинам правильного тетраэдра под углом $109^\circ 28'$.

При образовании связей электронные облака перекрываются, s - и p -орбитали атома смешиваются и образуют *гибридные электронные облака*. Так происходит *процесс гибридизации*. Рассмотрим его механизм на примере метана.

В возбужденном атоме углерода при образовании ковалентных связей одна s - и три p -орбитали гибридизируются. Они образуют четыре равноценных, смешанных, или гибридных, облака с одинаковой формой и энергией. Симметрично расположенные в пространстве гибридные sp^3 -орбитали направлены в пространстве под одинаковым углом, равным $109^\circ 28'$, вытянуты по направлению к вершинам тетраэдра. Каждая орбиталь заполняется одним электроном. Образуются ковалентные связи C—H. Атом углерода как бы находится в центре тетраэдра или правильной четырехгранной пирамиды, а четыре соединенных с ним атома водорода — в ее вершинах (рис. 6).

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

Проблема. Почему электронные облака атома углерода гибридизируются?

Гибридизация атомных орбиталей происходит в момент образования химических связей и требует затраты энергии, которая с избытком окупается в результате образования прочных химических связей атома углерода с другими атомами. Гибридизация орбиталей выгодна в энергетическом плане.

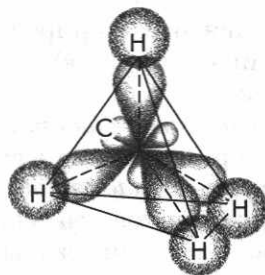
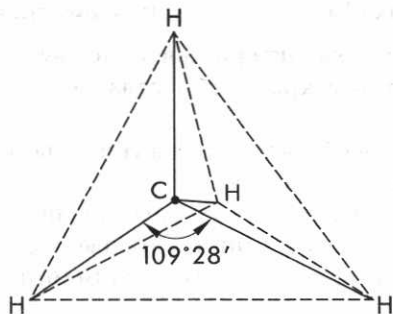


Рис. 6. Тетраэдрическая модель молекулы метана

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 трех состояний гибридизации: sp^3 , sp^2 и sp (рис. 7, 8).

■ 1) sp^3 -гибридизация происходит при смешивании одной s - и трех p -орбиталей. Возникают четыре одинаковые электронные орбитали, расположенные относительно друг друга под тетраэдрическими углами $109^\circ 28'$ (рис. 7, 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 (см. учебник химии для 9 класса).

2) sp^2 -гибридизация осуществляется при смешивании одной s - и двух p -орбиталей возбужденного атома углерода. Образуются три гибридизированные орбитали

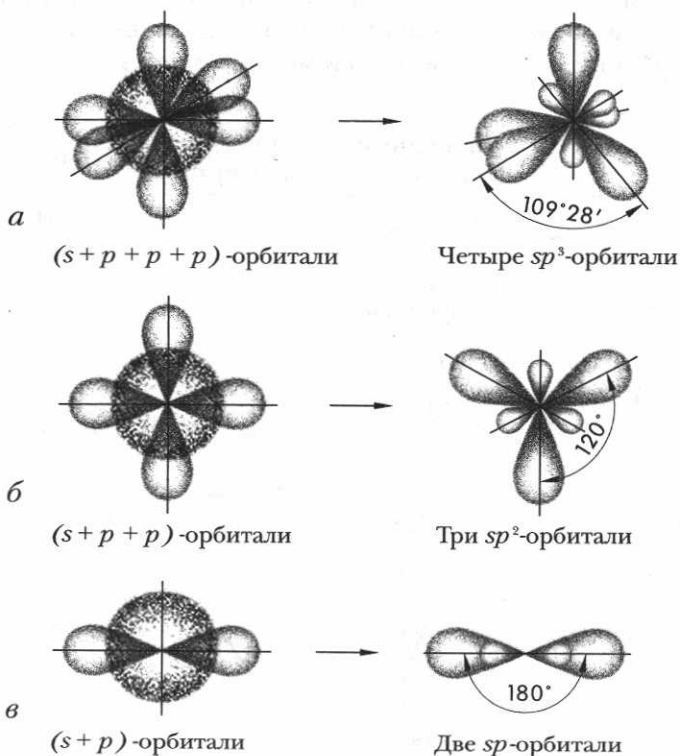


Рис. 7. sp -гибридизация валентных орбиталей: а — sp^3 -гибридизация; б — sp^2 -гибридизация; в — sp -гибридизация

с осями, расположенными в одной плоскости и направленными к вершинам треугольника под углом 120° (см. рис. 7, 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.).

3) **sp -гибридизация** происходит при смешивании одной s - и одной p -орбиталей возбужденного атома углерода. Образуются две равноценные sp -гибридные атомные орбитали, расположенные линейно под углом 180° и направленные в разные стороны от ядра атома углерода (см. рис. 7, в). Две оставшиеся негибридизированные p -орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Такое состояние гибридизации характерно для соединений, имеющих тройную ковалентную связь, например в ацетилене и других алкинах, в $BeCl_2$ и др.

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

Задание. Вспомните геометрическое строение молекул фтороводорода, аммиака и воды. Запишите их электронные формулы. Сравните строение молекул аммиака и метана. В чем их сходство?






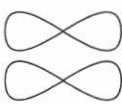



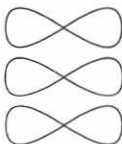
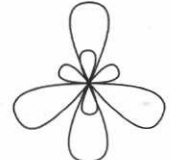

s	p	Гибридные орбитали	Формула молекулы	Примеры
sp  Одна s -орбиталь	 Одна p -орбиталь	 Две sp -орбитали		C_2H_2 и др. алкины
sp^2  Одна s -орбиталь	 Две p -орбитали	 Три sp^2 -орбитали	 Плоская тригональная	C_2H_4 и др. алкены
sp^3  Одна s -орбиталь	 Три p -орбитали	 Четыре sp^3 -орбитали	 Тетра- эдрическая	CH_4 и др. алканы

Рис. 8. Схемы гибридизации атомов углерода в молекулах углеводородов

Дважды лауреат Нобелевской премии Л. Полинг предложил идею гибридизации для объяснения пространственного (т. е. геометрического) строения молекул и ионов с учетом направленности ковалентной связи (т. е. их формы).

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

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

В 9 классе вы уже рассматривали строение молекул этана, этилена и ацетилен и знаете, что в соединениях с двойной и тройной связью существуют два типа ковалентных связей: σ (сигма) и π (пи).

Задание. Напишите структурные формулы этилена, этана и ацетилен. Вспомните схемы образования ковалентных связей в этих молекулах. Что представляют собой σ - и π -связи? Каковы особенности образования π -связи?

Итак, между соединенными 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 H_2 , HF , F_2 , CH_4 , C_2H_6 и др.

При наличии у соединяемых атомов двух ($O=O$, $H_2C=CH_2$, $H_2C=O$ и др.) и трех ($N \equiv N$, $HC \equiv CH$ и др.) общих электронных пар между ними возникает двойная или тройная связь — кратная связь. Как вы уже знаете, углеводороды с кратными связями называются непредельными, или ненасыщенными. С увеличением кратности связи всегда уменьшается ее длина и повышается прочность.

■ В образовании простой и кратной ковалентных связей есть особенности.

1. **Простая ковалентная связь** $C-C$ или $\cdot \dot{C} : \dot{C} \cdot$ (например, в молекуле этана) образуется путем перекрывания двух sp^3 -орбиталей по линии, соединяющей центры связываемых атомов. Такая связь называется **σ -связью**.

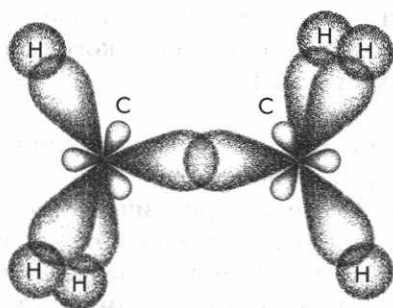


Рис. 9. Схема перекрывания электронных орбиталей при образовании ковалентных связей в молекуле этана

Чем больше объем перекрывания атомных орбиталей взаимодействующих атомов, тем прочнее связь (рис. 9).

2. Природа образования кратных углерод-углеродных связей иная, чем одинарных. В образовании **двойной ковалентной связи** $C=C$ участвуют одна s - и две p -орбитали (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. Перекрываясь по обе стороны оси, негибридизированные p -орбитали образуют качественно новую ковалентную связь, менее прочную, чем σ -связь (рис. 10). 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 σ - и одной π -связей.

Тройная связь $C\equiv C$ образуется одной σ - 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). Образовавшиеся два sp -гибридных электронных облака атома углерода участвуют в формировании двух π -связей (с другим атомом углерода и атомом водорода). 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.

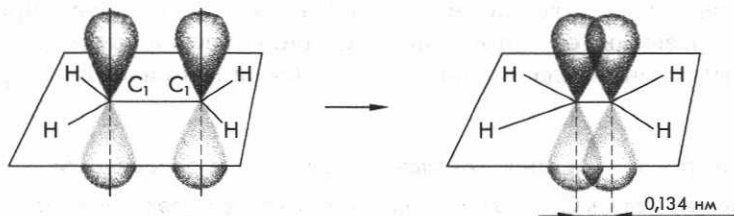


Рис. 10. σ - и π -связи в молекуле этилена

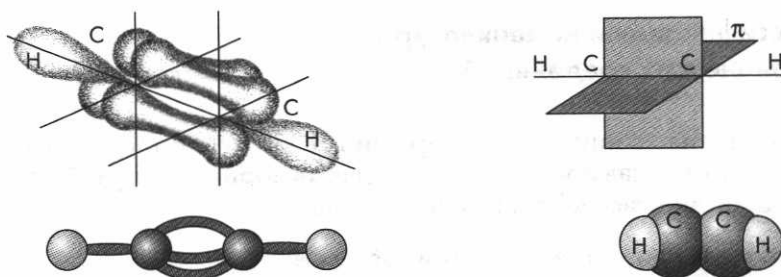


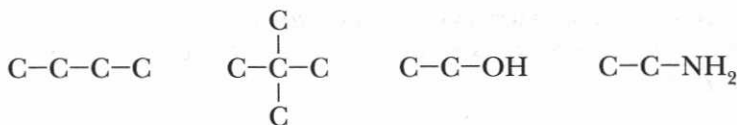
Рис. 11. Схема образования π -связей в молекуле ацетилена и модели молекулы ацетилена

Следовательно, в молекуле ацетилена три σ -связи (одна $C-C$ и две $C-H$), направленные вдоль одной оси, и две π -связи $C=C$, расположенные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 11). π -связи образуются негибризованными p -электронами, сохраняющими форму объемной восьмерки, путем их перекрывания над и под плоскостью, в которой расположены σ -связи. Кратные (т. е. двойные и тройные) связи обладают высокой реакционной способностью и при реакциях легко переходят в простые.

Основные понятия. Гибридизация атомных орбиталей: sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизация • Простая и кратная ковалентные связи

Вопросы и задания

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



- 3. В чем различие между σ - и π -связями в молекуле этилена?
- 4. Определите смещение электронной плотности в молекулах веществ, имеющих формулы: CH_3-CH_2Cl ; $CH_3-CH_2-CH_2OH$; $CH_3-CH_2-NH_2$, и дайте объяснение этому явлению.
- 5. Определите степень окисления атомов углерода в соединениях: CH_4 , C_3H_8 , C_2H_2 .
- 6. Сравните геометрическое строение молекул аммиака и метана, ацетилена и этилена. В чем их сходство и различия?

§ 6. Классификация и номенклатура органических соединений

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

- ?** Для чего науке нужны классификации объектов?
Какие классификации веществ вам известны?
Приведите их схемы и примеры веществ.
По каким классификационным признакам проведено разделение веществ на классы?

Существует около 2 миллионов природных и более 10 миллионов синтезированных 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.

■ Любая классификация основана на определенных признаках классифицируемых объектов. Основу **классификации органических соединений** составляют особенности их строения и зависящих от него свойств. Огромное число органических соединений классифицируют с учетом строения углеродной цепи и присутствующих в молекуле функциональных групп.

Классификационные признаки органических соединений

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

Выбор этих классификационных признаков не случаен.

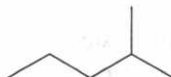
Углеродная цепь, или **углеродный скелет**, является наиболее устойчивой и менее изменяемой частью органического вещества.

Углеродные цепи могут иметь *неразветвленное, разветвленное и циклическое строение*.

Примеры:



гексан



изогексан



циклогексан

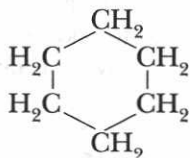
Органическую химию можно рассматривать как химию углеводородов и их производных. Углеводороды являются простейшими по составу органическими соединениями.

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 неразветвленного или разветвленного 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} :



В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают соединения:

- **карбоциклические** — имеющие в цикле (замкнутой цепи) только атомы углерода (например, циклопентан — C_5H_{10});

- **гетероциклические** — содержащие в цикле кроме атомов углерода атомы других элементов (греч. *heteros* — «другой», «иной») — кислорода, азота, серы и др. (например, оксазол, включающий кроме углерода и водорода атомы еще

двух элементов (азота и кислорода) ).

Углеводороды, имеющие сходное химическое строение углеродных цепей и сходные химические свойства, называются **гомологами** (от греч. *homologos* — «подобный»). Например, многие углеводороды, имеющие схожие свойства, входят в состав природного газа: метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и др.

Задание. Напишите развернутые и сокращенные структурные формулы перечисленных веществ. На какую группу атомов отличается состав каждого из последующих веществ? Какую общую формулу можно установить для всех этих веществ?

Это ациклические, предельные углеводороды. Формула каждого последующего соединения отличается на группу атомов CH_2 . Состав этих соединений выражает общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Их можно объединить в один **гомологический ряд** метана. Все члены этого ряда — **гомологи**.

Гомологическим рядом называют ряд соединений, расположенных в порядке возрастания их относительной молекулярной массы, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на одну и ту же группу атомов CH_2 , называемую гомологической разностью.

Таким образом, гомологический ряд представляет собой группу родственных соединений с однотипной структурой, обладающих близкими химическими свойствами и закономерно изменяющимися физическими свойствами. Примерами гомологов могут служить следующие пары соединений: этан C_2H_6 и пропан C_3H_8 ; метанол CH_3-OH и этанол C_2H_5-OH ; уксусная CH_3-COOH и пропановая C_2H_5-COOH кислоты. В каждой из этих пар гомологов разность в их составе равна одной CH_2 -группе.

Как уже было отмечено, органическая химия — это химия углеводов и их производных. Производные углеводов можно получить, замещая 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* ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ и др.).

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

Например, CH_3OH — метиловый спирт, CH_3-NH_2 — метиламин. Эти вещества имеют разные функциональные группы и относятся к разным классам. Они являются производными ациклических углеводов гомологического ряда метана. Функциональные группы в молекулах органических соединений связаны с углеводородными остатками или радикалами. В зависимости от функциональной группы органические вещества делятся на классы. Такая классификация отражена в таблице 2 (таблица предложена для ознакомления, а не для запоминания).

С классификацией органических соединений тесно связана их номенклатура.

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

Органический 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), $H_2C=$ (метилен);

C_2H_6 (этан), C_2H_5- (этил), $CH_3-CH=$ (этилиден);

C_3H_8 (пропан), C_3H_7- (пропил), $C_2H_5-CH=$ (пропилиден);

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

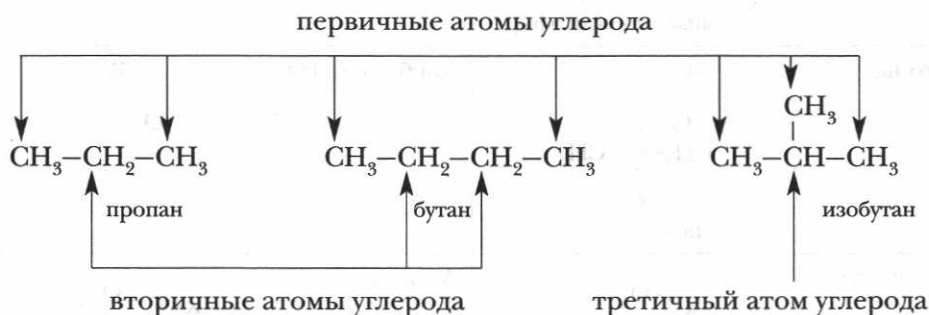
Таблица 2. Классы органических соединений, их функциональные группы и общие формулы¹

Класс органических соединений	Функциональная группа, примеры соединений	Название функциональной группы	Общая формула класса
1	2	3	4
Галогенопроизводные углеводородов	$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}^*$ $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br})$	Галоген(о)*	$\text{R}-\text{Hal}$
Спирты, фенолы	$-\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ этиловый спирт, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ фенол	Гидроксильная	$\text{R}-\text{OH}$
Простые эфиры	$\text{>C}-\text{O}-\text{C}<^*$ $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ диметиловый эфир	Алкоксильная	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$ $-\text{OR}^*$
Кетоны	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ $ $ O ацетон	Карбонильная	$\text{R}-\text{C}-\text{R}'$ $ $ O
Альдегиды	$-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ $\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ уксусный альдегид	Альдегидная	$\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$
Карбоновые кислоты	$-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ или $-\text{COOH}$ CH_3-COOH уксусная кислота	Карбоксильная	$\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$

¹ Знаком * помечены функциональные группы, обозначаемые только префиксами (приставками).

1	2	3	4
Сложные эфиры	$-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$	Алкокси- карбонильная	$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$
Амины	$-\text{NH}_2$ CH_3-NH_2 метиламин	Аминогруппа	$\text{R}-\text{NH}_2$
Нитросоединения	$-\text{NO}_2^*$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$ нитробензол	Нитрогруппа*	$\text{R}-\text{NO}_2$

Атом углерода, связанный в молекуле только с одним другим атомом углерода, называют первичным, с двумя — вторичным, с тремя — третичным. Приведем примеры:



Понятия *первичный*, *вторичный* и *третичный* используются не только применительно к углеводородам, но и к другим классам соединений. Так, спирты, в зависимости от того, с каким атомом углерода связана функциональная группа $-\text{OH}$, называют первичными ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ — бутанол), вто-

ричными ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ — *втор*-бутанол), третичными ($\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ — *трет*-бутанол).

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.

Характеристическая группа — это функциональная группа, связанная с родоначальной структурой или входящая в ее состав, определяющая характерные для данного класса соединений химические свойства ($-\text{OH}$ — гидроксильная группа, $>\text{C}=\text{O}$ — карбонильная группа, $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ — альдегидная, $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ — карбоксильная 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.

В современной органической химии для наименования соединений используется несколько номенклатур: историческая, рациональная и международная IUPAC.

■ **Историческая (тривиальная) номенклатура**, возникшая еще в древние времена, присваивала названия веществам преимущественно по их происхождению (муравьиная, яблочная, янтарная, щавелевая, винная кислоты, древесный спирт, мочевины и т. д.). Исторические названия наиболее распространенных в быту веществ используются и в наше время. По мере развития химии историческую сменила рациональная номенклатура.

Рациональную номенклатуру целесообразно применять для простейших углеводородов с разветвленной 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** ($-\text{CH}-$), с четырьмя — **четвертичным** ($-\text{C}-$).

Например:



Рациональная номенклатура позволяет сравнительно легко называть простые вещества, но 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 кетонов *-он* (пропанон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$), для кислот *-овая* (пропановая кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$).

С номенклатурой разных классов соединений вы будете знакомиться в процессе их изучения.

Пока же мы покажем принципы составления названий органических соединений на более простых, знакомых вам соединениях, преимущественно на углеводородах, их изомерах, а также их некоторых производных.

Правила составления названий органических соединений

1. Выбирается главная цепь — самая длинная непрерывная углеродная цепь, которая содержит функциональную группу или характерную для непредельных углеводородов двойную либо тройную связь.

2. Нумерация углеродных атомов главной цепи начинается с того конца, к которому ближе заместитель или функциональная группа.

3. Положение углеводородного радикала (начиная с простейшего) определяется атомом углерода главной цепи, с которым он связан.

4. Называется предельный углеводород, соответствующий главной цепи, и изменяется или прибавляется 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 $-\text{NH}_2$, нитрогруппа $-\text{NO}_2$ 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 определенный вид связи атомов углерода в соединении:

>C-C< (алканы) -ан; >C=C< (алкены) -ен; $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (алкины) -ин.

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.

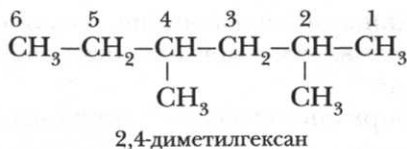
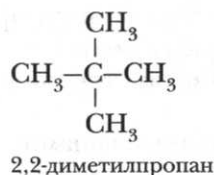
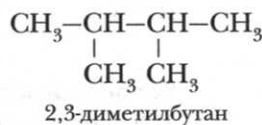
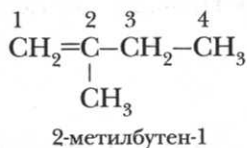
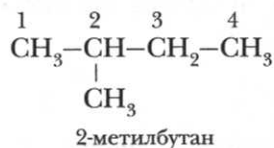
Множительные приставки указывают число одинаковых заместителей или кратных связей:

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

Например:



Примеры составления названий углеводородов и их производных:



Выводы

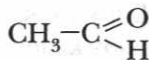
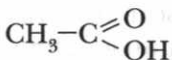
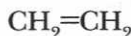
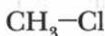
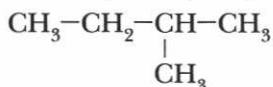
1. Для упорядочения множества органических соединений применяют классификации веществ. За основу классификации берут: а) углеродную цепь (неразветвленная, разветвленная, циклическая); б) функциональные группы (гидроксильная, альдегидная, карбоксильная, нитрогруппа и др.).
2. В молекулах углеводородов атомы углерода могут соединяться при помощи одинарной, двойной и тройной связей, а в некоторых соединениях образовывать циклы и бензольные кольца. В зависимости от наличия кратных (двойных и тройных) связей, циклов и бензольных колец углеводороды делятся на предельные, непредельные, циклические и ароматические.
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. Сходные по химическому строению и химическим свойствам вещества называются гомологами, составляющими один гомологический ряд, где каждый последующий гомолог отличается от предыдущего на группу CH_2 , или гомологическую разность.
5. Каждое вещество любого класса имеет свое название. Для наименования органических соединений применяют разные номенклатуры: тривиальную (историческую), рациональную и международную систематическую (IUPAC). Наиболее употребляемой является номенклатура IUPAC.

6. Для написания названий соединений по системе IUPAC следует знать правила их составления.

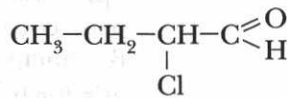
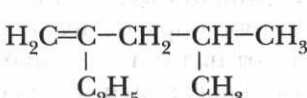
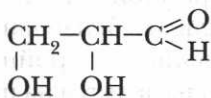
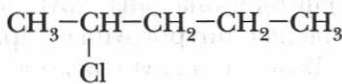
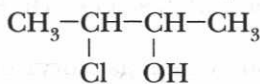
Основные понятия. Классификация органических соединений • Углеродная цепь (углеродный скелет) • Классификационные признаки (характер углеводородной цепи и функциональные группы) • Углеводородные радикалы • Номенклатура органических соединений • Правила составления названий по системе IUPAC

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какое значение в химии имеет 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:



- 5. Назовите следующие соединения по номенклатуре IUPAC:



- 6. Составьте структурные формулы соединений по их названиям:
2-метилбутadiен-1,3; 3-гидроксипутановая кислота; 2-метил-4-бромпентан; 2-метил-4-этилгексан; 2-метил-4,4-диэтилоктан.

Методы исследования органических соединений

(дополнительный материал к главе 3)

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 и как практически очистить вещество?

Что такое идентификация веществ? Приведите примеры ее практического осуществления.

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

1. Для очистки органических соединений 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 твердого состояния в парообразное, минуя жидкое. Этот эффективный способ очистки в органической химии применяют крайне редко.

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

- **Экстракция** основана на разделении веществ путем распределения их между не смешивающимися 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 органического 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** — распространенный метод очистки веществ в органической химии, основан на различиях адсорбционных свойств веществ, т. е. на различной поглощаемости компонентов смеси определенным веществом — адсорбентом. Основы этого метода заложил русский ученый 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 (см. рис. 12, а, б). При помощи 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 (см. рис. 12, в).

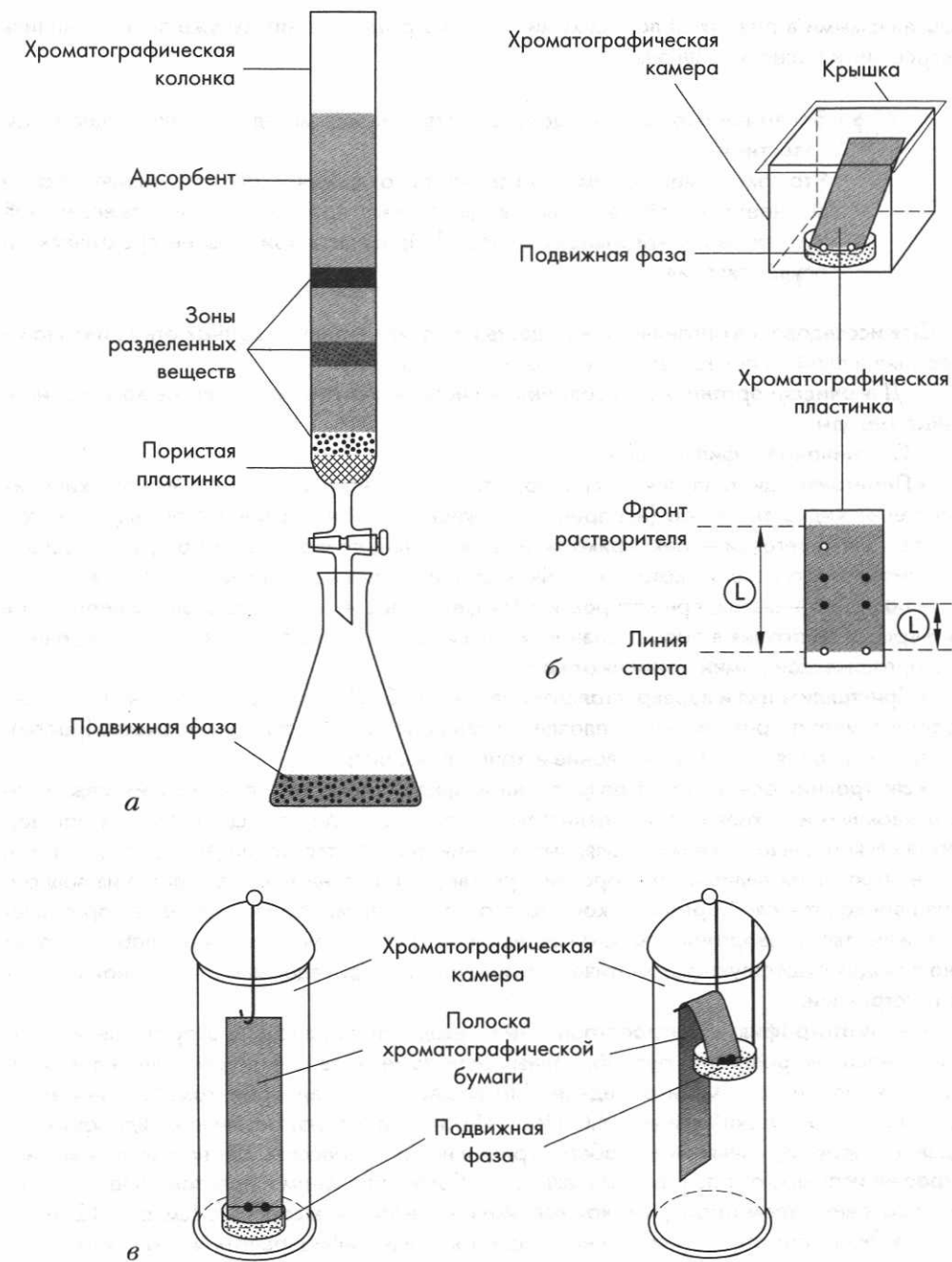


Рис. 12. Виды хроматографии: *а* — в колонке; *б* — в тонком слое сорбента; *в* — на бумаге

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

2. Качественный и количественный анализы органических соединений.

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

Элементарный количественный анализ органических веществ проводится путем 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 еще и другие элементы, то для их обнаружения к прибору подключают дополнительные поглощательные 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.

Чтобы установить молекулярную формулу вещества, необходимо определить его молекулярную массу. Для этого пригодны многие методы. Некоторые из них вы уже знаете из курсов химии 8–9 классов, а также из главы 1 данного учебника. Используют также измерение давления пара, понижения температуры замерзания и других показателей (констант).

Установление элементарного состава и простой молекулярной формулы органического соединения, которую в органической химии часто называют брутто-формулой, — лишь первый этап его исследования.

Следующий этап исследования органического вещества — определение его строения и установление структурной формулы. Это осуществляется как химическими, так и физико-химическими методами.

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 количественного опыта, с которым вы подробнее познакомитесь при изучении раздела III. Их установление может быть осуществлено и посредством изучения свойств вещества. Например, вещество, имеющее брутто-формулу $C_3H_4O_2$, представляет собой жидкость с резким запахом, с температурой кипения $140^\circ C$ и плавления $13^\circ C$, 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 $-COOH$ 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 (УФ), б) колебательная, или инфракрасная, спектроскопия (ИК), в) спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). 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, или 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 (200–400 нм) и видимой (400–800 нм) областях спектра. Физическая сущность ее состоит в том, что энергия света частично превращается во внутреннюю энергию вещества — энергию его молекул, атомов, электронов, ядер. 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, или ИК-спектроскопия** осуществляется в области длинноволнового излучения. Кванты 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 дает особенно ценную информацию о строении молекул органических соединений.

• **Метод 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 дает 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.

Дифракционные методы включают в себя рентгенографию и электронографию.

• **Рентгенография** основана на явлении дифракции рентгеновских лучей, которые имеют длины волн, соизмеримые с межатомными 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 решеток. При облучении кристаллов рентгеновскими лучами происходит их рассеивание (отражение) электронами атомов. Отклоненные лучи регистрируются на фотопленке в виде совокупности пятен с разной степенью почернения, что характеризует интенсивность лучей. Возникает рентгенограмма. На ее основе строят карты электронной плотности молекулы, по которым рассчитывают межатомные расстояния, валентные углы и строят пространственную модель молекулы. С помощью этого метода была установлена α -спиральная структура двух важных для

организма белков — миоглобина и гемоглобина, а также витамина B_{12} , инсулина и многих других соединений.

• **Электроннография** основана на явлении дифракции электронов на ядрах атомов. Этот метод применяют для изучения структуры веществ в газообразном состоянии. Дифракционная картина взаимодействия быстрых электронов с веществом фиксируется на фотопластинке в виде электронограммы. Расшифровка электронограммы путем использования математических соотношений дает возможность установить геометрию соединения, расположение ядер, межъядерные расстояния и валентные углы несложных молекул органических соединений.

Физические методы позволили достичь больших успехов в расшифровке строения не только простых, но и весьма сложных органических соединений, таких как белки, витамины, гормоны и др. Они широко используются не только в химии, физике, но и в биомедицинских исследованиях. С некоторыми физическими методами исследования веществ, например рентгеноструктурным анализом, вы уже знакомы в курсе химии в 8 классе.

Каждый из рассмотренных выше физических методов имеет свою область применения. Для получения исчерпывающей информации необходимо изучать соединения комплексно, т. е. используя разные методы и разные способы интерпретации полученных данных.

Творческие задания

1. Составьте схему классификации методов исследования органических соединений и дайте ее 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, механизмы и закономерности протекания реакций органических соединений

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 тем же законам (закон сохранения массы и энергии, закон действия масс, закон Гесса и др.) и проявляют те же закономерности (стехиометрические, энергетические, кинетические), что и реакции неорганических веществ. В их описании участвуют общие для неорганической и органической химии понятия — энергия активации, реакционная способность, скорость химической реакции, тепловой эффект реакции, обратимые реакции, катализ, механизм реакции и др. Вместе с тем органические реакции имеют и отличительные особенности.

§ 7. Теоретические основы протекания органических реакций

Поскольку органические реакции подчиняются общим теориям и закономерностям протекания химических реакций, из курса химии основной школы необходимо вспомнить следующие общие понятия:

- сущность химических реакций и условия их протекания;
- энергетика химических реакций, тепловой эффект реакций;
- влияние природы вещества на его реакционную способность;
- принципиальная возможность и направление протекания химической реакции;
- скорость химической реакции и факторы, влияющие на нее;
- химическое равновесие и факторы его смещения;
- катализаторы и типы катализа;
- типы реакций, механизмы 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 в кислороде раскройте энергетику этого процесса и запишите термохимическое уравнение.

Рассмотрим и дополним некоторые теоретические основы протекания реакций органических соединений, на основе которых можно объяснить их сущность, причины и механизмы, предсказать возможность и направления протекания реакций.

Органические реакции подчиняются *общим законам*:

- сохранения массы и энергии;
- зависимости их протекания от природы (строения и энергетики) реагирующих веществ и внешних факторов, влияющих на реакцию.

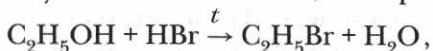
Органические реакции объясняются и прогнозируются положениями *электронной теории, энергетики и кинетики химических реакций*.

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 их процессы. В химической реакции вещества и их частицы являются реагентами и продуктами реакции. Поэтому *химическую систему* рассматривают и как реакцию смесь.

Химические системы подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

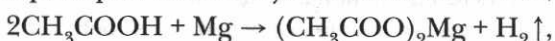
Гомогенная система — это химическая система, в которой компоненты находятся в одной фазе или в одном агрегатном состоянии (чаще всего жидкой, или газообразной), между компонентами отсутствует граница. Примером может служить состояние веществ в реакции:



где все вещества находятся в жидкой фазе.

Гетерогенная система — это химическая система, в которой компоненты находятся в разных агрегатных состояниях (фазах). Границы между фазами называются *поверхностями раздела*. В отличие от гомогенных реакций, гетерогенные протекают на поверхности раздела между реагентами.

Примером может служить состояние веществ в реакции:



где имеют место вещества, находящиеся и в жидкой, и в твердой, и в газообразной фазах.

В соответствии с вышесказанным химические реакции, в том числе и каталитические, также делятся на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные реакции характеризуются отсутствием поверхности раздела между реагентами, поэтому их взаимодействие протекает по всему объему системы. Реагирующие вещества в гомогенных реакциях находятся в одном агрегатном состоянии. Примером может служить реакция горения метана, где реагенты — газы.

Гетерогенные реакции характеризуются наличием поверхностного раздела между реагентами, которые находятся в разном агрегатном состоянии или являются несмешивающимися жидкостями. Например в реакции получения ацетилена из карбида кальция реагенты находятся в твердом, жидком и газообразном состояниях. Величина поверхности раздела влияет на скорость реакции, как и другие факторы.

Проблема. Что происходит с органическими соединениями в химических реакциях?

Стремление к образованию новых химических связей, обладающих большей энергией, и, следовательно, более стабильных химических систем является *сущностью химических реакций*.

Для установления зависимости строения и свойств веществ, для характеристики их химических реакций важно использовать понятие «реакционная способность».

В органической химии принято рассматривать реакционную способность не только соединения в целом, но и отдельных его частиц (атомов, функциональных групп, радикалов, а также отдельных химических связей).

Способность соединения и его отдельных фрагментов взаимодействовать с другими веществами с определенной скоростью называют их реакционной способностью.

Реакционная способность веществ, участвующих в химической реакции, измеряется скоростью данной химической реакции. Как вы знаете из курса основной школы, *скорость химической реакции (v) определяется изменением концентрации одного из вступивших в реакцию или образующихся в результате реакции веществ в единицу времени и выражается в молях на литр в секунду (моль/л · с)*. На скорость химической реакции влияют многие факторы: катализатор, поверхность соприкосновения веществ, температура, давление, природа реагентов, их энергетическое состояние, механизм протекания реакции. Даже в какой-либо конкретной реакции реакционная способность одного из реагентов может широко варьироваться под влиянием другого.

■ Скорость гомогенной реакции можно выразить формулой: $v_{\text{гомог}} = \Delta C / \Delta t$, где C — концентрация, t — время. Скорость гетерогенной реакции вычисляется сложнее, так как она определяется числом молей вещества, вступивших в реакцию или образующихся в результате реакции в единицу времени на единицу поверхности раздела фазы. Скорость гетерогенной реакции $v_{\text{гетерог}} = \Delta n / S \Delta t$, где n — количество вещества (моль), S — площадь поверхности, t — время.

Реакционная способность зависит также от *природы вещества* — состава, строения, внутренней энергии и от *природы другого реагента*. Поэтому реакционная способность конкретного соединения всегда должна рассматриваться только по отношению к реакционному партнеру.

■ Внутренняя энергия органического соединения (U) как химической системы складывается из энергий образующих ее составных частей, в том числе молекул, атомов, электронов, ядер, ядерных взаимодействий и т. д. Она образуется суммой кинетической энергии движения указанных частиц и потенциальной энергии их взаимодействия между собой, а также энергии, отвечающей массе покоя частиц: $E = m_0 c^2$.

Химическая реакция и образование частиц — продуктов реакции происходит в том случае, если частицы реагентов обладают достаточной энергией (рис. 13).

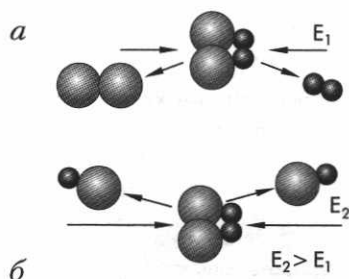


Рис. 13. При недостаточной для эффективного столкновения молекул энергии E_1 их взаимодействия не происходит (а). При достаточной для эффективного столкновения молекул энергии E_2 образуются новые вещества (б)

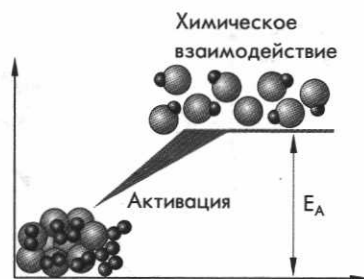


Рис. 14. Энергия активации

Энергия, необходимая для начала химического взаимодействия, называется **энергией активации** (рис. 14). Она необходима для осуществления эффективного столкновения молекул, приводящего к взаимодействию. Энергию активации можно определить также как энергию, необходимую для достижения химической системой *переходного состояния*, называемого *активированным комплексом*. Чем меньше величина энергии активации, тем выше скорость реакции.

Все органические реакции (как и неорганические) сопровождаются *изменением энергии* химической системы.

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

Из курса 8 класса вы уже знаете, что количество выделенного или поглощенного в ходе реакции тепла называется *тепловым эффектом химической реакции* (рис. 15).

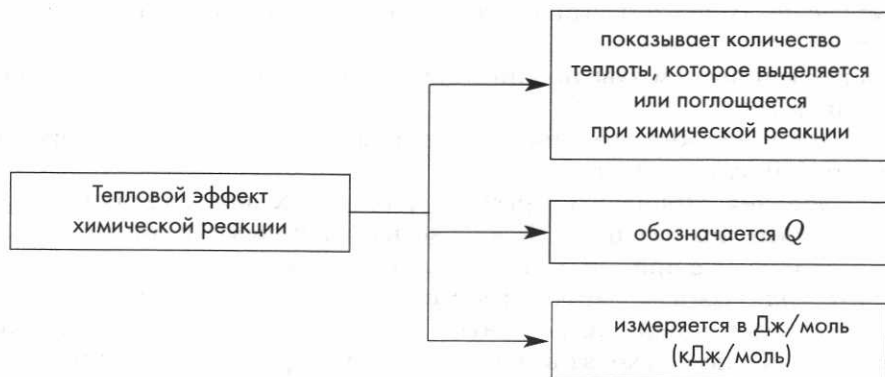


Рис. 15. Тепловой эффект химической реакции

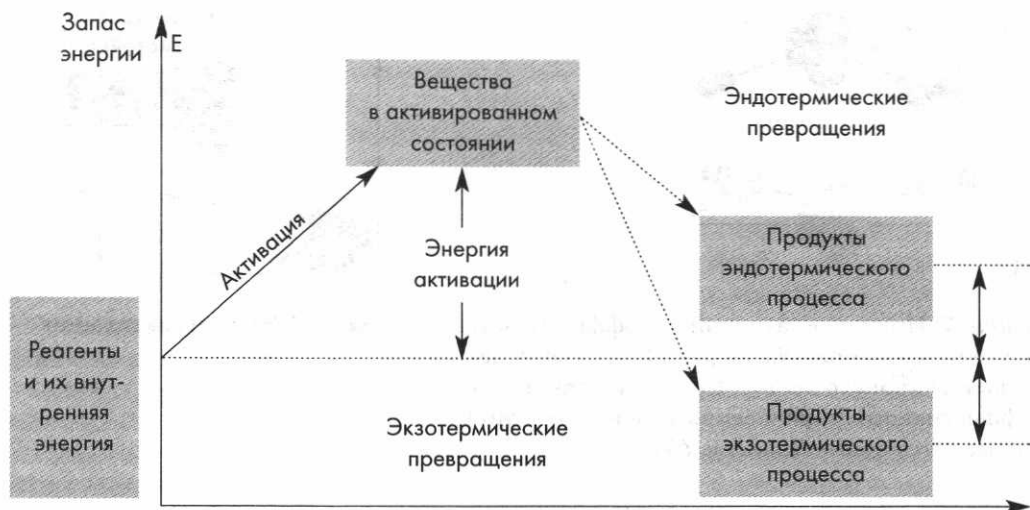


Рис. 16. Зависимость направления химической реакции от запаса энергии веществ

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*.

Задание. Рассмотрите схему (рис. 16) и прокомментируйте ее содержание, используя ваши знания об энергетике химической реакции.

Изменять реакцию способностью и в первую очередь энергетическое состояние конкретного вещества можно различными путями:

- физическим (нагреванием, охлаждением, действием света, механическими операциями);
- химическим (участием катализатора, ингибитора, растворителя, стенок сосудов);
- физико-химическим (увеличением концентрации реагентов, растворением и др.).

Многие органические реакции являются каталитическими, т. е. протекают в присутствии катализаторов.

Задания. Приведите примеры различных видов катализа и раскройте их различия. Какие вещества называют ингибиторами? Приведите пример реакции с их участием.

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

Вещества, снижающие скорость реакции, называют **ингибиторами**.

■ В обратимых реакциях катализатор в равной мере влияет на прямую и обратную реакции. Он не смещает химического равновесия, но, ускоряя цикл химических превращений, способствует более быстрому установлению равновесия. Ускорение реакции обусловлено тем, что катализатор, взаимодействуя с реагентами, образует промежуточные активные комплексы.

Это приводит к существенному снижению величины энергии активации и, соответственно, к увеличению скорости химической реакции (рис. 17).

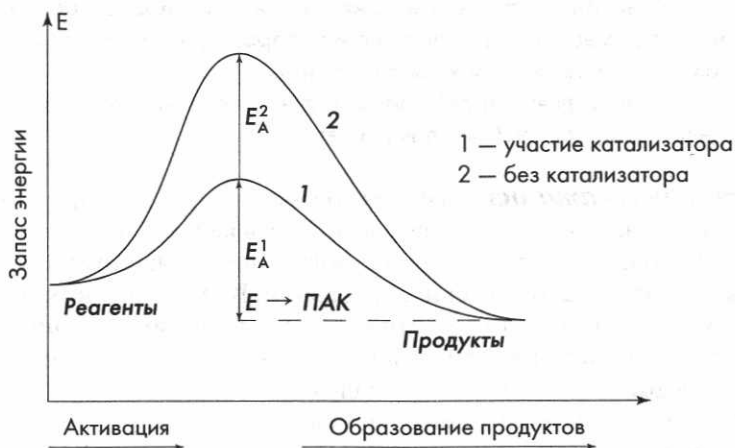


Рис. 17. Влияние катализатора на энергию активации и скорость химической реакции

Природа каталитических органических реакций зависит от типа катализа. Наряду с известными уже вам катализаторами в органической химии, особенно в реакциях, протекающих в живых организмах, распространен и исключительно важен **ферментативный катализ**, который осуществляется при помощи ферментов (энзимов) — специфических биокатализаторов белковой природы.

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

1. 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, например прямым окислением бутана.

2. Гетерогенный катализ протекает при реакциях на поверхности раздела фаз, где катализатор находится в другой фазе (как правило, твердой) по сравнению с реагентами.

■ Скорость реакции катализа тем выше, чем больше поверхность катализатора. Практическое значение имеют случаи, когда катализатор — твердое вещество, а реа-

генты — жидкости или газы. В промышленности большинство химико-технологических процессов осуществляется в системах газ — твердое вещество. Обычно в качестве гетерогенных катализаторов используются металлы, оксиды или сульфиды металлов или их смеси — **полифункциональные катализаторы**.

Примером такого типа катализа могут служить реакции промышленных способов получения аренов из ароматических соединений, получения анилина из нитробензола, которые идут в присутствии катализаторов — металлов, их оксидов и других соединений металлов. Конкретным примером может служить промышленное получение метилового спирта из смеси оксида углерода и водорода (синтез-газ) в присутствии катализаторов — оксидов цинка и хрома и др. (подробнее об этом вы узнаете позже). Следует отметить специфичность действия катализаторов. Универсальных катализаторов для изменения скорости любой реакции нет.

3. 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 биохимических каталитических реакций имеет свой определенный фермент. Природой фермента будут определяться конкретные виды связей реагента в реакции. Примерами таких реакций, протекающих в нашем организме, могут служить ферментативные гидролизы углеводов, жиров, белков.

Следует иметь в виду, что катализаторы чувствительны к ядам.

■ **Яды катализатора** — вещества, «отравляющие» катализатор активнее, чем молекулы реагента, и выводящие катализатор из сферы применения. Как правило, катализатор — весьма дорогой компонент производства. Поэтому в промышленности уделяют большое внимание очистке реагентов от каталитических ядов. Например, металлические катализаторы гидрирования отравляются соединениями серы, мышьяка, ртути и др.

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 внес отечественный ученый Г.К. Боресков, основатель Института катализа РАН.

Основные понятия. Органические реакции как химические системы • Гомогенные и гетерогенные системы • Природа вещества • Реакционная способность • Энергия активации • Энергия органической реакции • Катализаторы • Ингибиторы • Виды катализа • Ферментативный катализ

Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое химическая реакция, какие признаки и условия ее протекания вы знаете?

- 2. Каковы различия и взаимосвязи между понятиями «химические свойства» и «реакционная способность» соединений? Прокомментируйте это на конкретных примерах органических веществ.
- 3. Что такое тепловой эффект реакции? Приведите примеры термохимического уравнения экзотермической и эндотермической органических реакций.
- 4. Сколько граммов эфира можно получить при нагревании 30 г уксусной кислоты и 40 г этилового спирта (в присутствии катализатора), если выход эфира составляет 70 %?
- 5. Приведите примеры гомогенных и гетерогенных каталитических органических реакций и раскройте в них механизмы действия катализаторов. Напишите уравнения соответствующих реакций.

§ 8. Особенности органических реакций. Механизм реакций

- ? 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 реакции неорганических веществ, их протекание идет по тем же закономерностям (они рассмотрены в § 7).

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

1. Большинство изученных вами реакций неорганических веществ осуществляется преимущественно в водных растворах с участием ионов, т. к. многие из этих веществ электролиты, поэтому такие реакции протекают очень быстро. Органические реакции идут значительно медленнее, чем неорганические, часто требуют жестких условий для осуществления (повышенные температуры, давление, катализаторы).

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

3. При записи органических реакций не используют химические уравнения, отражающие стехиометрические соотношения между реагентами и продуктами реакций, а приводят их схемы, где вместо знака равенства ставят стрелку, указывающую направление реакции, над ней записывают условия 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, как это обычно происходит с неорганическими реагентами, а только ее части — реакционные центры молекулы.

Важнейшими взаимосвязанными между собой характеристиками химической реакции являются: реакционная способность реагентов, скорость и механизм реакции, ее энергетика. Их важно учитывать и при описании конкретных органических реакций. Три характеристики реакций вам уже известны, поэтому кратко объясним еще одну — *механизм реакции*.

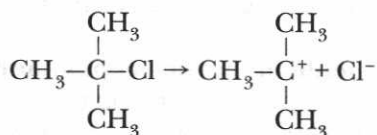
Механизм реакции — это описание ее пути, т. е. последовательность элементарных стадий, через которые проходят реагенты, превращаясь в продукты реакции.

Описание механизма реакции или картины ее протекания включает не только раскрытие ее пути, но и последовательность стадий, через которые она осуществляется. При изучении механизмов устанавливаются, как именно, в каком порядке и каким путем разрываются старые ковалентные связи и устанавливаются новые химические связи, как изменяется положение атомов в молекулах образующихся веществ.

Число веществ (или их частиц), участвующих в элементарном взаимодействии, определяет *молекулярность реакции*: в зависимости от механизма, а точнее от числа стадий, через которые проходят реакции, выделяют *простые и сложные реакции*.

Простые (элементарные) реакции осуществляются в одну стадию. В зависимости от числа исходных веществ простые реакции называют:

Мономолекулярные реакции, например:



Бимолекулярные реакции, например:



Тримолекулярные реакции более сложные (в элементарном акте реакции участвуют сразу три частицы), поэтому этот случай мы не рассматриваем. Участие в элементарном акте более трех частиц маловероятно.

Сложные (многостадийные) реакции протекают через несколько последовательно сменяющих друг друга стадий, каждая из которых является элементарным актом реакции.

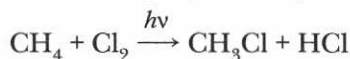
С такой многостадийной реакцией вы уже знакомы, это реакция взаимодействия метана с хлором, или реакция хлорирования метана.

Задание. Вспомните, как происходит эта реакция, в чем ее особенность? Составьте схемы этого взаимодействия.

■ Смесь хлора и метана может стоять в закрытом сосуде продолжительное время без каких-либо признаков реакции, если ее хранить в темноте и на холоде. Если же

на сосуд с такой смесью падает яркий свет или эту смесь нагревают, начинается химическая реакция.

Сначала образуется хлорметан:



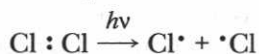
Затем при избытке хлора реакция может идти по стадиям последовательного замещения других атомов водорода с образованием хлорзамещенных метана: дихлорметана CH_2Cl_2 , трихлорметана CHCl_3 , тетрахлорметана CCl_4 , т. е. до тех пор, пока все атомы водорода в молекуле метана не будут замещены на атомы хлора. Подобная реакция замещения может происходить и с другими алканами, причем в их молекулах атомы водорода могут замещаться не только атомами хлора, но и атомами других галогенов.

Большинство органических реакций и практически все биохимические реакции — сложные.

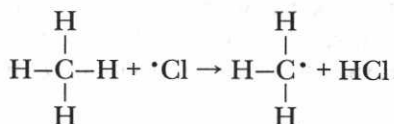
Механизм реакции служит основой одной из классификаций реакций в органической химии. Рассмотрим механизмы реакций подробнее.

Механизм реакции хлорирования метана (реакции замещения)

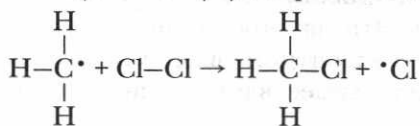
В осуществлении реакции большая роль принадлежит энергетике связей между атомами в органических соединениях. У реагентов: метана и хлора энергия связи между их атомами различна: энергия связи $\text{Cl}-\text{Cl}$ в молекуле хлора равна 240 кДж/моль, в молекуле метана энергия связи $\text{C}-\text{H}$ 415 кДж/моль, следовательно, при определенных условиях (при поглощении световой или тепловой энергии), прежде всего будет разрываться связь в молекуле Cl_2 .



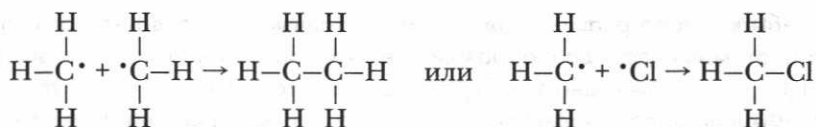
Образуются атомы хлора, имеющие один неспаренный электрон и большой запас энергии. Они атакуют молекулу метана, захватывая и присоединяя к себе его атом водорода:



Образуется свободный метильный радикал $\bullet\text{CH}_3$, также имеющий один неспаренный электрон и обладающий большим запасом энергии, способный разорвать связь в молекуле хлора и связаться с одним атомом хлора, образуя устойчивую молекулу хлорметана и свободный радикал хлора:



Радикал хлора (атом хлора с неспаренным электроном) реагирует со следующей молекулой метана и т. д. Этот процесс продолжается до тех пор, пока будет идти образование свободных радикалов. Столкновение радикалов может привести к обрыву процесса:



Итак, сделаем выводы.

- Для раскрытия механизма реакции необходимо выделить ряд последовательных промежуточных стадий с разрывом и образованием химических связей, приводящих к конечному продукту реакции.

- При изучении механизмов реакций устанавливают, как именно, в каком порядке и каким способом разрываются старые ковалентные связи и образуются новые связи в процессе реакции.

Реакционная способность основного соединения всегда должна рассматриваться *только по отношению к реагенту!* Химическая реакция между двумя реагентами может рассматриваться как атака одной частицы (молекулы, атома, радикала, иона и т. д.) на другую. Различают два типа атакующих частиц — *нуклеофил* и *электрофил*.

Нуклеофил (N) — это частица, которая атакует атом углерода, предоставляя ему электронную пару (т. е. является донором электронов). Как правило, такие частицы обладают основными свойствами. К нуклеофилам относятся OH^- , Cl^- , S^{2-} , NH_3 , H_2O , $\text{R}-\text{OH}$, CH_3O^- и др.

Электрофил (E) — это частица, которая атакует атом углерода органического соединения, отнимая у него электронную пару (является акцептором электронов), размещаемую на свободную орбиталь электрофила. Примерами частиц-электрофилов могут служить: H_3O^+ , H^+ , HCl , HNO_3 , NO_2^+ , AlCl_3 и др.

Итак, нуклеофилы — доноры электронов, электрофилы — их акцепторы. Если мы обратимся к ряду напряжений, то обнаружим, что ряд катионов (восстановители) проявляют нуклеофильные свойства, а анионы (окислители) — электрофильные.

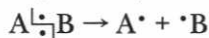
В зависимости от способа разрыва ковалентных связей в атакующем реагенте определяется механизм реакции.

В органической химии выделяют два основных механизма реакции: *радикальный (гомолитический)* и *ионный (гетеролитический)*.

Вы уже знаете, что при химических реакциях происходит разрыв одних и образование других химических связей. Эти два противоположных процесса осуществляются в единстве. Разрыв ковалентной связи в исходных соединениях в органических реакциях может осуществляться двумя разными способами.

1. Радикальный (гомолитический) разрыв ковалентной связи (гомолиз) (от греч. *homos* — «равный», «одинаковый»; *lysis* — «растворение», «распад»).

В этом случае происходит симметричный разрыв ковалентной связи (общей электронной пары) и у каждой образующейся частицы остается по одному неспаренному электрону.



Образовавшиеся частицы называются *радикалами*.

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

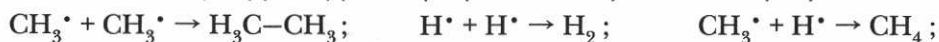
Радикалы могут быть нейтральными и заряженными — *ион-радикалы* (катион- и анион-радикалы).

Примерами свободных радикалов являются такие частицы, как CH_3^{\cdot} , Cl^{\cdot} , $CH_3CH_2^{\cdot}$ и др.

Радикальному (гомолитическому) разрыву, или гомолизу, обычно подвергаются неполярные или малополярные ковалентные связи (C—C, C—H, Cl—Cl, N—N, Br—Br и др.). Гомолиз осуществляется в растворах при определенных условиях (высокая температура, действие света, радиоактивное облучение), а также при проведении реакций в газовой фазе.

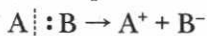
■ Поскольку радикалы — неустойчивые частицы, они быстро вступают в дальнейшие реакции, стремясь превратиться в устойчивые продукты:

а) взаимодействуя друг с другом, превращаются в устойчивые продукты:



б) превращение радикалов в устойчивые продукты идет по другому пути, если в реакционную систему добавляют другие реагенты или специальные примеси (такие примеры вы встретите в ходе изучения органической химии).

2. Ионный (гетеролитический) разрыв ковалентной связи (гетеролиз) (от греч. *heteros* — «другой», «иной»; *lysis* — «распад»).



В этом случае происходит несимметричный разрыв ковалентной связи. Частица А теряет электрон, который был предоставлен ею для образования общей электронной пары, связывающей атомы или частицы А : В, приобретает положительный заряд и превращается в катион A^{+} (электрофил). Частица В, «захватывая» чужой электрон, превращается в отрицательно заряженный ион — анион B^{-} (нуклеофил). Происходит гетеролиз ковалентной связи. К гетеролитическому разрыву склонны полярные и легко поляризуемые связи. Например: $CH_3I \rightarrow CH_3^{+} + I^{-}$. Гетеролизу способствуют полярные растворители.

Основные понятия. Особенности органических реакций • Механизм реакций • Простые реакции • Сложные реакции • Нуклеофил и электрофил • Радикал • Гомолиз и гетеролиз

Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое механизм реакции? (Объясните на примере галогенирования метана.)
- ▲ 2. Какие взаимодействующие вещества в органической химии называют субстратом и реагентом? Укажите их на схемах реакций.
- ▲ 3. Дайте определение и примеры реагентов — нуклеофилов и электрофилов.
- 4. Запишите уравнение реакции бромирования этилена, укажите, какое из веществ является субстратом, какое — атакующим реагентом и какие — продуктами реакции.
- 5. На примере знакомых химических реакций покажите, как происходит разрыв (расщепление) ковалентных связей в молекулах исходных веществ.
- 6. Проанализируйте состав и природу реагентов в следующих реакциях: $\text{CH}_3\text{I} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-$; $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$. Среди соединений и ионов, участвующих в этих реакциях, укажите:
1) два нуклеофила; 2) два электрофила.
Дайте обоснование своего выбора.
- 7. Дайте определение и сравнительную характеристику гомолитического и гетеролитического расщепления ковалентной связи, приведите схематическую иллюстрацию.

§ 9. Классификация органических реакций

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

Задание. Перечислите классификации химических реакций, известные вам из курсов химии 8–9 классов. Какие из них приемлемы для органических реакций? Приведите ваши аргументы.

Безусловно, органические реакции, как и неорганические, 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: образование новых веществ из исходных реагентов; общую сущность, раскрываемую с позиций электронной теории как разрыв химических связей в исходных веществах и образование новых в продуктах реакции, как правило, более стабильных

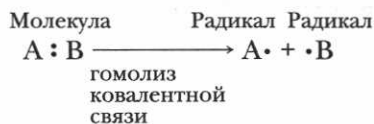
и энергетически более выгодных; подчинение общим законам протекания химических реакций и закону сохранения массы и энергии.

Вместе с тем органические реакции имеют свои особенности, которые обусловлены *особенностями строения* органических соединений (см. § 8).

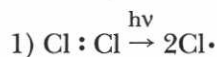
Большинство органических реакций включает несколько последовательных (элементарных) актов. Они характеризуются определенным направлением, а образование продуктов реакции протекает через определенные стадии. В связи с этим *органические реакции принято классифицировать по механизмам их протекания, по направлению и конечным продуктам реакции.*

Классификация по механизму реакции

1. Гомолитические (радикальные) реакции идут с образованием радикалов — частиц с неспаренным электроном. Их течение сопровождается гомолитическим разрывом ковалентной связи, т. е. разрывом электронных пар, образующих химическую связь. Эти реакции протекают в газообразной фазе или в неполярных растворителях, требуют высокой температуры или воздействия светом. Образовавшиеся радикалы в таких реакциях выступают и как реагенты, и как промежуточные продукты реакции. Новые химические связи в продуктах реакции образуются за счет электронов как реагента, так и субстрата. Запишем схему процесса:

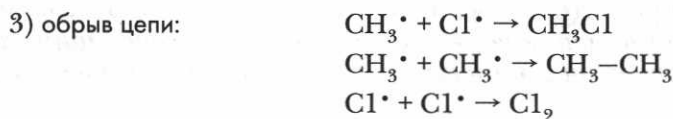
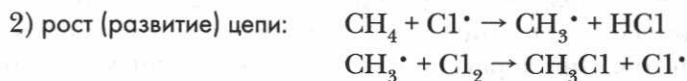


Примером гомолитической реакции является хлорирование алканов. Эта реакция идет через определенную последовательность элементарных актов или стадий, она является *цепной*, так как первая стадия инициирует развитие последующих стадий.



■ Для свободнорадикальных реакций характерен цепной механизм, который включает три стадии: **зарождение, развитие и обрыв цепи**. Эти реакции прекращаются при исчезновении в системе свободных радикалов. Образование радикалов легче всего происходит при гомолизе неполярных связей между атомами простого вещества, например Cl_2 , Br_2 , H_2 , а также сложных неполярных соединений, например CH_4 и др.

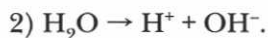
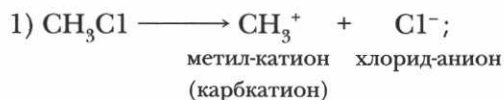
Таким образом, механизм цепной реакции, рассмотренный выше, например хлорирования метана, принимает следующий вид:



2. Гетеролитические (электрофильные-нуклеофильные, или ионные) реакции происходят без разрыва электронных пар, образующих химические связи: оба электрона переходят на орбиталь одного из атомов продукта реакции с образованием аниона. Такие реакции сопровождаются гетеролитическим расщеплением ковалентной полярной связи и образованием ионов. К гетеролитическому разрыву склонны сильно полярные и легко поляризуемые связи.

В отличие от гомолитических реакций они протекают в полярных растворителях, требуют умеренной температуры и иногда катализатора.

Гетеролитический распад ковалентной полярной связи приводит к образованию нуклеофилов (анионов) и электрофилов (катионов):



Образовавшиеся органические ионы вступают в дальнейшие превращения, например:



В зависимости от природы атакующего реагента реакции могут быть *нуклеофильными* или *электрофильными*.

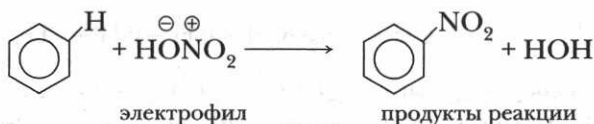
Нуклеофильными называются реакции органических соединений с нуклеофильными реагентами (нуклеофилами), т. е. анионами или молекулами, которые предоставляют свою пару электронов на образование новой связи.

Примером такой реакции может служить взаимодействие бромметана с гидроксидом натрия:



Электрофильными называются реакции органических соединений с электрофильными реагентами (электрофилами), т. е. катионами или молекулами, которые имеют свободную орбиталь, готовую принять электроны для образования новой связи.

Примером такой реакции может служить реакция нитрования бензола:

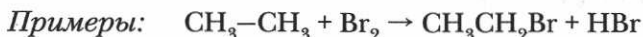


Эти же реакции могут быть включены и в другую классификацию по продуктам реакции.

Классификация по направлению и конечному результату химического превращения

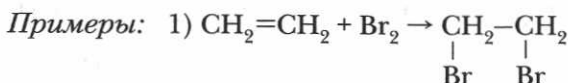
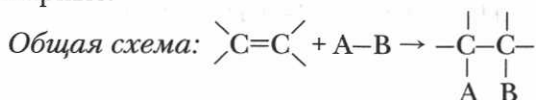
По этим признакам органические реакции делят на следующие типы: замещения, присоединения, отщепления (элиминирования), перегруппировки, окисления и восстановления. С примерами всех этих типов реакций вы уже знакомы.

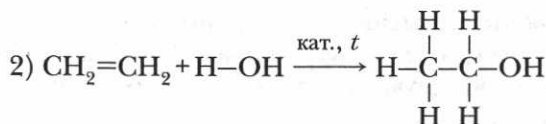
1. Реакции замещения. Под замещением понимают замену атома или группы атомов на другой атом или группу атомов. В результате реакции замещения образуются два разных продукта. К таким реакциям относятся: галогенирование и нитрование алканов; этерификация и алкилирование карбоновых кислот; многочисленные реакции простых полярных молекул (H_2O , NH_3 , Cl_2 , J_2 , Br_2 и др.) с эфирами, спиртами, галогенопроизводными.



Задание. Приведите примеры каждого из этих 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.



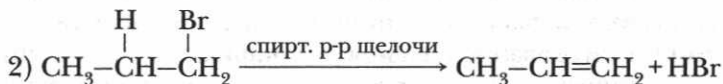
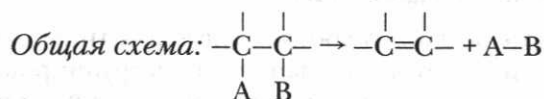


К реакциям присоединения относятся и реакции полимеризации, например:



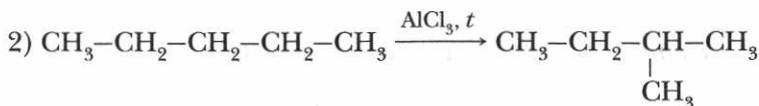
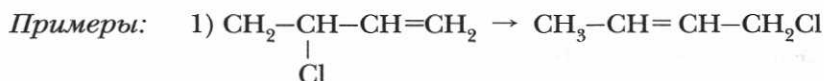
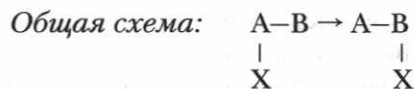
Проблема. К какому типу реакций мы можем отнести реакцию полимеризации? Докажите ее принадлежность к определенному типу реакций и приведите пример.

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



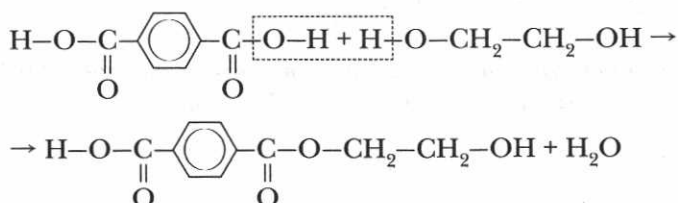
Реакции отщепления возможны при достаточно высоких температурах. При этом отщепляются, как правило, энергетически стабильные частицы — молекулы веществ (H_2O , CO , CO_2 и др.).

4. Реакции перегруппировки. В этом типе реакций имеет место перегруппировка атомов и их групп в молекуле. В процессе перегруппировки происходит перемещение одних атомов или групп от одного фрагмента молекулы к другому, без изменения их общей формулы. Такая перегруппировка осуществляется обычно в присутствии катализатора.

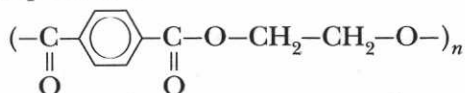


5. Реакции поликонденсации относятся к реакциям замещения, но их часто выделяют как особый тип органических реакций, имеющих специфику и большое практическое значение. Это реакции, в ходе которых из низкомолекулярных веществ получают высокомолекулярные соединения (полимеры) и как побочный продукт образуется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

Пример – получение полиэфира 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 лавсан:



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

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

Следует иметь в виду, что значения валентности и степени окисления углерода в органических соединениях не всегда совпадают (табл. 3).

Таблица 3. Соотношение значений валентности и степени окисления атома углерода

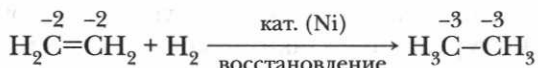
Формула соединения	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	$\text{H}-\text{C}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

Рассмотрим примеры реакций окисления и восстановления.

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 органическими реакциями, относящимися к различным типам. Чтобы определить их тип, раскрыть их сущность и механизм, сделать обобщение, вы будете постоянно обращаться к данной главе, дающей общие представления об органических реакциях и их типах, а также алгоритм описания реакции.

Алгоритм описания химической реакции

1. Схема реакции, особенности и условия ее протекания.
2. Общая характеристика природы исходных веществ (реагентов), их реакционной способности (на примере конкретной реакции).
3. Принципиальная возможность и направление химической реакции.
4. Скорость химической реакции, влияние факторов на нее.
5. Характеристика химической реакции (тепловой эффект, обратимость, катализ и т. д.).
6. Сущность и механизм химической реакции.
7. Закономерности протекания данной химической реакции.
8. Тип химической органической реакции и доказательство ее принадлежности к данному типу.

Основные понятия. Классификация по механизму реакций: гомолитические и гетеролитические (нуклеофильные и электрофильные) • Классификация по направлению и продуктам: замещения, присоединения, элиминирования (отщепления), перегруппировки, поликонденсации, окисления и восстановления

Вопросы и задания

- ▲ 1. Что называется механизмом химической реакции? Как связан механизм органической реакции со строением соединения и в чем его суть?
- ▲ 2. Что представляют собой свободнорадикальный и ионный механизмы реакции? Дайте характеристику и приведите примеры.
- 3. Приведите примеры реакций хлора с пропаном, пропиленом и бутадиеном-1,3. Составьте уравнения соответствующих реакций и укажите их тип.
- 4. Приведите пример реакции полимеризации, составьте ее схему и докажите ее принадлежность к типу реакций присоединения.
- 5. К какому типу реакций относятся взаимодействия алкенов и алкинов с водородом?
- 6. Напишите уравнения реакций присоединения, в которых 1 моль пропина присоединяет: 1 моль брома; 2 моль водорода; 2 моль бромоводорода. Назовите продукты реакций.

Выводы

- 1. Органические реакции подчиняются общим законам (закону сохранения массы и энергии) и общим закономерностям их протекания (энергетическим, кинетическим — раскрывающим влияние различных факторов на скорость реакции).
- 2. Они имеют общие для всех реакций признаки, но имеют и свои характерные особенности.
- 3. По механизму протекания реакции делятся на гомолитические (свободнорадикальные) и гетеролитические (электрофильно-нуклеофильные).
- 4. По направлению и конечному результату химического превращения различают реакции: замещения, присоединения, элиминирования (отщепления), перегруппировки, поликонденсации, окисления и восстановления.

Раздел II

Классы органических соединений

Глава 5

Углеводороды

Вы уже знакомы с самыми известными представителями органических соединений, изучили их свойства и применение. В 10 классе мы более подробно изучим мир органических веществ, их строение, зависимость свойств веществ от их состава и химического строения. Начнем снова с самых простых веществ — углеводов, состоящих из двух химических элементов — углерода и водорода, так как они являются структурной основой остальных классов органических соединений.

§ 10. Предельные углеводороды. Алканы. Гомологический ряд алканов

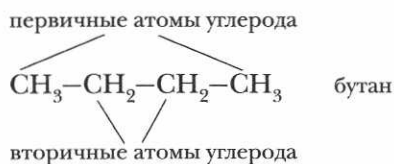
- ?** Какие углеводороды называются предельными?
Каково электронное строение предельных углеводов?
Что такое гомологи? Приведите два примера гомологов предельных углеводов. Что такое гомологический ряд и гомологическая разность?

Представленные вопросы являются ключевыми для характеристики не только предельных углеводов, но и остальных классов органических соединений.

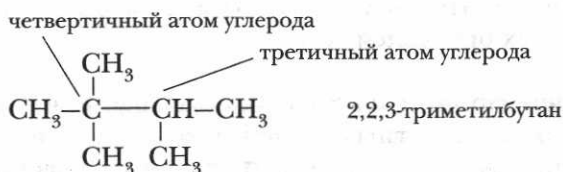
Предельные углеводороды — это углеводороды, молекулы которых содержат только простые (одинарные) σ -связи: C—H и C—C.

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 неразветвленную (нормальную) цепь, когда атомы углерода соединены не более чем с двумя атомами углерода. Молекулы нормальных алканов имеют неразветвленное строение и содержат только первичные и вторичные атомы углерода.



Соответствующим алканам с нормальной углеродной цепью изомерны алканы с разветвленной углеродной цепью. Их молекулы кроме первичных и вторичных атомов углерода содержат третичные и четвертичные атомы углерода.



Самый простой углеводород — метан. Он является родоначальником **гомологического ряда алканов** (табл. 4).

Таблица 4. Гомологический ряд алканов

Углево- дород	Формула		Агрегатное состояние	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
	молеку- лярная	структурная			
Метан	CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Газ	-184	-162
Этан	C_2H_6	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	Газ	-172	-89
Пропан	C_3H_8	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Газ	-190	-42
Бутан	C_4H_{10}	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$	Газ	-135	-0,5
Пентан	C_5H_{12}	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	Жидкость	-131,6	+36
Гексан	C_6H_{14}	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	Жидкость	-94,3	+69
Гептан	C_7H_{16}	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	Жидкость	-90,5	+98,4
Октан	C_8H_{18}	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$	Жидкость	-56,5	+125,8
Нонан	C_9H_{20}	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$	Жидкость	-53,7	+150,8
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_3$	Жидкость	-30	+174

.....

Пента- декан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{13} - \text{CH}_3$	Жидкость	+10	+270,5
Гекса- декан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$	Твердый	+20	+287,5

Задание. Рассмотрите таблицу 4 и ответьте на вопросы. Как изменяются с увеличением относительной молекулярной массы физические свойства алканов? Выведите общую формулу алканов, обозначив буквой n число атомов углерода. 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. 6). Рассмотрите модели пространственного строения молекул метана (рис. 18) и этана (рис. 19).

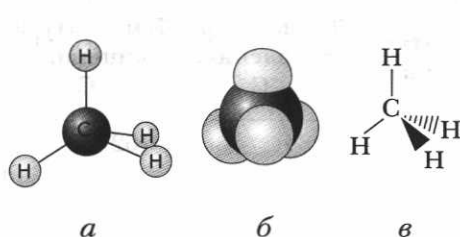


Рис. 18. Модели пространственного строения метана:

a – шаростержневая,
б – масштабная;
в – структурная формула

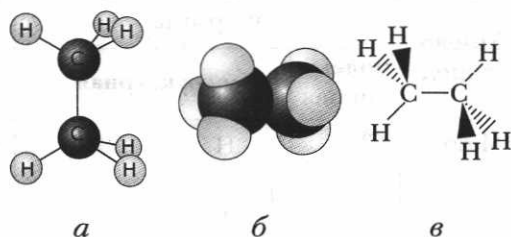


Рис. 19. Модели пространственного строения этана:

a – шаростержневая,
б – масштабная;
в – структурная формула

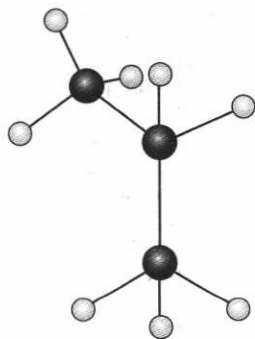


Рис. 20. Шаростержневая модель молекулы пропана

Начиная с пропана, атомы углерода расположены в пространстве не по прямой линии, а зигзагообразно (рис. 20). 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, т. е. молекула метана имеет тетраэдрическое строение.



Лабораторный опыт. Изготовление моделей молекул углеводов.

1. Используя комплект для составления шаростержневых моделей или пластилин двух цветов и спички, соберите шаростержневую модель молекулы метана (см. рис. 18). Для изображения атомов углерода используйте шарики черного 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 при помощи спичек (помните, что атомный радиус углерода больше атомного радиуса водорода).

2. Соберите шаростержневую модель молекулы этана (см. рис. 19). Для этого в модели метана замените один атом водорода на группу атомов $-\text{CH}_3$.

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

■ **Конформации.** Конформация определяется как любое относительное положение атомных ядер в молекуле, при котором сохраняется ее целостность. Конформации неотделимы друг от друга и существуют в едином множестве геометрических форм, возникающих в результате перемещения ядер атомов в молекуле относительно друг друга. Рассмотрим шаростержневые модели бутана.

Метильные (CH_3-) и метиленовые ($-\text{CH}_2-$) группы в углеводородах могут свободно вращаться вокруг σ -связей, как вокруг осей, вследствие чего группы атомов в молекуле принимают различное пространственное положение. Одной из причин возникновения конформаций является внутреннее вращение молекул вокруг одинарных связей, а возникающие при этом различные геометрические формы углеводородов — **конформеров**, или **конформационных изомеров** (рис. 21).

Внутреннее вращение молекул приводит к образованию их различных геометрических форм, возникающих в результате вращения вокруг одинарных связей. Возможность такого вращения в гомологическом ряду алканов начинается с этана. С ростом числа связей $\text{C}-\text{C}$ в цепи значительно расширяется диапазон вариантов различных геометрических форм, которые может принимать молекула за счет вращения вокруг каждой σ -связи. Но это вращение не является полностью свободным.

Углеводороды имеют бесчисленное множество конформаций. Все они легко переходят друг в друга. Например, молекула этана находится в наименее

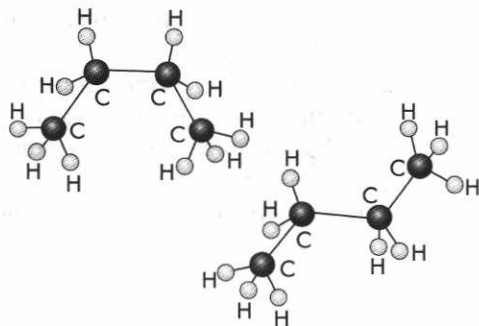


Рис. 21. Конформеры молекулы бутана

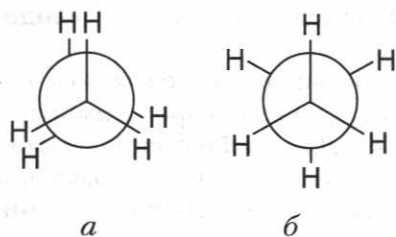


Рис. 22. Конформации:
а — заслоненная,
б — заторможенная (представлены
 в виде проекций Ньюмена)

устойчивой конформации (**заслоненная** конформация) — атомы водорода двух метильных групп находятся один над другим, и расстояние между ними наименьшее (рис. 22, *а*). При отталкивании этих атомов заслоненная конформация переходит в другие и, наконец, превращается в наиболее устойчивую (**заторможенная** конформация), в которой каждый атом водорода одной метильной группы находится между двумя атомами водорода другой метильной группы (рис. 22, *б*).

Конформеры часто называют пространственными поворотными изомерами. Но необходимо

различать структурные изомеры и конформеры. Структурные изомеры стабильны, имеют разное химическое строение, существуют в виде индивидуальных веществ. Конформеры одного и того же вещества нестабильны, имеют одинаковое химическое строение, выделить их невозможно, так как переход из одной конформации в другую происходит быстро. Составить достаточно точные представления о конформерах удалось лишь с помощью физических методов исследования веществ (см. дополнительный материал к главе 3).

Основные понятия. Предельные углеводороды (алканы) • Гомологи
 • Гомологический ряд • Шаростержневые и масштабные модели молекул углеводородов • Конформации

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. Как объяснить, что предельные углеводороды имеют различные конформации?
- * 6. Изобразите конформеры *n*-пентана.

§ 11. Номенклатура и изомерия алканов

? Повторите номенклатуру предельных углеводородов и алгоритм построения структурных формул изомеров (§ 6; см. также § 53, 54 в учебнике химии для 9 класса).

Как вы думаете, чем определяется многообразие углеводородов?

Что такое изомерия? Какие соединения называются изомерами?

Вы уже знакомы с явлением *изомерии*. Существование изомеров — это одна из причин многообразия органических соединений. В 9 классе вам приходилось строить структурные формулы изомеров предельных углеводородов, которые отличаются друг от друга строением углеродного скелета, или химическим строением. Химическое строение часто называют структурой вещества, поэтому такие изомеры называются *структурными*, а вид изомерии — *структурной изомерией*, или *изомерией углеродного скелета*.

Рассмотрите таблицу 5, в которой приведены числа возможных изомеров алканов.

Таблица 5. 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 обуславливает многообразие органических соединений. Из приведенной 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 идет речь?

Для этого надо знать правила составления названий углеводородов и названия радикалов (табл. 6). Ученые используют **международную, или систематическую, номенклатуру**, разработанную Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). Вы с ней уже знакомы.

Таблица 6. 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)	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$

Задание. Повторите правила составления названий алканов и дайте названия всем построенным вами изомерам гексана по международной номенклатуре.

Поупражняться в составлении структурных формул изомеров вы можете с помощью шаростержневых моделей. Для этого нужно снова воспользоваться набором шариков для составления шаростержневых моделей или пластилином и спичками.



Лабораторный опыт. Изготовление моделей изомеров.

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 изготовленным вами моделям, и дайте им названия по международной номенклатуре. Как эти соединения называются?

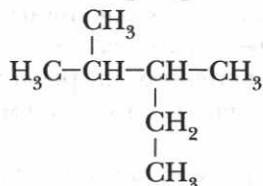
2. Соберите шаростержневую модель молекулы пентана с неразветвленной цепочкой атомов углерода. Составьте модели возможных изомеров пентана. В тетради запишите структурные форму-

лы, которые соответствуют изготовленным вами моделям, дайте им названия по международной номенклатуре.

Основные понятия. Изомерия • Изомеры • Международная, или систематическая, номенклатура алканов

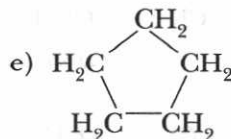
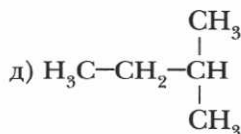
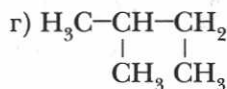
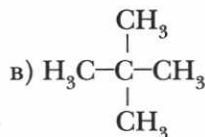
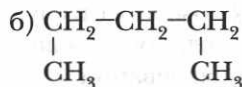
Вопросы и задания

- ▲ 1. Запишите структурные формулы изомеров гептана и дайте им названия по систематической номенклатуре.
- 2. Составьте структурные формулы следующих алканов:
а) 2-метил-3-этилпентана; б) 2,3,3-триметилпентана; в) 2,3,4-триметилпентана.
- 3. Выберите правильный ответ.
Углеводород разветвленного строения



имеет название:

- а) 2,3-диметилпентан;
б) 2-метил-3-этилбутан;
в) 3,4-диметилпентан.
- 4. Сколько веществ изображено предложенными структурными формулами?



- 5. Чем отличаются между собой гомологи и изомеры? Приведите примеры.
- 6. Какой объем воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 5 л пропан-бутановой смеси, массовая доля пропана в которой составляет 5 %?

§12. 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?

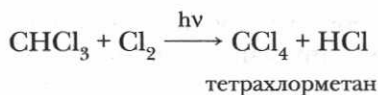
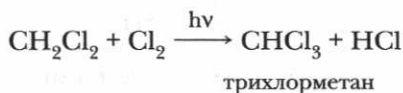
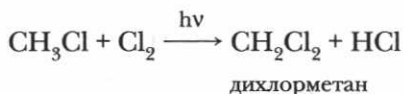
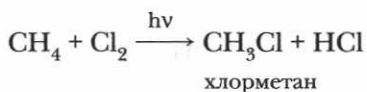
Явление гомологии в химии имеет важное значение. Оно помогает нам изучить свойства целого класса соединений. Достаточно знать свойства одного представителя гомологического ряда и закономерности изменения свойств гомологов при увеличении их относительной молекулярной массы, чтобы сделать выводы о свойствах других гомологов.

Рассмотрим химические свойства предельных углеводородов.

Проблема. Предельные углеводороды являются малоактивными и имеют еще одно название — **парафины** (от лат. *parum* — «мало»; *affinis* — «родство»). В химические реакции парафины вступают при сильном нагревании или под действием света, даже с самыми активными веществами. Почему? Давайте попытаемся ответить на этот вопрос.

1. Реакции замещения. Атом углерода в предельных углеводородах находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Это значит, что химические реакции, в которые они вступают, связаны с разрывом весьма прочных σ -связей (C—C и C—H). Кроме того, эти связи характеризуются очень низкой поляризуемостью. Поэтому разрыв связи требует больших затрат. Для алканов характерны **реакции радикального замещения**, в ходе которых атом водорода замещается на атом галогена или какую-нибудь группу атомов.

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



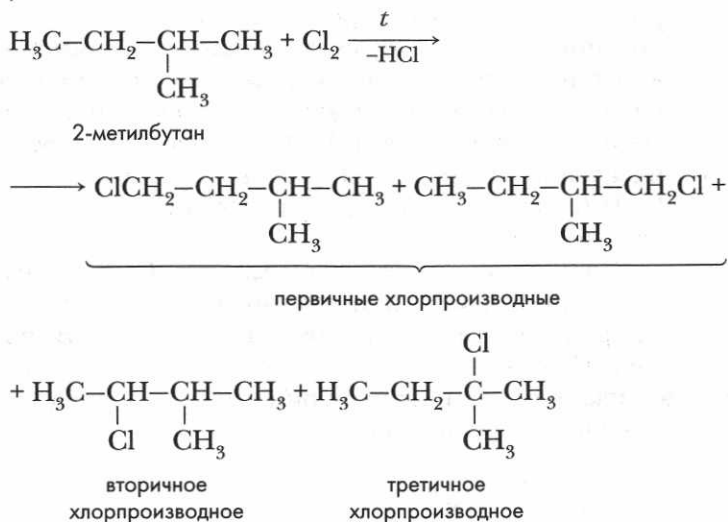
Подобные реакции представляют собой цепь последовательных превращений, т. е. они имеют цепной характер (подробнее с механизмом цепной реакции вы познакомитесь позднее).

В разработку теории *цепных реакций* большой вклад внес отечественный физик, академик, лауреат Нобелевской премии Н.Н. Семенов.



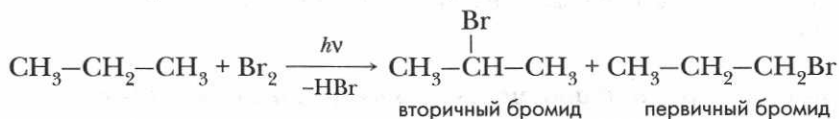
Николай Николаевич
Семенов
(1896–1987)

■ При высоких температурах ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) хлор вступает в реакцию замещения и с другими гомологами метана. При этом атом хлора реагирует неизбирательно и связывается с любым из сталкивающихся с ним атомов водорода:



В этой реакции образуется смесь хлорпроизводных. Соотношение первичных, вторичных и третичных моноклорпроизводных составляет приблизительно 9:2:1.

При более низкой температуре хлорирование протекает с большей избирательностью. Соотношение продуктов реакции согласуется с относительной реакционной способностью связей C—H у третичных, вторичных и первичных атомов углерода. Бромирование алканов протекает в отличие от хлорирования с высокой избирательностью. Сначала происходит отрыв атома водорода от третичного атома углерода, затем от вторичного и, наконец, от первичного:



Соотношение вторичного и первичного монобромидов составляет 50:1.

С фтором алканы реагируют со взрывом, хлорирование и бромирование требуют инициирования. Взаимодействие с иодом обратимо, поэтому иодирование проводят в присутствии окислителя для удаления иодоводорода.

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

Это связано с уменьшением энергии связей $C-H$ в простейших алканах. В этане она составляет 417 кДж/моль, для звена CH_2 в пропане — 396 кДж/моль, в изобутане для звена CH — 376 кДж/моль.

В реакции галогенирования образуются вещества, которые называются **галогеноуглеводородами**. Они являются одними из важнейших соединений

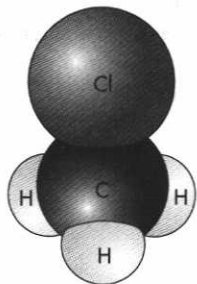
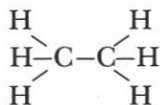


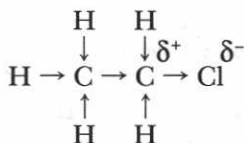
Рис. 23. Масштабная модель молекулы хлорметана

в органическом синтезе. Реакционная способность галогеноалканов определяется характером связи углерод — галоген и структурой молекулы. В случае хлорирования метана в хлорметане образуется связь $C-Cl$, в результате чего молекула принимает форму неправильного тетраэдра (вытянутого в одну сторону), в котором валентный угол $H-C-Cl$ несколько больше идеального. Связь $C-Cl$ значительно длиннее связи $C-H$ (соответственно 0,176 и 0,109 нм) и более полярна (рис. 23).

Электронная плотность связи $C-Cl$ в молекуле хлорэтана смещена к атому хлора. В результате атом углерода, связанной с атомом хлора, притягивает электронную плотность связи с соседним атомом углерода, и на нем скапливается частичный отрицательный заряд, а на соседнем атоме углерода — частичный положительный заряд:



этан



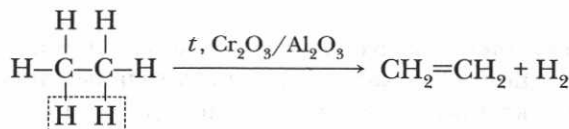
хлорэтан

В итоге электронная плотность в молекуле хлорэтана по сравнению с молекулой этана смещена в сторону атома хлора. Связь углерод-углерод становится полярной.

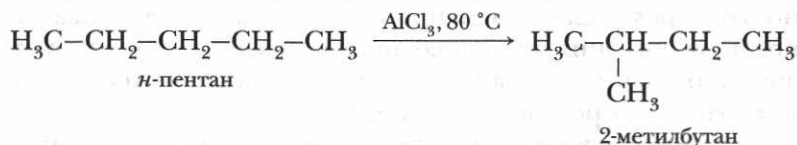
Полярность одной ковалентной связи является причиной смещения электронной плотности соседних σ -связей в сторону атома более электроотрицательного элемента.

Смещение электронной плотности вдоль линии σ -связей за счет различия электроотрицательностей связанных атомов называется индуктивным эффектом (I).

ствии катализаторов (Ni, Pd) при повышенной температуре, при этом образуются этиленовые углеводороды.

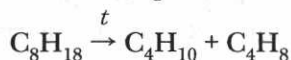


3. Реакция изомеризации (перегруппировки). При нагревании алканов нормального строения в присутствии катализатора хлорида алюминия AlCl_3 происходит образование углеводородов разветвленного строения. Такая реакция получила название *реакции изомеризации*.

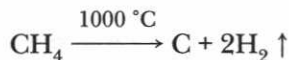


4. Реакция разложения.

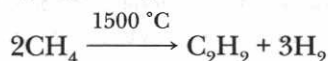
а) При высокой температуре происходит разложение предельных углеводородов — **крекинг** (от англ. *cracking* — «расщепление»). Крупные молекулы алканов превращаются в вещества с более короткой цепью атомов углерода. Если процесс проводится в присутствии катализатора, то крекинг называется *каталитическим*, без катализатора — *термическим*. Более подробно с этим процессом вы познакомитесь в § 54. Продуктом реакции является смесь предельных и непредельных углеводородов:



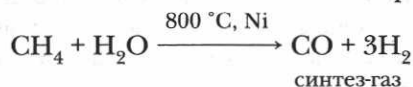
б) При нагревании алканов до 1000°C происходит разложение на простые вещества: углерод и водород — *пиролиз*.



в) При нагревании до 1500°C происходит образование ацетилена и водорода:

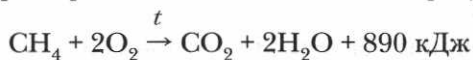


г) *Конверсия метана*. При взаимодействии метана с нагретым водяным паром в присутствии никелевого катализатора образуется смесь оксида углерода (II) и водорода, называемая синтез-газом. Его используют для получения синтетического бензина и кислородсодержащих органических соединений.



5. Реакция горения. При горении алканов выделяется большое количество теплоты (экзотермическая реакция), поэтому некоторые углеводороды используются 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.



Помните — смесь метана с воздухом или кислородом взрывоопасна!

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

Алканы широко используются как топливо и как сырье химической промышленности.

Задание. Используя предложенный рисунок (рис. 24), расскажите о применении метана, основанном на его свойствах. Там, где возможно, запишите уравнения химических реакций.

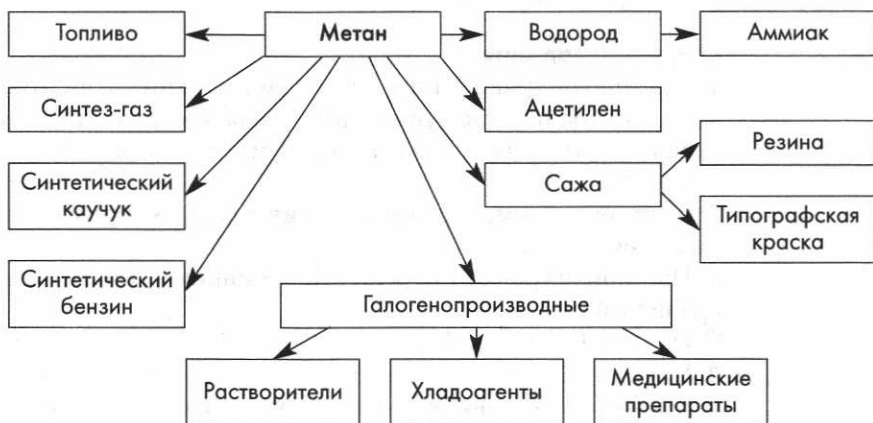
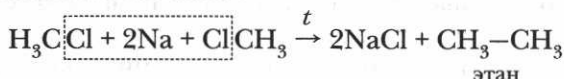


Рис. 24. Применение метана

■ Для биосферы большую опасность представляют галогенопроизводные метана и этана — **фреоны**, особенно хлор- и бромсодержащие. Они химически инертны, не горючи, не взрывоопасны, не токсичны, не растворимы в воде, а растворяются в органических растворителях. Благодаря этим свойствам фреоны используются как хладоагенты в промышленных и бытовых холодильниках, а также в системах автоматического пожаротушения. Однако, обладая высокой летучестью и попадая в атмосферу, фреоны разлагаются под действием ультрафиолетовых лучей с образованием различных соединений и радикалов типа Cl^\bullet , ClO^\bullet , CCl_2^\bullet . Последние активно взаимодействуют с озоном, разрушают защитный озоновый слой атмосферы Земли. В последние годы защита от разрушающего действия фреонов осуществляется благодаря ограничению их применения, производству фторсодержащих фреонов (например, 1,1,1,2-тетрафторэтана) и внедрению бесфреоновых технологий охлаждения.

Получение алканов. С промышленными способами получения алканов мы будем знакомиться позже. 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 галогеналкана образуются два радикала, которые соединяются между собой и образуют новое вещество. Эту реакцию открыл французский ученый Ш.-А. Вюрц в 1855 г., и она носит его имя.



Основные понятия. Парафины • Реакция радикального замещения (галогенирование, нитрование) • Индуктивный эффект • Дегидрирование • Изомеризация • Крекинг • Реакция горения • Реакция Вюрца • Фреоны

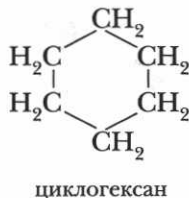
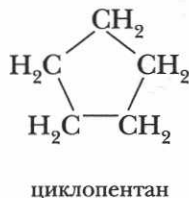
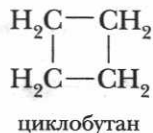
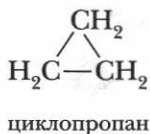
Вопросы и задания

- ☐ 1. Напишите уравнения химических реакций горения этана, пропана. Вычислите по уравнению в каждой реакции объем образовавшегося оксида углерода (IV) (н. у.), если прореагировало по 5 л алканов.
- ☐ 2. Составьте схему взаимодействия этана с хлором с указанием разрыва связи C—H.
- ☐ 3. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе следующих превращений:
 $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CO}_2$.
- ☐ 4. Выведите молекулярную формулу вещества, содержащего 81,8 % углерода и 18,2 % водорода, если относительная плотность по водороду равна 22.
- ☐ 5. На примере реакции нитрования метана рассмотрите ее механизм.
- ☐ 6. Какие алканы экологически опасны и почему?
- ☐ 7. Назовите наиболее опасные для всей планеты вещества-загрязнители, являющиеся производными метана и этана. В чем состоит их опасность?
- * ☐ 8. Какие принимаются меры для защиты озонового слоя Земли?

§ 13. Циклоалканы

К предельным углеводородам относится еще один класс органических соединений — **циклоалканы (циклопарафины)**. Они имеют замкнутое строение. Общая формула циклоалканов — C_nH_{2n} . По размеру цикла цикло-

алканы 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 упрощенными графическими формулами:



Особое положение среди циклоалканов занимает циклопропан. Он обнаруживает свойства, характерные для непредельных соединений, хотя и не вступает в такие типичные для них реакции, как окисление водным раствором перманганата калия и полимеризация. Это объясняется его пространственным строением.

В обычных связях C—C (например, в случае алканов) sp^3 -орбитали перекрываются по прямой, соединяющей ядра атомов. В циклоалканах все атомы углерода тоже находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, однако величина валентного угла в них отличается от $109^\circ 28'$.

В циклопропане (рис. 25) атомы углерода лежат в одной плоскости и образуют равносторонний треугольник с углами, равными 60° . Для замыкания цикла направления перекрывания орбиталей должны, казалось бы, отклониться от прямой на $24^\circ 44'$. При этом в молекуле возникнет такое внутреннее **угловое напряжение**, что цикл не будет устойчивым.

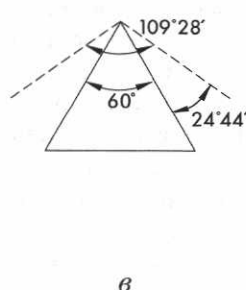
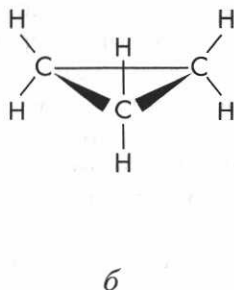
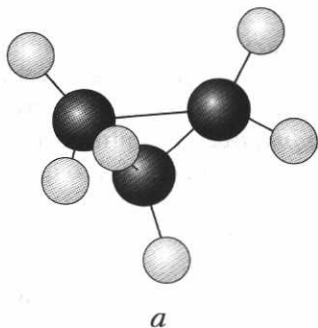


Рис. 25. Циклопропан: а — шаростержневая модель; б — структурная формула; в — угловое напряжение

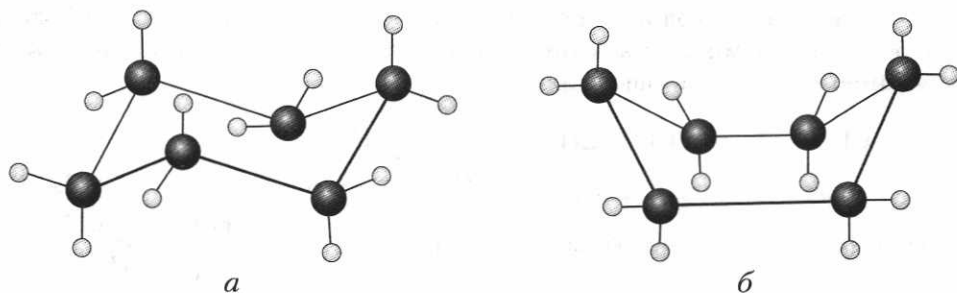
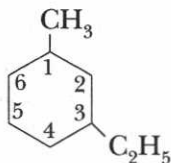


Рис. 26. Две конформации циклогексана: а — «кресло»; б — «ванна»

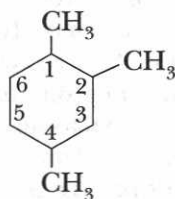
■ В молекулах циклоалканов, состоящих из четырех, пяти или шести атомов углерода, внутреннее напряжение уменьшается другим способом. В отличие от трехчленного циклопропана, углеродные ядра в них не располагаются в одной плоскости и молекулы существуют в виде различных конформаций. Например, для молекулы циклогексана возможны две конформации — «кресло» и «ванна» (рис. 26).

«Кресло» устойчивее «ванны». В конформации «кресло» валентные углы практически не деформированы, пространственные взаимодействия соседних CH_2 -групп незначительны (напряжение заслонения).

Если молекулы циклоалканов имеют несколько заместителей, то по правилам IUPAC учитывается алфавитный порядок заместителей:



1-метил-3-этилциклогексан

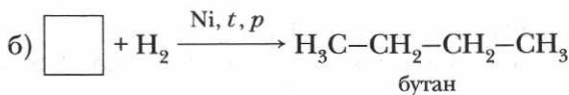
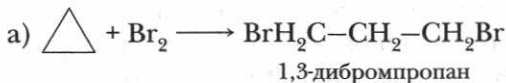


1,2,4-триметилциклогексан

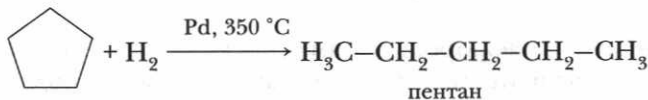
Физические свойства. В гомологическом ряду циклоалканов они изменяются в зависимости от числа атомов углерода. Циклопропан и циклобутан — газы, циклопентан и циклогексан — жидкости (они входят в состав некоторых сортов нефти, отсюда еще одно их название — **нафтенy**); высшие циклоалканы — твердые вещества. В воде циклоалканы не растворяются. По физическим свойствам циклоалканы напоминают алканы, однако нафтенy 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. Низшие 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 50–70 °С, циклопентан же гидрируется при 350 °С. Это доказывает устойчивость цикла:



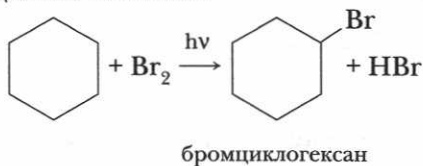
Проблема. Как с позиций электронного строения объяснить малую химическую активность циклоалканов?

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

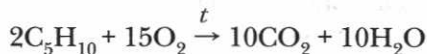


С циклобутаном \square эта реакция идет труднее. Циклопентан pentagon и высшие циклы при нагревании не присоединяют галогеноводороды.

2. Реакция замещения характерна для циклоалканов с пятью и более углеродными атомами:



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



Из циклоалканов практическое значение имеют циклогексан, метилциклогексан. При ароматизации они превращаются в бензол и толуол соответственно.

Основные понятия. Циклоалканы (циклопарафины, или нафтенy)

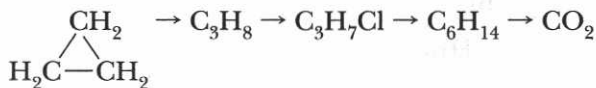
- Угловое напряжение
- Конформации «кресло» и «ванна»

Выводы

1. К предельным углеводородам относятся алканы и циклоалканы.
2. 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.
3. При нормальных условиях алканы C_1-C_4 — газы, C_5-C_{15} — жидкости, высшие алканы, начиная с C_{16} , — твердые воскоподобные вещества.
4. Алканы химически малоактивны. При нагревании они вступают в реакцию замещения. При обычных условиях на них не действуют окислители. Алканы горючи, поэтому их используют в качестве топлива.
5. Циклоалканы — углеводороды с замкнутым строением, атомы углерода соединены одинарными σ -связями. Атомы углерода, как и у алканов, находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Общая формула циклоалканов — C_nH_{2n} . Названия циклоалканов образуют от названий соответствующих алканов, добавляя приставку *цикло-*. Свойства циклоалканов аналогичны свойствам алканов.

Вопросы и задания

- 1. Напишите структурную формулу диметилциклогексана, составьте структурные формулы его изомеров и дайте им названия.
- 2. Почему химические свойства циклопропана и циклобутана отличаются от свойств остальных циклоалканов?
- 3. Запишите уравнение реакции присоединения хлороводорода к молекуле циклобутана и укажите условия реакции.
- 4. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:



- 5. Если подействовать на разные циклоалканы бромом на свету, то протекают следующие реакции: в одном случае идет реакция присоединения, а в другом — замещения. Что это за циклоалканы? Запишите соответствующие уравнения химических реакций.
- 6. 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.

§ 14. Непредельные углеводороды. Гомологи и изомеры

? Какова классификация углеводородов? Чем отличаются гомологи от изомеров? Приведите примеры. Что такое гомологический ряд?

Непредельные углеводороды — это общее название нескольких гомологических рядов, образованных ненасыщенными углеводородами, т. е. углеводороды с кратными связями: двойными и тройными (см. табл. 7 и § 5).

Таблица 7. Гомологические ряды углеводородов

Непредельные углеводороды		
Алкены	Алкадиены	Алкины
C_2H_4 $H_2C=CH_2$ этен	C_3H_4 $H_2C=C=CH_2$ пропадиен	C_2H_2 $HC \equiv CH$ этин
C_3H_6 $H_2C=CH-CH_3$ пропен	C_4H_6 $H_2C=CH-CH=CH_2$ бутадиен-1,3	C_3H_4 $HC \equiv C-CH_3$ пропин
C_4H_8 $H_2C=CH-CH_2-CH_3$ бутен-1 и т. д.	или $H_2C=C=CH-CH_3$ бутадиен-1,2 и т. д.	C_4H_6 $HC \equiv C-CH_2-CH_3$ бутин-1 и т. д.

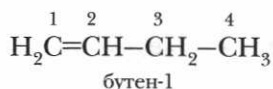
Углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется *одна двойная связь*, называются углеводородами ряда этилена, или **алкенами**. Общая формула алкенов — C_nH_{2n} .

Углеводороды, в молекулах которых имеются *две двойные связи*, называются диеновыми, или **алкадиенами**. Общая формула алкадиенов — C_nH_{2n-2} .

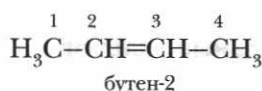
Углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется *тройная связь*, называются углеводородами ряда ацетилен, или **алкинами**. Общая формула алкинов — C_nH_{2n-2} (об особенностях образования кратных связей см. § 5).

Номенклатура непредельных углеводородов, разработанная IUPAC, схожа с номенклатурой предельных углеводородов. Названия алкенов образуют путем изменения суффикса *-ан* соответствующего предельного углеводорода на *-ен*, названия алкадиенов — на *-диен*, названия алкинов — на *-ин*.

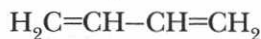
Выбирается самая длинная цепь атомов углерода, которая содержит двойную (или тройную) связь, и нумерация атомов углерода начинается с того конца, к которому эта связь ближе расположена. Например:



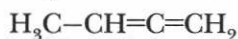
и



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



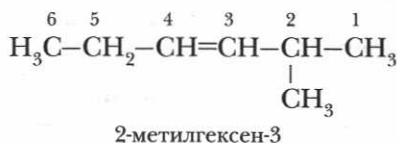
и



и



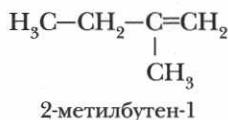
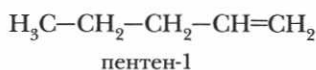
Если по расположению кратных связей нельзя определить начало нумерации атомов углерода в цепи, то нумерацию определяют по положению заместителя:



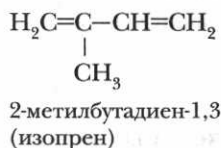
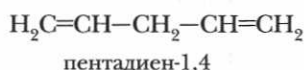
Для непредельных углеводородов, так же как и для предельных, характерна **структурная изомерия** (см. табл. 1).

1. Изомерия углеродного скелета:

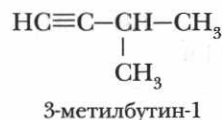
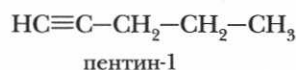
Алкены



Алкадиены

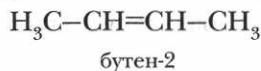
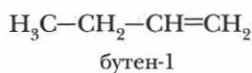


Алкины

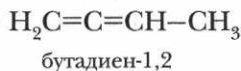
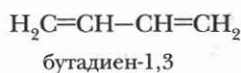


2. Изомерия положения двойной или тройной связи:

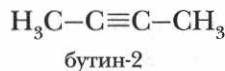
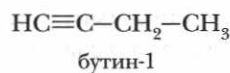
Алкены



Алкадиены

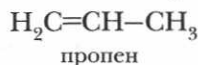


Алкины

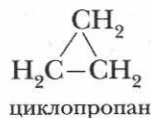


3. Изомерия между классами соединений:

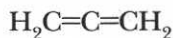
Алкены — C_nH_{2n}



Циклоалканы — C_nH_{2n}

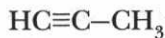


Алкадиены — $C_n H_{2n-2}$



пропадиен

Алкины — $C_n H_{2n-2}$



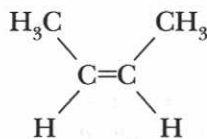
пропин

■ У непредельных углеводородов возможен новый вид изомерии — **пространственная (геометрическая)**, или **цис-транс-изомерия** (см. § 4).

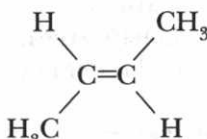
Например, из-за наличия двойной связи в молекулах бутена-2 группа атомов

$=C \begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$ не может свободно вращаться вокруг своей оси. Поэтому метильная груп-

па $-CH_3$ располагается в двух разных положениях в пространстве, при этом образуются два изомера:

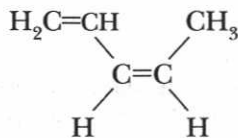


цис-бутен-2

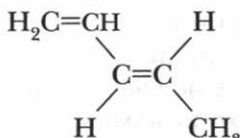


транс-бутен-2

Цис-транс-изомерия характерна и для алкадиенов.



цис-пентадиен-1,3



транс-пентадиен-1,3

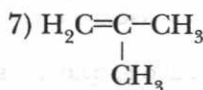
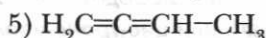
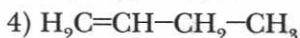
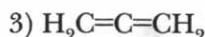
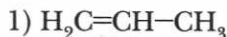
Задание. Подумайте, будет ли характерна пространственная изомерия для алкинов. Ответ мотивируйте.

Основные понятия. Алкены • Алкадиены • Алкины • Структурная изомерия (изомерия углеродного скелета, положения двойной или тройной связи, между классами органических соединений) • Пространственная изомерия (*цис-транс-изомерия*)

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества, формулы которых приведены, относятся к алкенам, алкадиенам: C_3H_8 , C_3H_6 , C_5H_{10} , C_6H_{10} , C_3H_4 , C_5H_8 , C_8H_{16} , C_6H_{14} , C_7H_{16} ?
- 2. 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 алкины? Составьте их структурные формулы, дайте им названия.

- 3. Для соединения состава $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ напишите формулы двух изомеров и двух гомологов. Дайте им названия.
- 4. Укажите, какие вещества, формулы которых приведены ниже, являются гомологами, а какие — изомерами:



- 5. Выберите правильный ответ.

Углеводороды: *цис*-бутен-2 и *транс*-бутен-2:

а) гомологи;

б) структурные изомеры;

в) геометрические изомеры;

г) одно и то же вещество.

- 6. Выберите правильный ответ.

Углеводороды: бутин-2 и бутадиен-1,3:

а) гомологи;

б) структурные изомеры;

в) геометрические изомеры;

г) одно и то же вещество.

- ▲ 7. Составьте молекулярные формулы алкинов, в молекулах которых:

а) 4 атома углерода; б) 6 атомов углерода; в) 8 атомов водорода.

- 8. Запишите структурные формулы следующих углеводородов:

а) 2-метилбутен-1;

б) 3-метилбутин-1;

в) 2-метилбутадиен-1,3.

- 9. Определите молекулярную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором равна 85,7%, а водорода — 14,3%. Относительная плотность вещества по водороду равна 28.

§ 15. Алкены. Свойства, применение и получение



Какие углеводороды называются непредельными, ненасыщенными? Объясните, почему они так называются.

В каком валентном состоянии находится каждый атом углерода в молекуле этилена?

Чем отличаются по строению алкены от алканов?

Вы уже знакомы со свойствами этилена — первого представителя гомологического ряда алкенов. Теперь у вас есть возможность расширить и углубить свои знания об этом классе углеводородов.

Физические свойства. Алкены по физическим свойствам близки к алканам. 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 —

твердые 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 увеличиваются их температуры кипения и плавления.

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

Проблема. От чего зависит химическая активность алкенов?

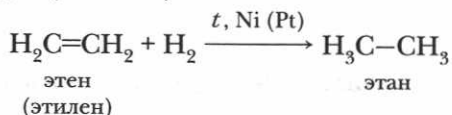
Если мы рассмотрим пространственное строение алкенов, то увидим, что атомы углерода при двойной связи находятся в sp^2 -гибридизации и между ними образуется двойная связь, состоящая из π -связи и σ -связи (см. § 5). Пространственное расположение атомов в молекуле этилена показано с помощью моделей (рис. 27). Здесь π -связь менее прочная, чем σ -связь.

При химической реакции π -связь у алкенов легко разрывается и к атомам углерода присоединяются другие атомы или группы атомов. Таким образом, для алкенов характерны *реакции присоединения*. Расширим свои знания о свойствах этиленовых углеводородов.

1. Реакции присоединения

а) Гидрирование (гидрогенизация)

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



? Какие изменения 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 объемная молекула этана.

б) Галогенирование

Алкены вступают в реакцию с галогенами. Например, с хлором:

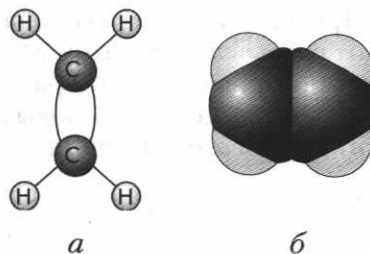
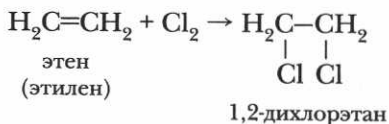


Рис. 27. Модели пространственного строения молекулы этилена:

а — шаростержневая;
б — масштабная

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.



Демонстрационный опыт. Качественная реакция на этиленовые углеводороды. В пробирку с бромной водой пропустим этилен. Что вы наблюдаете? Запишите уравнение проведенной 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. Эта реакция характерна для алкенов, она используется для распознавания этиленовых углеводородов.

в) Гидрогалогенирование

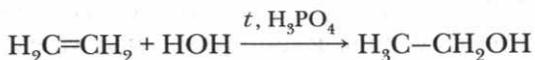


этен
(этилен)

хлорэтан

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 хирургических операциях, когда требуется местная анестезия.

г) Гидратация

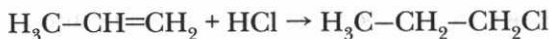


этен
(этилен)

этанол
(этиловый спирт)

Эта реакция используется для получения этилового спирта в промышленности.

Проблема. Мы рассмотрели присоединение сложных веществ (HCl , H_2O) к симметричной молекуле этилена. А как пойдет присоединение хлороводорода к гомологам этилена несимметричного строения, например к пропилену?



пропен
(пропилен)

1-хлорпропан

или

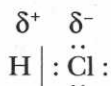


пропен
(пропилен)

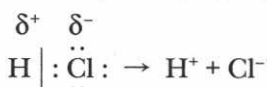
2-хлорпропан

Для этого рассмотрим механизм реакции присоединения.

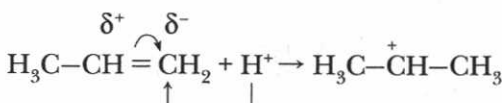
Хлороводород HCl — полярное соединение. Атом водорода имеет частичный положительный заряд, атом хлора — частичный отрицательный заряд:



При сближении молекул хлороводорода и пропена происходит разрыв связи $\text{H}-\text{Cl}$ и образуются ионы:

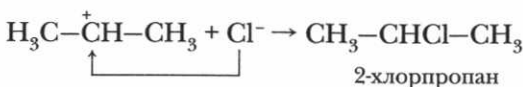


Положительно заряженный ион водорода (протон) — электрофильная частица атакует молекулу алкена, при этом π -связь поляризуется быстрее σ -связи и разрывается. Электрофил присоединяется к звену CH_2 , так как здесь скапливается больший отрицательный заряд и образуется органический ион — карбокатион:



Карбокатион часто называют σ -комплексом, поскольку при его образовании формируется новая σ -связь.

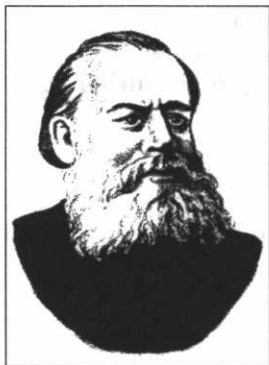
К карбокатиону затем присоединяется хлорид-ион и образуется 2-хлорпропан:



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

В реакциях присоединения галогеноводородов, воды к гомологам этена наблюдается определенный путь, по которому идет эта реакция.

Водород галогеноводорода (и других веществ, содержащих водород) присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода при двойной связи в молекуле этиленового углеводорода несимметричного строения.



Владимир Васильевич
Марковников
(1838–1904)

Закономерности подобных реакций, которые носят название **правила Марковникова**, экспериментально доказал русский ученый В.В. Марковников.

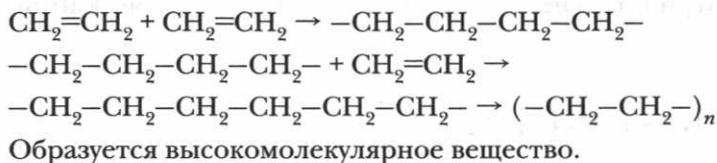
Задание. Запишите уравнение химической реакции взаимодействия пропилена с бромоводородом. Дайте название полученному продукту.

д) Полимеризация

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

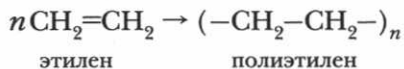
При повышенной температуре, давлении и в присутствии катализатора молекулы этиленовых углеводородов могут соединяться между собой в длинные цепи за счет разрыва π -связей.

Это схематично можно изобразить так:



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

Сокращенное уравнение реакции полимеризации можно представить следующим образом:



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

Продуктом реакции полимеризации этилена является полимер — **полиэтилен**. 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.

Полимеры — механически прочный материал. 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. 333).

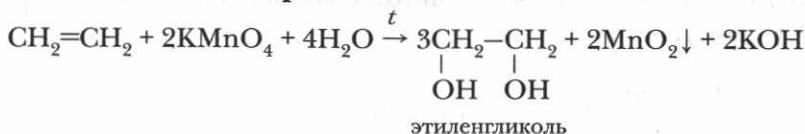
2. Реакции окисления

а) Горение. Экзотермическая реакция, протекающая с выделением большого количества теплоты.



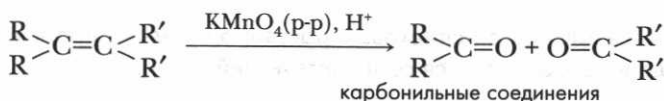
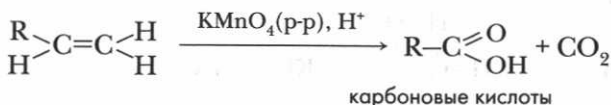
Массовая доля углерода в этилене больше, чем в этане, поэтому этилен горит светящимся пламенем. Смесь этиленовых углеводородов с воздухом взрывоопасна.

б) Окисление перманганатом калия (реакция Вагнера). При мягком окислении этилена и его гомологов происходит разрыв π -связи, и малиновая окраска раствора перманганата калия KMnO_4 исчезает. Эта реакция была открыта в 1888 г. русским химиком Е.Е. Вагнером, и носит его имя. Она также является **качественной реакцией на алкены**.

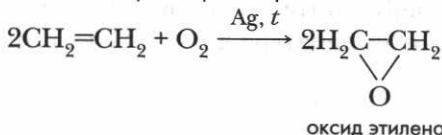


Демонстрационный опыт. В пробирку с раствором перманганата калия пропустим этилен. Что вы наблюдаете?

■ При **жестком окислении** алкенов происходит разрыв и π - и σ -связей, образуются карбоновые кислоты и карбонильные соединения.



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



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

Циклоалкены. В цикле этих соединений имеется одна двойная связь:

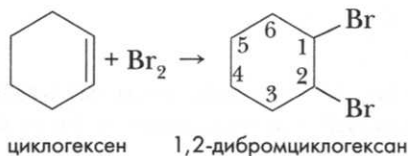


циклопентен



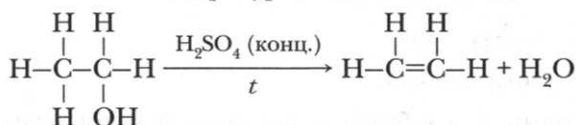
циклогексен

Эти вещества по свойствам напоминают алкены. Для них характерны реакции присоединения:



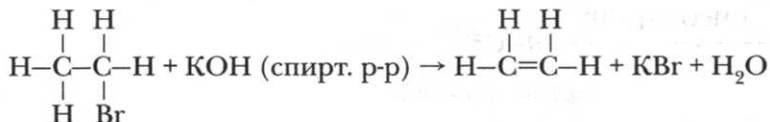
Задание. Предположите, в какие реакции вступит циклопентен. Запишите уравнения предполагаемых химических реакций.

Получение алкенов в лаборатории. В лабораторных условиях 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.

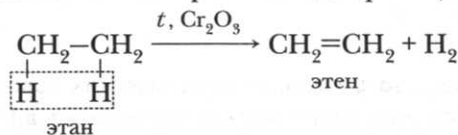
■ С помощью реакции отщепления можно получить алкены и из галогеналканов:



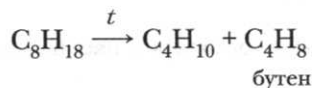
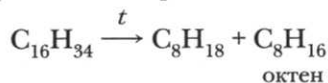
При взаимодействии галогеналкана со спиртовым раствором щелочи происходит отщепление галогеноводорода и образуется соответствующий алкен.

Промышленные способы получения алкенов

1. Дегидрирование алканов. Это основной источник 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):



Основные понятия. Реакции присоединения • Полимеризация • Реакция Вагнера • Правило Марковникова • Циклоалкены • Дегидрирование и 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. Какие изменения происходят в строении молекулы этилена при присоединении к ней молекулы хлора?
- 4. Какой из алкенов — бутен-1 или 2-метилпропен быстрее вступит в реакцию присоединения с бромоводородом? Почему? Запишите уравнение химической реакции.
- 5. Составьте уравнение реакции взаимодействия 3-фторпропена-1 с фтороводородом. Объясните механизм присоединения.
- 6. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществлять следующие превращения:
$$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$$
- * 7. Составьте схему применения этилена и запишите три уравнения химических реакций, отражающие различные аспекты применения.
- * 8. В чем экологическая опасность алкенов?

Практическая работа № 1

Получение этилена и изучение его свойств

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

Последовательность выполнения работы

В начале практического занятия повторите правила техники безопасности, обратите внимание на правила нагревания веществ и правила работы с концентрированными кислотами.

1. Соберите прибор, как показано на рисунке 28. Проверьте его на герметичность.

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

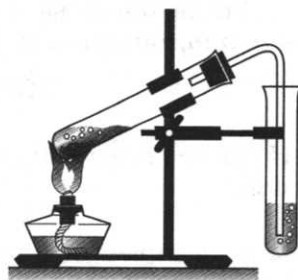


Рис. 28. Получение этилена лабораторным способом

3. Приготовьте две пробирки с 2–3 см³ 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 перельется в пробирку-реактор.* Что наблюдаете? Какие изменения происходят с бромной водой и раствором перманганата калия?

6. Выньте газоотводную трубку из раствора и поверните ее отверстием вверх, подожгите выделяющийся этилен. Обратите внимание на цвет пламени.

7. Погасите горелку. Выделение этилена постепенно прекратится.

8. Оформите отчет о проделанной работе по принятой форме. Не забывайте записывать уравнения проведенных химических реакций и выводы.

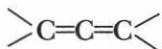
§ 16. Алкадиены. Строение, свойства, применение

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

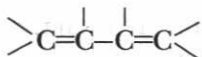
Алкадиены, или диеновые углеводороды, имеют две двойные связи. Их общая формула C_nH_{2n-2} .

Две двойные связи в молекуле углеводорода могут располагаться различным образом.

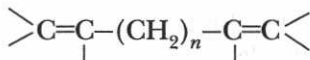
а) Две двойные связи сосредоточены у одного атома углерода – **кумулярованные связи**:



б) Две двойные связи разделены одной простой связью – **сопряженные связи**:

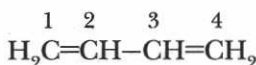


в) Две двойные связи разделены по меньшей мере двумя простыми связями – **изолированные связи**:



Наиболее важными соединениями являются алкадиены с сопряженными связями.

■ Рассмотрим электронное строение этих углеводородов на примере молекулы бутадиена-1,3, или дивинила:



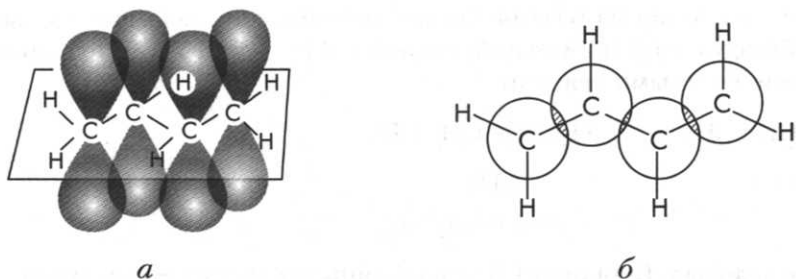


Рис. 29. Схема электронного строения связей в молекуле бутадиена-1,3 — перекрытие p -орбиталей: a — вид сбоку; b — вид сверху

Каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Это означает, что у всех атомов углерода имеется по одной негибридизованной $2p$ -орбитали (рис. 29, см. также рис. 10).

$2p$ -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**, распределенное по всей молекуле, создается система сопряженных связей, которую можно представить в виде схемы (рис. 30).

Сопряжение — это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибридизованных p -орбиталей.

В сопряженной системе π -электроны делокализованы по всем атомам в молекуле (не имеют определенного 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 **мезомерного эффекта**.

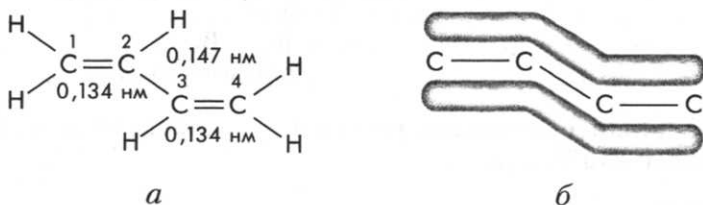
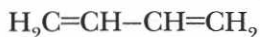
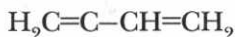


Рис. 30. Образование сопряженной системы в молекуле бутадиена-1,3: a — длина $C-C$ -связей; b — делокализованное π -электронное облако

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



бутадиен-1,3



2-метилбутадиен-1,3

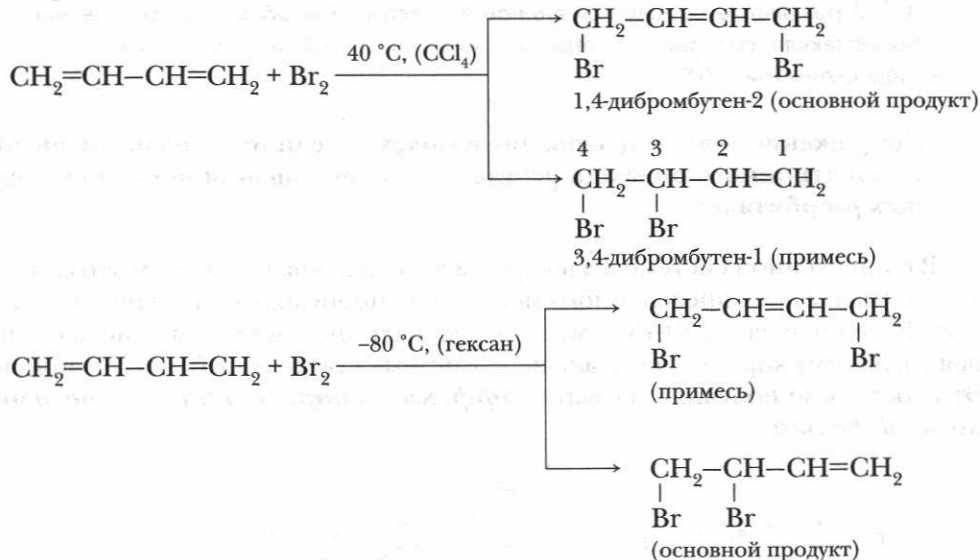
Физические свойства. Бутадиен-1,3 при обычных условиях — газ, легко сжигается при температуре -5°C , 2-метилбутадиен-1,3 — легкокипящая летучая жидкость. Температура кипения $+34,1^\circ\text{C}$.

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

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

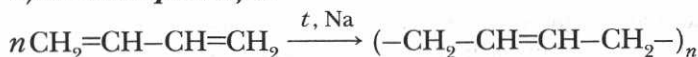
а) Галогенирование

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:



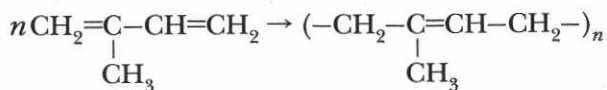
Задание. Запишите уравнение реакции взаимодействия бутадиена-1,3 с избытком водорода.

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).

Природный каучук. Натуральный (природный) каучук получают из млечного сока каучуконосных растений, преимущественно из гевеи бразильской. Бразилия — родина натурального каучука. Каучук — твердое вещество, обладающее важными свойствами: водо- и газонепроницаемостью, имеет большую молекулярную массу 150 000—500 000. Макромолекулы природного каучука, имеющие линейную структуру, свернуты 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 свое прежнее состояние не возвращается. При дальнейшем нагревании он плавится. На холоде каучук становится твердым и хрупким. Исследования показали, что при нагревании натурального каучука основным продуктом разложения является изопрен — диеновый углеводород. Следовательно, натуральный каучук является природным полимером, макромолекулы которого состоят из звеньев ($-\text{C}_5\text{H}_8-$). Запишем схему реакции полимеризации изопрена при образовании натурального каучука:



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



Лабораторный опыт. 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 трехмерные структуры. Получается **резина** (рис. 31).

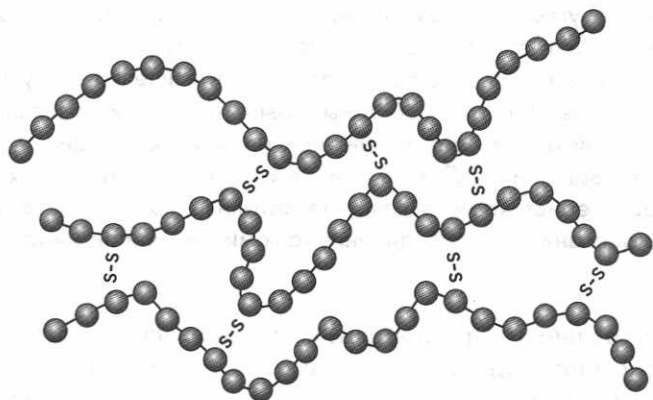


Рис. 31. Структура вулканизированного каучука

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.

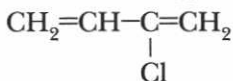
Для вулканизации каучука берется немного серы — 2–3 % от общей массы. Если добавить к каучуку более 30 % серы, то она присоединится по линии разрыва почти всех π -связей и образуется жесткий материал — **эбонит**.

Основные понятия. Кумулированные, сопряженные, изолированные связи • Единое π -электронное облако • Выравнивание длин связей • Эффект сопряжения • Особенности реакций присоединения диеновых углеводородов (галогенирование, полимеризация) • Натуральный (природный) каучук • Эластичность • Вулканизация

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите несколько примеров структурных формул алкадиенов.
- 2. Выберите правильный ответ.
Углеводород $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ относят к гомологическому ряду, общая формула которого:
 - а) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
 - б) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
 - в) C_nH_{2n}
 - г) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$
- 3. Приведите два гомолога и два изомера пентадиена-1,2, дайте им названия.
- 4. Каковы особенности строения диеновых углеводородов?
- 5. Какие изменения происходят в строении молекул при следующих превращениях: бутадиен-1,3 \rightarrow бутен-2 \rightarrow бутан?
- 6. Что такое вулканизация? Зачем ее проводят?

- 7. Составьте уравнение полимеризации хлоропрена



и выделите структурное звено в полимере.

- 8. Выберите правильный ответ.

Тип гибридизации атомов углерода под номерами 1, 2, 3, 4 в мо-

лекуле бутадиена-1,3 $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{CH}_2}$ соответствует:

- а) $sp^2-sp-sp^2-sp^3$ б) $sp^2-sp-sp-sp^2$
в) $sp^2-sp^2-sp^2-sp^2$ г) $sp^2-sp^2-sp-sp^2$

- 9. Определите молекулярную формулу углеводорода, если массовая доля углерода в нем равна 82,8 %, а плотность этого вещества составляет 2,59 г/л.

§ 17. 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?

Повторите свойства ацетилена (см. § 5, а также учебник химии для 9 класса).

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

Физические свойства. Закономерности в отношении 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_{15} — жидкости, с C_{16} — твердые вещества. В воде алкины не растворяются, хорошо растворяются в органических растворителях.

Химические свойства. Алкины в еще большей степени являются ненасыщенными углеводородами. Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии sp -гибридизации (см. рис. 11). Тройная связь в алкинах комбинированная: состоит из одной σ -связи и двух π -связей. Пространственное расположение атомов в молекуле ацетилена можно показать с помощью моделей (рис. 32). Можно предположить, что для алкинов характерны реакции присоединения.

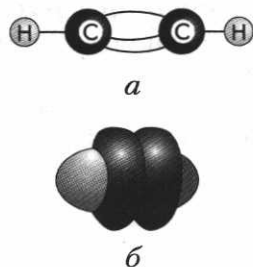


Рис. 32. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы ацетилена

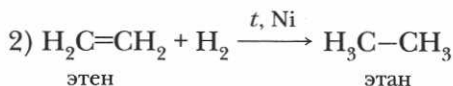
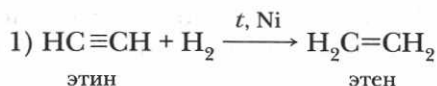
Проблема. Как влияет наличие тройной связи на химические свойства алкинов?

1. Реакции присоединения

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

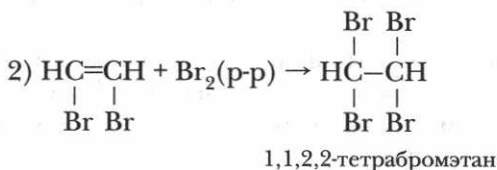
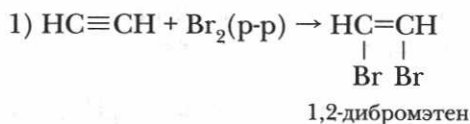
а) Гидрирование

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



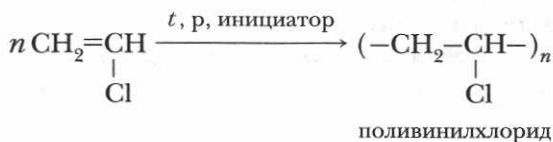
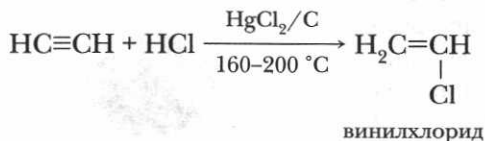
б) Галогенирование

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



в) Гидрогалогенирование

Ацетилен используется для получения винилхлорида, а из него получают поливинилхлорид (ПВХ):

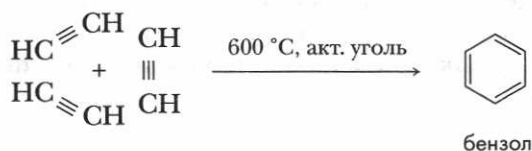


Поливинилхлорид в сочетании с тонкой нейлоновой тканью служит хорошим покрытием для взлетно-посадочной вертолетной площадки. Из поливинилхлорида изготавливают вентиляционные трубопроводы на подводных лодках, изоляцию для электропроводки и некоторые строительные материалы.

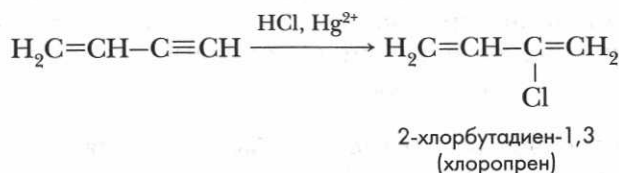
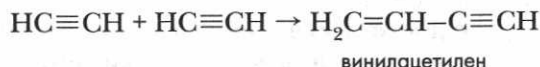
К другим алкинам присоединение галогеноводорода идет *по правилу Марковникова*.

■ **Полимеризация** алкинов в зависимости от условий протекает по-разному:

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



б) возможна полимеризация двух молекул ацетилена. При пропускании ацетилена через раствор CuCl и NH_4Cl в соляной кислоте при 80°C образуется винилацетилен, который легко присоединяет хлороводород, превращаясь в хлоропрен:



Фторопрен полимеризуется в 50 раз быстрее бутадиена и при сополимеризации с акрилонитрилом образует морозостойкий каучук.

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 только этот последний, а 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 тяжелых металлов взрывоопасны.



аммиачный

раствор

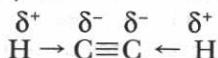
оксида серебра¹

ацетиленид

серебра

Проблема. Почему алкины проявляют кислотные свойства?

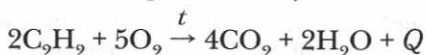
■ Электронная плотность связи C—H смещена в сторону атома углерода, и атом водорода становится более подвижным и способен замещаться на металл:



Таким образом, алкины с концевой тройной связью проявляют 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:

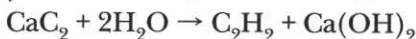


Задание. Дайте объяснение этому явлению. Определите массовую долю углерода в молекуле ацетилена.

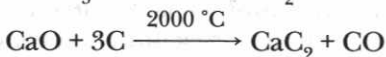
При горении ацетилена в кислороде достигается очень высокая температура (3150 °C), поэтому ацетилен используется для резки и сварки металлов, на что расходуется до 30 % всего производящегося газа. Хранят ацетилен в растворенном в ацетоне состоянии и транспортируют в баллонах, заполненных пористым наполнителем.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

Получение ацетилена. Рассмотрим известные способы получения ацетилена — *карбидный способ* и *тиролиз метана*.

1. Карбидный способ. В лаборатории и в промышленности ацетилен получают взаимодействием воды с карбидом кальция:



■ Основными недостатками карбидного способа получения ацетилена являются большая затрата электроэнергии на стадии производства карбида кальция, многоэтапность процесса и высокие капитальные затраты. До 60-х гг. XX в. в нашей стране получали ацетилен из карбида кальция.

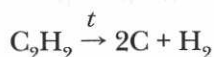


¹ Аммиачный раствор оксида серебра (*реактив Толленса*) на самом деле представляет собой щелочной раствор комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

2. Пиролиз метана. Начиная с 1970 г. 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 необходимо уменьшить время пребывания углеводорода в зоне реакции, снижая давление и применяя «закалку» продуктов реакции путем быстрого охлаждения их до температуры, при которой не происходит реакция разложения.

Основные понятия. Реакции присоединения и замещения • Горение алкинов • Ацетилениды • Карбидный способ получения ацетилена • Пиролиз метана

Вопросы и задания

▲ 1. С помощью раствора перманганата калия или бромной воды можно распознать:

- а) метан и этан; б) этин и этен;
в) пропин и пропан; г) бутадиен-1,3 и бутин.

□ 2. Какой объем хлороводорода понадобится для реакции с 10 л ацетилена (н. у.), чтобы получить винилхлорид?

○ 3. Запишите уравнения реакций соответственно следующей схеме:



Как меняется строение молекул с изменением валентного состояния атома углерода?

- 4. Чем отличаются по химическим свойствам алкины от алканов и алкенов? Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.
○ 5. Запишите уравнение реакции взаимодействия пропина с аммиачным раствором хлорида меди (I). Дайте название полученному веществу и раскройте суть данной реакции.
○ 6. Напишите уравнение реакции присоединения бромоводорода к пропину. Дайте название полученному веществу.

Выводы

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

2. Алкены — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь. Атомы углерода, соединенные двойной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Общая формула — C_nH_{2n} . В названии алкенов 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 счет 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 — C_nH_{2n-2} . В названии используется суффикс *-диен*.

Характерны изомерии: 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 — C_nH_{2n-2} . В названии используется суффикс *-ин*.

Характерны изомерии: углеродной цепи, тройной связи и изомерия между классами.

Алкины вступают в реакции присоединения и замещения.

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

Применение углеводородов

(Дополнительный материал к § 12, 15, 16)

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 твердых алканов с числом атомов углерода до 25 называется вазелином. Он применяется в качестве основы для приготовления мазей.

Смесь твердых алканов называется парафином. Из него изготавливают свечи, водоотталкивающие покрытия; используется также в медицине (парафинотерапия).

Особое внимание следует обратить на то, что один из алканов — 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. По прогнозам ученых, в ближайшие полстолетия температура Земли повысится на 2–3 °С. (За каждые 100 лет температура на планете повышается в среднем на 6–8 °С.) Причиной этого является так называемый парниковый эффект. Атмосфера имеет большое значение для Земли. Она защищает все живое на Земле от пагубного воздействия ультрафиолетовой солнечной радиации. Атмосфера предохраняет Землю от чрезмерного перегрева днем и охлаждения ночью. Задержка тепла атмосферой — нормальный процесс. Большая часть инфракрасного излучения задерживается парниковыми газами и облаками и возвращается к поверхности Земли. Так возникает парниковый эффект. В состав парниковых газов входят: CO_2 , CH_4 , оксиды азота и др. Увеличение парниковых газов в атмосфере приводит ко все более возрастающему удерживанию излучаемого Землей тепла и, следовательно, к глобальному потеплению климата. Оксид углерода (IV) задерживает половину тепла в атмосфере, но у него есть конкурент — метан — гораздо более эффективный поглотитель инфракрасного излучения. Концентрация метана в атмосфере начала возрастать примерно 300 лет назад, а в последние 100 лет в результате активной хозяйственной деятельности человека резко увеличилась. Анализ воздуха, заключенного в глыбах льда Антарктиды и Гренландии, показал, что концентрация атмосферного метана растет со скоростью 1 % в год — в два раза быстрее, чем увеличивается концентрация углекислого газа.

Задание. Много метана находится под слоем вечной мерзлоты в Арктике и Субарктике. Предскажите возможную судьбу этого метана в случае усиления парникового эффекта.

По прогнозам ученых, потепление климата, вызываемое метаном, может в ближайшем будущем сравняться с уровнем потепления, обусловленным накоплением в атмосфере CO_2 .

Алканы обладают некоторым наркотическим действием. Углеводороды C_5 – 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 серьезные нарушения.

Ткани организмов животных способны вовлекать в обмен веществ 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 разветвленным строением в организме практически не задерживаются.

Алкены мало распространены в природе. В чистом виде этилен обладает одним важным свойством — ускоряет созревание овощей и фруктов. Это дает возможность отправлять в северные районы недозрелые овощи и фрукты, которые на месте в хранилищах доводят до зрелого состояния путем 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.

§ 18. Ароматические углеводороды (арены). 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 еще много веществ, которые по строению и химическим свойствам схожи с «ароматическими соединениями», но не имеют приятного запаха. Но исторически сложившееся название так и осталось. При изучении строения «ароматических соединений» выяснилось, что в основе их лежит ядро углеводорода — **бензола**. **Бензол** C_6H_6 является самым типичным и простейшим представителем ароматических углеводородов.

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.

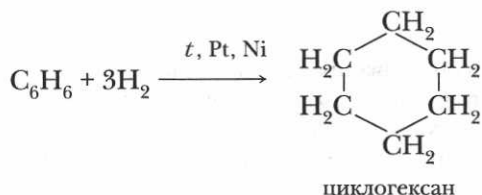
Строение бензола. Рассмотрим строение родоначальника аренов — бензола. Из молекулярной формулы бензола C_6H_6 видно, что это ненасыщенный углеводород — не хватает 8 атомов водорода до полного насыщения — C_6H_{14} . Для ненасыщенных углеводородов характерно обесцвечивание раствора перманганата калия и бромной воды. Проверим это на опыте с бензолом.



Демонстрационный опыт. В двух пробирках находится бензол. В одну пробирку прильем 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.

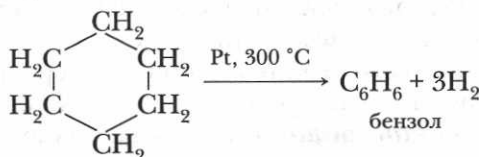
Проблема. Какие можно сделать предположения о строении бензола?

Опыт позволяет предположить, что бензол не образует прямую или разветвленную цепь, в которой находятся двойные или тройные 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:

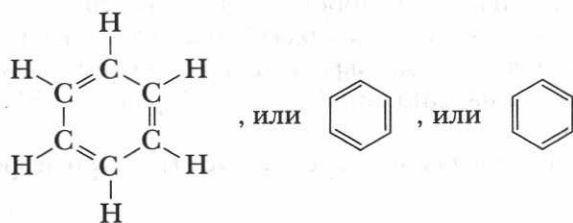


Из этого следует, что бензол — углеводород циклического строения.

Значительно позже русским ученым Н.Д. Зелинским была проведена обратная реакция — каталитическое дегидрирование циклогексана. В результате этой реакции был получен бензол.

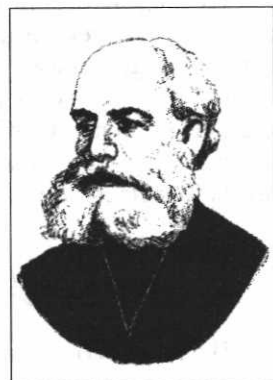


Немецкий химик Ф.А. Кекуле в 1865 г. высказал предположение о циклическом строении бензола с чередованием простых (одинарных) и двойных (кратных) связей и предложил выразить это структурной формулой следующим образом:



Часто пользуются той структурной формулой бензола, в которой не указываются атомы углерода и водорода, а записывается только **бензольное кольцо**, где чередуются двойные и одинарные связи.

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



Фридрих Август
Кекуле
(1829–1896)

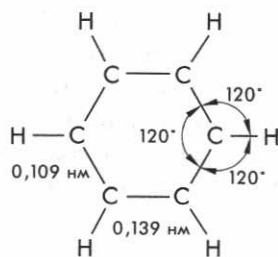


Рис. 33. Схема образования σ -связей в молекуле бензола

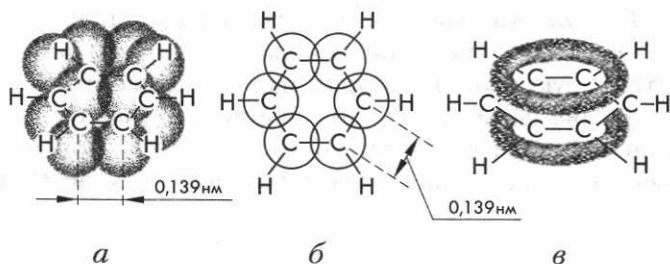


Рис. 34. Схема образования единого π -электронного облака в молекуле бензола: а, б — перекрывание p -орбиталей в двух проекциях; в — распределение электронной плотности π -облака над и под плоскостью σ -связей

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. 33). 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 рядом находящимися негибридными p -электронными облаками слева и справа, образуется **единое π -электронное облако**, состоящее из шести электронов. Электронная плотность в нем распределена равномерно (рис. 34). Все связи между атомами углерода одинаковые. Перекрывание происходит над и под плоскостью σ -связей. С подобным явлением вы уже знакомились при изучении диеновых углеводородов, содержащих сопряженные двойные связи (см. § 16).

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 следующие современные структурные формулы молекулы бензола:



Чаще всего пользуются формулой в виде правильного шестиугольника с окружностью в цикле.

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;
- бензол более стоек к действию окислителей, *реакции присоединения* затруднены, а *реакции замещения* идут относительно легко.

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

Бензольное ядро — это прочная система. Связь в бензольном ядре часто называют **ароматической**. Делокализованная π -связь — главный признак принадлежности веществ к группе ароматических соединений. По международной номенклатуре ароматические углеводороды называются *аренами*.

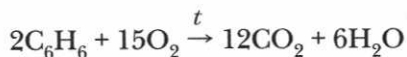
Ароматические углеводороды, или арены, — это органические соединения, в молекулах которых имеется одно или несколько бензольных колец.

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

Химические свойства

1. Реакция горения

Как все углеводороды, бензол сгорает с образованием углекислого газа и воды:



Бензол горит коптящим пламенем.

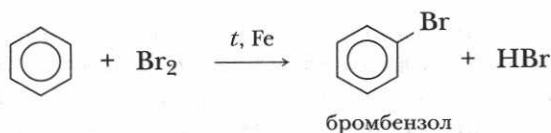
Задание. Вычислите массовую долю (%) углерода в бензоле.

2. Реакции замещения

Реакция замещения у аренов протекают в иных условиях и по другому механизму, чем у предельных углеводородов. Наличие π -электронного облака в бензольном кольце, а также его пространственная доступность создают предпосылки для протекания реакций *электрофильного замещения*. Важнейшими из таких реакций являются: галогенирование и нитрование.

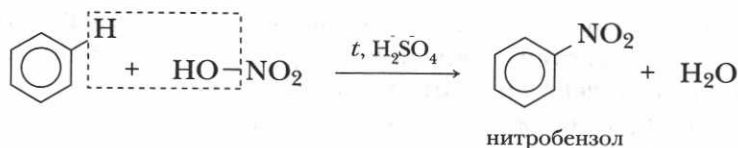
а) Галогенирование

Бензол при обычных условиях не обесцвечивает бромную воду, но при нагревании в присутствии железных стружек вступает в реакцию, при этом образуется тяжелая жидкость бромбензол — $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.



б) Нитрование

При действии на бензол нитрующей смеси (концентрированные серная и азотная кислоты) и при нагревании происходит реакция замещения, нитрогруппа — NO_2 замещает атом водорода в молекуле бензола:



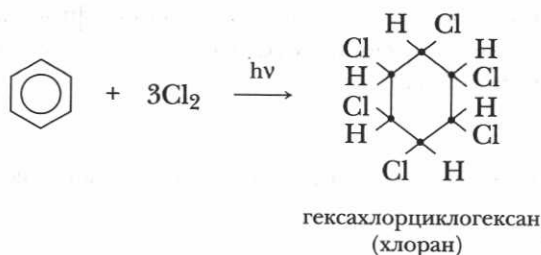
При этом образуется желтоватая тяжелая жидкость, нерастворимая в воде, с запахом горького миндаля — нитробензол $C_6H_5NO_2$, которая используется в качестве растворителя, а также для получения анилина.

3. Реакции присоединения

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

а) Галогенирование

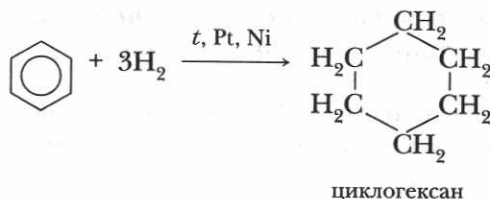
Реакция присоединения хлора к бензолу идет при УФ-облучении и температуре кипения бензола. При этом образуется гексахлорциклогексан:



Гексахлорциклогексан — ядохимикат, который до недавнего времени использовался для защиты растений от насекомых.

б) Гидрирование

Вы уже знакомы с этой реакцией. Она идет в присутствии катализаторов (Pt, Ni) и при нагревании:



Таким образом, *из-за особенностей электронного строения* — образования единой сопряженной системы всех π -связей — *молекула бензола отличается большой устойчивостью*. Поэтому по сравнению с предельными углеводородами реакции присоединения у бензола затруднены, а реакции замещения идут легко.

Основные понятия. Ароматические углеводороды (арены) • Бензол
• Ароматическая связь • Бензольное кольцо • Бензольное ядро

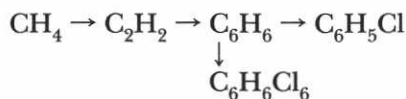
- Единое π -электронное облако
- Реакции замещения и присоединения

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие углеводороды называются ароматическими? Приведите примеры.
- ▲ 2. Правильная современная формула бензола:



- 3. Углеводород, в котором все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации:
- а) пропен; б) ацетилен;
в) бензол; г) этан.
- 4. Единое π -электронное облако имеют углеводороды:
- а) ацетиленовые; б) ароматические; в) диеновые; г) этиленовые.
- 5. Наибольшим образованием копоти сопровождается горение:
- а) гексана; б) гексена;
в) бензола; г) циклогексана.
- 6. Запишите схемы химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений, и укажите условия протекания реакций:



- 7. 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.

§19. Гомологи бензола

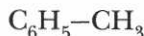
? Какова общая молекулярная формула аренов?
Что такое гомологи и гомологический ряд?

Арены можно разделить на две группы: моноядерные арены и многоядерные арены.

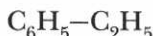
Моноядерные арены — это производные бензола, у которых один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Приведем несколько формул этой группы гомологов бензола:



бензол



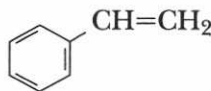
метилбензол
(толуол)



этилбензол

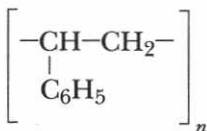
Первые члены гомологического ряда бензола являются бесцветными жидкостями со своеобразным запахом. Они легче воды и в воде не растворяются, хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются растворителями.

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



винилбензол
(стирол)

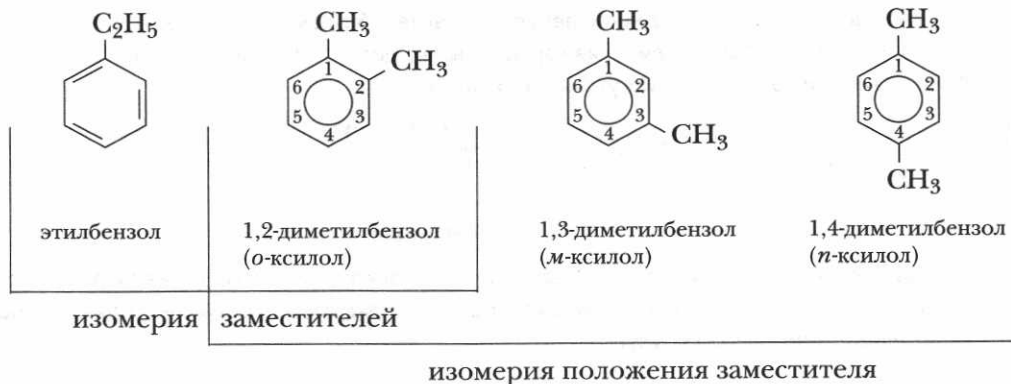
Стирол — бесцветная жидкость с приятным запахом. Легко полимеризуется с образованием полистирола:



Радикал бензола $-\text{C}_6\text{H}_5$ называется **фенилом**.

Задание. Выведите общую формулу углеводородов ряда бензола.

В молекуле бензола могут замещаться на радикалы как один, так и несколько атомов водорода. Все следующие за метилбензолом гомологи бензола имеют изомеры, например:



В случае изомерии положения заместителя, чтобы назвать эти вещества, надо пронумеровать атомы углерода.

Часто положение двух заместителей обозначают не цифрами, а буквами. *Орто* (о-) обозначает «рядом»; *мета* (м-) — «через»; *пара* (п-) — «напротив». Тогда 1,2-диметилбензол называют *о*-диметилбензолом, или *о*-ксилолом; 1,3-диметилбензол — *м*-диметилбензолом, или *м*-ксилолом; 1,4-диметилбензол — *п*-диметилбензолом, или *п*-ксилолом.

Вторая группа аренов — **многоядерные (конденсированные) арены**:



нафталин

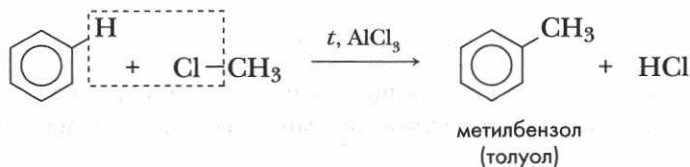


антрацен

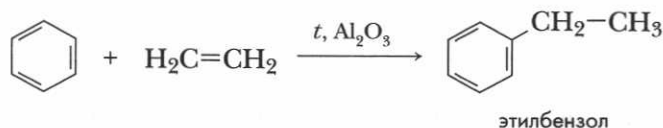
Нафталин — бесцветное летучее кристаллическое вещество, температура плавления 80 °С, не растворяется в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях. Ядовит. Раньше его использовали в быту. Он способен отпугивать моль. В 1988 г. в нашей стране его запретили использовать в бытовых целях.

Антрацен — твердое кристаллическое вещество, температура плавления 213 °С. По химическим свойствам нафталин и антрацен напоминают бензол. Нафталин и антрацен используются в производстве красителей. Эти вещества содержатся вместе с бензолом в каменноугольной смоле, получающейся при коксовании каменного угля.

■ **Получение гомологов бензола.** В 1877 г. в Парижском университете французский химик Ш. Фридель и его студент американец Д. Крафтс провели реакцию алкилирования бензола и получили метилбензол (толуол):



Эта реакция была названа в честь первооткрывателей реакцией Фриделя — Крафтса. Тoluол применяется для получения взрывчатых веществ и бензойной кислоты. Алкилирующим реагентом могут быть и алкены:

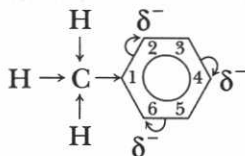


Этилбензол — промежуточный продукт органического синтеза, из него получают стирол, являющийся мономером для производства пластмассы — полистирола и бутадиен-стирольного каучука.

Особенности химических свойств гомологов бензола

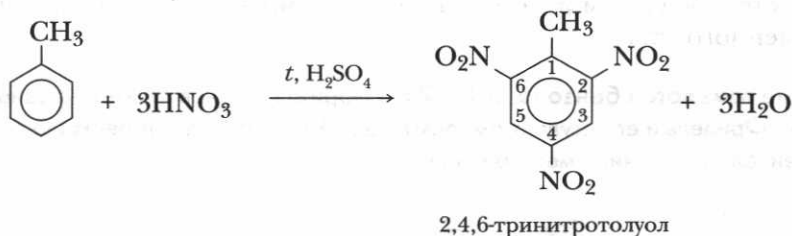
Проблема. Опытным путем установлено, что гомологи бензола легче вступают в реакцию замещения, чем бензол. Почему? Очевидно, объяснение нужно искать во **взаимном влиянии атомов в молекулах** гомологов бензола. Рассмотрим это положение на примере толуола.

Метильная группа в молекуле толуола, как известно, 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, и атомы водорода становятся более подвижными и легко замещаются. Таким образом, большая реакционная способность бензольного ядра в положениях 2, 4, 6 объясняется влиянием радикала метила.

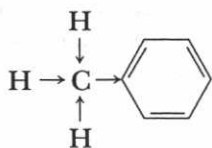
Толуол легче, чем бензол, вступает в реакцию нитрования.



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

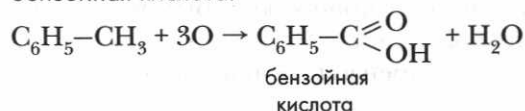
На основании теории химического строения мы говорим, что влияние атомов в молекулах взаимно.

■ Проверим это положение. Тoluол можно рассматривать как производное не только бензола, но и метана, в молекуле которого атом водорода замещен 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. 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

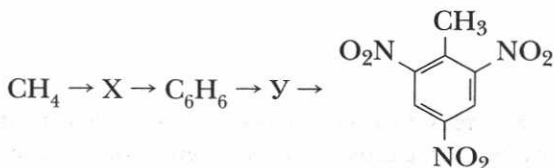
1. Ароматические углеводороды (арены) содержат в молекуле одно или несколько бензольных колец. В бензольных кольцах имеется единое π -электронное облако, образованное электронами шести негибризованных p -орбиталей. Общая формула углеводородов ряда бензола — C_nH_{2n-6} (где $n \geq 6$). Типичный представитель аренов — бензол. Благодаря сопряжению молекула бензола приобретает дополнительную устойчивость. Бензол стоек к действию окислителей, реакции присоединения затруднены, а реакции замещения идут легко.
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 легче, чем у бензола, сказывается взаимное влияние атомов в молекуле.

Основные понятия. Моноядерные арены • Многоядерные арены
• Фенил • Взаимное влияние атомов в молекуле

Вопросы и задания

- ▲ 1. Составьте структурные формулы двух изомеров пропилбензола и дайте им названия.

- 2. Запишите формулы углеводов, из которых реакцией тримеризации можно получить толуол и этилбензол. Дайте им названия.
- 3. Запишите схемы реакций (указав условия их проведения), с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:

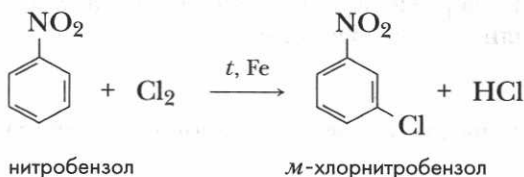
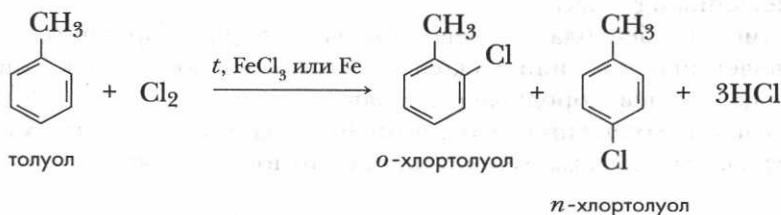


- ❑ 4. В лаборатории из 18,4 г толуола при реакции нитрования было получено 40 г тринитротолуола. Каков выход продукта (в %) от теоретически возможного?
- ❑ 5. Ароматический углеводород массой 2,65 г, являющийся гомологом бензола, сожгли, получив 4,48 л оксида углерода (IV) (н. у.). Определите молекулярную формулу данного углеводорода.
- 6. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:
циклогексан → бензол → этилбензол → винилбензол → полистирол.

Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце (ориентанты первого и второго рода)

(дополнительный материал к § 18, 19)

Рассмотрим, как протекает реакция замещения хлором у метилбензола (толуола) и нитробензола.



Результаты этих реакций различны. При взаимодействии толуола с хлором образуются *о*- и *п*-хлорзамещенные соединения, а при взаимодействии нитробензола с хлором — *м*-хлорзамещенные соединения.

Проблема. Почему в этих реакциях образуются разные продукты?

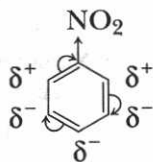
Причина кроется в перераспределении в бензольном кольце электронной плотности. В зависимости от природы радикала (заместителя) электронная плотность в бензольном кольце увеличивается или уменьшается.

Имеющийся в бензольном кольце заместитель не только влияет на реакционную способность, но и проявляет ориентирующее действие по отношению к вновь вступающему в реакцию электрофилу.

Все заместители по своему ориентирующему действию делятся на две группы.

Ориентанты первого рода — заместители, повышающие электронную плотность в π -электронной системе бензольного кольца: алкильные группы, галогены, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$. Это заместители, обладающие положительным мезомерным эффектом (их индуктивный эффект может быть отрицательным) $-\text{OH}$ или $-\text{Br}$, а также заместители с положительным индуктивным эффектом (алкильные группы). Эти заместители направляют второй заместитель в *о*- и *п*-положения. Мы уже видели, как распределяется электронная плотность в бензольном кольце в толуоле вследствие влияния метильной группы. Это характерно для всех заместителей первого рода.

Ориентанты второго рода — заместители, снижающие электронную плотность в π -электронной системе бензольного кольца: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$. Это заместители, обладающие отрицательным мезомерным эффектом, или отрицательным индуктивным эффектом, которые притягивают электронную плотность бензольного кольца. Эти заместители ориентируют второй заместитель в *м*-положение бензольного кольца. Они обедняют электронную плотностью *о*- и *п*-положения цикла в большей степени, чем *м*-положение. В этом случае электронная плотность смещается в обратном порядке, в отличие от толуола, — в сторону заместителя. При этом электронная плотность увеличивается в бензольном кольце в *м*-положении.



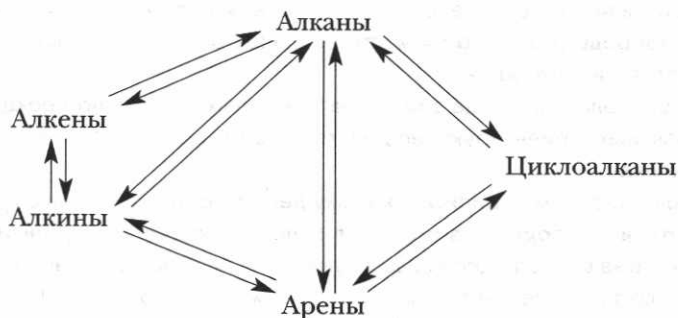
§ 20. Генетическая связь углеводородов

- ?** Повторите состав, строение и свойства углеводородов. Вспомните основные способы получения алканов, алкенов, алкинов, ароматов, циклоалканов.

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 имеют не только теоретическое, но и большое практическое значение для развития химической промышленности.

Представим эту взаимосвязь следующей схемой:



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

2. Для обобщения изученного материала сравните строение и свойства алканов, алкенов, алкинов и аренов. Для этого перечертите в тетрадь таблицу, которая отображает характерные свойства углеводородов этана, этена, этина, бензола, и заполните ее:

Характерные свойства	Алканы	Алкены	Алкины	Арены
1	2	3	4	5
Общая формула				
Молекулярная формула				
Структурная формула				
Пространственное строение				
Характерные связи в молекулах углеводородов				
Реакции замещения				

1	2	3	4	5
Реакции присоединения				
Реакция полимеризации				
Реакция отщепления				
Реакция горения				

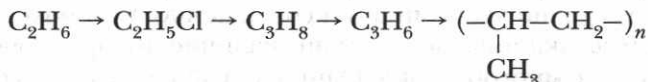
Основные понятия. Генетическая связь • Алканы • Циклоалканы
• Алкены • Алкины • Алкадиены • Арены

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? Если они могут принадлежать к нескольким гомологическим рядам, укажите, к каким. Напишите структурные формулы указанных соединений.
- 2. Запишите уравнения реакций, иллюстрирующих данную схему, используя в качестве примеров конкретные вещества:



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



- 4. Вычислите массовую долю (в %) выхода бензола, если известно, что из 11,2 л ацетилен (н. у.) было получено 10 г бензола.
- 5. Вычислите объем бензола (плотность 0,8 г/мл), который можно получить из 33,6 л ацетилен (н. у.), если выход бензола составляет 85 %.

Вы уже познакомились с наиболее простыми органическими соединениями — углеводородами, состоящими из атомов двух элементов: углерода и водорода.

Другие органические соединения имеют более сложный состав. В молекуле органического вещества могут оказаться атомы практически любого элемента периодической системы. Чаще всего они входят в состав разных функциональных групп:



В природе все устроено экономично и совершенно. Она обходится очень небольшим числом функциональных групп, наличие которых обеспечивает существование всего ее многообразия. Один из главных механизмов достижения этого многообразия — взаимопревращения органических соединений, принадлежащих к разным классам.

В этой главе вы познакомитесь с галогенсодержащими, а именно с *галогенопроизводными* углеводов (алканов и алкенов). В последующих главах учебника будут рассматриваться *кислород-* и *азотсодержащие* органические соединения.

При изучении свойств углеводородов вы уже встречались с *галогенуглеводородами*. Они являются одним из наиболее важных классов органических соединений. Большое число галогенуглеводородов применяется в фармакологии и медицине как растворители, как обезболивающие, как дезинфицирующие вещества.

Галогенопроизводные углеводородов — это производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода заменены на атомы галогена.

Многие галогенопроизводные имеют значение как промежуточные продукты при синтезах других веществ.

§21. Галогенопроизводные предельных углеводородов (галогеналканы)

? Повторите электронное и пространственное строение предельных углеводородов § 5, 12, а также изомерию и номенклатуру предельных углеводородов.

Строение, номенклатура и изомерия. Если в молекуле предельного углеводорода заменить один или несколько атомов водорода на галогены, то мы получим галогеналканы:



хлорметан



дихлорметан

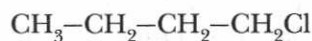
Молекулы галогеналканов могут содержать атомы не только одного, но и разных галогенов:



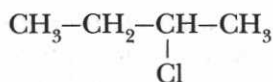
дифтордихлорметан

Галогеналканы — полярные соединения благодаря наличию атомов галогенов. Их электронное и пространственное строение мы уже рассмотрели в § 12.

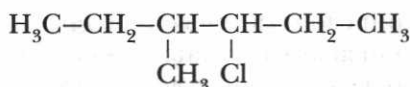
Изомерия галогеналканов определяется изомерией углеродного скелета и положением атома галогена. Поэтому число структурных изомеров у галогенопроизводных больше, чем у соответствующих им (с тем же числом углеродных атомов) углеводородов. В соответствии с номенклатурой IUPAC у галогеналканов нумеруются атомы углерода в наиболее длинной цепи, начиная с того конца, к которому ближе расположен галоген. Если имеются и другие заместители, то их перечисляют в алфавитном порядке.



1-хлорбутан

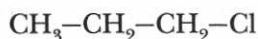


2 -хлорбутан

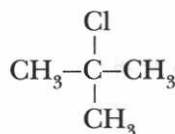


3-хлор-4-метилгексан

Галогеналканы подразделяются на **первичные, вторичные и третичные** в зависимости от того, с каким атомом углерода связан галоген.

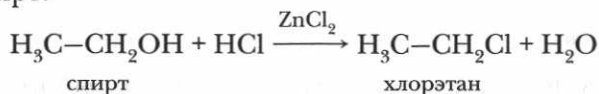


1-хлорпропан
(первичный)


$$\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \\ \text{2-хлорпропан} \\ \text{(вторичный)} \end{array}$$


2-метил-2-хлорпропан
(третичный)

Получение. Галогеналканы можно получить *замещением* атомов водорода в молекулах алканов (галогенирование), *присоединением* галогенов и галогеноводородов (гидрогалогенирование) к молекулам алкенов, а также замещением гидроксильной группы в молекуле спирта на атом галогена, например при пропускании осушенного газообразного хлороводорода через этиловый спирт:



Задание. Составьте уравнения реакций хлорирования метана на свету, бромирования и гидробромирования этилена. Назовите полученные вещества.

Физические и химические свойства галогеналканов

? Повторите понятия: полярность связи, поляризуемость связи, индуктивный эффект.

Физические свойства. Физические свойства галогеноуглеводородов зависят от природы и числа атомов галогена в молекуле. Низшие и средние галогеналканы — бесцветные *газы* или *жидкости* со своеобразным сладковатым запахом. Многие из них обладают наркотическим действием. Температура кипения этих веществ с одинаковым углеводородным радикалом повышается с увеличением атомной массы галогена в ряду фторо-, хлоро-, бром- и иодо-замещенных. Высшие гомологи — бесцветные *кристаллические вещества*.

Галогеноуглеводороды почти нерастворимы в воде, но очень легко растворяются в спиртах и других органических растворителях.

Химические свойства. Реакционная способность галогенуглеводородов определяется характером связи *углерод-галоген* и структурой молекулы. Прочность связи углерод-галоген закономерно уменьшается при переходе от фторзамещенных к иодзамещенным соединениям. Для реакционной способности важное значение имеет не только **полярность**, но и **поляризуемость** связи, т. е. легкость смещения электронного облака связи к галогену, который проявляет отрицательный (–I) индуктивный эффект.

Наличие в молекуле электроотрицательного атома галогена приводит к перераспределению электронной плотности, в результате чего возникают два реакционных центра:

- **Электрофильный центр** — атом углерода (α -атом углерода), связанный с галогеном, который может подвергаться атаке нуклеофилом. В результате этого происходит замещение галогена на нуклеофил, т. е. осуществляется реакция нуклеофильного замещения;

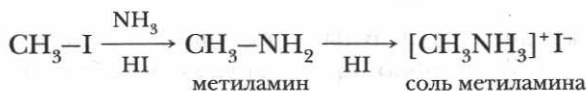
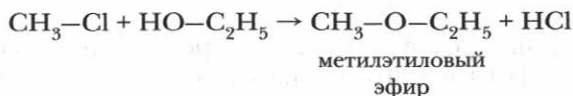
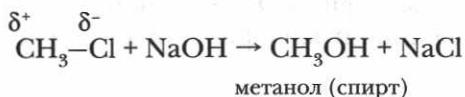
- **CN-кислотный центр** — полярная связь C–H у атома углерода в β -положении к галогену. Если в реакционной среде имеется сильное основание, то протекает реакция отщепления атомов водорода и галогена от соседних атомов углерода.



Галогенопроизводные вступают в реакции *замещения* и *отщепления*.

1. Реакции нуклеофильного замещения.

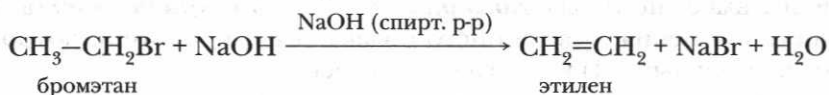
Поляризация связи C–X способствует замещению атома галогена на нуклеофильный реагент (–OH, –NH₂; молекулы, содержащие неподеленные электронные пары: H₂O, NH₃):



С помощью реакций нуклеофильного замещения можно перейти от галогенопроизводных ко многим классам органических соединений.

2. Реакция отщепления (реакция дегидрогалогенирования)

При действии спиртовых растворов на галогеналканы происходит отщепление молекул галогеноводородов с образованием непредельных органических соединений. Например:



Применение. Галогеналканы широко используются в хозяйстве страны. 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 тяжелая 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 — твердое вещество желтоватого цвета с резким характерным запахом. Применяется наружно как антисептическое средство в виде мазей и присыпок.

Тетрахлорметан CCl_4 — тяжелая бесцветная жидкость с характерным запахом. Плохо растворим в спирте, эфире, практически нерастворим в воде. Негорюч, при соприкосновении с огнем испаряется. Тяжелые пары тетрахлорметана ограничивают доступ кислорода. На этом основано его использование в огнетушителях.

Дифтордихлорметан CF_2Cl_2 , *трихлорфторметан* CCl_3F — фреоны. Это особая группа веществ, устойчива к действию окислителей и агрессивных сред. Мы подробно рассказывали о фреонах в § 12.

Основные понятия. Первичные, вторичные, третичные галогенопроизводные углеводородов • Полярность и поляризуемость связи • Индуктивный эффект • Нуклеофил • Электрофильный центр • СН-кислотный центр • Реакция нуклеофильного замещения • Реакция отщепления

Вопросы и задания

- ▲ 1. Напишите структурные формулы всех изомеров органического соединения состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и дайте им названия по международной номенклатуре.
- ▲ 2. Напишите структурные формулы следующих соединений:
а) 2-фтор-1-хлорпропан, б) 2,2-дибромпропан, в) 2-метил-2-бромбутан.
- ▲ 3. Почему галогеноалканы химически активнее соответствующих предельных углеводородов. На любом примере мотивируйте свой ответ.

- ☐ 4. Напишите уравнения химических реакций взаимодействия бромэтана с: а) метиловым спиртом, б) аммиаком, в) водой.
- ☐ 5. Напишите уравнения реакций получения 1,2-дихлорэтана известными вам способами.
- ☐ 6. Выведите молекулярную формулу хлоропроизводного алкана, если его массовые доли составляют: углерода — 45,85 %, водорода — 8,92 %, хлора — 45,22 %.
- ☐ 7. Осуществите следующий ряд превращений:

$$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$$

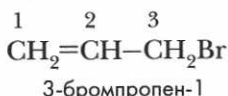
Галогеналкены

(Дополнительный материал к главе 6)

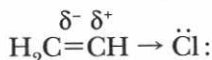
Галогеналкены — это производные алкенов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогенов.

Изомерия у галогеналкенов зависит от строения углеродной цепи, а также от положения в ней двойной связи и атома галогена.

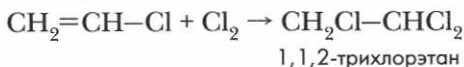
У галогеналкенов нумеруются атомы углерода, начиная с того конца, где ближе стоит двойная связь:



Рассмотрим строение галогеналкенов на примере хлорэтена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$. В его молекуле происходит взаимодействие между свободными электронными парами атома галогена и π -электронной системой двойной связи. В результате этого взаимодействия под влиянием положительного мезомерного эффекта ($+M$ -эффект) электроны атома галогена несколько смещены в сторону двойной связи. Одновременно, обладая отрицательным индуктивным эффектом ($-I$ -эффект), атом галогена оттягивает электронную плотность с соседних связей в свою сторону:



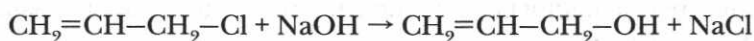
Здесь действуют два эффекта ($-I$) и ($+M$) в двух противоположных направлениях. В результате связь $\text{C}-\text{Cl}$ становится довольно прочной. Для этих веществ характерны **реакции присоединения**. Напишем уравнение реакции хлорирования хлорэтена:



Галогенопроизводные алкенов типа



ведут себя как обычные галогеноалканы и для них характерны реакции **нуклеофильного замещения**:



аллиловый спирт

Галогенопроизводные алкенов получили широкое распространение и применение. Например, трихлорэтилен $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ — бесцветная тяжелая жидкость с запахом хлороформа. Негорюч. Хороший растворитель жиров, масел, смол, применяется для химической чистки одежды. Хлорэтен $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ — бесцветный токсичный газ. Легко полимеризуется с образованием **поливинилхлорида**.

Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ — бесцветный газ. Легко полимеризуется с образованием политетрафторэтилена (**тефлона**). Тефлон устойчив к действию практически всех агрессивных веществ. Выдерживает температуру от -70 до $+250$ °C. С применением этих веществ вы подробно ознакомитесь позже.

Производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на содержащие кислород **гидроксильные группы** ($-\text{OH}$), имеют общую формулу $\text{R}-\text{OH}$. К гидроксилсодержащим соединениям относятся спирты и фенолы.

§ 22. Классификация, номенклатура и изомерия спиртов

- [?] Дайте определение классу спиртов, приведите примеры представителей. 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.**

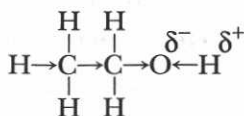
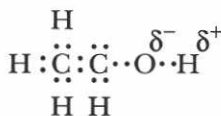
Спирты — производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы.

Функциональная группа спиртов $-\text{OH}$. Гидроксильная группа связана с насыщенным атомом углерода углеводородного радикала в состоянии sp^3 -гибридизации.

Проблема. Вспомните определение функциональной группы. Как объяснить, что функциональная группа спиртов ответственна за их важнейшие химические свойства?

В составе спиртов есть *углеводородный радикал* и *функциональная группа* $-\text{OH}$. Следовательно, свойства спиртов зависят как от строения гидроксильной группы, так и от углеводородного радикала.

■ Для объяснения обратимся к электронному строению гидроксильной группы и рассмотрим с этих позиций взаимное влияние функциональной группы и радикала друг на друга на примере **этилового спирта**. Его электронная и структурная формулы:



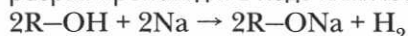
Электроотрицательность атома кислорода больше, чем электроотрицательность атома водорода, поэтому общая электронная пара связи $\text{O}-\text{H}$ смещена в сторону атома кислорода. На атоме кислорода накапливается частично отрицательный заряд

δ^- , а на атоме водорода, от которого сместилась электронная пара, — частично положительный заряд δ^+ .

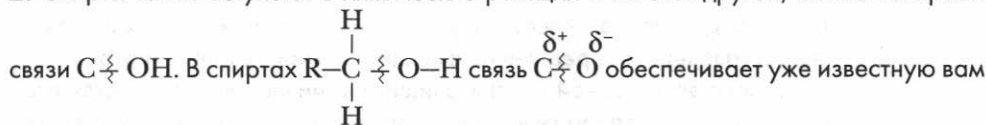
Такая поляризация связи обуславливает большую подвижность атома водорода гидроксильной группы.

Итак, в молекулах спиртов связь O—H является наиболее реакционноспособной и обеспечивает характерные для соединений этого класса химические свойства.

■ 1. В молекулах спиртов атомы водорода способны к замещению на другие атомы или группы атомов вследствие разрыва связи O—H функциональной группы. Этот разрыв происходит в ходе химических реакций, например спирта с натрием.



2. Спирты также вступают в химические реакции и за счет другой, менее полярной



реакцию с бромоводородной кислотой (см. учебник химии для 9 класса, § 62).

Углеводородный радикал и гидроксильная группа 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 O—H, и реакции таких соединений, например с натрием, протекают более медленно:



В свою очередь группа —OH влияет на углеводородный радикал, уменьшая электронную плотность σ -связей соседнего атома углерода радикала, притягивая ее к себе и вызывая отрицательный индуктивный эффект.

Классификация спиртов

Разобраться в многообразии спиртов поможет их классификация. Существует несколько видов классификации спиртов.

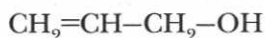
1. По характеру углеводородного радикала:

Предельные



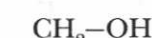
этиловый спирт

Непредельные



аллиловый спирт

Ароматические

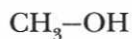


бензиловый спирт

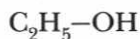
2. По количеству гидроксильных групп:

Одноатомные

(молекулы содержат одну гидроксильную группу)



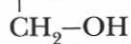
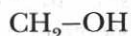
метанол
(метилловый спирт)



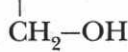
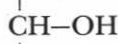
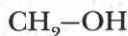
этанол
(этиловый спирт)

Многоатомные

(в молекуле несколько групп —OH)



этандиол-1,2
(этиленгликоль)



пропантриол-1,2,3
(глицерин)

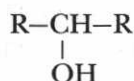
3. По месту положения гидроксильной группы в цепи:

Первичные



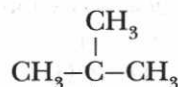
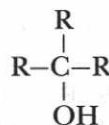
этиловый спирт

Вторичные



втор-пропиловый спирт


Третичные



трет-бутиловый спирт

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 еще учитывается и положение гидроксильной группы в углеродной цепи.

Согласно номенклатуре IUPAC названия спиртов образуют путем добавления к названию углеводородного радикала суффикса *-ол*. Например, спирт CH_3OH называется метанол, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ — этанол, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ —

пропанол-1, ароматический спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—OH}$, или , — фенилметанол.

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

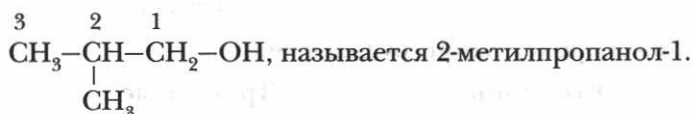
Наряду с международной номенклатурой для давно и хорошо известных спиртов используют и исторические названия, например метиловый, этиловый, или винный, пропиловый спирты.

Правила IUPAC по составлению названий спиртов:

- определить главную (самую длинную) цепь атомов углерода, содержащую гидроксильную группу;
- пронумеровать атомы углерода в главной цепи, начиная с того конца, который находится ближе к функциональной группе —OH;

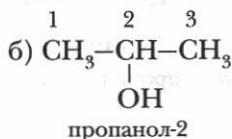
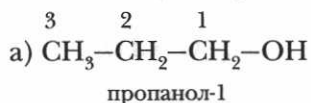
- дать название главной (основной) углеродной цепи, добавив в конце названия суффикс *-ол*;
- указать положение функциональной группы в углеродной цепи;
- назвать другие группы атомов, присоединенные к основной углеродной цепи, содержащей гидроксильную группу (одинаковые группы атомов можно в названии объединить);
- указать количество и положение в основной цепи других групп атомов;
- написать полное название спирта.

Например, вещество, имеющее структурную формулу



Спиртам свойственно явление изомерии. Изомерия одноатомных спиртов обусловлена не только строением углеводородной цепи, но и положением функциональной группы $-\text{OH}$.

Например, молекулярную формулу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ имеют несколько изомеров разного химического строения, например:



Изомеры имеют спирты с большими радикалами, начиная с пропилового спирта. Помочь разобраться в изомерии и номенклатуре спиртов вам поможет таблица 8.

Таблица 8. Номенклатура и изомерия предельных одноатомных спиртов

Эмпирические формулы	Структурные формулы	Номенклатура	
		тривиальная	международная
1	2	3	4
CH_3OH	$\text{CH}_3 - \text{OH}$	Метиловый спирт	Метанол
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	Этиловый спирт	Этанол
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	<i>n</i> -Пропиловый спирт	Пропанол-1
	2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Изопропиловый спирт	Пропанол-2

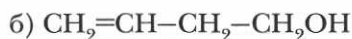
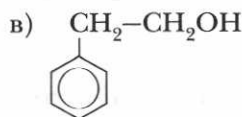
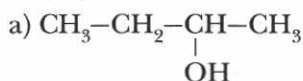
1	2	3	4
C_4H_9OH	1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	Бутиловый спирт	Бутанол-1
	2) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3$	<i>втор</i> -Бутиловый спирт	Бутанол-2
	3) $CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$	Изобутиловый спирт	2-метилпропанол-1
	4) $\begin{array}{c} OH \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	<i>трет</i> -Бутиловый спирт	2-метилпропанол-2

Чем больше атомов углерода C в радикале, тем больше изомеров имеет спирт с одной и той же эмпирической формулой. Так, например, пентанол-1 (амиловый спирт) с формулой $C_5H_{11}OH$ имеет уже 8 изомеров.

Основные понятия. Спирты • Функциональная группа —ОН
 • Взаимное влияние функциональной группы и радикала в молекуле спирта • Классификация спиртов • Номенклатура спиртов
 • Изомерия одноатомных спиртов

Вопросы и задания

- ▲ 1. Назовите классы кислородсодержащих органических и неорганических веществ и их представителей.
- ▲ 2. Что такое функциональная группа? Дайте ее определение.
- ▲ 3. Какие вещества называются спиртами? Дайте их определение и приведите примеры спиртов.
- 4. Дайте классификацию спиртов по разным признакам и составьте классификационную схему (схемы).
- 5. Объясните взаимное влияние друг на друга радикала и функциональной группы в молекуле спирта.
- 6. Дайте по системе IUPAC названия спиртов, имеющих структурные формулы:



- ▲ 7. Напишите структурные формулы следующих спиртов:
3-метилциклопентанол-1; 3,3-диметилбутанол-2; 2-метилпропанол-2.
- 8. Напишите возможные структурные формулы спиртов (изомеров) состава $C_5H_{11}OH$.

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

- ? Какие углеводороды называются предельными? Приведите примеры и дайте названия их одновалентных радикалов.
Запишите гомологический ряд метана и общую формулу предельных углеводородов.
Какие вещества называются гомологами? Что такое гомологическая разность? Каковы закономерности изменения физических свойств соединений в гомологическом ряду метана и метанола и чем они обусловлены?
Приведите примеры и дайте определение и названия предельных одноатомных спиртов.

Предельные одноатомные спирты можно рассматривать как производные углеводородов ряда метана, в молекулах которых один атом водорода замещен 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. 9).

Таблица 9. Гомологический ряд спиртов

Формулы	Названия спиртов	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С
1	2	3	4
CH_3OH	Метанол, метиловый	0,792	64,5
C_2H_5OH	Этанол, этиловый	0,794	78,4
C_3H_7OH	Пропанол-1, пропиловый	0,804	97,0
C_4H_9OH	Бутанол-1, бутиловый	0,808	117,7

1	2	3	4
$C_5H_{11}OH$	Пентанол-1, амиловый	0,814	138,0
$C_6H_{13}OH$	Гексанол-1, гексиловый	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 $C_{13}H_{27}OH$ — твердые вещества			
$C_nH_{2n+1}OH$ — общая формула предельных одноатомных спиртов. CH_2 — гомологическая разность			

■ Важнейшими представителями одноатомных спиртов являются метиловый и этиловый спирты.

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

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

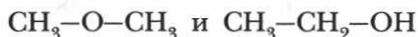
Этиловый спирт C_2H_5OH — этанол — бесцветная горючая жидкость с характерным запахом, $t_{кип} = 78,4^\circ C$, смешивается с водой в любых отношениях. В виде ректификата (спирта, очищенного перегонкой) он содержит 95,6 % спирта и 4,4 % воды. Этанол широко применяется как растворитель и как сырье в органическом 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 еще 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 желез. Отложение холестерина на стенках сосудов приводит к атеросклерозу, а в желчном пузыре — к образованию желчных камней.

Итак, спирты состоят из углеводородного радикала и функциональной группы $-OH$.

Молекулярная формула спирта не отражает строения молекулы. Рассмотрим это на примере этилового спирта. Молекулярная формула этилового

спирта — C_2H_6O . Но 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 своем составе гидроксильную группу?

Строение молекулы спирта и наличие в нем функциональной группы можно подтвердить и экспериментально, т. е. установить его формулу химическим путем, используя известную уже вам реакцию этилового спирта с натрием.



Демонстрационные опыты

1. В $\frac{1}{5}$ часть пробирки нальем чистый этиловый спирт и поместим туда небольшой (величиной со спичечную головку) кусочек очищенного металлического натрия. Наблюдается реакция с выделением бесцветного газа. Подожжем газ лучинкой. Газ вспыхивает с хлопком и сгорает — это водород. (Запишите уравнения реакций.)
2. Можно поставить сравнительный опыт в двух пробирках, закрепленных в лапках штатива: в одной пробирке — вода, в другой — спирт. В каждую из них бросим по маленькому кусочку очищенного натрия. Сравним скорости реакций взаимодействия воды и спирта с натрием. Что вы наблюдаете? После окончания реакций в каждую из пробирок добавим по капле раствора фенолфталеина. Что вы наблюдаете? Сделайте выводы.
3. 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. 35). Главной частью прибора является реакционный сосуд, представляющий собой пробирку с раздвоением

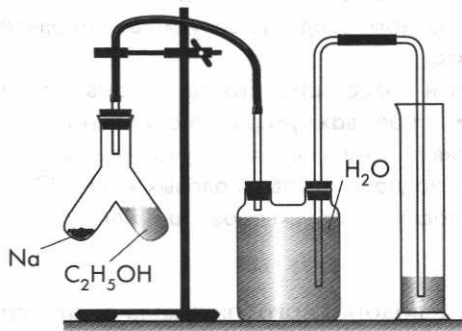


Рис. 35. Количественный опыт вытеснения водорода из этилового спирта натрием

на два колена. В одно колено прибора нальем этиловый спирт, объем которого соответствует массе 2,3 г, что составляет 0,05 моль этого вещества. В другое колено прибора поместим мелкие кусочки натрия (в небольшом избытке). Перельем из первого колена во второе спирт. Наблюдаем бурную реакцию с выделением водорода. Выделяющийся газ вытесняет воду из двугорлого сосуда в мерный цилиндр. Экспериментально устанавливаем, что выделилось 0,56 л водорода. Сделаем расчеты:

$$\begin{array}{rcl} \text{из } 0,05 \text{ моль спирта} & - & 0,56 \text{ л } \text{H}_2 \\ \text{из } 1 \text{ моль спирта} & - & x \text{ л } \text{H}_2 \end{array}$$

$$x = 11,2 \text{ л } \text{H}_2 \left(\frac{1}{2} \text{ моль} \right)$$

На основе данных опыта и расчетов делаем вывод: из молекулы спирта натрий вытесняет 1 атом водорода.

Если условно принять, что этиловый спирт имеет формулу $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$, то непонятно, почему из шести атомов водорода, входящих в состав метиловых групп, замещаются не шесть равноценных атомов водорода, а лишь один. В формуле $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ 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 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ соответствует этиловому спирту.

В предыдущем параграфе мы уже рассмотрели электронное строение спиртов и выяснили характер и реакционную способность их молекул.

Задание. Составьте электронную формулу пропанола-1, указав смещение электронной плотности в молекуле и ее наиболее реакционноспособные химические связи.

Химическое строение предельных одноатомных спиртов передают и их модели. На рисунке 36 представлены разные модели молекул этилового спирта.

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

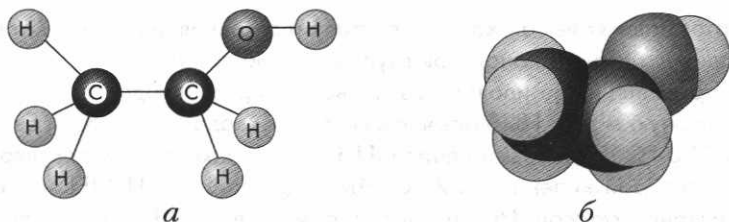


Рис. 36. Модели молекулы этилового спирта: а — шаростержневая; б — масштабная

Самый подвижный атом в молекуле спирта — атом водорода гидроксильной группы.

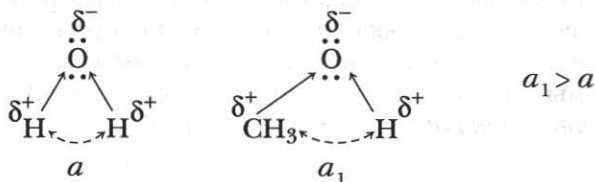
Являясь производными углеводов, спирты имеют с ними как сходные свойства, так и существенные различия. Это объясняется иным составом и более сложным строением спиртов, а также взаимным влиянием углеводородного радикала и гидроксильной группы друг на друга.

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

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

Проблема. Как объяснить сходство и различия в увеличении температур кипения в рядах предельных углеводов и спиртов?

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



Молекулы воды и спиртов имеют угловую форму.

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

Обратимся вновь к таблицам гомологических рядов предельных углеводов и предельных одноатомных спиртов.

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

■ Свойства спиртов зависят не только от их состава и строения, но также и от взаимного влияния радикала и функциональной группы друг на друга.

Сравним температуры кипения метилового и этилового спиртов и воды.

Вода имеет молекулярную массу 18. В обычном состоянии вода — жидкость. Ее температура кипения 100 °С. Метиловый спирт CH_3OH — жидкость с молекулярной массой 32 и температурой кипения 64,7 °С. Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — также жидкость с молекулярной массой 46 и температурой кипения 78,5 °С. Убедиться в различии их температур кипения можно, проведя следующий опыт.

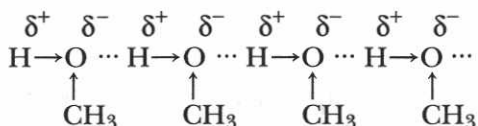


Демонстрационный опыт. В химический стакан нальем глицерин, имеющий температуру кипения $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, и поместим в него четыре пробирки, в которые по 1 мл налиты: метиловый, этиловый, пропиловый спирты и вода. Нагреем глицерин до температуры $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температуру измерим термометром). Можно наблюдать, что первым закипает метанол, затем — этанол, через определенный интервал — пропанол, позже всех — вода.

Вывод: $t_{\text{кип}} \text{CH}_3\text{OH} < t_{\text{кип}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < t_{\text{кип}} \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} < t_{\text{кип}} \text{H}_2\text{O}$. В гомологическом ряду спиртов температура кипения повышается с увеличением молекулярной массы.

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? Для решения проблемы обратимся к строению молекулы воды.

■ Молекулы воды способны к ассоциации за счет **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. 37). Ее обычно обозначают точками:



Водородные связи образуются как между молекулами воды, так и между молекулами спиртов, точнее, между атомами водорода и атомами кислорода молекул (рис. 38).

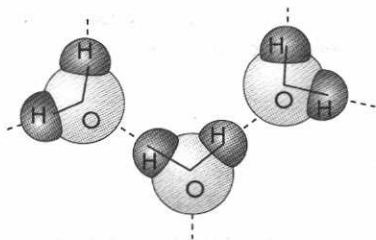


Рис. 37. Образование водородных связей между молекулами воды

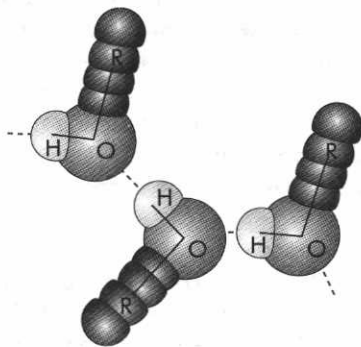


Рис. 38. Образование водородных связей между молекулами спирта

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 ее 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.

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. 39).

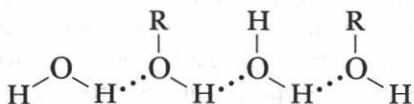


Рис. 39. Схема образования водородных связей в водном растворе спирта

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 растворимость спиртов в воде уменьшается.

■ Мы уже отмечали, что у спиртов более высокая температура кипения, чем у углеводородов с тем же числом атомов углерода. Так, *n*-бутан кипит при $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, а бутанол-1, или бутиловый спирт, — при $117,7\text{ }^{\circ}\text{C}$; *n*-бутан — газ, бутанол-1 — жидкость. Увеличение температур кипения спиртов по сравнению с температурами кипения соответствующих алканов также объясняется наличием водородных связей между молекулами спиртов. С увеличением длины углеводородных радикалов температура кипения спиртов возрастает.

Выводы

1. Спирты отличаются друг от друга по составу на гомологическую разность $-\text{CH}_2-$. Общая формула спиртов $\text{R}-\text{OH}$.
2. Строение и состав углеводородного радикала влияет на физические свойства одноатомных спиртов. С увеличением числа атомов углерода в радикале и 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 — твердые вещества).

3. Спирты легче воды. Растворимость спиртов в воде различная. Первые три гомолога (метиловый, этиловый и пропиловый спирты) смешиваются с водой в любых отношениях. По мере увеличения M_r спиртов их растворимость быстро уменьшается.

4. Спирты обладают запахом: метиловый и этиловый имеют специфический алкогольный запах, другие жидкие спирты — удушливый неприятный, но есть спирты с приятным запахом розы, жасмина и др.

Основные понятия. Предельные одноатомные спирты • Гомологический ряд метанола • Общая формула гомологов • Строение молекулы спирта • Водородная связь

Вопросы и задания

- ▲ **1.** Дайте определение предельных одноатомных спиртов и приведите примеры.
- ▲ **2.** Что такое функциональная группа? Почему гидроксильная группа спирта называется функциональной?
- ▲ **3.** Как изменяется состав и физические свойства спиртов в гомологическом ряду метанола?
- **4.** Напишите структурные формулы веществ, имеющих состав C_2H_6O . Можно ли их назвать простыми эфирами? Ответ поясните.
- **5.** Напишите структурные формулы изомеров амилового спирта $C_5H_{11}OH$ и дайте их названия по международной номенклатуре.
- **6.** Объясните подвижность атомов водорода гидроксильной группы спирта и высокую реакционную способность его молекулы.
- **7.** Приведите примеры, подтверждающие влияние функциональной группы $-OH$ на свойства углеводородного радикала в молекуле спирта.
- **8.** Какому из веществ: CH_3CH_2OH или CH_3OCH_3 свойственна водородная связь и почему? Раскройте на схеме механизм образования водородной связи между молекулами метанола и укажите ее отличия от ковалентной связи.
- **9.** 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 молекулярной массы предельных одноатомных спиртов их растворимость в воде понижается?

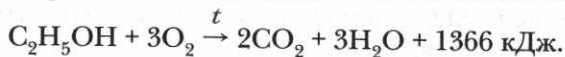
§ 24. Химические свойства одноатомных спиртов

- ?** В какие реакции вступают предельные углеводороды? На примере этана запишите их основные химические реакции и укажите условия их протекания. Какие химические реакции характерны для воды и чем они обусловлены? Напишите уравнения основных химических реакций воды. Составьте электронную формулу этанола и укажите наиболее реакционно-способные связи в его молекуле. Какие можно предположить реакции этого спирта с другими веществами?

При рассмотрении химических свойств одноатомных спиртов мы будем опираться на взаимосвязь «всеобщее — особенное — индивидуальное»: сначала изучим свойства, присущие всем органическим соединениям, затем — характерные для класса предельных одноатомных спиртов, а после этого рассмотрим важные индивидуальные свойства некоторых представителей этого класса соединений.

1. Общее свойство всех органических соединений — реакция горения.

Как и все органические соединения, спирты горючи. Горение спиртов — экзотермический окислительно-восстановительный процесс. Например:




 **Демонстрационный опыт.** В четыре фарфоровые чашечки нальем немного метанола, этанола, пропанола, бутанола и пентанола. С помощью лучинки подожжем спирты. Все они загораются (рис. 40).



Рис. 40. Горение спиртов

Метанол и этанол легко воспламеняются и горят голубоватым пламенем, спирты с большей молекулярной массой горят светящимся пламенем и даже коптят.

Проблема. По мере увеличения молекулярной массы спиртов усиливается их способность коптить при горении. Почему?

2. Специфические свойства спиртов.

Главные специфические свойства спиртов обусловлены их функциональной группой.

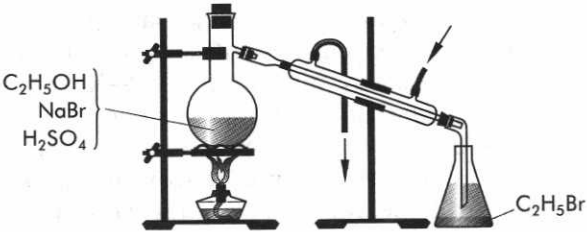
Эти свойства вызваны в основном наличием в молекулах спиртов полярных связей: $\overset{\delta^+}{\text{C}}-\overset{\delta^-}{\text{O}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$.

Связи углерод — кислород и кислород — водород полярны. Отрицательным концом диполя является кислород как наиболее электроотрицательный элемент. На атомах углерода и водорода молекул спирта имеются частичные положительные заряды:



Рассмотрим основные химические свойства спиртов на примере этанола (табл. 10), учитывая их строение.

Таблица 10. 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> $2\text{R}-\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{R}-\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$ <p style="text-align: center;">алкоголят</p>
2	Взаимодействие с галогено-водородами	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}-\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">бромэтан</p>  <p style="text-align: center;">Получение бромэтана из этилового спирта в лаборатории</p>
3	Дегидратация а) внутримолекулярная	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \xrightarrow{t > 140^\circ, \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.})} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

1	2	3
3	б) межмолекулярная	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{OH} \end{array} \xrightarrow{t < 140^\circ, \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.})} \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">диэтиловый эфир</p>
4	Окисление (влияние группы -ОН на радикал)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + [\text{O}] \xrightarrow{\text{Cu}} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">ацетальдегид</p>

Химические свойства спиртов проявляются в химических реакциях. Реакцию, подтверждающую те или иные химические свойства вещества, можно рассматривать и как способ получения другого вещества, являющегося продуктом этой реакции. Так, при взаимодействии спирта с бромоводородом получают бромэтан.

Например, если спирт нагревать в присутствии концентрированной серной кислоты, происходит внутримолекулярная дегидратация, при которой молекула спирта теряет молекулу воды и превращается в соответствующий алкен. Реакция ведется при температуре свыше 140°C .

С реакцией дегидратации спирта (внутримолекулярной) вы уже познакомились при изучении темы «Непредельные углеводороды», выполняя лабораторный опыт по получению этилена (см. § 15, практическая работа № 1).

Если реакцию дегидратации спирта проводить при более низкой температуре (ниже 140°C), молекула воды отщепляется уже не от одной молекулы спирта, а от двух, и основным продуктом такой реакции будет простой эфир. В приведенном выше примере продуктом реакции является *диэтиловый эфир*.


Простые эфиры рассматривают как производные спиртов, у которых атом водорода гидроксильной группы замещен на углеводородный радикал. Их состав выражают формулой $\text{R}-\text{O}-\text{R}$.

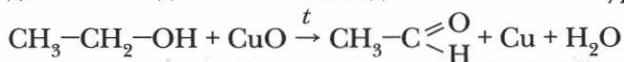
Простые эфиры — летучие жидкости с характерным запахом. В силу особенностей их строения образование водородных связей между молекулами простых эфиров затруднено. Поэтому в воде они малорастворимы. Температура кипения этих соединений значительно ниже, чем спиртов. Простые эфиры химически сравнительно малоактивны.

■ Вам хорошо знаком **диэтиловый эфир** $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, как продукт межмолекулярной дегидратации этилового спирта. Его применяют в медицине: в зубоврачебной практике его используют в качестве средства, осушающего полость рта. Раньше его применяли и в хирургии в качестве наркотического средства. Диэтиловый эфир — хороший растворитель жиров, смол, воска и других неполярных органических соединений, легко воспламеняется, поэтому при работе с ним нужно соблюдать меры предосторожности.

Простые эфиры используют также для извлечения (экстрагирования) некоторых веществ из растений. Простые эфиры нельзя хранить в открытых сосудах и на свету.

При каталитическом окислении спиртов образуются альдегиды, следовательно, его можно рассматривать и как один из способов получения альдегидов. Используя это химическое свойство спиртов, мы получим из этилового спирта важный продукт — *уксусный альдегид (ацетальдегид)*.

 **Лабораторный опыт.** 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? Запишите уравнение реакции:



В этой реакции окисления роль катализатора играет медь: при нагревании медь окисляется кислородом воздуха в оксид, а затем, по ходу реакции, отдает этот кислород на процесс окисления спирта.

Каталитическое окисление спиртов используется в качестве промышленного способа получения альдегидов. Этот процесс идет 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.

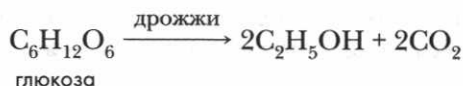
Получение и применение предельных одноатомных спиртов. Промышленное получение тех или иных веществ связано с их значением в жизни человека, с широтой их применения и использования в качестве сырья для производства других нужных веществ и материалов. Наибольшее значение из предельных одноатомных спиртов имеют метанол и этанол.

Метанол широко применяют для получения формальдегида, 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: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$. 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 крови, желудочного сока, мочи и т. д. Этиловый спирт — важное сырье для органического синтеза таких веществ, как диэтиловый эфир, уксусная кислота, синтетический каучук и т. д.

■ Этиловый спирт человек научился получать еще в древности. Исторически первым был способ производства винного спирта из сахаристых продуктов (винограда, других плодов), позже — из зерна и картофеля, а затем — и из целлюлозы древесины и сахара, добываемого из сахарной свеклы, сахарного тростника путем их гидролиза и последующего брожения выделяемой посредством гидролиза глюкозы. Под действием ферментов (биологических катализаторов, вырабатываемых дрожжами) происходит спиртовое брожение.

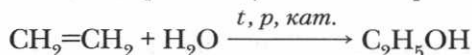


Спирт из «бродильной» смеси выделяют путем дистилляции.

Получение спирта из пищевого сырья — не экономно. Наиболее совершенным способом получения этилового спирта является *синтетический*.

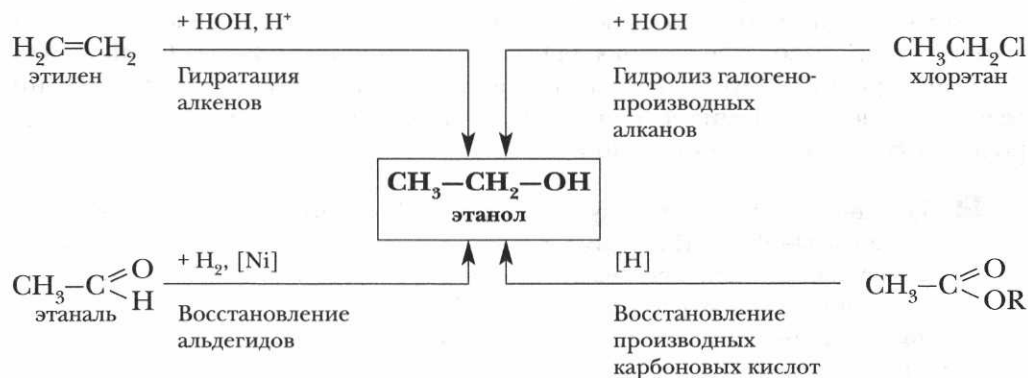
Спирт для промышленных целей производят из отходов целлюлозной промышленности. Полученный путем переработки древесины и других отходов целлюлозной промышленности спирт называют *гидролизным спиртом*.

Большую часть промышленного спирта во всем мире синтезируют из этилена, который получают из нефти и природного газа:



Изучите способы промышленного получения этанола (схема 1):

Схема 1. Способы получения этанола



Выводы

1. Химические реакции, в которые вступают предельные одноатомные спирты, характеризующие их основные химические свойства, можно разделить на три группы:

- реакции, сопровождающиеся только замещением атома водорода гидроксильной группы, т. е. с разрывом связи $R-O \nleftrightarrow H$ (реакция с натрием);
- реакции, сопровождающиеся замещением или отщеплением гидроксильной группы, т. е. с разрывом связи $R \nleftrightarrow OH$ (реакции дегидратации);
- окислительно-восстановительные реакции.

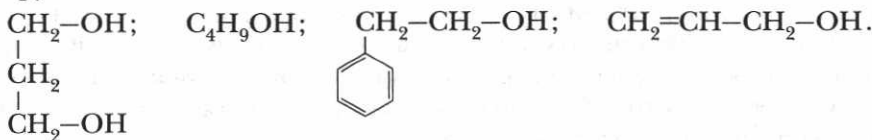
2. Физические и химические свойства спиртов обуславливают их применение и получение.

Основные понятия. Химические 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 примере пропанола.
- ☐ 2. В какие взаимодействия может вступить пропанол-1? Напишите уравнения возможных реакций.
- ☐ 3. Как можно окислить пропанол-1? Запишите уравнение реакции.
- ☐ 4. Приведите два способа получения этанола из этана. Запишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
- ☐ 5. Какой объем водорода (н. у.) получится при взаимодействии 80 г метанола с 7,5 г металлического натрия?
- ☐ 6. Напишите уравнения реакций получения спиртов: метанола, пропанола, пентанола-1 из предельных углеводородов через галогенопроизводные.
- ☐ 7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения (укажите условия):
хлорпропан-1 \rightarrow пропанол-1 \rightarrow пропилат натрия.
- * 8. Составьте схему или таблицу, содержащую информацию о получении и применении предельных одноатомных спиртов.
- ☐ 9. Укажите, к какому классу относятся данные спирты по характеру углеводородного радикала и по количеству функциональных групп:



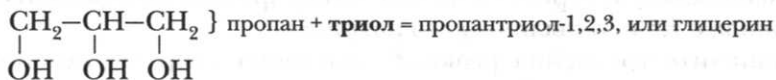
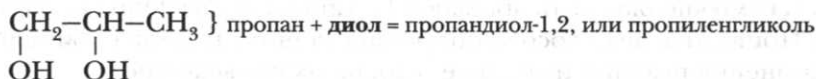
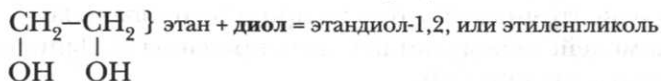
§ 25. Многоатомные спирты

- ? Какие вы знаете спирты и в чем сходство их строения?
Что вы знаете о многоатомных спиртах? (См. учебник химии для 9 класса, §63.)
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* (греч. *glykys* — «сладкий»), три — *триолами*, если больше — *полиолами*. К природным многоатомным спиртам относятся: $C_5H_7(OH)_5$ — *ксилит*; $C_6H_8(OH)_6$ — *сорбит*. Эти многоатомные спирты — заместители сахара.

Особенностью строения многоатомных спиртов является то, что гидроксильные группы связаны всегда с разными атомами углерода. Один атом углерода радикала не может удержать даже две гидроксильные группы, ибо такое соединение неустойчиво и быстро разлагается.



Важнейшие представители и физические свойства. Важнейшими представителями многоатомных спиртов являются *этиленгликоль* и *глицерин*.

Этиленгликоль — сиропообразная, вязкая бесцветная жидкость, $t_{\text{пл}} = 11,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 197,6^\circ\text{C}$. Этиленгликоль гигроскопичен, смешивается с водой и этиловым спиртом в любых отношениях. Он сильно понижает температуру замерзания воды, поскольку раствор этиленгликоля в воде имеет низкую температуру замерзания (60%-й раствор замерзает при температуре -49°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 автомобилей и авиационных моторов в зимнее время. Это позволяет избежать замерзания охлаждающей их жидкости зимой. Антифризы также замедляют ее испарение летом. Они знакомы каждому автомобилисту. **Этиленгликоль очень токсичен! Это сильный яд!**

■ Он опасен тем, что вызывает длительное угрожающее жизни угнетение центральной нервной системы и поражение почек. Продуктами его превращения 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 тяжелых 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 $t_{\text{пл}} = 18^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 290^\circ\text{C}$. Глицерин гигроскопичен, хорошо смешивается с водой и этанолом. Абсолютно чистый безводный глицерин затвердевает при $+18^\circ\text{C}$, но получить его в твердом виде чрезвычайно сложно. Глицерин широко распространен 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 как гидроксилсодержащие соединения вступают в реакции, которые характерны и для одноатомных спиртов.

Они реагируют с *активными металлами* (калием, натрием и др.), замещающими водород во всех гидроксильных группах многоатомного спирта, вступают в реакции с *галогеноводородами* (HCl , HBr и др.), в *реакции дегидратации*, образуя различные эфиры.

Задание. Запишите уравнения указанных выше реакций на примере этиленгликоля. В каком случае реакции с натрием будут протекать с большей скоростью — у этанола или у этиленгликоля? Дайте аргументированный ответ.

2. Многоатомные предельные спирты имеют и *специфические свойства*, отличающие их от одноатомных спиртов: они вступают в реакцию не только со щелочными металлами, но и с некоторыми основаниями, в том числе нерастворимыми, например с гидроксидом меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Рассмотрим эту реакцию на примере глицерина. Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди (II) осуществим практически.



Лабораторный опыт

1. Вначале получите $\text{Cu}(\text{OH})_2$: к 2 мл разбавленного раствора щелочи добавьте несколько капель раствора сульфата меди (II) до появления признаков реакции.

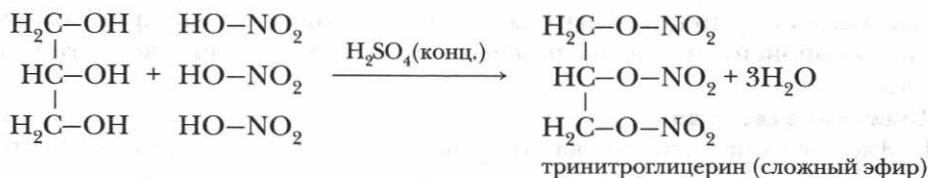
2. Добавьте к образовавшемуся гидроксиду меди (II) немного глицерина. Пробирку встряхните. Что наблюдаете? Как изменилось состояние веществ в пробирке и каким стал цвет раствора? Какие признаки химической реакции вы можете отметить?

Результатом реакции глицерина с гидроксидом меди (II) является глицерат меди (сложное комплексное соединение ярко-синего цвета). Эта реакция — **качественная реакция на многоатомные спирты**, в т. ч. на глицерин и подобные соединения. Глицерат меди применяют при проведении клинического анализа для определения сахара в моче.

Проблема. Чем объяснить способность многоатомных спиртов к взаимодействию с нерастворимыми основаниями?

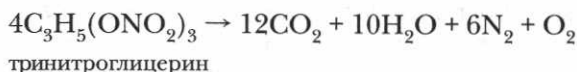
3. Важной в практическом отношении является реакция **нитрования**. В результате реакции нитрования глицерина образуется такое нужное человеку вещество, как тринитроглицерин $C_3H_5(ONO_2)_3$.

■ Если на глицерин подействовать смесью концентрированных азотной и серной кислот, где азотная кислота — основной реагент, между глицерином и азотной кислотой произойдет химическая реакция, а серная кислота используется лишь как водоотнимающее средство:



Рассмотрите структурную формулу тринитроглицерина. Обратите внимание на то, что в молекуле этого вещества функциональная группа $-NO_2$ связана с углеродом углеводородного радикала не непосредственно, как в нитросоединениях, а через атом кислорода.

Нитроглицерин — тяжелая маслянистая жидкость со сладковатым вкусом, легко взрывается даже от небольшого сотрясения или нагревания (это его свойство используется для изготовления взрывчатых веществ). При взрыве самопроизвольно происходит реакция:



Тринитроглицерин нерастворим в воде, но хорошо растворяется в этиловом спирте.

Получение и применение. Подобно одноатомным спиртам, многоатомные спирты получают из соответствующих углеводов. **Этиленгликоль** может быть также получен гидролизом 1,2-дихлорэтана:



Он служит сырьем для получения полимера лавсана. Его широко используют в качестве растворителя. В больших количествах он идет 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 путем 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 идет в несколько стадий.

Сорбит и *ксилит* как представители многоатомных спиртов используются в качестве заменителя сахара в питании людей, больных диабетом.

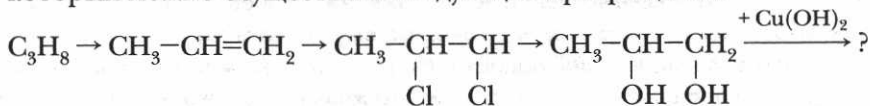
Важным производным глицерина является нитроглицерин, имеющий большое практическое значение. На основе нитроглицерина изготавливают *динамит*. Динамит используют в военном и горном деле. Нитроглицерин применяется в медицине. Небольшие дозы его подавляют приступы тяжелой болезни сердца — стенокардии.

■ Динамит изобрел и организовал его производство шведский инженер-химик, изобретатель и промышленник А. Нобель (1833–1896). Свое 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 • Внутримолекулярные водородные связи • Этиленгликоль • Глицерин

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие органические соединения называются многоатомными спиртами?
- ▲ 2. Охарактеризуйте важнейших представителей многоатомных спиртов.
- 3. Почему атомы водорода гидроксильных групп многоатомных спиртов более подвижны по сравнению с таковыми у одноатомных спиртов?
- 4. В какие реакции вступают многоатомные спирты? В чем различие химических свойств многоатомных и одноатомных спиртов? Дайте обоснованный ответ.
- 5. Напишите уравнения реакций (указав их условия), при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



- 6. Как из 1,2,3-хлорпропана получить глицерин? Составьте уравнения реакций и укажите условия их осуществления.

- 7. Какой объем водорода (н. у.) выделится при взаимодействии натрия с 2 моль глицерина?
- 8. Водный раствор этиленгликоля с массовой долей 50 % применяется в качестве антифриза для охлаждения автомобильных двигателей. Какой объем этилена необходимо взять для получения такого этиленгликоля (антифриза) объемом 5 л ($\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$)?

Спирты в жизни человека. Спирты и здоровье

(дополнительный материал к главе 7)

Спирты — это органические вещества, содержащие в молекуле одну или несколько гидроксильных или спиртовых групп ($-\text{OH}$), соединенных с атомом углерода. Примерами веществ этого класса являются: CH_3OH — метанол, или метиловый спирт, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — этанол, или этиловый спирт, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ — этандиол, или этиленгликоль, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ — пропантриол, или глицерин, и др.

В старину эти вещества называли древесными и винными спиртами.

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 и запаху почти не отличим от этилового спирта (винного спирта, или этанола). Однако метанол — очень сильный яд. Прием 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.

Интересно отметить, что если этанол был известен человечеству с глубокой древности, то с метанолом люди познакомились намного позднее. В России его получали в XVI в. под названиями «мефиль», «камфин», «мефиловый спирт» и использовали для освещения домов, изготовления лаков и политуры. Сырьем для получения метанола служила надсмольная вода — продукт сухой перегонки дерева.

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. Пораженный свойствами вещества «прогонять 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 еще одно название этому веществу — «алкоголь» (слово «алкоголь» имеет арабское происхождение).

Этанол нашел 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. Однако в IX в. в одной из арабских стран, а затем в XI в. в Италии винный спирт был получен синтетическим путем. С развитием технологии получения спирта, примерно с XIII–XIV вв., алкогольные напитки во все более разнообразных формах стали распространяться по миру и сделались доступным и широко употребляемым продуктом.

Так, в качестве лекарства под названием «живительные капли» его применял итальянский алхимик Р. Люлиль (1235–1315), а в 1350 г. один из ирландских полководцев впервые попробовал поднять дух своих воинов напитком «аквавит», являющимся прототипом русской водки. Но вскоре хвалебные гимны сменились громкими проклятиями в адрес этанола, прозванного «великим лжецом» и «чумой XX века».

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.

Основным источником поступления этанола в организм человека являются различные алкогольные напитки (табл. 11).

Таблица 11. Содержание этанола в некоторых спиртных напитках

Название напитка	Основное сырье для его производства	Содержание в напитке этанола (в % от общего объема)
Пиво	Ячмень, пшено	3,5–8
Вино	Виноград и другие плоды и ягоды	до 12
Бренди	Виноград	40–45
Виски	Кукуруза, ячмень, рожь	45–55
Ром	Сахарный тростник	45
Водка	Рожь, пшеница, картофель	40–50

У людей, регулярно употребляющих спиртные напитки, нарушается работа печени и головного мозга, ухудшается память. Меняется также и поведение человека, степень нарушения которого зависит от содержания этанола в крови (табл. 12).

Осознав опасность, которую несут людям спиртные напитки, человечество начало борьбу с алкоголизмом. Наиболее распространенными мерами стали напоминание или предупреждение о вреде алкоголя, а также запрещение или ограничение его употребления.

Таблица 12. Влияние алкоголя на поведение человека

Доза алкогольного напитка¹	Содержание алкоголя в крови (в %)	Особенности поведения человека
2	0,05	Неестественное 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.

Не оставалась в стороне от запретов на употребление алкоголя и религия. Ислам, буддизм, конфуцианство полностью запрещают употребление спиртного. В то же время почти у каждого народа в древности был почитаемый им бог вина.

В России спиртные напитки известны с XVI в. Считают, что впервые их завезли сюда генуэзские купцы. Вскоре после этого были утверждены первые «царевы 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.

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 также большое внимание уделяется борьбе с избыточным употреблением алкогольных напитков, особенно среди молодежи.

Справедливости ради нужно отметить, что этанол нашел широкое применение 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 свертыванию 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 при производстве лаков, эмалей, пластмасс и синтетических волокон, каучука, моющих средств, кино- и фотопленки, 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 значительно более токсичны, чем этиловый спирт, обладают неприятным запахом и менее летучи. Довольно много их образуется при брожении, и именно они придают кустарно изготовленным алкогольным напиткам (самогону, чаче и др.) характерный неприятный запах и вкус, а также определяют их отравляющий эффект.

Творческие задания

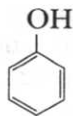
1. Составьте схему и отразите в ней возможные способы получения спиртов.
2. Используя энциклопедии, справочники и систему Интернет, создайте проект антиалкогольного просвещения своих сверстников.
3. На основе дополнительной информации о спиртах установите соотношение между весом тела человека, дозой выпитого спирта, его содержанием в крови и влиянием на здоровье и поведение.

§ 26. Фенолы

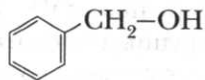
- ?** Какие ароматические соединения вам известны? Изобразите формулу бензола и укажите особенности его строения. Запишите уравнения реакций, характерных для бензола, и укажите условия их протекания.

Фенолы — производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы непосредственно связаны с атомами углерода бензольного кольца. Функциональная группа, как и у спиртов, —ОН.

Фенолы не следует путать с ароматическими спиртами. У фенолов гидроксильная группа непосредственно связана с углеродным атомом бензольного кольца. У ароматических спиртов бензольное кольцо отделено от гидроксильной группы одним или несколькими насыщенными углеродными атомами, например:

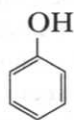


фенол

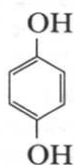


бензиловый спирт

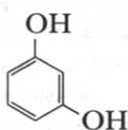
В зависимости от числа функциональных групп фенолы делятся на *одноатомные, двухатомные, трехатомные* и др. Приведем примеры.



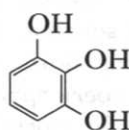
фенол



гидрохинон



резорцин



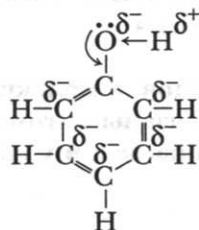
пирогаллол

Правила IUPAC допускают наряду с международными названиями (например, фенол называется гидроксibenзолом) использовать тривиальные, поскольку они широко применяются на практике: фенол, гидрохинон, резорцин и др.

Простейшим и наиболее известным представителем этого класса соединений является **фенол**. Его молекулярная формула C_6H_5-OH . Радикал фенола C_6H_5- называется **фенил**.

Фенол был впервые обнаружен в 1834 г. в каменноугольном дегте, 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 под названием *карболовая кислота*.

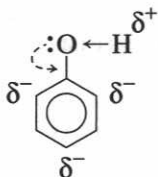
Особенности строения молекулы фенола. Вспомните строение бензола, особенности связей и распределение электронной плотности в бензольном кольце. Если в бензоле один атом водорода заменить на группу $-OH$, получим фенол.



Гидроксильная группа в феноле непосредственно связана с атомом углерода углеводородного радикала фенила, который оказывает на нее влияние. В отличие от радикалов предельных углеводородов, являющихся донорами электронов, бензольное кольцо, точнее, его радикал C_6H_5- , называемый фенилом, обладает особенностью оттягивать к себе электроны, в данном случае — от атомов кислорода гидроксильной группы $-OH$. Это приводит к появлению на атоме водорода гидроксильной группы положительного заряда, что делает его более подвижным по сравнению с атомом водорода в группе $-OH$ спиртов, а само вещество фенол приобретает кислотные свойства.

■ Кислотность фенола значительно выше (на 5–6 порядков), чем кислотность спиртов. Водный раствор фенола называют **карболовой кислотой**. Однако кислотные свойства у нее выражены слабо (более слабая кислота, чем угольная), она не изменяет окраску лакмуса.

В свою очередь, *гидроксильная группа оказывает влияние на радикал*. Под влиянием функциональной группы $-\text{OH}$ 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 видно **взаимное влияние атомов** в молекуле и, в частности, влияние функциональной группы и радикала друг на друга.

| **Строение соединения определяет его свойства.**

Физические свойства фенола. Фенол — твердое бесцветное кристаллическое вещество, низкоплавкое, очень гигроскопичное, с характерным запахом. На воздухе фенол окисляется, поэтому его кристаллы приобретают вначале розоватый оттенок, а при длительном хранении темнеют и становятся более красными. 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.

| **Фенол ядовит! При попадании на кожу он вызывает ожоги, при этом он всасывается через кожу и может вызвать отравление!**

■ В конце XIX в. шотландский врач Д. Листер впервые провел операцию, используя в качестве антисептика карболовую кислоту. Впоследствии от фенола как антисептика отказались из-за его способности вызывать сильнее ожоги тканей. Его вытеснили более эффективные и менее раздражающие кожу производные фенола.



Демонстрационный опыт. В пробирку нальем 3 мл H_2O и добавим шпателем несколько кристалликов фенола. Смесь встряхнем. Раствор мутнеет, на дне пробирки остаются кристаллы. Пробирку слегка нагреем (до растворения кристаллов). Что вы наблюдаете? Почему раствор стал прозрачным? Затем содержимое пробирки охладим. Что вы наблюдаете? Сделайте выводы.

Химические свойства фенола. Наличие в молекуле фенола как гидроксильной группы, так и бензольного кольца в углеводородном радикале фениле обуславливает его химические свойства.

Проблема. Опираясь на знание строения 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 *схожими со свойствами спиртов*.

1. Фенол реагирует с *щелочными металлами*.



Демонстрационный опыт. В расплавленный фенол опустим небольшой кусочек очищенного и осушенного натрия. Происходит химическая реакция с выделением водорода (поджигаем лучинкой) и образованием фенолята натрия (подобного алкоголятам):



2. В отличие от одноатомных спиртов фенол реагирует *со щелочами*.

■ Демонстрационные опыты по исследованию химических свойств фенола

Оборудование и реактивы: аппарат Киппа (заряженный на углекислый газ), фенол кристаллический, 3%-й раствор фенола, бромная вода (6 капель брома на 50 мл воды), 10%-й раствор NaOH, 1%-й раствор FeCl₃, 5%-й раствор HCl, растворы лакмуса и фенолфталеина, 5 пробирок, спиртовка, микрошпатель.

Реакции с участием гидроксильной группы

1) В пробирку с помощью пипетки внесем 5 капель 10%-го раствора гидроксида натрия и 1 каплю фенолфталеина, раствор слабо окрасится в малиновый цвет. К раствору щелочи добавим по каплям (до исчезновения окраски) раствор фенола в воде. После добавления каждой капли фенола пробирку с содержимым нужно взбалтывать. Наблюдаем изменения внешнего вида раствора. Напишите уравнение реакции.

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 из аппарата Киппа углекислый газ. Что вы наблюдаете? Запишите уравнения произошедших реакций.

Реакции с участием бензольного кольца

1) В пробирку внесем 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 внесем 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 ее образуется сложное комплексное соединение.) Данная реакция фенола с раствором FeCl₃ является **качественной реакцией на фенол**.

Техника безопасности

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 в раковину не выливается, а сливается в специально приготовленную посуду. Пробирки нужно хорошо промыть водой. После окончания работы необходимо тщательно вымыть руки.

Экспериментально установили, что фенол — химически активное вещество. Как и спирты, он реагирует со щелочными металлами, например с натрием, в результате чего образуются водород и фенолят натрия (солеобразное соединение). Это реакция замещения: на металл замещается водород гидроксильной группы.

Но в отличие от одноатомных спиртов фенол взаимодействует и со щелочами, в частности, вы наблюдали реакцию с гидроксидом натрия.

Проблема. Чем объяснить эту характерную для кислот реакцию фенола со щелочами?

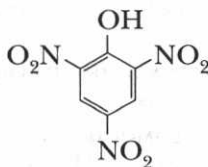
Экспериментально вы исследовали свойства фенолята натрия. Вы наблюдали, что он взаимодействует с соляной кислотой, образуя фенол и воду, а при реакции фенолята натрия с угольной кислотой (она образовалась при пропускании углекислого газа через водный раствор фенолята натрия) раствор мутнеет. Это свидетельствует об образовании фенола, плохо растворимого в холодной воде. Это также доказывает, что даже такая слабая кислота, как угольная, способна вытеснять фенол из фенолята, т. е. что фенол обладает *еще более слабыми кислотными свойствами, чем угольная кислота*.

3. Вы также наблюдали реакцию фенола с *бромной водой*. Признаком ее было образование белого осадка трибромфенола, его формула — $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{OH}$, которая доказана экспериментально. Три атома водорода в бензольном кольце замещаются на атомы брома.

Бензол с бромной водой не реагирует, а с бромом взаимодействует лишь при наличии катализатора (железные опилки), причем бром замещает в бензольном ядре только один атом водорода.

Проблема. Почему реакция фенола с бромом протекает с большей легкостью, чем с бензолом, и при этом замещаются в бензольном ядре три атома водорода, а не один, как в случае с бензолом? Постарайтесь решить эту проблему самостоятельно!

4. В реакцию с фенолом могут вступать не только галогены. Аналогично и с большой легкостью протекает реакция фенола с *азотной кислотой*, где основным продуктом является 2,4,6-тринитрофенол, называемый пикриновой кислотой, — $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$:



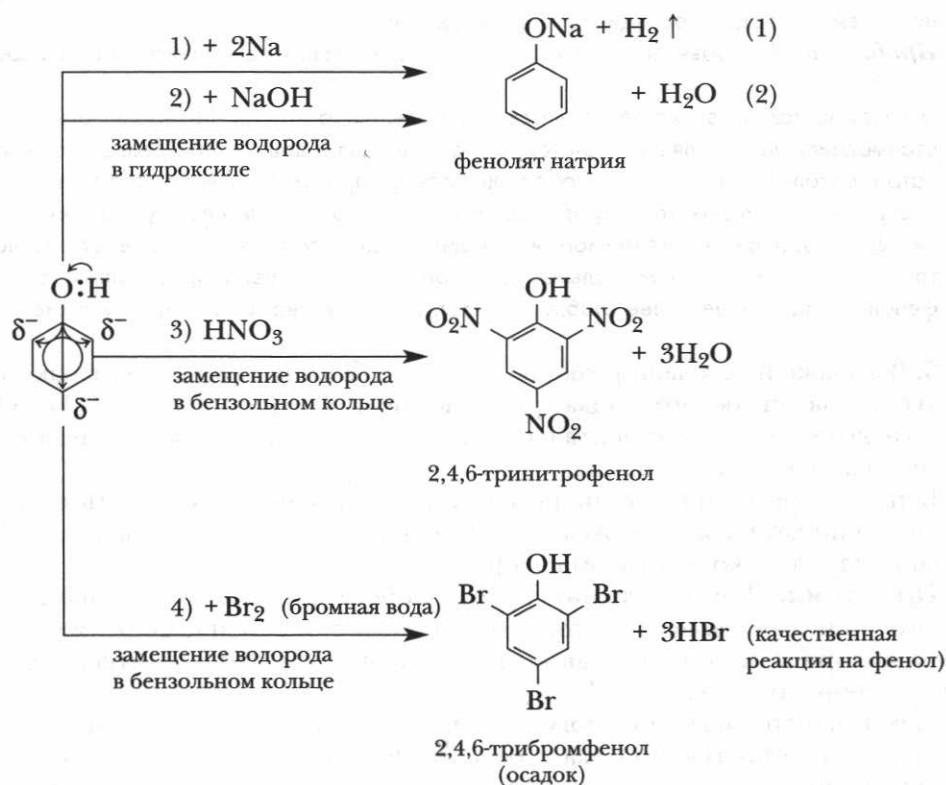
пикриновая кислота

Пикриновая кислота служит основой производства взрывчатых веществ и красителей.

Фенол — активное вещество, химические свойства которого обусловлены как функциональной группой $-\text{OH}$, так и бензольным кольцом радикала фенила, которые взаимно влияют друг на друга.

Итак, для фенола характерны *реакции замещения* (схема 2).

Схема 2. Реакции замещения фенола



Обобщим наши наблюдения и знания о химических свойствах бензола в таблице 13.

На примере фенола вы наглядно убедились в реальности учения о взаимном влиянии атомов в молекулах, разработанного А.М. Бутлеровым.

Получение и применение фенолов. Фенолы выделяют из каменноугольной смолы, из продуктов переработки бурого угля, торфа и древесины. Их получают также синтезом из бензола и его производных (см. схему 3).

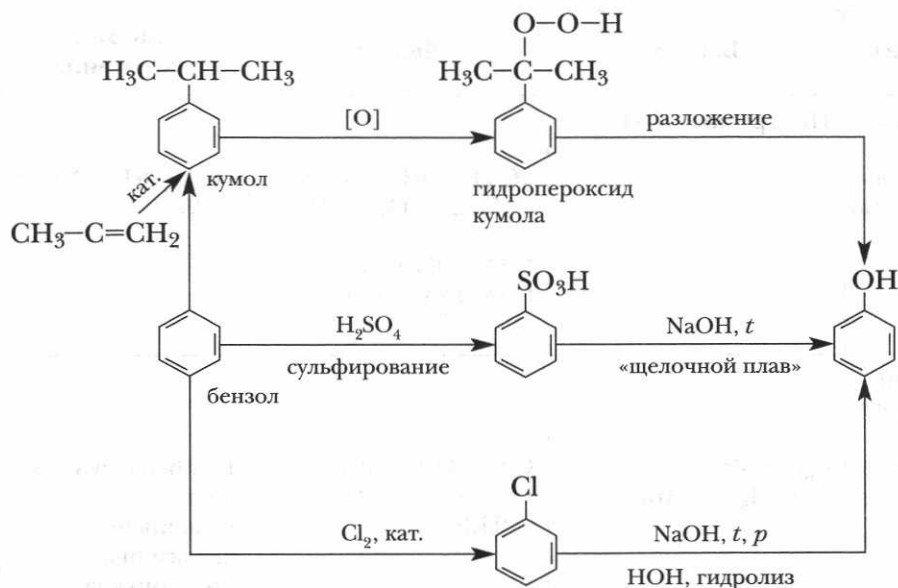
Таблица 13. Сравнение химических свойств фенола, бензола и спиртов

Свойства	Бензол	Фенол	Спирты (одноатомные)
1. Реакции —ОН: а) с щелочными металлами б) с щелочами	Нет группы —ОН	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{—ONa} + \text{H}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$ <p style="text-align: center;">—</p>
2. Реакции бензольного кольца: а) с бромом б) с HNO_3 в) с FeCl_3	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{Fe}} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HONO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.})} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">нитробензол</p> <p style="text-align: center;">—</p>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{—OH} + 3\text{HBr}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} + 3\text{HNO}_3 (\text{конц.}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{—OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">пикриновая кислота</p> <p>Продукт — фенолят железа (III) темно-фиолетового цвета — <i>качественная реакция на фенолы</i></p>	<p>Нет бензольного кольца, реакция не характерна, но возможна</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH} + \text{H—ONO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{—ONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">этилнитрат (взрывчатое в-во)</p> <p style="text-align: center;">—</p>

Современной является технология комплексного получения фенола и ацетона из бензола и пропилена. 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 используется для производства красителей, фенолформальдегидных пластмасс, лекарственных веществ.

Схема 3. Получение фенола



■ 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 фенолы 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!** Его химические свойства обусловлены как функциональной группой $-\text{OH}$, 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, в отличие от бензола, в реакциях

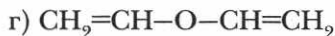
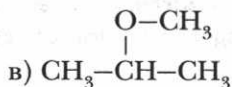
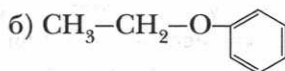
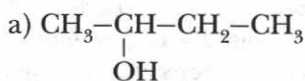
замещения атомов водорода бензольного кольца фенол образует 2,4,6-производные (трибромфенол, тринитрофенол и др.).

3. Фенолы находят широкое применение в медицине как антисептические и дезинфицирующие средства, в пищевой промышленности как антиоксиданты и в химическом производстве в качестве сырья для производства пластмасс, лекарств.

Основные понятия. Фенолы • Фенил • Строение молекулы фенола • Взаимное влияние радикала и функциональной группы • Особенности проявления химических свойств • Антиоксиданты • Токсичность фенолов и экология окружающей среды

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие соединения называются фенолами и в чем их отличие от ароматических спиртов?
- 2. Напишите структурную формулу фенола и покажите смещение электронной плотности в молекуле.
- 3. Чем обусловлены кислотные свойства фенола и почему они выражены сильнее, чем у спиртов?
- 4. Напишите уравнения химических реакций фенола и раскройте их отличия от реакций у бензола.
- 5. Даны водные растворы этанола, этиленгликоля и фенола. Как экспериментально отличить их?
- 6. При нитровании 0,5 моль фенола было получено 100 г тринитрофенола. Определите его практический выход (в %) от теоретически возможного.
- 7. Составьте формулы возможных изомеров для двухатомных фенолов, имеющих состав $C_6H_4(OH)_2$.
- 8. Назовите вещества:



- * 9. Конкретизируйте схему 3 (с. 170) и укажите условия протекания реакций.

Альдегиды и кетоны относятся к кислородсодержащим соединениям. Они являются карбонильными производными углеводов, или карбонильными соединениями, так как содержат функциональную **карбонильную группу** >C=O .

Гомологические ряды предельных альдегидов и кетонов имеют одинаковую общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Согласно правилам номенклатуры IUPAC названия альдегидов образуются путем добавления суффикса *-аль*, кетонов — суффикса *-он* к названию соответствующего углеводорода.

§ 27. Альдегиды. Классификация, номенклатура и особенности строения

?

С какими альдегидами вам приходилось встречаться в жизни?

Продуктом какой уже знакомой вам реакции является формальдегид? Ацетальдегид?

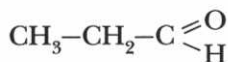
Запишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

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. Пиродоксаль является одной из форм витамина B_6 .

Основные признаки и строение альдегидов отражает определение данного класса соединений.

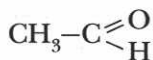
Альдегидами называются производные углеводов, в молекулах которых карбонильная группа связана с углеводородным радикалом и атомом водорода.



Общая структурная формула альдегидов $R-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$, где группа $-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ называется **альдегидной** и является функциональной.

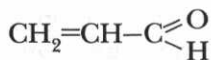
По характеру углеводородного радикала альдегиды можно разделить на три группы.

Предельные альдегиды



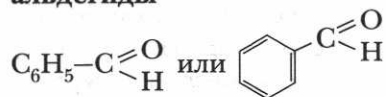
уксусный альдегид

Непредельные альдегиды



акролеин

Ароматические альдегиды



бензальдегид

Общая формула **гомологического ряда предельных альдегидов**: $C_n H_{2n+1} CHO$.

В гомологическом ряду (табл. 14) по мере удлинения углеродной цепи наблюдаются закономерные изменения физических свойств альдегидов.

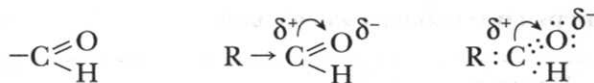
Таблица 14. Гомологический ряд предельных альдегидов

Молекулярная формула	Структурная формула	Названия (исторические и международное)	Температура кипения, °C	Растворимость, г/100 г воды
CH_2O	$H-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	Муравьиный альдегид. Формальдегид. Метаналь	-21,2	Растворим
C_2H_4O	$CH_3-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	Уксусный альдегид. Ацетальдегид. Этаналь	+20,2	Растворим
C_3H_6O	$C_2H_5-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	Пропионовый альдегид. Пропаналь	+48,8	16
C_4H_8O	$C_3H_7-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	Масляный альдегид. Бутаналь	+73	4
$C_5H_{10}O$	$C_4H_9-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	Валериановый альдегид. Пентаналь	+103	Малорастворим

■ Формальдегид — газ, ацетальдегид — летучая жидкость, последующие члены гомологического ряда — жидкости, высшие гомологи — твердые 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. Каково происхождение названия «альдегид»? Сравним состав молекул альдегида и спирта с одинаковым числом атомов углерода, например уксусного альдегида C_2H_4O и этилового спирта C_2H_6O . Можно увидеть, что у альдегида на два атома водорода меньше. На этом основании можно сделать вывод: альдегид — это продукт дегидрирования спирта. Действительно, при каталитическом окислении спиртов от их молекул отщепляются два атома водорода и образуются альдегиды (см. § 23). Слово «альдегид» происходит от лат. *alcohol* и *dehydrogenatus*, что переводится как «дегидрированный спирт». Исторические названия альдегидов обычно связаны с названиями кислот, в которые они переходят при окислении.

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 этенах (рис. 41).

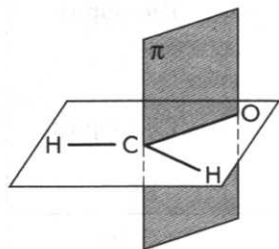


Рис. 41. Схема образования π -связи в карбонильной группе альдегидов

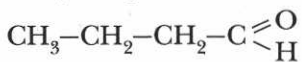
Атом кислорода как более электроотрицательный вызывает смещение электронной плотности к себе, на нем накапливается частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода альдегидной группы, от которого оттянуты электроны, образуется частичный положительный заряд. Следовательно, двойная связь

в группе $>C=O$ полярна и способна по месту ее разрыва присоединять другие полярные молекулы.

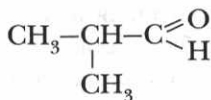
■ Атом углерода в альдегидной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Три орбитали атома углерода альдегидной группы, например в молекуле уксусного альдегида, затрачиваются на образование σ -связей с атомом углерода радикала и атомом водорода функциональной группы, которые, как и в молекуле 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:



бутаналь
(масляный альдегид)



2-метилпропаналь
(изомасляный альдегид)

Важнейшими представителями альдегидов являются *формальдегид* и *ацетальдегид*.

Формальдегид — альдегид муравьиной кислоты (от лат. *formica* — «муравей»). Формальдегид — газ с резким запахом, единственный газообразный представитель альдегидов. Он вызывает раздражение слизистых тканей и оказывает сильное действие на центральную нервную систему. **Формальдегид опасен для здоровья!** В воде хорошо растворим. Обычно он используется в виде водного раствора. Водный раствор его называют *формалином*. В нем обычно содержится около 30 % формальдегида.

Ацетальдегид является альдегидом уксусной кислоты (от лат. *acetum* — «уксус»). Поэтому его еще называют *уксусным альдегидом*. Этот альдегид — легкокипящая жидкость с резким запахом зеленой листвы. Хорошо растворим в воде. **Очень токсичен!** Он гораздо более активен, чем этанол, по отношению к широкому спектру веществ, участвующих в биохимических реакциях, протекающих в организме человека, способен соединяться с белками и другими органическими соединениями, подавляет дыхательные процессы в клетках.

■ Простейшим непредельным альдегидом является **акролеин** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$. Это жидкость с резким неприятным запахом, раздражающая слизистые оболочки. Он проявляет реакции, характерные для этиленовых углеводородов и альдегидов. Акролеин выделяется при обезживании глицерина специальными веществами. Подобный процесс наблюдается при пригорании жиров. Акролеин применяется для производства некоторых полимеров.

Наибольшее значение из ароматических альдегидов имеет **бензойный альдегид**, или **бензальдегид**. Это бесцветная жидкость с запахом горького миндаля. Он содержится в миндале, в листьях черемухи, косточках персиков и абрикосов. Бензальдегид легко окисляется на воздухе, образуя бензойную кислоту. Бензальдегид применяют в производстве красителей, некоторых пищевых ароматизаторов и многих других органических соединений.

Основные понятия. Альдегиды • Альдегидная группа • Классификация альдегидов • Гомологический ряд предельных альдегидов • Строение молекул альдегидов • Формальдегид • Ацетальдегид

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие функциональные группы содержат альдегиды? Дайте их определение.
- 2. Составьте структурные и электронные формулы: а) формальдегида (метаналь) и б) масляного альдегида (бутаналь). Приведите примеры изомеров бутаналь.
- 3. На примере двух гомологов предельных альдегидов покажите, в чем проявляется взаимное влияние атомов в молекуле.
- 4. Вычислите массовую долю каждого из химических элементов в молекуле пропаналь.
- 5. Напишите структурные формулы: а) 2,3-диметилбутаналь, б) 2,4-диметилпентаналь. Составьте электронную формулу пропаналь.
- 6. Чем объяснить хорошую растворимость в воде первых гомологов ряда предельных альдегидов? Дайте аргументированный ответ.

§ 28. Химические свойства альдегидов

- ? От чего зависят химические свойства веществ?
В каких условиях проявляются химические свойства вещества?
Какие химические свойства можно предположить у альдегидов?
Приведите примеры реакций полимеризации и поликонденсации углеводов, запишите уравнения их реакций (или схемы) и дайте им определение.

Химические свойства альдегидов, как и других соединений, обусловлены их строением и, прежде всего, их наиболее реакционноспособными химическими связями. Таковыми являются химические связи атомов функциональной группы. Химические свойства альдегиды могут проявлять и за счет углеводородного радикала, который испытывает определенное влияние функциональной группы. Химические свойства проявляются в химических реакциях.

Поскольку важнейшей химической закономерностью является **зависимость химических свойств соединения от его строения**, еще раз обратимся к особенностям химического и электронного строения молекул альдегидов.

Наиболее реакционноспособными в альдегидах являются связь между атомом углерода и водорода C—H и π -связь в альдегидной группе $>C=O$.

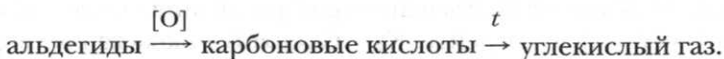
Проблема. Опираясь на свои знания о строении альдегидов, предскажите возможные для них типы химических реакций.

Альдегиды вступают в реакции разного типа. Но прежде всего это *реакции, обусловленные наличием альдегидной группы*. Вместе с тем альде-

гидная группа влияет на углеводородный радикал, делая некоторые его атомы водорода более подвижными. Рассмотрим наиболее типичные реакции альдегидов.

1. Реакции окисления

Для альдегидов характерны реакции окисления, причем альдегиды окисляются легче, чем спирты. Реакции осуществляются по месту связи C—H альдегидной группы. Схема реакции окисления:



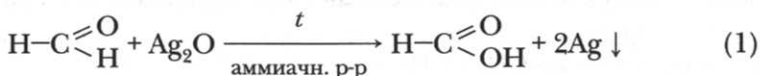
В качестве окислителей можно использовать $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде, оксиды и гидроксиды меди, серебра. Окислять альдегиды могут даже слабые окислители — оксиды и гидроксиды тяжелых металлов.



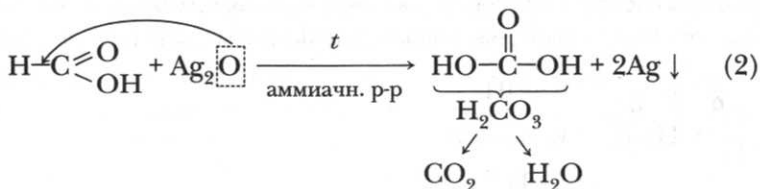
Лабораторные опыты

1. Окисление формальдегида аммиачным раствором оксида серебра (см. ссылку на с. 112). В чистую пробирку (держите ее вертикально!) 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? Образуется блестящее «зеркало». Как только оно получилось, нагревание прекратите. Содержимое пробирки слейте в специальную емкость, пробирки с «зеркалом» положите в специальном месте, указанном учителем (остатки серебра пойдут на переработку). **Реакция «серебряного зеркала» является характерной, или качественной, реакцией на альдегиды.**

Запишем уравнение реакции:



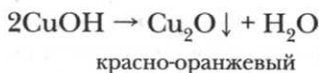
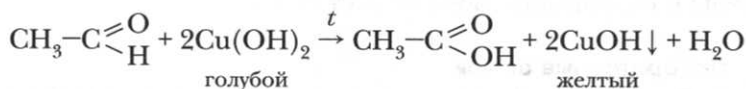
при дальнейшем течении реакции:



Реакция «серебряного зеркала» требует соблюдения особых условий: чистые, хорошо вымытые пробирки и выдержанная концентрация необходимых растворов. В этом случае на стенках пробирки ровно оседает серебро, образуя зеркальный налет.

В этой реакции формальдегид окисляется в угольную кислоту, а оксид серебра (I) восстанавливается до чистого металла — серебра.

2. Реакция ацетальдегида с гидроксидом меди (II). В чистую пробирку прилейте к сульфату меди (II) около 1 мл раствора гидроксида натрия (щелочь должна быть в избытке). Наблюдайте, что образовалось и какого цвета. 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 раствора? Вначале можно заметить образование желтого осадка гидроксида меди (I) CuOH , который затем превращается в красный осадок. Это Cu_2O .

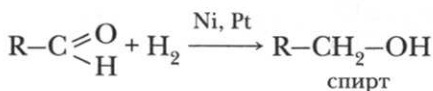


Эта реакция используется в медицинских биохимических лабораториях для обнаружения альдегидов при анализах на сахар в крови и моче.

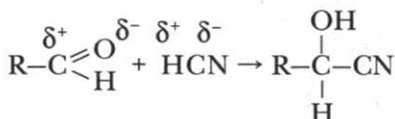
2. Реакции присоединения

а) Гидрирование

Присоединение водорода происходит за счет разрыва π -связи между атомом кислорода и атомом углерода. Эта реакция восстановления идет в присутствии катализатора; в результате ее альдегид превращается в спирт.



■ Альдегиды способны присоединять к себе не только водород, но и другие вещества, особенно полярные соединения, например цианид водорода (синильную кислоту):

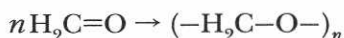


В случае присоединения к молекуле альдегида молекулы полярного вещества, например HCN , положительно заряженный водород этого вещества присоединяется к атому кислорода карбонильной группы, имеющему на себе частичный отрицательный заряд, а отрицательно заряженная часть цианида водорода присоединяется соответ-

ственно к атому углерода карбонильной группы, несущему частично положительный заряд. Продуктом этой реакции является соединение — **циангидрин**, которое в природе содержится в ядрах косточек вишен, слив, абрикосов. Надо иметь в виду, что синильная кислота (циановодород) ядовита.

б) Полимеризация

Альдегиды вступают в реакцию полимеризации за счет двойной связи в группе $>C=O$. При длительном хранении формалина заметно образование белого осадка полимера формальдегида — **параформа**:



где n — степень полимеризации (у параформа небольшая: $n = 8-10$).

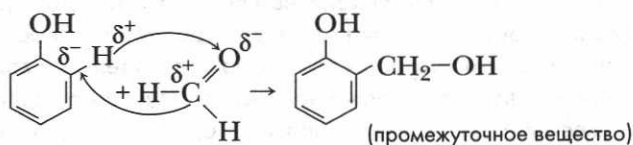
В присутствии катализатора муравьиный альдегид может образовывать полимер со степенью полимеризации до 1000, продуктом этой реакции является **полиформальдегид**.

3. Реакции поликонденсации

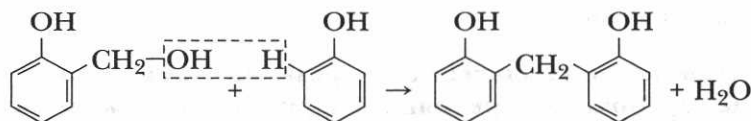
Некоторые альдегиды, например формальдегид, могут вступать за счет активной связи $C=O$ в карбонильной группе в реакцию поликонденсации с фенолом или мочевиной (карбамидом), при этом образуются высокомолекулярные соединения — **фенолоформальдегидные смолы**.

■ Формальдегид в присутствии катализатора (кислота или щелочь) реагирует с фенолом.

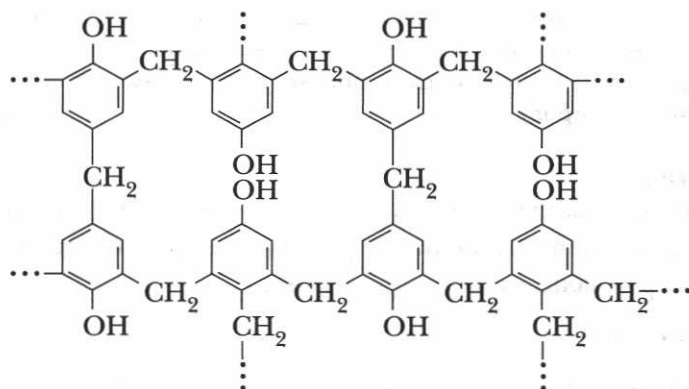
1) На первой стадии идет реакция присоединения:



2) На второй стадии промежуточное вещество взаимодействует со следующей молекулой фенола, отщепляя воду:



3) Процесс продолжается вплоть до образования полимера — **фенолоформальдегидной смолы**. Побочным продуктом реакции является вода.



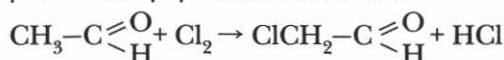
фенолоформальдегидная смола

Вспомните определение реакции поликонденсации.

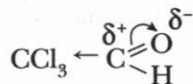
Химические реакции, в ходе которых из низкомолекулярных веществ образуются высокомолекулярные (полимеры) и как побочный продукт — новые низкомолекулярные вещества (вода), называются реакциями поликонденсации.

■ 4. Реакции замещения

Это реакции углеводородного радикала альдегидов. Атомы водорода в углеводородном радикале способны замещаться на атомы галогенов. Примером может служить реакция хлорирования альдегида:



Хлорирование идет до тех пор, пока не получится конечный продукт — трихлоруксусный альдегид — хлораль. Атомы хлора оттягивают часть электронной плотности от углерода карбонильной группы, и на нем возрастает частично положительный заряд. Карбонильная группа становится более поляризованной, чем в уксусном альдегиде. Поэтому трихлоруксусный альдегид будет проявлять большую активность в реакциях присоединения, чем ацетальдегид.



трихлоруксусный альдегид (хлораль)

Качественные реакции на альдегиды — реакция с аммиачным раствором оксида серебра(I) («серебряного зеркала»), а также реакция взаимодействия с фуксинсернистой кислотой.



Лабораторный опыт

Оборудование: пробирка, раствор фуксинсернистой кислоты (*ре-актив Шиффа*), раствор формальдегида.

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.

Выводы

1. Химические свойства альдегидов определяются прежде всего их функциональной группой.
2. В альдегидной группе между атомами углерода и водорода, углерода и кислорода расположены полярные связи $C-H$ и $C=O$, обуславливающие участие альдегидов в окислительно-восстановительных реакциях.
3. Для альдегидов характерны **окислительно-восстановительные реакции**. При реакциях окисления они легко окисляются до карбоновых кислот, при реакциях восстановления образуются спирты.
4. В карбонильной группе $>C=O$, входящей в состав альдегидной группы, атомы углерода и кислорода соединены двойной связью. Поэтому для альдегидов характерны **реакции присоединения** (например, взаимодействие альдегидов с водородом в присутствии катализаторов).
5. Альдегиды способны вступать в **реакции полимеризации и поликонденсации**, имеющие огромное значение для получения пластмасс.
6. Для обнаружения альдегидов служат реакции с фуксинсернистой кислотой, а также реакции с аммиачным раствором оксида серебра (I) и гидроксидом меди (II). Они являются **качественными реакциями** на альдегиды. Эти реакции не характерны для кетонов, т. к. они затрагивают связь $C-H$ альдегидной группы, которой у кетонов нет.

Основные понятия. Альдегидная группа • Основные типы реакций альдегидов: окисления, восстановления, присоединения, полимеризации, поликонденсации • Фенолформальдегидные смолы • Качественные реакции на альдегидную группу

Вопросы и задания

- ☐ 1. Почему альдегидная группа определяет основные химические свойства альдегидов? Дайте обоснованный ответ.
- ☐ 2. Какие реакции характерны для альдегидов? Приведите примеры некоторых реакций, укажите причины и условия их протекания.
- ☐ 3. Какие признаки химической реакции можно обнаружить при добавлении в раствор уксусного альдегида фуксинсернистой

кислоты? Какие еще реактивы используются для обнаружения альдегидов? Запишите уравнения соответствующих реакций.

- 4. 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.
- 5. Вычислите массу уксусного альдегида, который был окислен аммиачным раствором оксида серебра (I), если при этом было получено 64 г уксусной кислоты, что составляет 0,8 массовой доли от теоретически возможного.
- 6. Пропаналь подвергли реакции монохлорирования. За счет какой части молекулы альдегида осуществляется эта реакция и какая остается без изменений? Напишите уравнение реакции и укажите ее тип. Какой атом водорода в радикале замещается хлором? Назовите полученное соединение.
- * 7. Как можно различить растворы глицерина и формальдегида с помощью одного реактива? Представьте проект решения этой экспериментальной задачи.

§ 29. Применение и получение альдегидов

? Изучая химические реакции углеводов и спиртов, вы уже встречались с некоторыми способами получения альдегидов. Вспомните их и запишите уравнения химических реакций.

Как получают фенолформальдегидные смолы и какое они имеют значение?

Приведите примеры применения известных вам альдегидов.

Что собой представляет формалин?

Применение альдегидов. Наибольшее применение из альдегидов имеют формальдегид и ацетальдегид. Применение веществ основано на их свойствах.

Задание. Предложите возможные способы получения формальдегида и ацетальдегида и дайте им обоснование.

Формальдегид имеет широкое применение в быту. Водный раствор формальдегида называется **формалином**. Он используется для дезинфекции помещений, морских судов, складов, хирургических инструментов, для хранения анатомических препаратов. В сельском хозяйстве его применяют для протравливания семян. Формальдегид широко применяется и в кожевенной промышленности как дубильное вещество, делающее кожи более твердыми.

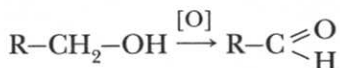
Большое количество формальдегида используется в производстве пластмасс — **фенолформальдегидных**, получаемых реакцией поликонденсации, и **полиформальдегидных**, являющихся продуктом реакции полимеризации. Фенолформальдегидные пластмассы широко применяют в электротехнике (выключатели, розетки и др.). На основе фенолформальдегидных смол

готовят клеи, лаки, эмали, краски, политуры. Из полиформальдегида изготавливают литые и пленочные изделия.

Ацетальдегид (уксусный альдегид) используется для производства уксусного ангидрида пластмасс, а также для других органических синтезов.

Ацетальдегид и его производные идут на изготовление некоторых лекарств. В предыдущем параграфе рассматривалась реакция хлорирования уксусного альдегида, конечным продуктом которой является **хлораль** (трихлоруксусный альдегид). Хлораль ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{CONH}_2$) 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. При растворении хлорала в воде образуется хлоральгидрат $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$.

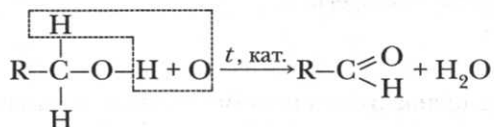
Получение альдегидов. Общим способом получения всех альдегидов является **окисление спиртов**. Уравнение реакции в общем виде:



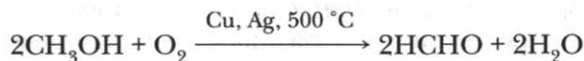
С примерами окисления спиртов в альдегиды вы встречались при изучении темы «Спирты».

Задание. Вспомните лабораторный опыт окисления этилового спирта с помощью медной проволоки. Запишите уравнение этой реакции.

Рассмотрим ее схему:

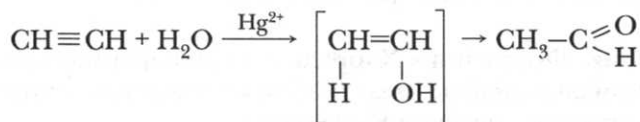


В промышленных условиях **метаналь**, или **формальдегид**, получают, пропуская через реактор смесь паров метанола с воздухом над поверхностью раскаленной медной или серебряной сетки (катализатора).



? Вспомните строение и химические свойства ацетилена.

■ Долгое время ацетальдегид получали в промышленности **гидратацией ацетилена** (реакцией Кучерова). Эта реакция синтеза была открыта в 1881 г. русским ученым М.Г. Кучеровым.



Реакция идет в несколько стадий. Сначала идет реакция гидратации ацетилена по месту одной π -связи в ацетиле. Эта реакция идет в присутствии солей ртути. В результате образуется непредельный виниловый спирт.

Непредельный виниловый спирт, у которого гидроксильная группа находится у атома углерода, связанного с другим атомом углерода двойной связью, неустойчив. Поэтому он легко изомеризируется в уксусный альдегид.

Получение ацетальдегида реакцией М.Г. Кучерова может быть осуществлено в лаборатории в специальной установке (рис. 42). Однако в школьной лаборатории этот опыт проделывать нельзя из-за крайней ядовитости катализатора — солей ртути.

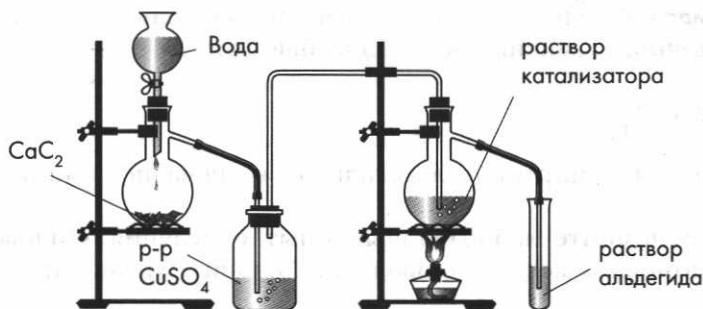
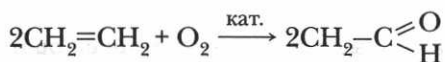


Рис. 42. Лабораторное получение уксусного альдегида гидратацией ацетилена (по Кучерову)

Промышленное получение ацетальдегида этим способом сейчас практически не осуществляется, потому что имеет существенный недостаток из-за использования ядовитых соединений ртути, вредных для здоровья работников, а также дорогостоящего карбида.

Поэтому в настоящее время разработан и внедрен способ получения ацетальдегида каталитическим окислением этилена. Окисление этилена осуществляется кислородом в присутствии катализаторов — хлоридов палладия и меди ($\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$).

Этот процесс можно представить упрощенной схемой:



Данный способ получения уксусного альдегида менее вреден для здоровья, а сырье (этилен) более доступно и дешево, чем ацетилен.

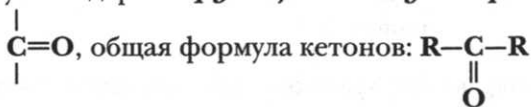
Основные понятия. Формалин • Хлораль • Фенолоформальдегидные и полиформальдегидные пластмассы • Окисление спиртов • Гидратация ацетилена (реакция Кучерова)

Вопросы и задания

- ▲ 1. Назовите основные области применения формальдегида и ацетальдегида.
- ▲ 2. В чем заключается общий способ получения альдегидов? Запишите схему этого процесса.
- 3. Какую массу составляет ацетальдегид, полученный из 44,8 м³ ацетилена (н. у.), если практический выход его от теоретически возможного составляет 80 %?
- 4. Формальдегид при определенных условиях (раствор в толуоле, катализатор) способен образовывать устойчивый полимер — полиформальдегид, применяемый для получения пластмасс с высокой механической прочностью. Запишите уравнение реакции полимеризации формальдегида, используя структурные формулы, и объясните суть и механизм этой реакции.
- * 5. Составьте схему или таблицу применения альдегидов и их производных, используя дополнительные источники информации.
- * 6. Бензойный альдегид (бензальдегид) — ароматическое соединение с формулой C₆H₅CHO — входит в состав миндального масла. Напишите его структурную формулу. Каковы особенности строения этого альдегида? Где находятся наиболее реакционноспособные химические связи и какое влияние оказывают друг на друга радикал и функциональная группа?

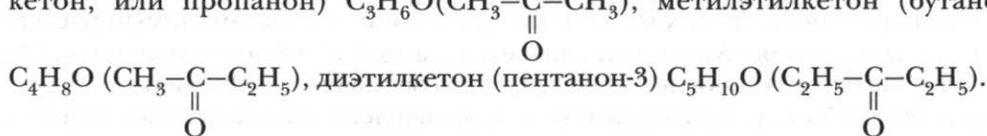
§ 30. Кетоны

Кетоны, как и альдегиды, относятся к карбонильным соединениям. Их молекулы содержат **функциональную карбонильную группу** атомов:



- ? Чем кетоны отличаются от альдегидов, в чем их сходство? Дайте определение кетонов.
- Какие кетоны вы знаете и используете в быту?
- Раскройте особенности электронного строения карбонильной группы.
- Какие реакции кетонов возможно определить по строению их функциональной группы?

Важнейшими представителями кетонов являются: ацетон (диметилкетон, или пропанон) C₃H₆O (CH₃-C-CH₃), метилэтилкетон (бутанон)



Кетонами называются производные углеводов, в молекулах которых карбонильная группа атомов связана с двумя углеводородными радикалами.

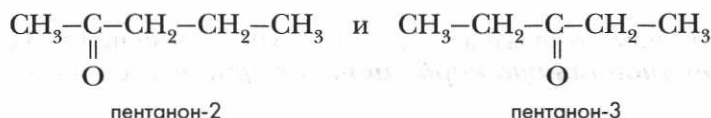
■ Правила IUPAC рекомендуют в названиях кетонов использовать суффикс *-он*. Так, простейший из кетонов — ацетон по номенклатуре IUPAC называется пропаном, следующие члены гомологического ряда: C_4H_8O — бутанон, $C_5H_{10}O$ — пентанон и т. д.

Однако часто используются и тривиальные названия, что допускается для наиболее распространенных кетонов. Например, мало кто называет ацетон пропаномом, предпочитая историческое название.

Гомологический ряд предельных кетонов имеет такую же общую формулу, как и ряд альдегидов, — $C_nH_{2n+1}CHO$. Первые представители кетонов — жидкости, хорошо растворимые в воде, например ацетон. С увеличением молекулярной массы растворимость кетонов уменьшается, а температура кипения увеличивается.

Задание. Сравните закономерные изменения свойств в гомологических рядах предельных кетонов и альдегидов, сделайте соответствующие выводы.

■ Для кетонов характерна **изомерия положения функциональной группы**. Так, в молекуле пентанона атом углерода карбонильной группы может быть как вторым, так и третьим атомом основной цепи. Изомерия кетонов обусловлена также и строением углеводородных радикалов, находящихся у карбонильной группы, например:



Задание. Напишите структурные формулы возможных изомеров пентана и гексанона.

Предельные альдегиды и кетоны имеют одинаковую общую формулу гомологических рядов, следовательно, они являются между собой изомерами.

Проблема. Докажите это утверждение.

Важнейшим представителем кетонов является ацетон $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ (рис. 43).

Ацетон — бесцветная жидкость с характерным запахом, хорошо вам знакомым. Вероятно, у многих из вас найдется в доме этот незаменимый растворитель красок, лаков. Ацетон смешивается с водой в любых отношениях. Он хорошо растворяет многие вещества, поэтому является незаменимым растворителем в быту и в лакокрасочной промышленности. Он также широко

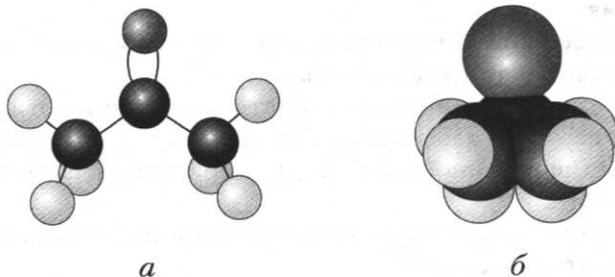


Рис. 43. Модели молекулы ацетона: *а* — шаростержневая; *б* — масштабная

используется в производстве полимерных материалов и взрывчатых веществ. Ацетон встречается и в организме человека. Он является промежуточным продуктом обмена веществ.

Электронное строение кетонов. В карбонильной группе атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, электронная плотность смещена от углерода к атому кислорода как к более электроотрицательному. Связь $C=O$ сильно полярна: на атоме углерода возникает частично положительный заряд, на атоме кислорода — частично отрицательный заряд.

Задание. Вы уже знакомы со строением карбонильной и альдегидной групп. Выразите особенности строения кетонов на примере ацетона электронной и структурной формулами, покажите на них области смещения электронной плотности.

Химические свойства кетонов определяются их строением. По своим химическим свойствам они очень сходны с альдегидами, что обусловлено наличием карбонильной группы. Несмотря на сходство, у кетонов есть и свои особенности: они химически менее активны, чем альдегиды.

Проблема. Чем объясняется меньшая химическая активность кетонов? Раскройте причину этого явления, дайте аргументированный ответ.

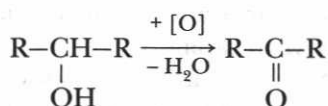
Качественной реакцией на ацетон является образование иодоформа — желтого вещества с характерным запахом, образующегося при нагревании ацетона с иодом в присутствии щелочей.

■ В промышленности используются различные способы получения ацетона. В настоящее время большое количество ацетона получают попутно с фенолом при его производстве кумольным методом. Из бензола и пропана получают кумол $C_6H_5-CH(CH_3)_2$, который после этого окисляют кислородом воздуха и затем на продукт окисления действуют H_2SO_4 . При этом образуются фенол и ацетон.

Основные понятия. Кетоны • Функциональная карбонильная группа • Изомерия и номенклатура • Окисление кетонов • Качественная реакция на ацетон

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие кислородсодержащие соединения относятся к кетонам? Составьте общую формулу предельных кетонов.
- 2. Сравните строение и химические свойства кетонов и альдегидов на примере уксусного альдегида и ацетона. Что у них общего и различного? Запишите необходимые для сравнения формулы и уравнения реакций.
- 3. Как можно отличить друг от друга этаналь и пропанон, как иначе можно назвать эти вещества?
- 4. Какие реакции характерны для кетонов? Приведите примеры и составьте уравнения некоторых реакций.
- * 5. Если в вашем доме есть ацетон, опишите его агрегатное состояние и некоторые физические свойства, укажите, в каких целях он применяется в быту.
- * 6. Ацетон и метилэтилкетон можно получить окислением соответствующих алкенов. Напишите формулы указанных веществ и составьте уравнения реакций, лежащих в основе их получения.
- * 7. Для синтеза кетонов в промышленности в качестве исходного вещества берется вторичный спирт:



Запишите уравнения возможных реакций этого процесса.

Выводы

- 1. 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 $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$. Названия альдегидов образуются прибавлением суффикса *-аль*.
- 2. Представителями альдегидов являются формальдегид (метаналь) и уксусный альдегид (этаналь). Важнейшие химические свойства альдегидов обусловлены функциональной группой. Для альдегидов характерны реакции: окисления, присоединения, замещения, а также полимеризации и поликонденсации.
- 3. Качественными реакциями на альдегиды являются: реакция «серебряного зеркала», реакция с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и реакция с фуксинсернистой кислотой.
- 4. Кетоны — это производные углеводородов, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Их функциональной группой является карбонильная

группа —C— . В названиях кетонов используется суффикс *-он*. Глав-



ным представителем кетонов является ацетон (пропанон).

5. Предельные альдегиды и соответствующие им кетоны являются изомерами.

6. Кетоны имеют общую с альдегидами карбонильную группу и сходные химические реакции, но альдегиды активнее кетонов, реакции кетонов протекают медленнее. В отличие от альдегидов кетоны не взаимодействуют с фенолами, для них не характерны реакция полимеризации, а также качественные реакции на альдегиды.

7. Альдегиды и кетоны широко применяются как растворители, являются сырьем для производства пластмасс, лаков и продукции фармацевтической промышленности. Получить альдегиды и кетоны можно окислением спиртов и из непредельных углеводородов.

К числу *важнейших функциональных групп* органических соединений относится **карбоксильная группа** $-\text{COOH}$, наличие которой является главным признаком органических кислот и определяет их химические свойства. Сама эта группа может быть рассмотрена как *комбинация* двух ранее рассмотренных групп — карбонильной $>\text{C}=\text{O}$ и гидроксильной $-\text{OH}$.

Органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом, называют карбоновыми кислотами.

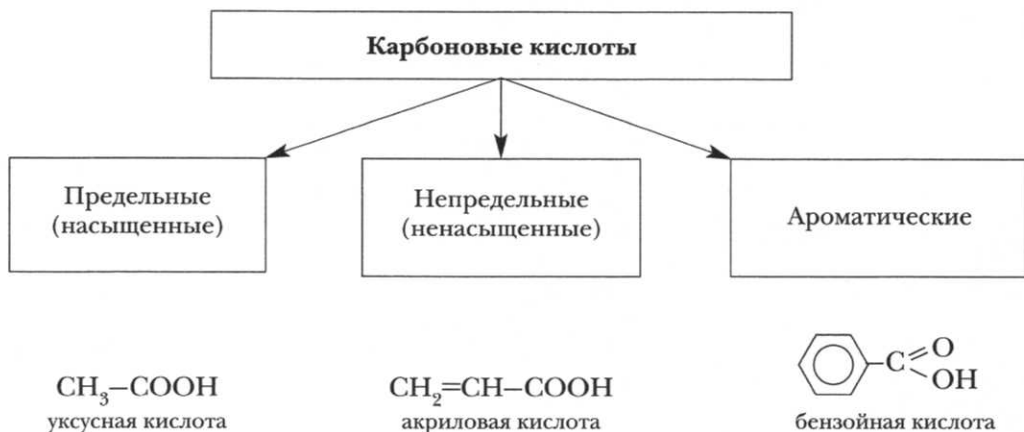
■ Карбоновых кислот в природе много. Однако большая их часть присутствует в различных природных источниках в очень небольших количествах. Поэтому многие из них были открыты относительно недавно благодаря использованию новых методов, в первую очередь — метода газожидкостной хроматографии. Так, в 70-х гг. XX в. было известно около 170 карбоновых кислот. К настоящему моменту выделили в чистом виде еще более 300.

Вполне очевидно, что познакомиться со всеми карбоновыми кислотами невозможно. Поэтому обратимся к их классификации.

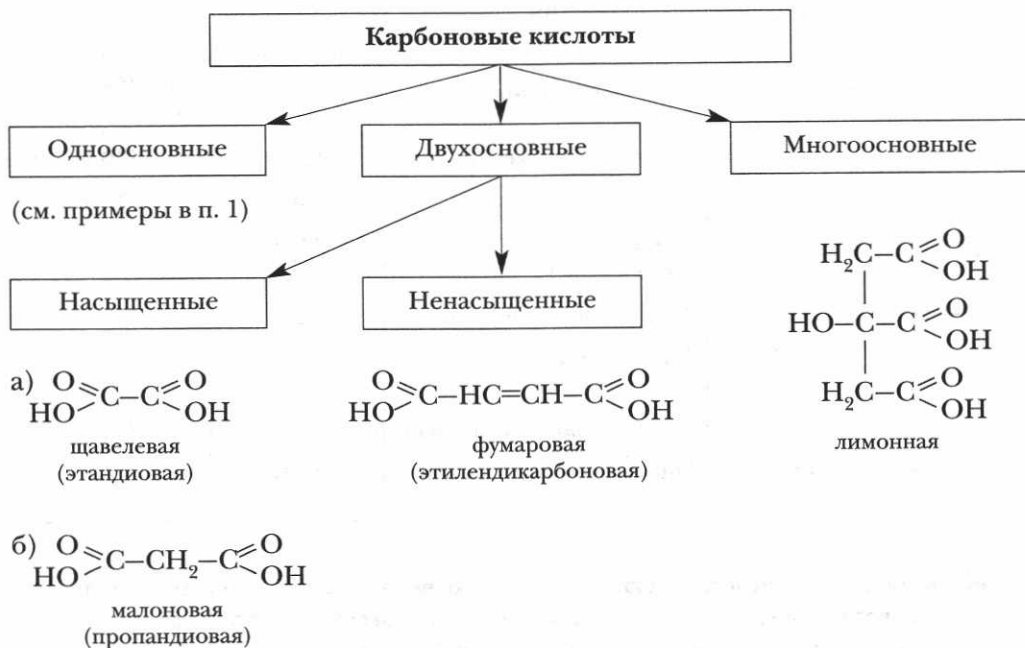
Классификацию карбоновых кислот выполним по двум признакам: по природе углеводородного радикала и по количеству карбоксильных групп (основности) в молекуле (схема 5).

Схема 5. Классификация карбоновых кислот

1. По природе углеводородного радикала



2. По основности



§ 31. Одноосновные насыщенные карбоновые кислоты

? Какие одноосновные карбоновые кислоты вам известны? Каково их распространение в природе?

Наличие каких химических свойств можно ожидать у одноосновных карбоновых кислот?

В чем исключительность состава муравьиной кислоты (по каким признакам ее состав не соответствует общему определению класса карбоновых кислот)?

Состав, номенклатура и распространение их 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. (см. табл. 15).

Однако для первых членов гомологического ряда более употребляемыми являются их тривиальные (исторически сложившиеся) названия: муравьиная, уксусная, валериановая кислоты и т. д. Все тривиальные названия кислот указывают на природные источники, из которых они были впервые выделены.

Таблица 15. Гомологический ряд одноосновных карбоновых кислот нормального строения

Формула	Название	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С
H—COOH	Муравьиная (метановая)	1,220	100,7
CH ₃ —COOH	Уксусная (этановая)	1,049	118,1
CH ₃ —CH ₂ —COOH	Пропионовая (пропановая)	0,992	141,4
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	Масляная (бутановая)	0,964	163,5
CH ₃ —(CH ₂) ₃ —COOH	Валериановая (пентановая)	0,939	186,4
CH ₃ —(CH ₂) ₄ —COOH	Капроновая (гексановая)	0,929	205,3
CH ₃ —(CH ₂) ₅ —COOH	Энантовая (гептановая)	0,910	222

■ Карбоновые кислоты имеют огромное значение в метаболизме всех растительных и животных организмов. Подтверждением этого является широкое распространение их в природе. Например, валериановая кислота содержится в корне всем известного растения валерианы, производные лауриновой (C₁₁H₂₃COOH) — присутствуют в лавровом (до 45%) и кокосовом маслах. Многие кислоты впервые были выделены из продуктов животного происхождения. Так, в козьем молоке от 7 до 14 % приходится на кислоты, содержащие по 6, 8 и 10 атомов углерода. Названия капроновой, каприновой (C₉H₁₉COOH) и каприловой (C₇H₁₅COOH) кислот происходят от латинского слова *капра*, что означает «коза».

Задание 1. Проанализируйте содержание таблицы 15. Какие закономерности изменения физических свойств вы обнаружили?

Физические свойства. Первые три члена гомологического ряда, включая пропионовую кислоту, — *жидкости*, имеющие резкий запах, хорошо растворимые в воде. Следующие гомологи, начиная с масляной кислоты, — также *жидкости*, обладающие резким неприятным запахом, но плохо растворимые в воде. *Высшие* кислоты, с числом атомов углерода 10 и более, представляют собой *твёрдые вещества*, без запаха, нерастворимые в воде. В целом в ряду гомологов с увеличением молекулярной массы уменьшается растворимость в воде, уменьшается плотность и возрастает температура кипения.

Задание 2. Рассмотрите образцы и познакомьтесь с запахами выданных вам муравьиной, уксусной, пальмитиновой и стеариновой кислот.

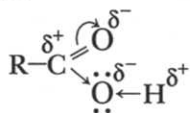
Задание 3. Используя данные таблиц 9 и 15, сравните температуру кипения соответствующих (содержащих одинаковое количество

атомов углерода в радикалах) спиртов и кислот. Чем вы объясните полученные результаты сравнения?

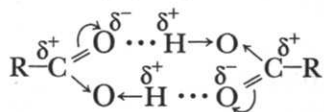
Разумеется, ответ на данный вопрос следует искать в **особенностях строения карбоновых кислот**.

В карбонильной и гидроксильной группах, образующих *карбоксильную группу*, все связи полярны. Объясним **подвижность водородного атома** в карбоксильной группе.

В карбонильной группе электронная плотность смещена от атома углерода к атому кислорода, поэтому на карбонильном углероде возникает частичный положительный заряд. Атом углерода, компенсируя этот положительный заряд, притягивает к себе неподеленную пару электронов атома кислорода гидроксильной группы. 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.



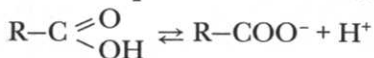
Усиление полярности связи в гидроксильной группе кислот определяет их способность к образованию более прочных, чем у спиртов, водородных связей. Экспериментальные исследования по определению молекулярных масс жидких карбоновых кислот показали, что они состоят из *димеров* — *удвоенных молекул*, образованных водородными связями:



Было обнаружено, что даже в парах уксусной кислоты содержится смесь единичных молекул и димеров, а пары муравьиной кислоты образованы исключительно димерами. Энергия каждой водородной связи в димерах составляет около 7 кДж/моль. Следовательно, относительно высокие температуры кипения, а также и растворимость в воде первых гомологов рассматриваемого ряда карбоновых кислот объясняется их способностью к образованию водородных связей.

Химические свойства. Химические свойства карбоновых кислот обусловлены в первую очередь вышерассмотренными особенностями их строения.

1. Растворимые кислоты диссоциируют в воде:

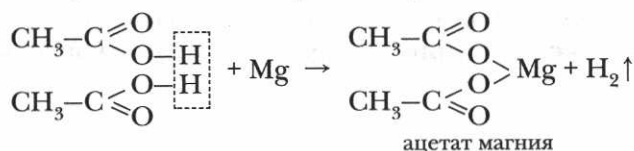
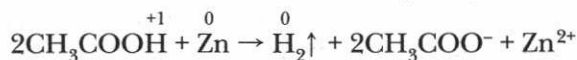
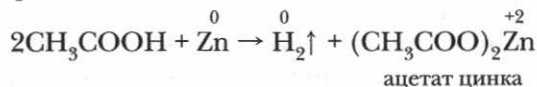


Благодаря наличию в воде иона H^+ они имеют кислый вкус, способны изменять окраску индикаторов и проводить электрический ток. В водном растворе эти кислоты — слабые электролиты. С увеличением углеводородного

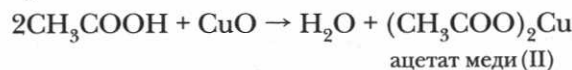
радикала снижается степень диссоциации и сила кислот в разбавленных растворах.

2. Карбоновые кислоты (особенно растворимые в воде) обладают химическими свойствами, характерными для растворов неорганических кислот, т. е. **взаимодействуют с металлами, их оксидами, гидроксидами и слабыми солями.**

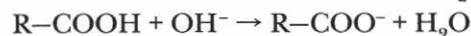
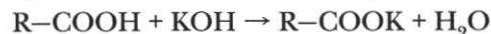
а) Взаимодействие с металлами (активными и среднеактивными) с образованием солей:



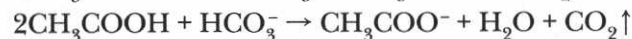
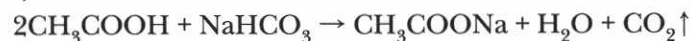
б) Взаимодействие с оксидами металлов:



в) Взаимодействие со щелочами:



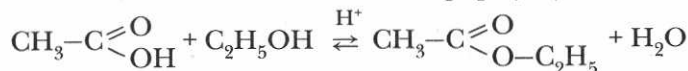
г) Взаимодействие с солями слабых кислот:



Задание. Запишите тривиальное название гидрокарбоната натрия. Что вам известно о практическом применении реакции, уравнение которой (г) приведено выше? Как вы полагаете, подвергаются ли соли карбоновых кислот гидролизу? Почему?

3. Специфическое свойство предельных, а также непредельных карбоновых кислот, проявляемое за счет функциональной группы, — **взаимодействие со спиртами.**

Карбоновые кислоты взаимодействуют со спиртами при нагревании и в присутствии концентрированной серной кислоты. Например, если к уксусной кислоте прилить этиловый спирт и немного серной кислоты, то при нагревании появляется запах этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата):

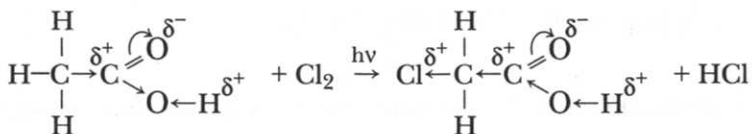


Реакция протекает за счет гидроксильных групп взаимодействующих соединений.

4. Специфическое свойство предельных карбоновых кислот, проявляемое за счет радикала, – **реакция галогенирования (хлорирования)**.

■ Характер радикала непременно влияет на химические свойства кислот. Так, муравьиная кислота сильнее уксусной, поскольку радикал, отталкивая от себя электронную плотность, частично нейтрализует положительный заряд, имеющийся на углеродном атоме карбоксила.

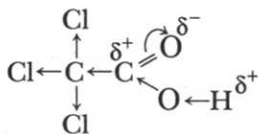
Суть реакции галогенирования кислот состоит в замещении одного или нескольких атомов водорода в углеводородном радикале:



хлоруксусная кислота

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 два раза, а трихлоруксусной в 50 раз выше, чем уксусной.

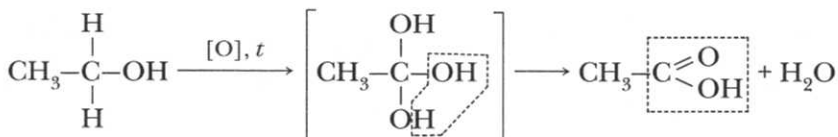


трихлоруксусная кислота

На силу кислоты оказывает влияние как **число атомов галогена** в радикале, так и их **удаленность** от карбоксильной группы. Например, у 2-хлормасляной (а) кислоты степень диссоциации в 1,5 раза выше по сравнению с 4-хлормасляной (б) кислотой:



Получение карбоновых кислот. Карбоновые кислоты получают окислением предельных углеводородов, спиртов и альдегидов (см. схему 4 на с. 206). Например, уксусную кислоту – окислением этанола раствором KMnO_4 в кислой среде при нагревании:



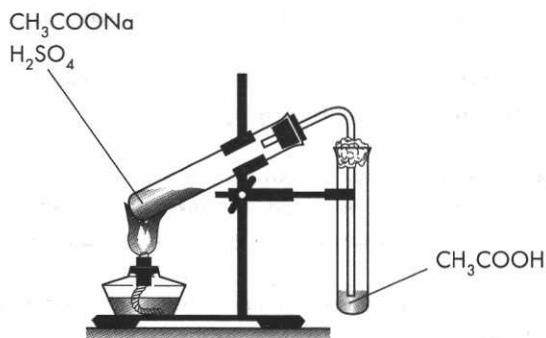


Рис. 44. Прибор для получения уксусной кислоты

В лаборатории уксусную кислоту получают путем нагревания ацетата натрия и раствора серной кислоты (рис. 44).

Задание. Рассмотрите рисунок 44. Какие вещества являются исходными для получения уксусной кислоты? О каком физическом свойстве продуктов реакции свидетельствует устройство прибора? Какие правила техники безопасности следует соблюдать при проведении этого опыта? Составьте уравнение реакции, в соответствии с которым происходит получение уксусной кислоты в данном случае.

Основные понятия. Номенклатура • Гомологический ряд • Строение молекул • Подвижность водородного атома • Взаимодействие с металлами, щелочами, спиртами • Трихлоруксусная кислота

Вопросы и задания

- ▲ 1. Назовите основные закономерности изменения физических свойств карбоновых кислот в гомологическом ряду и дайте им объяснение.
- 2. Составьте уравнения, отражающие химические свойства масляной кислоты.
- 3. Составьте формулы указанных ниже кислот и сравните их по силе: а) 3-хлорвалериановая и 5-хлорвалериановая кислоты; б) хлорпропионовая и дихлорпропионовая кислоты.
- 4. Приведите примеры реакций, с помощью которых можно получить пропионовую кислоту, и укажите условия их протекания.

§ 32. Отдельные представители одноосновных предельных карбоновых кислот. Мыла

- Проанализируйте состав муравьиной кислоты. Какие его особенности должны существенно сказываться на химических свойствах этого соединения?
В каких ситуациях повседневной жизни мы сталкиваемся с карбоновыми кислотами?

Муравьиная кислота (рис. 45, а) составляет до 70% содержимого ядовитой железы рыжего муравья. В метаболизме некоторых живых организмов она является конечным продуктом окисления метана, поэтому в небольших количествах присутствует в поте и моче животных. Это едкая летучая жидкость с резким неприятным запахом, при попадании на кожу вызывает ожоги. С водой смешивается в любых соотношениях, однако в водном растворе данная кислота является достаточно слабым электролитом.

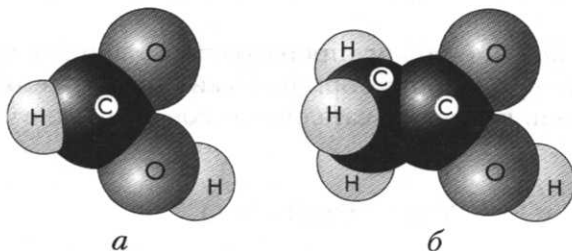
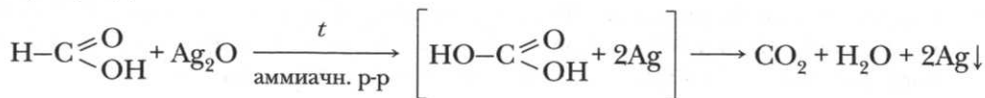


Рис. 45. Масштабные модели молекул муравьиной (а) и уксусной (б) кислот

■ В старину раздражающее действие муравьиной кислоты использовали для лечения ревматизма и подагры. В современной медицине, а также в домашних условиях ее применяют для растираний при ревматизме в виде 1%-го спиртового раствора, который называют муравьиным спиртом (когда-то для его получения муравьев настаивали на спирту).

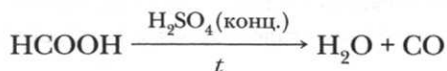
Особенности химических свойств обусловлены ее составом и строением, которые определяют возможность рассмотрения этого соединения и как кислоты, и как альдегида.

Подобно альдегидам, муравьиная кислота является сильным восстановителем. Например, она восстанавливает серебро из аммиачного раствора оксида серебра (I):



Карбоксильная группа определяет все свойства муравьиной кислоты, типичные для представителей ее гомологического ряда.

■ При нагревании с концентрированной серной кислотой она разлагается с образованием оксида углерода (II) и воды:

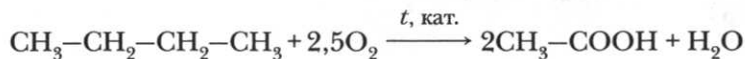


В промышленности муравьиную кислоту получают из формиата натрия по схеме:



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. 45, б) по объему производства и широте применения занимает ведущее место среди прочих органических кислот. Сегодня основным способом ее изготовления является каталитическое окисление углеводородов, например бутана:



■ Уксусная кислота образуется при брожении с доступом воздуха спиртосодержащих жидкостей (виноградного вина). Под действием фермента бактерий («уксусного грибка») происходит окисление спирта. В виде водных растворов эта кислота известна человеку с доисторических времен. Концентрированную кислоту путем перегонки винного и древесного уксуса впервые в 1537 г. получил немецкий естествоиспытатель Парацельс. При охлаждении ниже 17°C чистая кислота превращается в бесцветную кристаллическую массу, похожую на лед (**ледяная уксусная кислота**). При комнатной температуре остается бесцветной прозрачной жидкостью с невысокой вязкостью, примерно в 20 раз ниже, чем у серной кислоты (молекулы уксусной кислоты не связаны в единый пространственный каркас, как это имеет место у серной, но объединены водородными связями в устойчивые димеры, распадающиеся при нагревании выше 250°C).

Водный раствор (70–80 %-й) кислоты называется *уксусной эссенцией*, а 3–9 %-й водный раствор — *столовым уксусом*. Эссенция нередко используется для получения уксуса в домашних условиях путем разведения. Следует знать, что эссенция требует большой аккуратности при использовании, поскольку вызывает серьезные 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 (один из продуктов образующейся смеси).

Но большую часть уксусной кислоты синтезируют из других видов сырья.

В промышленности 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 ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, или $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) и **стеариновая** ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, или $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) **кислоты** (рис. 46) представляют собой наиболее распространенные 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».

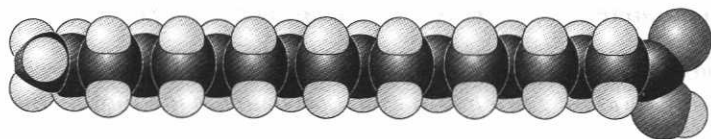


Рис. 46. Масштабная модель молекулы стеариновой кислоты

■ В 1825 г. выдающиеся французские ученые М.-Э. Шеврель и Ж.Л. Гей-Люссак получили патент на производство стеариновых свечей. Последние обладали важными преимуществами перед их предшественниками — сальными свечами (восковые всегда были очень дороги!): они давали яркое пламя и образовывали значительно меньше копоти. Хорошо известные сегодня парафиновые свечи появились позднее, уже в XX в., в результате разработки способов использования продуктов нефтепереработки.

По физическим свойствам — это нерастворимые в воде твердые вещества белого цвета, жирные на ощупь, взаимодействующие с водными растворами щелочей и карбонатов с образованием солей:



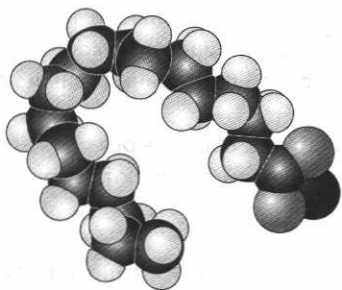


Рис. 47. Масштабная модель молекулы стеарата натрия

Натриевые и калиевые соли (рис. 47) высших жирных кислот (преимущественно стеариновой и пальмитиновой) хорошо растворяются в воде, обладают моющим действием и составляют основу твердого (натриевые соли) или жидкого (калиевые соли) мыла. Именно поэтому эти соли и называют *мылами*.

| Мыла — это натриевые и калиевые соли жирных кислот.

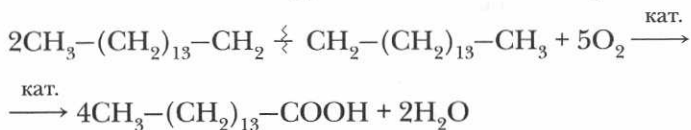
Карбоновые кислоты — слабые электролиты. Их соли подвергаются гидролизу, вследствие чего *водные растворы мыла имеют слабощелочную реакцию*.



Проблема. Как известно, стирка с помощью мыла в жесткой и тем более морской воде сопряжена с некоторыми трудностями. Как это объяснить?

Лишь в 1688 г. (до этого мыло было большой редкостью!) первым министром Людовика XIV была разработана система производства мыла, которая сохранялась на протяжении долгого времени (рис. 48). 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 (мы поговорим об этом ниже, в § 39).

В то же время 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, пропуская воздух. В результате крупные молекулы углеводородов расщепляются примерно посередине, а образующиеся при этом концевые метиленовые группы окисляются в карбоксильные:



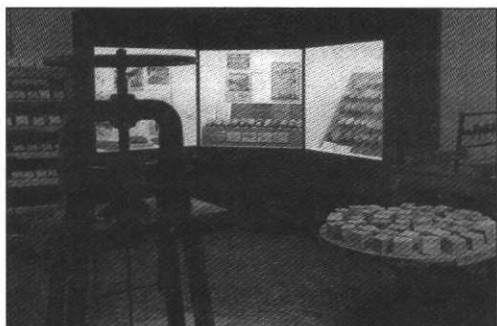


Рис. 48. Образцы старинного мыла в Музее мыла во Франции

■ 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 жесткой воде. Поэтому в XX в. разработаны различные синтетические моющие средства (СМС), имеющие совершенно иную химическую природу.

Основные понятия. Муравьиная кислота • Уксусная кислота • Уксусная эссенция • Жирные кислоты • Мыла • Безотходное производство

Вопросы и задания

- ▲ 1. Калиевые соли высших жирных кислот называются жидким мылом. Составьте уравнения реакций получения жидкого мыла.
- 2. Сравните по свойствам муравьиную и уксусную кислоты.
- 3. Древние римляне умели получать мыло, но использовали его как средство закрепления локонов в сложных дамских прическах. А вот галлы, населявшие современную территорию Франции, получали мыло из жира, обработанного раствором, в который входили зола из очагов и известь, и использовали его как моющее средство. Как вы думаете, почему именно охотники-галлы, охотившиеся в лесах на кабанов, одними из первых научились употреблять мыло?
- 4. На Руси мыло варили давно, и еще в XIII столетии оно служило товаром для вывоза за рубеж. Как вы полагаете, из какого сырья его готовили?
- 5. Сколько граммов 75 %-й уксусной эссенции потребуется для приготовления 150 г 3 %-го уксуса, использующегося для приготовления салатов?
- 6. Если дома есть морская соль, проведите несложный эксперимент. Растворите столовую ложку соли в теплой воде, хозяйствен-

ным мылом хорошо намыльте носовой платок и постирайте его в полученном растворе. Что наблюдается?

§ 33. Непредельные одноосновные карбоновые кислоты

? Как наличие двойной связи может сказаться на физико-химических свойствах карбоновых кислот?

Класс непредельных карбоновых кислот объединяет большую группу соединений. Для первого знакомства ограничимся приведением формул и названий только трех кислот из их гомологического ряда:

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ – акриловая (пропеновая) кислота;

$\text{CH}_3-\text{HC}=\text{CH}-\text{COOH}$ – кротоновая (бутен-2-овая) кислота;

$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ – олеиновая кислота.

Непредельные карбоновые кислоты широко распространены в природе и имеют огромное значение в жизни человека. Достаточно сказать, что необходимые нам растительные масла, в том числе подсолнечное и кукурузное, в значительной степени состоят из эфиров *олеиновой кислоты* – $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (рис. 49), характеризующейся наличием одной двойной связи. В оливковом масле, которое вырабатывается из плодов оливкового дерева (рис. 50), на долю олеиновой кислоты приходится до 80 %, в миндальном масле ее около 77 %. Наличие кислот, в молекулах которых присутствуют две или три двойные связи, повышает качество масел.

Подобно пальмитиновой и стеариновой кислотам, *олеиновая кислота* входит в состав жиров (в первую очередь – растительных масел) в виде сложных эфиров.

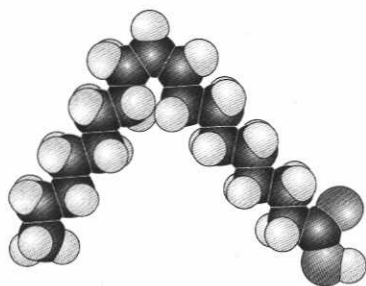


Рис. 49. Масштабная модель молекулы олеиновой кислоты



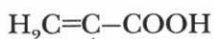
Рис. 50. Оливковое дерево (маслина культурная) – древнейшая масличная культура стран Средиземноморья

Строение и изомерия. Для непредельных карбоновых кислот характерно несколько видов изомерии: углеродного скелета; по положению двойной связи; пространственная, *цис-транс*-изомерия.

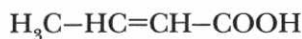
Например, кислота, содержащая в составе молекулы четыре атома углерода (кротоновая кислота), может существовать в виде четырех изомеров. Из них три изомера — структурные и один — геометрический (см. табл. 1). Приведем формулы структурных изомеров:



винилуксусная
(бутен-3-овая)

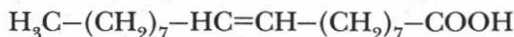


|
 CH_3
метакриловая
(2-метилпропеновая)

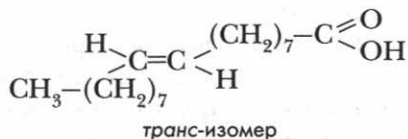
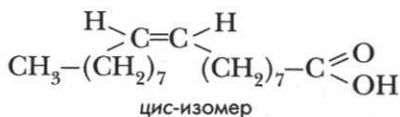


кротоновая
(бутен-2-овая)

В молекуле олеиновой кислоты единственная двойная связь располагается в середине углеродной цепи молекулы:



■ Наличие двойной связи и различных заместителей у атомов углерода, ее образующих, обуславливает существование *цис-транс*-изомерии. Как известно, π -связь двойной связи располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой располагаются σ -связи молекулы. Поэтому характер расположения радикалов и функциональной группы относительно плоскости π -связи весьма принципиален. Например, олеиновая кислота способна существовать в виде двух различающихся по свойствам изомеров:



Экспериментальным путем было установлено, что обычная олеиновая кислота (маслообразная жидкость с $t_{\text{пл}} = 16^\circ\text{C}$) — цис-изомер (см. рис. 49). Однако при определенных условиях (например, под действием азотистой кислоты) она способна превращаться в транс-изомер — твердое вещество с $t_{\text{пл}} = 51-52^\circ\text{C}$, называемое элаидиновой кислотой. Молекулы цис-изомера более упорядоченны и короче. Молекулы транс-изомера вытянуты в пространстве, поэтому силы межмолекулярного взаимодействия между ними проявляются значительно сильнее. В этом заключается причина различия физических свойств двух пространственных изомеров.

В одноосновных карбоновых кислотах может быть не одна двойная связь, а две или три. Такие кислоты называются **полиненасыщенными**.

Например, в молекулах *линолевой кислоты* содержатся две двойные связи (рис. 51), а в молекулах *линоленовой* — целых три. В конце 80-х гг. XX в. из рыбьего жира были выделены еще более ненасыщенные кислоты, имеющие по пять и даже шесть двойных связей.

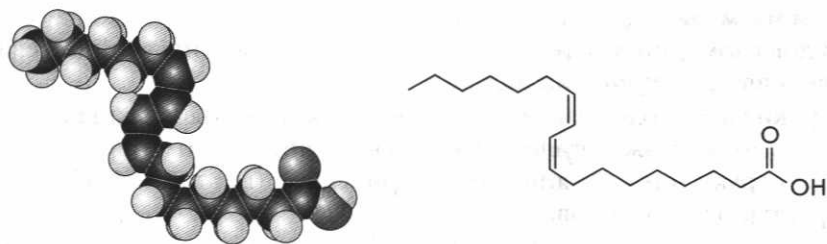


Рис. 51. Масштабная модель молекулы и формула линолевой кислоты

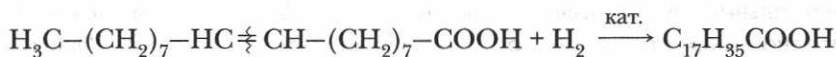
■ В виде сложных эфиров линолевая и линоленовая кислоты содержатся в различных растительных маслах. Особенно много (до 50%) их присутствует в льняном масле.

Полиненасыщенные кислоты положительно влияют на белковый и жировой обмен в организме человека. Поэтому их употребление в пищу является важным для профилактики таких распространенных в наше время заболеваний, как гипертония и атеросклероз. Из линолевой и линоленовой кислот готовят специальные лекарственные препараты, условно объединяемые в группу витамина F. Их прием благотворно влияет на деятельность сердечно-сосудистой системы человека.

Химические свойства. Ненасыщенные кислоты обладают свойствами не только кислот, но и непредельных соединений.

1. Как кислоты они **взаимодействуют со щелочами, солями, спиртами** (с образованием сложных эфиров).

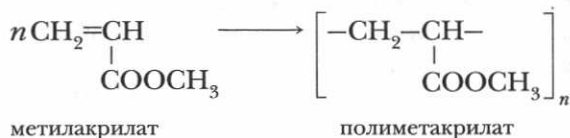
2. За счет ненасыщенных связей радикалов они вступают в **реакции присоединения с водородом, бромной водой, галогенами**. Присоединение атомов водорода или галогенов происходит по месту разрыва двойной связи в радикале:



Реакция гидрирования (присоединение водорода) протекает в присутствии катализатора — мелко раздробленного никеля или платиновой черни.

Опыт. Взаимодействие олеиновой кислоты с бромной водой. В пробирку внесите 5 капель водно-спиртового раствора олеиновой кислоты и добавьте 2 капли бромной воды. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции бромирования олеиновой кислоты.

3. Важнейшим свойством ненасыщенных кислот является их **способность к полимеризации за счет наличия двойных связей**:



■ Еще в первой половине XX в. были получены полимеры акриловой и метакриловой кислот. В Германии был запатентован промышленный способ производства нового материала, названного «плексиглас», — прозрачного, стойкого, хорошо окрашивающегося и устойчивого к ультрафиолетовым лучам. Из плексигласа изготовили первое органическое стекло.

Полиненасыщенные кислоты **способны окисляться** по месту двойных связей с образованием пространственных полимерных структур. Это объясняет существование так называемых высыхающих масел (льняное, маковое, ореховое и др.). Именно это свойство является основой использования масел для приготовления красок, в том числе художественных. Хорошо знакомая вам масляная техника живописи появилась лишь в конце XIV в., когда художниками были изобретены способы такой обработки масла, которая обеспечивала его быстрое окисление и полимеризацию, т. е. высыхание. Масляная живопись возникла во фламандском искусстве. В Италии одним из первых к этой технике обратился Леонардо да Винчи.

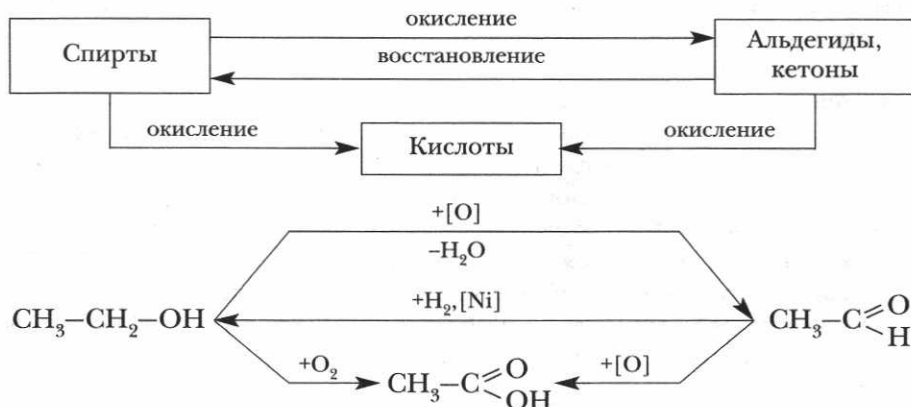
Основные понятия. Гомологический ряд непредельных одноосновных кислот • *Цис-транс*-изомеры • Полиненасыщенные кислоты • Реакции присоединения и полимеризации

Выводы

1. Многообразие органических кислот обусловлено наличием разного числа карбоксильных групп (одноосновные, двухосновные и т. д.), разной природой углеводородных радикалов (предельные, непредельные, ароматические и др.), а также возможным присутствием в радикалах «дополнительных» функциональных групп, например гидроксильных.
2. Органические кислоты очень широко распространены в природе и выполняют широкий спектр функций в клетках живых организмов — от источника энергии до строительного материала клеток.
3. Подавляющее число органических кислот — очень слабые электролиты, для них не характерен кислый вкус.
4. Основные химические свойства карбоновых кислот обусловлены наличием функциональной карбоксильной группы. Это как общие для всех кислот свойства (реакция с металлами, основными оксидами, основаниями и др.), так и специфические (реакция этерификации и др.).

Вы изучили важнейшие классы кислородсодержащих соединений: спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. Между классами этих соединений существует генетическая связь (схема 4).

Схема 4. Взаимосвязь между важнейшими классами органических кислородсодержащих соединений



Краткие сведения о некоторых двухосновных, ароматических и прочих карбоновых кислотах
(дополнительный материал к § 31–33)

Классификация карбоновых кислот, представленная в начале раздела, убедительно показывает, что многие их группы остались вне поля зрения. Остановимся на некоторых из них. И сделаем это не для дополнительной «загрузки» вашей памяти (все нижеприведенные формулы даны не для запоминания), а с совершенно иной целью.

Задача состоит в следующем: на очень небольшом материале показать, как природа блестяще реализует принцип минимизации, т. е. пользуясь лишь несколькими функциональными группами, варьируя их число и комбинации и добавляя разные радикалы, природа создала огромное количество карбоновых кислот, каждая из которых играет самостоятельную (и незаменимую!) роль в процессах, происходящих в клетках и тканях живых организмов.

К числу двухосновных карбоновых кислот относятся **щавелевая** (HOOC--COOH) (см. рис. 52), **малоновая** ($\text{HOOC--CH}_2\text{--COOH}$), **янтарная** ($\text{HOOC--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$) и другие.

Взаимное влияние карбоксильных групп облегчает отщепление протона. Поэтому двухосновные кислоты сильнее одноосновных. Наиболее сильная среди них — щавелевая. Это одна из самых распространенных в природе кислот, она входит в состав клеточного сока многих растений. Янтарную кислоту получают перегонкой отходов янтаря. Для настоящего янтаря (см. рис. 53) типичным является содержание от 3,2% до 8,2% янтарной кислоты. Во всех иных разновидностях древесных смол она либо отсутствует, либо содержится в ничтожных количествах.

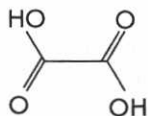
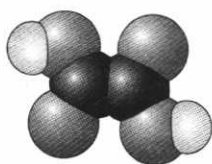


Рис. 52. Модель молекулы и структурная формула щавелевой кислоты



Рис. 53. Янтарь — как основа получения янтарной кислоты

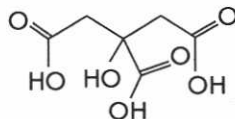


Рис. 54. Модель молекулы и структурная формула лимонной кислоты

Молочная кислота (2-гидроксипропионовая) — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ — является представителем самостоятельного класса **оксикарбоновых кислот** (содержащих одновременно карбоксильную и гидроксильную группы).

Широко распространена в природе. При комнатной температуре представляет собой твердое вещество, но обладает хорошей растворимостью за счет способности к образованию водородных связей.

Задание. Проанализировав состав молочной кислоты, определите, за счет каких функциональных групп она проявляет эту способность.

Образуется в результате деятельности молочнокислых бактерий: свежее молоко быстро населяется этими бактериями, расщепляющими особый молочный сахар — лактозу. Бактерии, получая необходимую для их жизнедеятельности энергию, выделяют молочную кислоту (см. § 41), а молоко под влиянием накапливающейся кислоты свертывается. Молочная кислота придает острый вкус не только скисшему молоку, но и другим продуктам: соленым огурцам, квашеной капусте и т. п.

В организме человека молочная кислота образуется при расщеплении глюкозы и служит самостоятельным источником энергии. Например, сердце (как и некоторые иные органы) получает энергию, необходимую для жизнедеятельности, за счет окисления молочной кислоты.

К двухосновным оксикарбоновым кислотам относятся **яблочная** (содержится в яблоках, виноградном соке, недозрелой рябине, клюкве, малине), **винная**, **мезовинная** кислоты.

Типичной трехосновной оксикарбоновой кислотой является **лимонная** (рис. 54). Она содержится в смородине, крыжовнике, свекольном соке, недозрелых лимонах. В промышленности ее получают в процессе лимонно-кислого брожения и применяют в кондитерском производстве.

Приведем пример, иллюстрирующий роль карбоновых кислот в метаболизме растений. Неспелые плоды жесткие и кисло-горькие на вкус. Этот вкус обусловлен присутствием большого количества органических кислот. По мере созревания плода концентрация

кислот понижается: они расходуется в процессе жизнедеятельности. В результате окисления высвобождается энергия, обеспечивающая рост клеток. Созревая, фрукты становятся слаще, что объясняется разрушением молекул крахмала и накоплением образующихся при этом молекул сладкой глюкозы.

Не менее обширным является класс ароматических карбоновых кислот, из числа которых вы знакомы с **бензойной**:

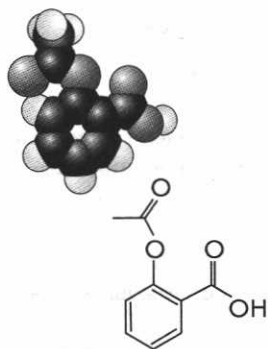


Рис. 55. Модель молекулы и структурная формула ацетилсалициловой кислоты

Данную область органических соединений также представляют одно- и многоосновные кислоты, в том числе ароматические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп. В качестве примера рассмотрим **ацетилсалициловую кислоту** (рис. 55).

Это всем известный лекарственный препарат **аспирин**. Он синтезирован в 1899 г. и широко используется при головных болях, а также в качестве жаропонижающего средства. Есть у аспирина и иные области применения. Например, вместе с лимонной кислотой и пищевой содой он входит в состав сельтерской воды. Когда смесь этих веществ добавляют к воде, аспирин превращается в более растворимую натриевую соль и вместе с лимонной кислотой разлагает гидрокарбонат натрия (питьевую соду) до оксида углерода. В результате получается шипучий напиток с приятным вкусом.

Практическая работа № 2

Получение карбоновых кислот в лаборатории и изучение их свойств (на примере уксусной кислоты)

Цель работы: научиться получать уксусную кислоту и на ее примере изучить свойства карбоновых кислот.

Последовательность выполнения работы

1. Получение уксусной кислоты. Повторите правила техники безопасности при работе с кислотами. Соберите прибор для получения уксусной кислоты, как показано на рисунке 56. В пробирку поместите 1 г ацетата натрия (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 (приемника), прикрыв ее отверстие влажным ватным тампоном. Осторожно нагревайте смесь до ее вспенивания. Соберите около 1 мл концентрированной уксусной кислоты и прекратите нагревание. (Прежде

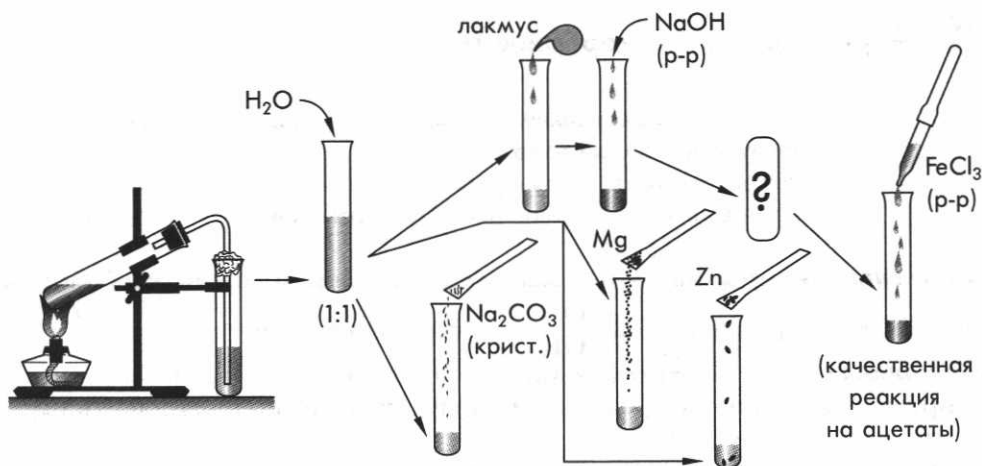


Рис. 56. Последовательность выполнения опытов

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 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 цвета свидетельствует о протекании качественной реакции на соль уксусной кислоты. Разберите прибор, в котором была получена уксусная кислота.

■ 3. 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.

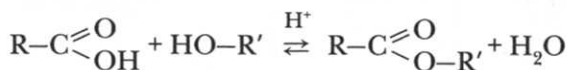
Экспериментальные задачи:

- В пронумерованных пробирках содержится следующий набор веществ: олеиновая кислота, пальмитиновая кислота, глицерин, слабый раствор формальдегида. Определите каждое из предложенных веществ.
- В двух пробирках находятся растворы муравьиной и уксусной кислот. Предложите и осуществите план их определения.
- В четырех пронумерованных пробирках находятся растворы глицерина, этанола, ацетата натрия и уксусной кислоты. Определите содержимое каждой пробирки.

§ 34. Сложные эфиры карбоновых кислот

- ?** Какие органические соединения называются сложными эфирами?
Как образуются сложные эфиры?
Какие ассоциации вызывает у вас слово «эфир»? На какие возможные свойства этих соединений указывает их общее название?

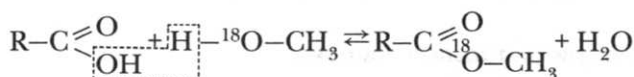
Сложные эфиры являются важнейшими производными карбоновых кислот. Их общая формула $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, а их функциональная группа $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$ — **алкилкарбоксилатная**. Они образуются в результате взаимодействия кислот со спиртами. В общем виде реакцию их получения можно представить так:



Такие реакции называют реакциями **этерификации**. Реакции этого вида протекают медленно, поэтому их проводят в присутствии сильных неорганических кислот, обычно серной. Каталитическое действие оказывают ионы водорода.

В результате реакции этерификации выделяется вода, образующаяся за счет гидроксильной группы кислоты и водорода группы $-\text{OH}$ спирта.

■ Это установлено с помощью тяжелых изотопов. В специально проведенных экспериментах использовался метанол, молекулы которого содержали изотоп кислорода ^{18}O . Было обнаружено, что тяжелый атом кислорода в результате реакции оказался не в молекулах воды, а вошел в состав образующегося сложного эфира:

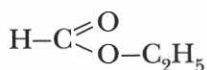


Задание. Подумайте, какой наиболее вероятный прогноз опровергли эти экспериментальные данные.

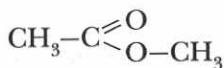
Учитывая особенности строения карбоксильной группы, следовало бы ожидать, что от молекулы кислоты будет отщепляться наиболее подвижный протон, а спирт, в свою очередь, будет предоставлять всю гидроксогруппу. Однако эксперимент убедительно показал, что это не так.

Итак, при взаимодействии органической кислоты со спиртом гидроксильная группа отщепляется от кислоты, а водород — от спирта.

Названия сложных эфиров производятся от названий образовавших их кислот и спиртов, например:



этиловый эфир муравьиной
кислоты, или этилформиат



метиловый эфир уксусной
кислоты, или метилацетат

Сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам с тем же числом углеродных атомов.

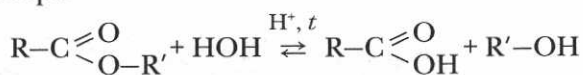
Физические свойства. Сложные эфиры *низших карбоновых кислот и простейших спиртов* — это летучие жидкости, плохо растворяющиеся в воде, обычно имеющие приятный запах, легче воды (например, плотность изоамилацетата — 0,876 г/см³) (табл. 16).

Таблица 16. Физические свойства некоторых сложных эфиров

Название	Температура кипения, °С	Запах	Основные области применения
Этилформиат	78	Роза	Для изготовления искусственных эссенций, используемых в производстве фруктовых вод, кондитерских изделий, косметических средств, отдушек для препаратов бытовой химии
Амилформиат	86	Вишни	
Этилацетат	139	Свежести	
Изоамилацетат	142	Яблока (груши)	

Сложные эфиры *высших спиртов и карбоновых кислот* — твердые, воскоподобные, например пальмитиновоцетиловый эфир (содержится в спермацете — одной из нуклеиновых кислот, участвующих в передаче наследственных признаков) и пальмитиновомирициловый эфир (содержится в пчелином воске).

Химические свойства. *Гидролиз* (омыление) является важнейшим свойством сложных эфиров. При нагревании эфира в присутствии неорганической кислоты и воды происходит его расщепление по месту связи С—О на кислоту и спирт:



Гидролиз противоположен реакции этерификации:

реакция этерификации (прямая)

Карбоновая кислота + спирт \rightleftharpoons сложный эфир + вода

реакция гидролиза сложного эфира (обратная)

Ионы водорода катализируют как эфиробразование, так и гидролиз эфира. Химическое равновесие наступает тогда, когда скорость прямой реакции будет равна скорости обратной.

Задания.

1. Предложите возможные способы смещения данного равновесия.
2. На рисунке 57 представлен прибор для получения сложного эфира. Объясните особенности его устройства на примере получения этилацетата, учитывая при этом, что нагревание ведется на очень слабом пламени и в насыщенном растворе поваренной соли этилацетат не растворяется.

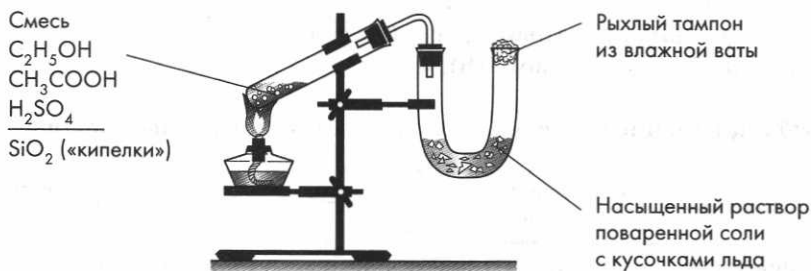


Рис. 57. Прибор для получения этилацетата

Распространение 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 определенного вида растений. Существуют различные способы получения этих масел.

■ Эфирные масла отгоняют водяным паром или экстрагируют органическими растворителями (рис. 58). Известно около 3000 эфирных масел (жасминовое, лавандовое, розовое, апельсиновое, кипарисовое, можжевельное и т. д.). Большая часть находящихся в эфирных маслах веществ содержит около 10 атомов углерода. Такие вещества обладают умеренной летучестью, что очень важно для получения достаточно стойких парфюмерных композиций (для изготовления мыла, кремов, духов и т. п.).



Рис. 58. Получение эфирных масел — важнейшее производственное звено парфюмерной промышленности (Грасс — ведущий парфюмерный центр Франции, известный с XV в.)

Типичный фруктовый запах имеют сложные эфиры, содержащие около 7 атомов углерода. Они часто образуются при созревании фруктов в результате расщепления жирных кислот с длинными цепочками. Это расщепление является следствием окисления жирных кислот, сопровождающего процесс созревания плодов. Например, в поспевающих яблоках в заметных количествах образуется этиловый эфир 2-метилбутановой кислоты (изомер изоамил-ацетата).

Основные понятия. Сложные эфиры • Этерификация • Гидролиз
• Эфирные масла

Вопросы и задания

- ☐ 1. Составьте уравнения реакций получения метилового эфира пропионовой кислоты, изоамилового эфира уксусной кислоты.
- ▲ 2. Охарактеризуйте химические свойства сложных эфиров.
- ☐ 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 % от теоретически возможного.
- ▲ 4. Почему для приготовления парфюмерных композиций используются эфирные масла с определенной молекулярной массой?
- 5. Составьте графический конспект, раскрывающий и иллюстрирующий распространение в природе эфирных масел.

Вы изучили многие органические соединения. На примере кислородсодержащих соединений вы познакомились с понятием «функциональная группа», рассмотрели разные виды функциональных групп, определяющих принадлежность этих соединений к разным классам: спиртам, простым эфирам, альдегидам, кетонам, карбоновым кислотам, сложным эфирам.

В органической химии имеется множество соединений, содержащих кроме углерода, водорода и кислорода еще и азот. К азотсодержащим соединениям относятся амины, аминокислоты, нитросоединения, многие гетероциклические соединения и др. Многообразие органических азотсодержащих соединений связано с большим числом степеней окисления атома азота в его соединениях. Важными для человека азотсодержащими производными углеводов являются амины и нитросоединения, изучить которые вам предстоит в данной главе.

§ 35. Амины. Состав, изомерия и номенклатура

Само название этих соединений говорит о связи их с аммиаком.

Амины — это производные аммиака, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы.

Функциональная группа первичных аминов $-\text{NH}_2$ называется **аминогруппой**.

Примеры аминов: $\text{R}-\text{NH}_2$, $\text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_2$, $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$, R_3N .

Амины встречаются в природе, например, метиламин CH_3-NH_2 и триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ содержатся в некоторых растениях. Амины известны как соединения, обладающие высокой физиологической активностью, как компоненты лекарственных препаратов, ядов, наркотических веществ.

Учитывая наличие группы $-\text{NH}_2$, можно предположить химическое сходство аминов с аммиаком.

Атом азота, входящий в состав группы $-\text{NH}_2$, имеет степень окисления -3 , т. е. находится в восстановленной форме.

В то же время, как и другие, уже изученные вами, классы соединений, амины являются производными углеводов.

Амины — это производные углеводов, в молекулах которых один или несколько углеводородных радикалов связаны с аминогруппой. Это отражается в их названиях и свойствах.

Именно с трех позиций, т. е. с учетом *характера функциональной группы, характера радикала* и их *взаимного влияния* друг на друга, мы и будем рассматривать амины.

? Вспомните классификацию кислородсодержащих функциональных производных углеводов.

Классификация аминов. В зависимости от *числа атомов водорода* аммиака, замещенных на углеводородный радикал, различают амины первичные, вторичные, третичные.

Если замещен только один атом водорода аммиака на радикал, амины называются *первичными* ($R-NH_2$). Например: CH_3-NH_2 , $C_2H_5-NH_2$, $C_6H_5-NH_2$.

Если в молекуле аммиака два атома водорода замещены на радикалы, амины называются *вторичными* ($R-NH-R$). Например: $CH_3-NH-CH_3$, $C_2H_5-NH-CH_3$, $C_6H_5-NH-CH_3$.

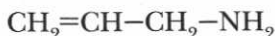
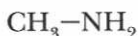
Если на углеводородные радикалы замещены все три атома водорода аммиака, такие амины называют *третичными* ($R-N-R$). Например: $CH_3-N(CH_3)_3$.

Мы изучаем преимущественно первичные амины.

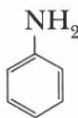
В зависимости от *числа аминогрупп* в молекуле соединения амины делят на *моноамины*, содержащие одну аминогруппу (например, $C_2H_5-NH_2$), *диамины*, содержащие две аминогруппы (например, $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$), и *полиамины*, содержащие более двух аминогрупп в молекуле.

В зависимости от *характера углеводородных радикалов* различают три группы аминов:

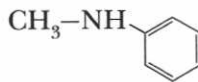
Алифатические
(предельные
и непредельные)



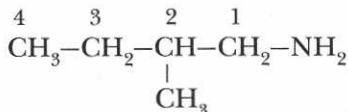
Ароматические



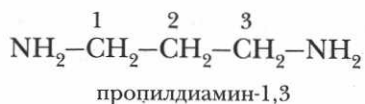
Смешанные



Номенклатура и изомерия аминов. В соответствии с правилами IUPAC названия аминов образуются путем добавления слова «*амин*» к названиям углеводородов. Например, CH_3-NH_2 называется метиламином, $CH_3-CH_2-NH_2$ — этиламином и т. д. 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, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — фениламин чаще называют анилином.

Проблема. Присуща ли аминам изомерия? Дайте аргументированный ответ.

Задание. Напишите формулы возможных изомеров вещества с формулой $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$.

Гомология аминов. Амины образуют несколько гомологических рядов в зависимости от их состава и строения, т. е. от их вида. Например, можно вывести гомологические ряды первичных алифатических аминов, ароматических аминов и др.

Подобно тому, как выводился гомологический ряд одноатомных спиртов, выведем **гомологический ряд** первичных алифатических (предельных и непредельных) аминов:

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 — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$.

Физические свойства аминов. Составом и строением аминов определяются их физические свойства. Они являются производными аммиака, поэтому их физические свойства, прежде всего, обусловлены функциональной аминогруппой $-\text{NH}_2$. Простейшие амины *хорошо растворяются в воде*.

Проблема. В чем причина хорошей растворимости этих аминов в воде?

Итак, амины растворяются в воде, образуя с ней водородные связи.

Амины растворимы в органических растворителях.

Вы уже знаете, что физические свойства гомологов закономерно изменяются с увеличением их молекулярной массы.

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 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$, — твердые вещества без запаха.

По мере роста углеродного скелета уменьшается растворимость аминов в воде. С ростом молекулярной массы увеличивается температура кипения и другие физические константы (табл. 17).

Поскольку амины — производные аммиака, вспомним его физические свойства: аммиак NH_3 — газ с резким запахом, хорошо растворим в воде (опыт «фонтан»), имеет $t_{\text{пл}} = -78^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -33,4^\circ\text{C}$.

Таблица 17. Физические свойства аминов

Формула	Название	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	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	-124,0	+3,5	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 и номенклатура аминов • Изомерия • Гомологический ряд аминов • Физические свойства

Вопросы и задания

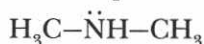
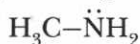
- ▲ 1. Опишите физические свойства аммиака и раскройте их зависимость от строения.
- ▲ 2. Дайте определение аминов. Производными каких веществ они являются?
- ▲ 3. На какие группы можно разделить амины, по каким признакам? Приведите примеры классификации аминов по строению углеводородного радикала и по типу замещения водорода в аммиаке.
- 4. Напишите структурные формулы всех изомерных алифатических аминов, имеющих состав $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$.
- 5. Как объяснить, что аммиак и низшие амины предельного ряда хорошо растворимы в воде?
- 6. Объясните, почему пропиламин ($M_r = 59$) — жидкость с $t_{\text{кип}} = 48,7^\circ\text{C}$, а бутан с близкой $M_r = 58$ — газ с $t_{\text{кип}} = -1^\circ\text{C}$.
- 7. Чем объяснить, что температура кипения жидких аминов заметно превышает температуру кипения алканов со сходной молекулярной массой?

§ 36. Строение и химические свойства аминов

- ? Какое строение имеет молекула аммиака? Представьте ее электронное строение.
 Каков вид гибридизации атома азота в молекуле аммиака и каково ее пространственное строение?
 Какие химические свойства присущи аммиаку и как они связаны со строением молекулы?

Особенности строения алифатических аминов следует рассматривать в сравнении со строением аммиака, производными которого амины являются.

Структура молекул алифатических аминов очень сходна со структурой молекулы аммиака. Атом азота в аминогруппе, как и в аммиаке, находится в состоянии sp^3 -гибридизации. На одной из гибридных орбиталей атома азота имеется неподеленная пара электронов, способная к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. При замещении атомов водорода в молекуле аммиака на углеводородный радикал эта неподеленная пара электронов у атома азота сохраняется. Например:



Молекула амина имеет тригонально-пирамидальную форму (рис. 59).

Рассмотрим шаростержневые модели молекул простейших первичных, вторичных и третичных алифатических аминов (рис. 60).

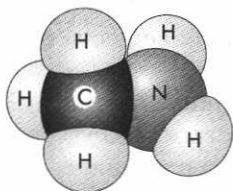


Рис. 59. Масштабная модель молекулы метиламина

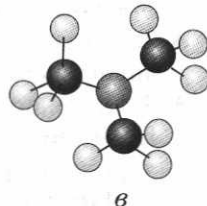
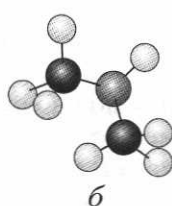
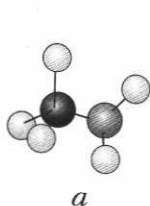


Рис. 60. Шаростержневые модели молекул метиламина (а), диметиламина (б) и триметиламина (в)

Химические свойства аминов. Химические свойства аминов обусловлены их строением, а также энергией отдельных видов связи атомов и их взаимным влиянием в молекуле. Приведем значения энергии важнейших видов химической связи аминов (табл. 18).

Химические свойства аминов можно разделить на следующие группы.

1. Аминам, как и большинству органических соединений, свойственна **реакция горения**.

Амины горят на воздухе (аммиак горит в атмосфере кислорода):

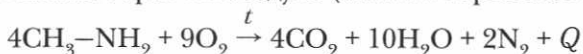


Таблица 18. Энергия важнейших видов химической связи аминов

Амины	Энергия связи, ккал/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
CH ₃ —NH—CH ₃	305,4	360,0
(CH ₃) ₃ —N	288,7	—

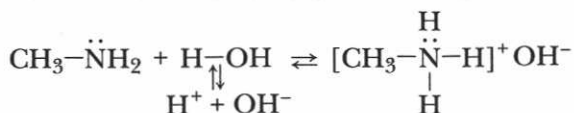
Химические свойства аминов во многом определяются их функциональной группой —NH₂. Следовательно, амины в проявлении, прежде всего, химических свойств имеют сходство с аммиаком.

Проблема. Исходя из особенностей строения функциональной группы, предположите, какие химические свойства способны проявлять амины.

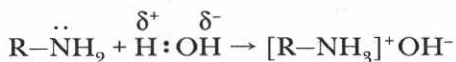
Из-за особенностей электронного строения аминогруппы (наличия неподеленной пары электронов на атоме азота) амины обладают основными свойствами.

| Растворимые амины — более сильные основания, чем аммиак.

2. Будучи *органическими основаниями*, амины изменяют окраску индикаторов (лакмуса, фенолфталеина, метилоранжа) подобно растворам минеральных щелочей, так как в растворах аминов имеются анионы OH⁻. Они образуются при **взаимодействии аминов с водой**. Например:

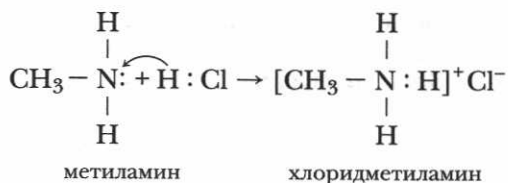


или в общем виде:



Образование новой N—H связи осуществляется *по донорно-акцепторному механизму*, где атом азота — донор, предоставляющий свою неподеленную пару электронов в общее пользование, а протон (ион водорода) — акцептор, принимающий эту пару на свою свободную s-орбиталь.

3. Как основания амины взаимодействуют с минеральными кислотами. Например, при взаимодействии метиламина с соляной кислотой образуется соль — хлоридметиламин (его образование подобно образованию NH₄Cl).

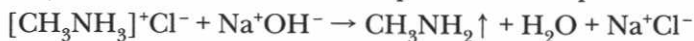


Подобным образом идет взаимодействие аминов и с другими кислотами (серной, уксусной, фосфорной и др.). Практически все амины реагируют с кислотами. В результате этой реакции образуются **соли аминов**.

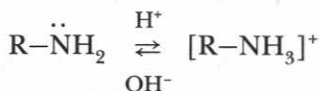
■ Соли аминов являются ионными соединениями, поэтому имеют высокую температуру плавления, хорошо растворимы в воде. Хорошая растворимость солей аминов в воде, по сравнению с самими аминами, которые не все растворимы, учитывается в производстве лекарств: чаще используются соли, так как организм человека 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:



или в общем виде:



Проблема. Как выяснить, какое из веществ: метиламин или аммиак — более сильное основание и почему?

4. Наличие углеводородного радикала усиливает основные свойства аминов.



■ Усиление основных свойств аминов, по сравнению с аммиаком, объясняется тем, что углеводородный радикал в аминах является донором электронов. Электронная плотность с атома углерода смещается к атому азота, и на атоме азота скапливается частично отрицательный заряд. За счет этого атом азота аминогруппы энергичнее присоединяет к себе ион водорода и прочнее, чем азот аммиака, удерживает его.

Проблема. Влияет ли характер углеводородного радикала на основность аминов? Приведите аргументы в пользу своих прогнозов. Обратите внимание не только на характер радикалов, но и на их число.

Применение и получение важнейших алифатических аминов. Метиламин и диметиламин — бесцветные газы. Триметиламин — вещество, имеющее «рыбный запах», является продуктом анаэробного дыхания морских организ-

мов. Впервые его выделили в 1851 г. путем перегонки селедочного рассола с извлектовой водой.

Амины широко распространены в природе. Их много в белковых пищевых продуктах. Например, триметиламин содержится в сельди. Он играет важную роль в биохимических процессах организма человека.

■ **Триметиламин** удалось выделить из слез, желудочного сока, поджелудочной железы и желчи человека. У людей с нарушением метаболической деятельности печени, вызванным неконтролируемым бактериальным разложением пищи в кишечнике, идет выделение триметиламина. Он может вызывать неприятное состояние, называемое «синдромом рыбного запаха». При таком нарушении выводимый из организма через дыхание, пот и мочу триметиламин придает им запах разлагающейся рыбы. Это нарушение устраняется при использовании лекарственных препаратов и соблюдении особой диеты, исключающей рыбу, печень, яйца, почки.

Амины широко используются в органическом синтезе как исходное сырье для получения красителей, пестицидов и других продуктов.

Применяют амины и в фармацевтической промышленности для производства лекарственных средств, например аминазина, антигистаминных препаратов.

■ **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 успокоительное 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). **Гександиамин-1,6** — твердое кристаллическое вещество, используется в производстве синтетического волокна **найлона** (анида).

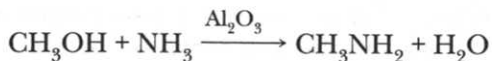
Диметиламин применяют **для ускорения процесса вулканизации каучука**. Амины используют также **как стабилизаторы** (вещества, препятствующие порче продуктов или замедляющие ее) в нефтехимической, пищевой, косметической и полимерной промышленности. Поскольку порча полезных веществ связана с их окислением, стабилизаторы обычно называют **антиоксидантами (антиокислителями)**.

Некоторые амины используют в **гидрометаллургии** — технологии извлечения металлов и их концентратов из руд путем обработки их водными растворами химических реагентов, в том числе аминами или их смесями.

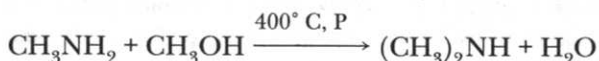
При обработке аминами рудных растворов амины связывают ионы металлов в комплексные соединения. Соли высокомолекулярных аминов нерастворимы в воде, но при обработке их керосином некоторые металлы переходят в керосиновый раствор и легко извлекаются из него.

Особенно широкое применение в химической и фармацевтической промышленности, а также в производстве красителей находят ароматические амины и их производные, рассматриваемые в следующем параграфе.

Промышленное получение алифатических аминов. Некоторые первичные алифатические амины получают восстановлением нитроалканов, т. е. производных углеводов, где один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу — NO₂. Метиламин и этиламин получают из смеси спирта и аммиака, пропуская ее под давлением над поверхностью катализатора (Al₂O₃ и др.):



Из первичных аминов получают вторичные:



Основные понятия. Особенности строения алифатических аминов

- Амины — органические основания
- Соли аминов
- Взаимное влияние атомов в молекулах аминов
- Сферы применения и способы получения аминов

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества называются аминами и на какие группы они подразделяются?
- 2. Составьте структурные и электронные формулы этиламина. Каковы особенности строения алифатических аминов?
- 3. Напишите структурные формулы метиламина, диметиламина и триметиламина, укажите смещение электронной плотности в молекулах данных веществ.
- 4. Напишите уравнения реакций этиламина с водой и азотной кислотой. При каких условиях протекают эти реакции, каковы их продукты?
- 5. Докажите, что амины — органические основания, приведите необходимые аргументы и уравнения реакций.
- ▲ 6. Запишите уравнения реакций, отражающих химические свойства метиламина, сравните их со свойствами аммиака. Сделайте выводы.
- ▲ 7. Расположите вещества по их формулам, которые указаны ниже, в ряд по убыванию их основных свойств: (CH₃)₃N, CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, NH₃. Дайте к нему пояснения.
- 8. Напишите уравнения реакций взаимодействия хлорида метиламина и аммиака со щелочью. Что общего у этих реакций?
- 9. Какими способами в промышленности получают простейшие амины, запишите уравнения реакций, укажите тип и механизмы этих реакций.

- * 10. Составьте схему или таблицу, отражающие важнейшие сферы применения алифатических аминов, а также причинно-следственные связи между свойствами, на которых основано их применение.

§ 37. Ароматические амины и их производные. Анилин

? Какое строение имеет бензол, какие химические связи участвуют в образовании бензольного кольца, в чем особенность его строения?

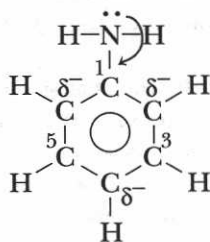
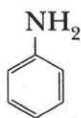
Какими свойствами обладает бензол? Какое влияние на бензольное кольцо оказывают радикалы: метил $-\text{CH}_3$ и гидроксильная группа $-\text{OH}$?

Сравните, как протекают реакции бромирования у бензола, толуола и фенола, запишите уравнения этих реакций и укажите условия их осуществления.

В зависимости от природы радикала амины бывают алифатическими (предельными и непредельными), циклическими, ароматическими и гетероциклическими.

К ароматическим аминам относятся производные аммиака, атомы водорода которого замещены на один или несколько фенильных радикалов (C_6H_5-).

Важнейшим представителем ароматических аминов является **анилин**, или **фениламин**.



Физические свойства анилина. Анилин — простейший из ароматических аминов. В обычных условиях анилин — бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом, малорастворим в воде, $t_{\text{кип}} = 184^\circ\text{C}$.

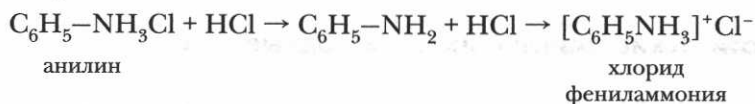
Анилин ядовит! Работать с ним и его раствором следует осторожно, после работы необходимо хорошо вымыть руки.

Проблема. Окажет ли влияние природа радикала фенила на свойства анилина?

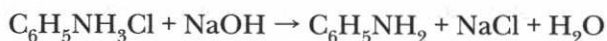
Химические свойства анилина. Радикал оказывает влияние на функциональную группу и на свойства амина в целом. Но свойства амина прежде всего зависят от его функциональной группы. Поэтому анилин обладает *химическими свойствами алифатических аминов*, т. е. является органическим

основанием — аналогом аммиака. Это связано с наличием неподеленной электронной пары у атома азота аминогруппы.

1. Так же как и другие амины, анилин сохраняет главную химическую особенность аминов — он является органическим основанием. Это подтверждают его реакции с кислотами:



Если на раствор соли — хлорида фениламмония — подействовать щелочью, снова образуется анилин. Следовательно, амины можно получить из их солей в реакциях, обратных реакциям их получения, а именно: действуя на соли аминов щелочами:



Однако радикал фенил влияет на основность анилина. Под влиянием бензольного кольца основные свойства аминогруппы ослабевают. Так, анилин, в отличие от алифатических аминов, реагирует лишь со слабыми кислотами, а с водой почти не взаимодействует (не изменяет окраску лакмуса).

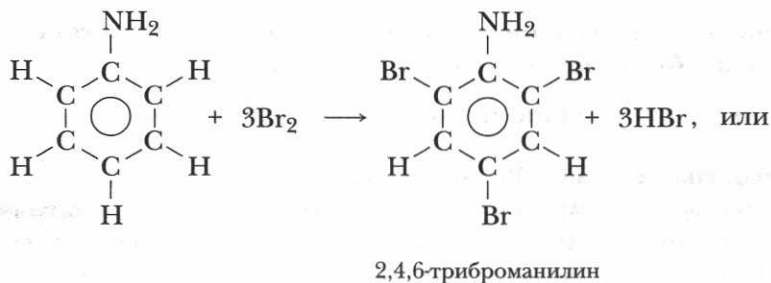
Проблема. Почему анилин — менее сильное основание, чем алифатические амины?

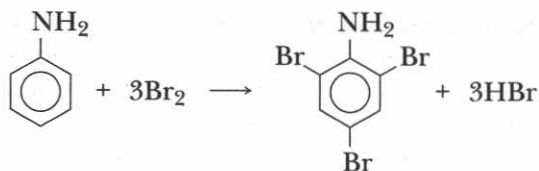
Искать ответ следует в особенностях строения анилина, во влиянии радикала на аминогруппу.

2. Анилин взаимодействует с бромной водой. Это свойство, обусловленное радикалом, но эта реакция протекает не так, как у бензола.

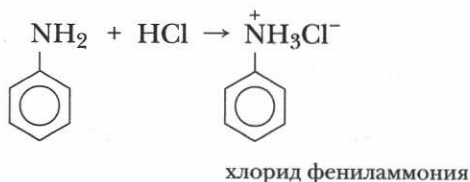
■ Так же как и в случае фенола, где сказывается влияние на бензольное кольцо гидроксильной группы, у анилина на бензольное кольцо оказывает влияние аминогруппа —NH₂. Под ее влиянием увеличивается электронная плотность в бензольном кольце, особенно в орто- и пара- (2,4,6)-положениях. В этих положениях и происходит замещение атомов водорода бензольного кольца на другие атомы или группы атомов.

Реакция взаимодействия анилина с бромной водой протекает так же, как у фенола, т. е. следующим образом:



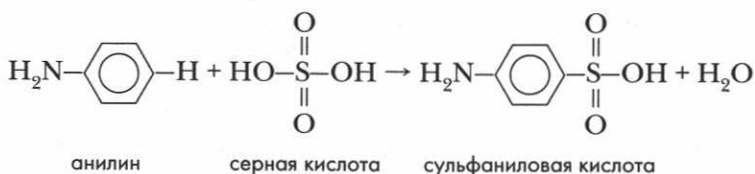


3. В связи с ослаблением основных свойств аминогруппы под влиянием бензольного кольца анилин не способен взаимодействовать с водой, но взаимодействует с **кислотами**, образуя соли:



Если на раствор образовавшейся соли подействовать щелочью, вновь образуется анилин.

■ Анилин при нагревании взаимодействует с концентрированной серной кислотой (сульфируется) с образованием **сульфаниловой кислоты**:



Особенность этой кислоты заключается в том, что в ее составе находятся две функциональные группы с противоположными свойствами. Но поскольку аминогруппа обладает слабыми основными свойствами, а сульфогруппа (остаток серной кислоты) — сильными, в полученном соединении преобладают кислотные свойства.

Сульфаниловая кислота — важный промежуточный продукт в синтезе красителей и лекарственных препаратов (**сульфаниламидные препараты**). К сульфаниламидным препаратам относятся стрептоцид, норсульфазол, этазол и др. Они используются для лечения воспаления легких, гнойных и других заболеваний.

4. Анилин легко окисляется.

При действии на анилин *хлорной извести* (окислитель) наблюдается фиолетовое окрашивание, этой реакцией пользуются для обнаружения анилина.

При действии на анилин *хромовой смеси* ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) вначале образуется промежуточное темно-зеленое соединение, которое затем переходит в **черный анилин**, используемый в качестве красителя — «анилинового черного».

Свойство анилина легко окисляться лежит в основе производства анилиновых красителей.



Николай Николаевич
Зинин
(1812–1880)

Применение и получение анилина. Ароматические амины широко используются в химической промышленности. Наиболее распространенным сырьем 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. К ароматическим аминам принадлежат многие практически используемые вещества, имеющие и более сложное строение.

Анилин сыграл огромную роль в создании анилино-красочной промышленности.

С развитием текстильной промышленности в начале XIX в. возросла потребность в красителях. Поскольку природные красители не могли удовлетворить быстро развивающуюся текстильную промышленность, возникла острая необходимость получения 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**. Ее суть заключается в восстановлении нитробензола. Схема реакции выглядит следующим образом:



Восстановление *нитросоединений* стало общим способом получения аминов.

■ 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».

В промышленности нитробензол восстанавливают водородом, выделяемым при реакции металлов (железа, чугунных стружек) в кислой среде. Этот способ получения анилина имел большое значение и для химической промышленности в целом, поскольку широкое развитие производства красителей послужило началом промышленности органического синтеза.

Основные понятия. Ароматические амины • Анилин • Особенности строения анилина • Взаимное влияние функциональной группы и радикала в молекуле анилина • Зависимость химических свойств анилина от его строения • Нитросоединения • Нитробензол • Реакция Зинина

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества называются ароматическими аминами? Приведите примеры.
- ▲ 2. Дайте характеристику физических свойств анилина.
- ▲ 3. Запишите структурные формулы бензола, метиламина и анилина. Охарактеризуйте особенности строения анилина в сравнении с метиламином и бензолом.
- ▲ 4. В какие группы реакций вступает анилин? Запишите возможные уравнения реакций и раскройте их зависимость от строения анилина.
- 5. Раскройте суть, напишите уравнение и объясните значение реакции Н.Н. Зинина.
- 6. Восстановлением 123 г нитробензола получили 88 г анилина. Вычислите выход продукта в процентах от теоретически возможного.
- 7. Запишите структурную формулу анилина, покажите смещение электронной плотности и на этой основе охарактеризуйте влияние углеводородного радикала на свойства функциональной группы.
- 8. Охарактеризуйте влияние функциональной группы на свойства бензольного кольца анилина. Докажите это на примерах конкретных реакций, запишите их уравнения и укажите условия протекания.
- 9. Расположите нижеуказанные формулы аминов по убыванию их основных свойств: $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, CH_3NH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Объясните ваш выбор.
- 10. В каких ароматических аминах наиболее слабо выражены основные свойства? Напишите структурные формулы и объяснения.
- * 11. Предложите и обоснуйте способы получения анилина из метана, гексана, нитротолуола. Запишите уравнения реакций.
- * 12. Составьте схему областей применения анилина и его производных, дайте к ней пояснения. Для выполнения этого задания обратитесь к справочной и научно-популярной литературе.
- * 13. На основе книги для чтения по химии и других источников составьте план и краткие тезисы доклада о жизни и научной деятельности Н.Н. Зинина.

Практическая работа № 3

Исследование свойств анилина

При работе с анилином соблюдайте меры предосторожности!

Цель работы: изучить свойства анилина. Научиться делать качественную реакцию на анилин.

Последовательность выполнения работы

1. а) 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 *а* и *б*).

б) К содержимому пробирки *а* (с солью анилина) по каплям с помощью пипетки добавьте раствор щелочи, пробирку встряхните. Что наблюдаете? Сделайте выводы о свойствах соли анилина и запишите уравнение реакции.

2. 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.*

3. К раствору в пробирке *б* (из первого опыта) по каплям добавьте пипеткой бромную воду (насыщенный раствор). Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции и сделайте выводы.

4. 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 дихромата калия. Что наблюдаете? Ваши выводы.

По окончании опытов содержимое всех пробирок слейте в специальную стеклянную посуду, указанную учителем. Ни в коем случае не выливайте используемые и получаемые в ходе опытов вещества в раковину! Затем помойте всю посуду и приведите в порядок лабораторный стол.

§ 38. Гетероциклические соединения

? Вспомните, какие углеводороды называются циклическими. Приведите примеры.

Приведите примеры изученных вами ароматических соединений, запишите их структурные формулы.

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.

■ Например, гетероциклические соединения, такие как морфин, кофеин, никотин, кокаин и другие, входят в состав растений. Они широко известны под общим названием — **алкалоиды**. Алкалоиды обычно имеют высокую физиологическую активность, часто являясь сильными ядами. Например, конииин содержится в растении болиголове и является ядом, вызывающим паралич центральной нервной системы. По легенде, от сока этого растения умер древнегреческий философ Сократ, приговоренный к смерти.

Гетероциклические соединения и их производные широко применяются в органическом синтезе многих необходимых для человека материалов, продуктов и лекарств.

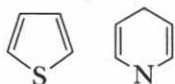
Гетероциклическими называются также соединения, у которых, помимо атомов углерода, в составе цикла (кольца) содержатся один или несколько атомов других элементов (кислорода, азота, серы, фосфора и др.).

Атомы кислорода, азота, серы, фосфора и других элементов, входящих помимо атомов углерода в циклическую систему (кольцо) гетероциклического соединения, называются **гетероатомами** (от греч. *heteros* — «другой», «иной»).

По своему составу гетероциклические соединения весьма разнообразны. В основе строения их молекул лежат кольца атомов, которые различаются размерами, структурой, числом атомов других элементов (гетероатомов). В составе этих молекул может быть одно кольцо (**моноциклические** соединения) и несколько (**полициклические** соединения), а также различные углеводородные радикалы и функциональные группы ($-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_3$, $-\text{OH}$ и др.), присоединенные к кольцам. Гетероциклические соединения могут быть предельными и непредельными. Приведем формулы некоторых гетероциклических соединений. Помимо атомов углерода в составе их циклов имеются и гетероатомы.

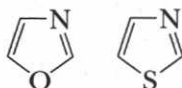
Моноциклические

Одноатомные



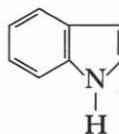
тиофен пиридин

Многоатомные

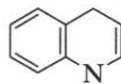


оксазол тиазол

Полициклические



индол



хинолин

Структурные формулы молекул гетероциклических соединений обычно записывают в сокращенном виде, отражая лишь их циклическую систему или кольцо и важнейшие связи в нем, а также функциональные группы.

Наибольший интерес для изучения представляют **азотсодержащие гетероциклические соединения**. Они довольно распространены, хорошо

изученны и имеют важное биологическое значение. Многие из них играют большую роль в жизни человека.

В природных соединениях часто встречаются пяти- и шестичленные циклы, содержащие гетероатомы.

Большинство из гетероциклических азотсодержащих соединений — ароматические гетероциклы. Среди ароматических азотсодержащих гетероциклических соединений есть и *моноциклические* (пиридин, пиррол и др.), и *полициклические* (пиримидин, гуанин и др.).

Ароматические гетероциклы — это соединения, имеющие плоский замкнутый цикл и сопряженную электронную систему, охватывающую все атомы цикла (кольца) и содержащую $(4n + 2)$ π -электрона, где $n = 1, 2, 3$ и т. д. (*правило Хюккеля*).

С такой системой или кольцом вы встречались ранее на примере бензола и его производных.

Задания

1. Дайте определение ароматических углеводородов, приведите схему образования π -связей и опишите строение бензольного кольца.

2. На примере известного вам ароматического соединения запишите уравнения возможных его реакций и укажите условия их осуществления.

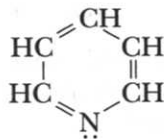
Ароматическим гетероциклическим соединениям присущи свойства, характерные для бензола и других ароматических соединений, с которыми вы уже познакомились при изучении органической химии: высокая стабильность, пассивность в реакциях присоединения, склонность к реакциям замещения.

Перейдем к рассмотрению наиболее известных представителей ароматических азотсодержащих гетероциклов.

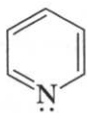
Важное значение из азотсодержащих гетероциклов имеют пиридин, пиррол, имидазол и никотиновая кислота.

Пиридин. Рассмотрим структурную формулу пиридина и сравним ее с формулой бензола. Это *шестичленный ненасыщенный гетероцикл*, содержащий один гетероатом азота, который заместил в бензоле одну группу C—H.

Атом азота в этой системе «поставляет» два своих электрона на установление σ -связей с двумя соседними атомами углерода и один электрон — в систему общего π -облака. В результате в молекуле пиридина, как и в молекуле бензола, образуется устойчивый секстет электронов, что обуславливает сходство его свойств со свойствами бензола.



пиридин



или

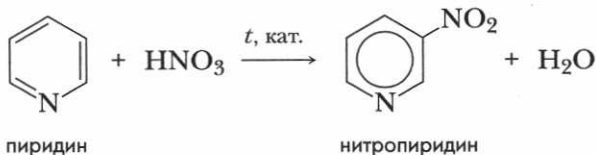


Но у атома азота молекулы пиридина есть еще неподеленная пара электронов, которая не участвует в образовании ни σ -связей, ни π -электронной системы. По этой причине пиридин можно рассматривать как амин, он также проявляет свойства оснований. Как и амины, пиридин, растворяясь в воде, окрашивает лакмус в синий цвет, присоединяет протон при реакциях с минеральными кислотами.

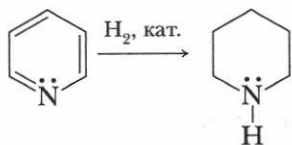
Задание. Запишите реакции пиридина с водой и азотной кислотой. Объясните их суть.

■ Пиридин C_5H_5N представляет собой бесцветную жидкость с $t_{\text{кип}} = 115^\circ\text{C}$, хорошо растворимую в воде и органических растворителях, с характерным неприятным запахом. Он весьма **ядовит**, вдыхание его паров может привести к тяжелому поражению нервной системы.

По сравнению с бензолом пиридин менее реакционноспособен. Он с большим трудом вступает в **реакцию нитрования** с азотной кислотой, образуя соединение — **нитропиридин**.

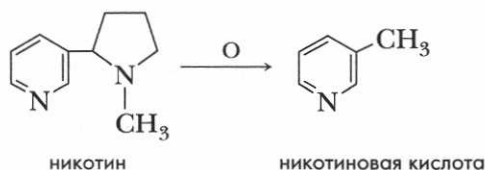


Пиридин вступает в **каталитическую реакцию гидрирования**. В ходе ее ароматическая система переходит в насыщенную циклическую форму.



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 жестких условиях — **никотиновая кислота** (витамин PP):

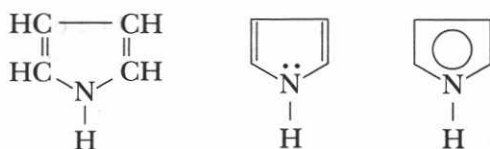


Пиридин и его производные широко применяются в синтезе лекарственных препаратов, красителей, пестицидов и в других целях.

Пиррол. Молекула пиррола представляет собой *пятичленный цикл*, содержащий один атом азота.

Единое π -электронное облако в пирроле образуется иначе, чем в бензоле и пиридине. В создании его ароматического ядра участвуют 4 p -электрона атома углерода и неподеленная электронная пара атома азота. В структурной формуле пиррола ее целесообразно обозначать двумя точками внутри кольца.

Проблема. Почему в формуле (3) пиррола электронная пара атома азота уже не может быть обозначена двумя точками внутри?



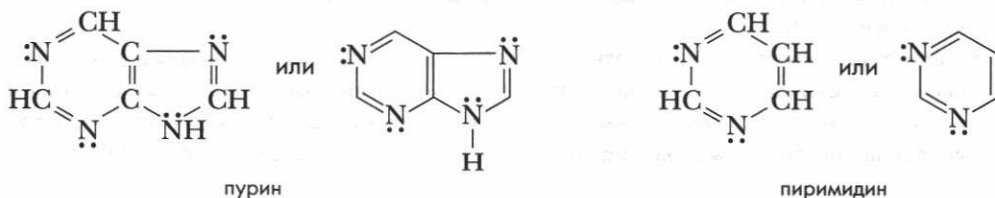
пиррол

Пиррол — бесцветная жидкость, малорастворима в воде, на воздухе быстро окисляется (буреет).

Химические свойства пиррола определяет строение его молекулы. Пиррол имеет ароматические свойства: как и бензол, он вступает в реакцию восстановления водородом и в реакцию нитрования, но в отличие от бензола он легко нитруется.

■ 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 атомов азота** (формулы сложных соединений даны не для запоминания).



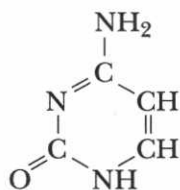
пурин

пиримидин

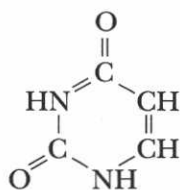
Пиримидин и пурин — ароматические кристаллические вещества, обладающие основными свойствами.

Пиримидиновая и пуриновая группировки атомов входят в состав **пиримидиновых и пуриновых оснований** (формулы даны не для запоминания).

Пиримидиновые основания

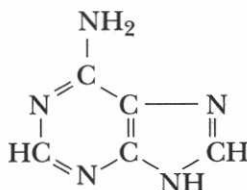


цитозин

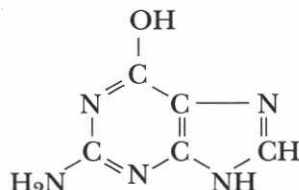


урацил

Пуриновые основания



аденин



гуанин

В свою очередь, эти основания входят в состав природных высокомолекулярных соединений — **нуклеиновых кислот**, играющих важную роль в живых организмах.

К гетероциклическим азотсодержащим основаниям относят важные природные соединения — **алкалоиды** (от араб. *al-gili* — «щелочь» и греч. *eidos* — «вид»). 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 5 тысяч, поэтому важна их классификация. Установлено химическое строение многих алкалоидов.

За основу классификации алкалоидов берут их химическую природу, определяющий их гетероцикл, и делят на: а) **группу пиридина** (никотин и др.), б) **группу пурина** (кофеин, теобромин и др.), в) **группу морфина** (морфин, кодеин и др.).

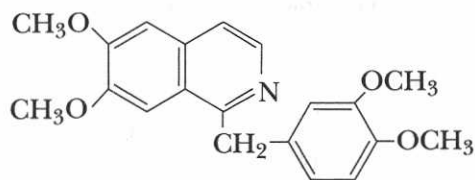
Большинство алкалоидов — сильные яды. Но в малых количествах они широко используются в медицине как лекарственные препараты. В медицине они чаще классифицируются по их физиологическому действию: болеутоляющие, сосудорасширяющие и др. Охарактеризуем кратко наиболее известные алкалоиды.

Никотин — бесцветная маслянистая жидкость, один из самых ядовитых алкалоидов. По химическому строению это производное пиридина. Он содержится в листьях табака. **Никотин — сильный яд!**

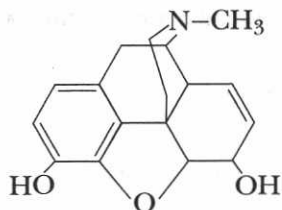
Кофеин — производное пуринового основания. Кофеин содержится в листьях чая, зернах кофе, какао. Он не ядовит, оказывает возбуждающее действие на нервную систему, стимулирует сердечную деятельность. Кофеин широко применяется в медицине.

Морфин содержится в соке опиумного мака. Он обладает сильным обезболивающим свойством, но при длительном употреблении вызывает наркоманию. Сильный яд, **наркотик**, действует на центральную нервную систему. В малых дозах применяется как болеутоляющее средство при тяжелых недугах (рак и др.). Морфин получил свое 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 путем синтеза. Синтетическими его аналогами являются медицинские препараты но-шпа и дибазол.



папаверин



морфин

Среди гетероциклических соединений имеется большая группа **анальгетиков**, ненаркотических веществ, обладающих жаропонижающими и противовоспалительными свойствами. Многие из них вам хорошо известны (например, амидопирин, анальгин и др.). К гетероциклическим соединениям относится и определенная группа антибиотиков. **Антибиотики** — это вещества, которые синтезируются микроорганизмами и препятствуют развитию других микроорганизмов. К ним принадлежат пенициллины, тетрациклины, стрептомицин, левомицетин, грамицидин и др. Открытие антибиотиков (1929 г.) связано с именем английского ученого А. Флеминга. В настоящее время существует более 2 тысяч антибиотиков.

Итак, гетероциклических соединений очень много, они составляют более одной трети от общего количества органических веществ и находят широкое применение в практике.

Основные понятия. Гетероциклические соединения • Азотсодержащие гетероциклы • Гетероатомы • Пятичленные и шестичленные гетероциклы • Пиридин • Пиррол • Пиримидиновые и пуриновые основания • Алкалоиды

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие соединения называются гетероциклическими? Дайте определение и приведите примеры.
- ▲ 2. Какие азотсодержащие гетероциклы вы знаете? Почему эти соединения так называются?
- 3. Охарактеризуйте строение и свойства пиридина и пиррола. Сравните их строение, в чем их сходство и различия?
- 4. Объясните, почему пиридин и пиррол проявляют основные свойства.
- * 5. Совместно с родителями проведите ревизию домашней аптечки и установите наличие в ней азотсодержащих гетероциклических препаратов. По аннотациям к лекарствам выясните их назначение.
- * 6. Подготовьте доклад и иллюстрации к нему на тему «Роль азотсодержащих гетероциклов в медицине».

Выводы

1. Аминами называют производные аммиака, в молекулах которых один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.

Функциональная группа аминов — аминогруппа $-\text{NH}_2$.

Амины можно также рассматривать как производные углеводов, в молекулах которых углеводородные радикалы связаны с аминогруппами.

2. Амины делят на группы: а) по характеру углеводородных радикалов, входящих в состав их молекулы (предельные, ароматические, смешанные); б) по количеству аминогрупп в молекуле (моноамины, диамины, полиамины); в) по количеству замещенных атомов водорода в молекуле аммиака углеводородными радикалами.

3. Названия аминов обычно образуют от названий углеводородных радикалов, входящих в состав их молекул, добавляя к ним слово «амин».

4. Строение молекул аминов сходно со строением молекул аммиака и углеводов, производными которых они являются.

5. Строение молекул определяет химические свойства аминов. Наиболее сильное влияние на эти свойства оказывает функциональная аминогруппа. Как и в аммиаке, благодаря наличию неподеленной пары электронов у атома азота аминогруппы молекула амина способна связывать протон (молекул воды, кислоты) и проявлять основные свойства. **Амины — органические основания.**

6. При проявлении химических свойств аминов обнаруживается взаимное влияние аминогруппы и углеводородного радикала друг на друга.

7. Наибольшее практическое значение имеет анилин как основное сырье органического синтеза (преимущественно в производстве красителей), а также некоторые амины и их производные, особенно гетероциклы, широко используемые в качестве лекарств.

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. Ее можно охарактеризовать как систему действий, выражающих болезненное пристрастие человека к наркотическому веществу — никотину, который содержится в табаке.

Табак — многолетнее травянистое растение из семейства пасленовых (латинское название — *Nicotina 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 его выращивали как декоративное растение, цветы которого собраны в белые, красные или розовые красивые соцветия. Его распространение резко ускорилось, как только его 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, истощенных и ослабленных людей. Очень быстрое распространение табака в Европе связывают со следующим фактом. Посол Португалии в Париже Жак Нико (отсюда название основного действующего вещества табака — никотин) преподнес табак в 1560 г. французской королеве Екатерине Медичи, страдавшей мигренями, в качестве средства, способного лечить головную боль. После этого табак вошел в моду — сначала в виде порошка для нюхания, а затем в качестве курительного средства. В более консервативной Англии табак встретил негативное отношение, курение табака здесь в XVI в., а также в XVII в. было под строгим запретом, возможно, потому, что это веяние исходило от смертельных врагов Англии — испанцев и постоянных ее соперников — французов. Спустя несколько десятилетий и во Франции осознали вред неумеренного курения табака. Против употребления табака начала выступать католическая церковь. В 1692 г. в г. Сантьяго были живьем 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 нашествию, во-вторых, они поняли, что из курения можно извлечь пользу казне. Первой монополию на табак ввела Испания, за ней Англия и другие страны. Посевы табака стали расширяться, появились первые табачные фабрики, а затем промышленное производство. Одновременно развивалась и культура потребления табака. В моду вошли элегантные шкатулки для табака, трубки для курения, табакерки из драгоценных металлов и материалов, украшенные драгоценными камнями.

В Россию это «богомерзкое зелье» было завезено в XVI в. иностранными купцами и резко отрицательно встречено духовенством и царской властью, 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 ввел налог на его продажу в пользу казны. Дело

это оказалось настолько выгодным, что позже Екатерина II в 1763 г. издала высочайший манифест о разведении табака в России. В конечном итоге табак стал традиционной сельскохозяйственной культурой, а табачные изделия прочно вошли в быт многих людей.

Влияние курения на организм человека. Многочисленными исследованиями, проведенными в нашей стране и за рубежом, установлено вредное влияние курения табака на здоровье человека, связь с табакокурением многих тяжелых заболеваний.

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 подъему. Такое действие табака связано со свойствами никотина, с его хорошей растворимостью в воде, спирте, жирах. Никотин легко поглощается клетками слизистых оболочек и даже неповрежденной кожи, в том числе и людей, находящихся рядом с курильщиками. Поэтому курение с одновременным приемом алкоголя значительно усиливает вредное воздействие на организм. Не случайно во многих странах введен 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. 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 системы. 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.

Систематическое, даже умеренное, курение наносит вред многим органам и системам органов человека, но в первую очередь сердечно-сосудистой системе и органам дыхания. Под влиянием никотина происходит спазм сосудов, перерождение их внутренних оболочек, что приводит к развитию атеросклероза, к ухудшению снабжения клеток и органов кислородом и питательными веществами, к затруднению оттока от них ненужных и вредных продуктов обмена веществ. 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 легких примерно в 30 раз чаще, чем некурящие, причем мужчин погибает от рака легких в 3–4 раза больше, чем женщин. В 6–10 раз чаще у курящих бывает рак гортани, в 2–6 раз — рак пищевода. 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.

Приведем некоторые факты.

- Подсчитано, что 1 кг табака при сгорании дает 40–70 г табачного дегтя. Выкуривая ежедневно пачку сигарет, курильщик в течение года вводит в себя около 800 г дегтя.
- Большую опасность для организма курящего человека представляет радиоактивность табачного дыма, содержащего полоний-210, который служит причиной развития опухолей легких.
- 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 4 выкуранные сигареты.
- Доказано, что продолжительность жизни курильщиков значительно короче, чем некурящих.

Наркомания

Наркомания (от греч. *parkē* — «оцепенение», *manía* — «безумие») — болезненное влечение, пристрастие к употреблению наркотиков, приводящее к тяжелым нарушениям физиологических и психических функций организма и к смерти.

Наркотики (от греч. *narkōtikos* — «приводящий в оцепенение», «одурманивающий») — природные и синтетические вещества, вызывающие наркоманию, эти вещества занесены в специальный список Наркоконтроля РФ.

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 использовались 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. Шахтеры Боливии издавна получали часть жалованья не деньгами, а листьями растений, содержащих кокаин, которые они жевали и курили, что помогало им восстановить силы и немного забыться после изнурительной работы под землей. История дает множество примеров употребления наркотических веществ.

Первым наркотиком, выделенным в чистом виде из опия Ф.В. Сертюрнером в 1804 г., был морфин. Выделяют следующие основные группы наркотиков.

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 тяжелое заболевание: с болями в животе и ломотой в суставах, слезотечением и насморком, сердечной аритмией, ощущением удушья, тяжелой одышкой. Трудности

при лечении этого вида наркомании связаны с тяжелой 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 повышают психическую активность, яркость восприятия, снимают ощущение усталости и сонливости, подавляют чувство голода. В повышенных дозах они вызывают раздражительность, бессонницу, тревогу. Вызываемая эйфория сопровождается двигательной активностью и учащенным сердцебиением. При употреблении этих наркотиков истощается нервная система. 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 галлюцинации. Они способны вызывать зрительные и слуховые галлюцинации. Вещество диэтиламидлизергиновая кислота, более известное под названием LSD (ЛСД), гораздо сильнее, чем другие, причем характер его воздействия на ЦНС во много раз разрушительнее. Известно, что у некоторых народов до сих пор существуют ритуалы, во время которых эти вещества широко используются.

К сожалению, есть мнение, что вещества этой группы менее опасны, так как не вызывают привыкания. Но это заблуждение. На самом деле галлюциногены вызывают психическую зависимость, тяжелые и, как правило, необратимые изменения сознания, приводя человека к неизлечимому психическому заболеванию.

Употребление любых наркотиков делает жизнь человека короткой, невыносимой, зависимой от них. Постоянное стремление достать наркотики приводит к криминальным действиям. Дети наркоманов в большинстве случаев рождаются неполноценными. Наркомана подстерегает и такая угроза и опасность, как СПИД.

Поэтому все страны мира принимают серьезные правовые документы и антинаркотические программы. В ряде азиатских стран за хранение и распространение наркотиков применяется смертная казнь.

Вы должны четко осознать всю опасность такого явления, как наркотики, и занять твердую позицию против их употребления, если не хотите лишить себя жизни, достойной человека.

Практическая работа № 4

Решение экспериментальных задач по теме:

«Характерные свойства изученных органических веществ и качественные реакции на них»

Цель работы: осуществить контроль за результатами выполнения химического эксперимента.

Последовательность выполнения работы

Задания этой практической работы выполняются по 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 путем наличия в составе выданных веществ атомов углерода и водорода:

вариант 1 – в полиэтилене;

вариант 2 – в парафине.

Проведите опыты, сделайте поясняющие записи.

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 зеленую окраску пламени. Какое вещество горит таким пламенем? Запишите соответствующие уравнения реакций.

Отчет о работе оформите в произвольной форме.

Раздел III

Вещества живых клеток

Глава 11

Жиры

Липиды — обширная группа органических соединений различной природы, объединяющая уже знакомые вам жирные карбоновые кислоты, а также собственно жиры, масла, воски, фосфолипиды, гликолипиды, стероиды и др. Перечисленные классы соединений не обладают общими структурными особенностями, их объединяют сходство физических свойств и огромная роль в процессах, протекающих в живой природе. В настоящем курсе невозможно ознакомление со всем многообразием липидов. Поэтому мы ограничимся рассмотрением жиров на примере глицеридов — сложных эфиров жирных карбоновых кислот.

Чтобы разобраться в громоздких формулах глицеридов, важно вспомнить самое главное из того, что нам известно об особенностях строения многоатомного спирта глицерина и карбоновых кислот.

§ 39. Жиры — триглицериды: состав, строение, свойства

- Какие вещества в быту называют жирами? Приведите примеры.
- В химии выделяют разные группы масел: минеральные, жирные, эфирные. Какие из них уже были рассмотрены в нашем курсе? Что вам известно об их происхождении, строении, свойствах и применении?

Итак, жиры состоят главным образом из триглицеридов — **сложных эфиров**, образованных трехатомным спиртом глицерином и остатками карбоновых кислот. Их строение впервые было установлено французским химиком М.-Э. Шевре́лем в 1813 г.

■ Нагревая жир с водой в присутствии щелочи, он получил глицерин и смесь различных карбоновых кислот. В 1817 г. в совместных работах с А. Браконно было установлено, что большинство жиров включает стеариновую, олеиновую и пальмитиновую кислоты, которые были ими выделены в свободном виде. В 1854 г. другой французский химик Э.-М. Бертло осуществил обратный процесс — синтез жира из глицерина и карбоновых кислот.

Для этого Бертло запаивал в толстостенной стеклянной посуде точно взвешенные количества карбоновой кислоты и глицерина и осторожно нагревал. При взаимодействии реагентов образовывались жир и вода.

На основе данных об анализе и синтезе жира был сделан вывод о том, что уравнение реакции его получения может выглядеть следующим образом:



Научиться записывать это внешне сложное уравнение реакции **этерификации** нетрудно. Следует учесть, что глицерин является обязательным компонентом и формула его записывается вертикально, а вот кислоты могут быть различными. Как уже сказано выше, чаще всего это предельные кислоты: пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ кислоты, а также непредельные: олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и линоленовая $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$. Встречаются также жиры, содержащие остатки низших кислот, например масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ и др. На рисунке 61 представлена модель молекулы тристеарина.

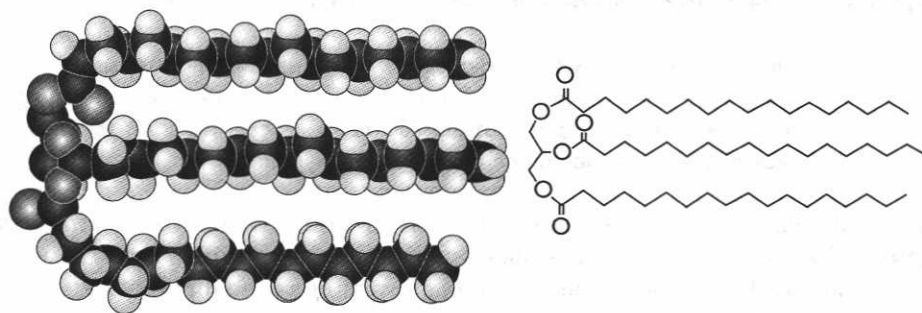


Рис. 61. Модель и формула молекулы тристеарина

В числе многочисленных (около 50) кислот, образующих триглицериды, обнаружены соединения, содержащие от 4 до 26 атомов углерода. Однако чаще всего — это кислоты с 16 или 18 атомами углерода, т. е. с четным числом атомов углерода.

Наиболее общая классификация жиров представлена в таблице 19.

Физические свойства жиров. Обычно жиры имеют плотность меньше, чем у воды, нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях — бензоле, бензине, керосине и т. п. Температура плавления жиров зави-

Таблица 19. Наиболее общая классификация жиров

Жиры	Примеры	Происхождение	Остатки карбоновых кислот
Твердые	Говяжье, баранье, свиное сало, китовый, тюлений жир, сливочное масло и др.	Преимущественно — животное	Преимущественно — предельные
Жидкие (масла)	Подсолнечное, оливковое, маковое, рапсовое, хлопковое масла и др.	Преимущественно — растительное (искл. — рыбий жир)	Преимущественно — непредельные

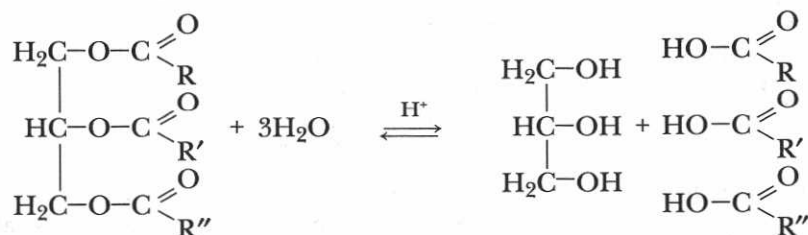
сит от состава остатков кислот. С повышением количества остатков непредельных кислот температура плавления жиров понижается.

■ Большинство жиров и масел представляют собой сложные смеси триглицеридов. Поэтому они плавятся не при определенной температуре, а постепенно размягчаются. А вот масло какао (важнейшая составляющая шоколада) достаточно однородно по составу. Каждая молекула образующего его триглицерида содержит один остаток олеиновой кислоты и два — стеариновой или пальмитиновой. Такая однородность определяет наличие у шоколада весьма четко определенной температуры плавления, равной приблизительно 34 °С. Причем плавление сопровождается поглощением энергии, которое мы ощущаем как приятный холодок, когда кусочек шоколада плавится во рту.

Химические свойства жиров. Подобно сложным эфирам, жиры гидролизуются как в кислой, так и в щелочной среде. Их химические свойства в значительной степени определяются насыщенностью кислот, образующих глицериды.

1. Общее свойство всех сложных эфиров — гидролиз.

а) Гидролиз жира в кислой среде:



Продуктами такого гидролиза являются глицерин и жирные кислоты.

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 данному организму.

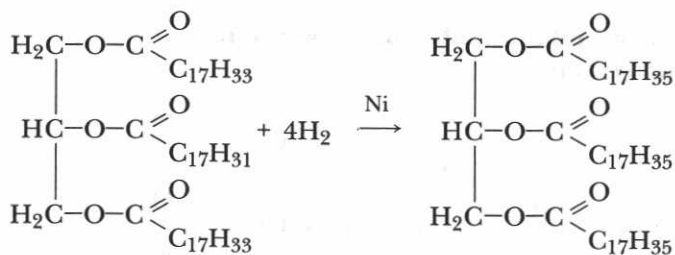
В промышленности гидролиз природных жиров проводят при нагревании (200 °С) и давлении (22,5 МПа) в специальных аппаратах — автоклавах. В результате гидролиза получают карбоновые кислоты, глицерин, мыла. Для приготовления мыла карбоновые кислоты нагревают с раствором соды. В результате образуются натриевые соли карбоновых кислот.

б) Получение мыла в результате **омыления** жиров *едкими щелочами* — это другой вид гидролиза (щелочной):



Омыление жиров проводят в различных условиях с применением катализаторов, которые содействуют эмульгированию жиров.

2. Реакции гидрирования. В реакции гидрирования вступают жидкие жиры, содержащие остатки *непредельных кислот*, т. е. остатки, содержащие одну или несколько двойных связей. Жиры вступают в реакции присоединения. Реакция гидрирования — 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:



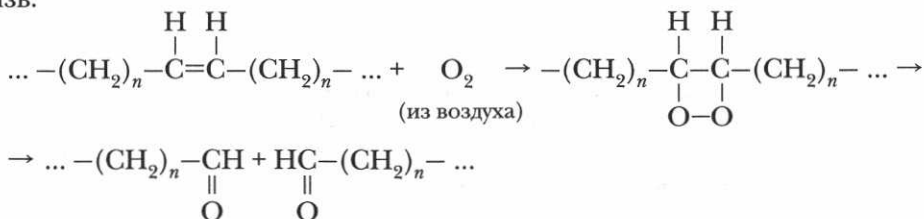
■ На практике реакцию гидрирования не доводят до конца, а только частично уменьшают число двойных связей в молекулах. В процессе гидрирования жидких жиров (растительных масел) получают твердую массу, которая называется **саломас**. Его очищают от гранул никелевого катализатора и используют в пищевой промышленности (для производства маргаринов, арахисового масла и др.), а также в производстве мыла.

Задание. Подумайте, почему гидрирование жидких жиров способствует повышению сохранности ценного сырья?

3. Реакции галогенирования протекают аналогично процессам гидрирования: атомы галогенов присоединяются по месту разрыва двойных связей.

4. Окисление (прогоркание) жиров. При хранении на свету жидкие и твердые жиры, содержащие остатки непредельных карбоновых кислот, окисляются за счет двойных связей. Особенно легко окисляются (прогорают) масла (льняное, ореховое, конопляное, маковое и др.), богатые кислотами, содержащими две и три кратные связи. Такие масла называются *высыхающими*, поскольку при окислении на воздухе они образуют прочную пленку. Это используется в применении масляных красок — как для отделочных работ, так и в живописи. Лучшим натуральным маслом для изготовления красок является льняное как наиболее доступное и богатое непредельными кислотами.

Суть процесса окисления можно отразить следующей схемой, на которой представлен активный фрагмент кислотного остатка, содержащего двойную связь:



Как видно из схемы, в процессе прогоркания в результате разрушения двойных связей вначале образуются перекисные соединения, а затем по месту двойных связей происходит разрыв углеродной цепи и образуются альдегиды. Последние при дальнейшем окислении превращаются в кислоты с короткими цепями (типа масляной), обладающие неприятным запахом, обуславливающие эффект прогоркания.

Основные понятия. Сложные эфиры • Этерификация • Гидролиз
• Гидрирование • Омыление • Обратимость реакций

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры реакций, характерных для жиров.
- 2. Рассмотрите модель молекулы тристеарина (см. рис. 61). Как вы объясните неспособность этого вещества растворяться в воде? Составьте уравнение реакции получения тристеарина. Имеет ли практическое значение соответствующая реакция?
- 3. Как связано это важнейшее физическое свойство жиров со способностью их молекул к образованию межмолекулярных водородных связей?
- 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 — твердые?
- 6. Как известно, верблюды способны оставаться без воды до полутора месяцев. При этом они полностью сохраняют выносливость. Ясно, что потребности в воде и энергии удовлетворяются за счет 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 идет полностью.

§ 40. Жиры в жизни человека и человечества

- ?** Какие продукты получают из жиров?
Что такое мыло? Каков его химический состав?
Какие масла называют высыхающими? Почему?

Роль жиров в организме человека не исчерпывается их энергетической функцией. *По теплотворной способности жиры более чем в 2 раза превосходят белки и углеводы.* Это действительно так. Однако в энергоснабжении организма принимают участие и жиры, и углеводы, и белки, и карбоновые кислоты.

Жиры выполняют весьма разнообразные **биологические функции**. В первую очередь — *пластическую*, или *строительную*, — 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 ведет к нарушениям работы центральной нервной системы и ослаблению иммунитета.

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. Организм не способен синтезировать полиненасыщенные кислоты, поэтому жидкие жиры, подобно витаминам, обязательно должны поступать в готовом виде с пищей.

В предыдущем параграфе мы рассмотрели реакцию гидрирования жиров, в результате которой растительные масла превращаются в твердые. Надо иметь в виду, что не только многочисленные сорта маргарина, но и сливочного масла имеют сложную рецептуру, в состав которой входят как натуральные продук-

ты, так и различные добавки, в том числе красители и консерванты. Необходимость последних связана со способностью жиров к прогорканию (самым старым консервантом, давно известным человеку, является соль).

■ Важно отметить, что обилие новых рекламируемых продуктов не всегда обеспечивает повышение качества питания. И надо располагать элементарными знаниями, чтобы ориентироваться в содержании этикеток продуктов. Например, популярная в последние годы быстроготавливаемая лапша изготавливается не на дорогом подсолнечном или кукурузном масле, а на дешевом пальмовом жире. Из-за высокой плотности насыщенные жиры склонны оседать на стенках кровеносных сосудов, что ведет к развитию атеросклероза. 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 производятся 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.

Для употребления в пищу пригодны не все жиры. Некоторые из них с глубокой древности применяли *для освещения* помещений. Масляные лампы самых разных конструкций сменились сальными свечами, на смену которым 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 щелочи использовалась вытяжка из золы растений или сода.

■ Мыло было известно еще 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 в сложных женских прическах. Удивительно, но мыло попало в Рим от галлов — охотничьих племен, населявших территорию Франции. Вероятно, открытие было сделано хозяйками, бравшими золу из очага для стирки. Видимо, они первыми заметили, что зола, оставшаяся после поджаривания на вертеле кабана, отстирывала белье особенно хорошо. По некоторым данным, на территории Древней Руси, где существовал культ бани, производство мыла было налажено не позднее XIII столетия. В Средние века во многих европейских странах с мылом дело обстояло очень плохо. Во Франции к его производству обратились лишь в XVII в. Причем «Король-Солнце» Людовик XIV живо интересовался этой проблемой. И не случайно. Именно во Франции, располагавшей 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, растертыми на яичных или клеевых эмульсиях, — темперой. Фламандские художники братья Ван Эйк первыми обратились к живописи красками, растертыми на масле. Краски медленно сохли, но существенно расширяли возможности художников. И последние прилагали огромные усилия для усовершенствования **масляных красок**. Еще в XIX столетии по инициативе художников объявлялись конкурсы для химиков на создание новых красок.

Основные понятия. Биологические функции жиров • Мыла • Высыхающие масла • Масляные краски

Вопросы и задания

- ▲ 1. Почему в составе пищи человека непременно должны содержаться жиры?
- 2. Чем объясняется особая ценность для организма человека растительных масел?
- 3. В романе древнеримского автора «Лукий или осел» (I в. н. э.) описана следующая ситуация: двое путников несколько дней пешком добивались до своей цели. Достигнув ее, прежде чем приступить к еде и отдыху, «они разделись, натерлись у огня салом и, доставши котел горячей воды, обмылись в этой наскоро устроенной бане». Как вы объясните столь странные действия путешественников?
- 4. Пользуясь дополнительной литературой, соберите материал для составления обобщающего конспекта по одной из тем: «История производства мыла», «Вещества и материалы, используемые для освещения помещений». Подготовьте конспект и соответствующее сообщение.

Выводы

- 1. Среди многочисленных групп различных по природе липидов важное место принадлежит жирам, состоящим главным образом из триглицеридов.
- 2. Триглицериды имеют как животное, так и растительное происхождение. В первом случае кислоты имеют преимущественно насыщенный характер, во втором — ненасыщенный.
- 3. Жирам свойственны не только важные биологические функции, они нашли широкое применение в промышленности.

Глава 12

Углеводы

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 зеленых растений в процессе фотосинтеза является главным способом «усвоения» и запасаания солнечной энергии. Именно за счет этой энергии и существует все живое на Земле, в том числе человек.

§ 41. Классификация углеводов и роль фотосинтеза в их образовании

- Какие вещества, принадлежащие к классу углеводов, вам известны? Что вам известно о функциях этих веществ в организме человека? Как называется процесс, в результате которого на Земле образуются углеводы? Что вы знаете о нем 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 (схема 6). Первая объединяет простейшие сахара — **моносахариды (монозы)**, которые не способны подвергаться гидролизу с образованием иных, еще более простых молекул углеводов. По числу атомов углерода, входящих в молекулу, моносахариды делятся на **тетрозы** (4 атома углерода), **пентозы** (5 атомов углерода), **гексозы** (6 атомов углерода) и т. д. Многие из них в природе выполняют очень важные функции. Однако нельзя объять необъятное, и мы остановимся на рассмотрении лишь важнейших представителей.

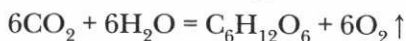
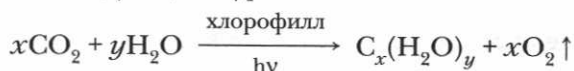
Сложные углеводы способны гидролизоваться с образованием моносахаридов. Они подразделяются на две большие группы — **олигосахариды** (от греч. *oligos* — «немногий»), содержащие до десяти остатков молекул моносахаридов, и **полисахариды**. Простейшими олигосахаридами являются **дисахариды** (например, хорошо знакомая сахароза), состоящие из двух остатков моносахаридов. Молекулы полисахаридов (полиозы) обычно содержат очень большое число мономеров — остатков моносахаридов.

Молекулы углеводов (как самых простых, так и сложных) имеют очень непростое строение. Углеводы не синтезируют в лабораториях или на заводах. В данном случае функции заводов выполняют зеленые растения. Ведь основным способом образования углеводов на Земле является **фотосинтез** — процесс, в ходе которого в клетках зеленых растений (при самом активном участии сложных молекул зеленого пигмента хлорофилла) солнечная энергия

Схема 6. Классификация углеводов



аккумулируется в химических связях, соединяющих атомы углерода, водорода и кислорода. В крайне упрощенной форме результат фотосинтеза можно выразить следующими уравнениями:



Как видно из приведенных уравнений, в процессе фотосинтеза вещества, бедные энергией (CO_2 , H_2O), преобразуются в вещество, богатое энергией, заключенной в большом числе химических связей. В конечном итоге из углекислого газа и воды образуются глюкоза и другие углеводы.

■ Согласно современным данным, фотосинтез идет двумя путями, через образование разных промежуточных соединений, ключевыми среди которых являются фосфоглицериновая или щавелевоуксусная кислота (это еще один пример огромной роли кислот в метаболизме растений). Разные растения используют один из этих двух путей. Побочный продукт реакции — кислород — постоянно обогащает атмосферу, чем обеспечивается постоянство состава воздуха.

Суммарное уравнение фотосинтеза, разумеется, не дает никакого представления о его механизме. Это очень сложный, многоступенчатый процесс (рис. 62), инициируемый зеленым пигментом хлорофиллом, способным передавать энергию солнечного

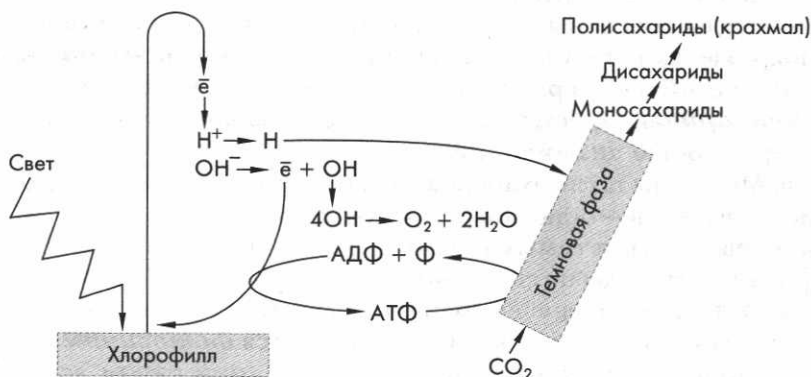
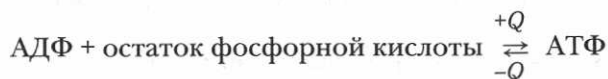


Рис. 62. Упрощенная схема фотосинтеза

света электронам, переводя их в возбужденное состояние. В свою очередь, возбужденные электроны превращают протоны, всегда в некотором количестве присутствующие в живой клетке, в активные атомы водорода. Преобразование протонов в атомы приводит к смещению равновесия и накоплению гидроксильных ионов, которые в каталитических системах клетки разряжаются с образованием воды и кислорода (**фотолиз воды**). Итак, часть возбужденных (обогащенных солнечной энергией) электронов расходуется на фотолиз воды.

Другая часть таких возбужденных электронов затрачивается на образование важного вещества — **аденозинтрифосфорной кислоты** (сокращенно — **АТФ**). АТФ — **универсальный переносчик энергии** в биохимических системах живых организмов. Образование этого весьма сложно устроенного вещества осуществляется из всегда присутствующих в клетке «полуфабрикатов» — АДФ (аденозиндифосфорной кислоты) и остатков фосфорной кислоты. Их объединение сопровождается возникновением **макроэргической** (особо богатой энергией) **связи**:



Расщепление этой связи ведет к высвобождению запасенной энергии и образованию «полуфабрикатов» АДФ, способных при наличии новых возбужденных электронов вновь объединиться в АТФ.

В основном синтез АТФ и фотолиз воды происходят на свету (**световая фаза** фотосинтеза). Их осуществление является непосредственным результатом поглощения солнечной энергии хлорофиллом. Синтез же органических веществ приходится на **темновую фазу** процесса (см. рис. 62). Эта фаза также состоит из последовательных цепочек реакций, протекающих с участием органических катализаторов — **ферментов**. Образование молекул углеводов требует большого количества энергии. Она черпается из АТФ, синтезированной в световой фазе процесса. Таким образом, две фазы фотосинтеза — световая и темновая — неразрывны.

Итак, в процессе фотосинтеза:

- образуются углеводы;
- происходит синтез АТФ — вещества, в химических связях которого запасается энергия, расходуемая организмом в процессе жизнедеятельности;
- выделяется атмосферный кислород.

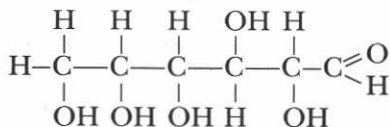
В результате фотосинтеза образуются простейшие сахара — моносахариды, которые затем полимеризуются с образованием самых разных сложных углеводов (крахмала, пектина, целлюлозы, хитина и др.). До 80 % сухого вещества растений приходится на углеводы. В животных клетках их меньше, однако и здесь они абсолютно незаменимы.

Простейшие сахара являются строительным материалом для образования более сложных — олиго- и полисахаридов. В свою очередь, из полисахаридов, а именно целлюлозы и крахмала, на гидролизных заводах получают глюкозу.

Более подробное знакомство с основными представителями углеводов начнем с глюкозы и фруктозы.

Первые представители углеводов — *изомеры* глюкоза и фруктоза ($C_6H_{12}O_6$).

Задание. Перед вами формула глюкозы. Проанализируйте ее состав, присутствующие в молекуле функциональные группы и определите ее принадлежность к ранее рассмотренным классам органических веществ.

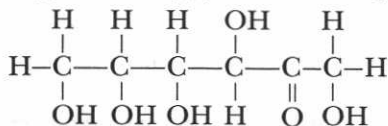


Глюкоза — кристаллическое вещество белого цвета, растворимое в воде.

Наличие в составе молекулы пяти гидроксильных и одной карбонильной групп свидетельствует о том, что глюкоза — *многоатомный альдегидоспирт*.

Проблема. Как, исходя из особенностей строения глюкозы, объяснить ее способность растворяться в воде?

Фруктоза (фруктовый сахар) — *многоатомный кетоноспирт*:



Это кристаллическое вещество — изомер глюкозы, самое сладкое из природных сахаров. Главный ее источник — пчелиный мед. 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 ее используют при изготовлении конфет и джемов.

Основные понятия. Моносахариды: глюкоза и фруктоза • Полисахариды • Фотосинтез • АТФ — универсальный переносчик энергии • Ферменты

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры углеводов основных групп.
- ▲ 2. Сравните по строению и физическим свойствам фруктозу и глюкозу.
- 3. Охарактеризуйте роль фотосинтеза в историческом становлении современной природы.
- 4. Какова роль АТФ в химических процессах, протекающих в клетках?

§ 42. Глюкоза. Структура, свойства, распространение в природе, применение

Из курса биологии повторите материал об образовании глюкозы и ее роли в процессе жизнедеятельности организма.

? Чем объясняется особое место глюкозы в ряду прочих многочисленных углеводов?

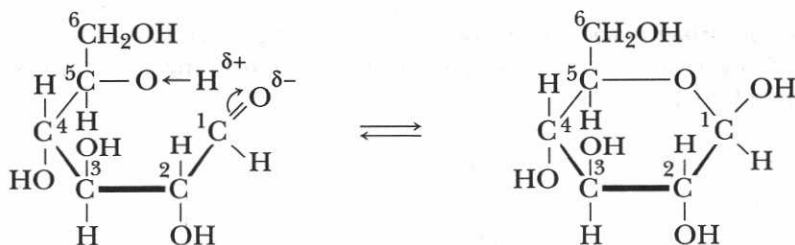
Как связаны между собой состав крови человека, заболевание сахарный диабет и глюкоза?

Строение глюкозы. Мы уже выяснили, что глюкоза является многоатомным альдегидоспиртом и, следовательно, должна проявлять свойства альдегидов. Однако опытным путем было установлено: ее раствор не дает окрашивания с фуксинсернистой кислотой, являющейся реактивом для обнаружения альдегидов.

Проблема. Как объяснить это противоречие? (Известно, что цепочки углеродных атомов имеют зигзагообразное строение, что атомы углерода могут вращаться вокруг σ -связей, а также то, что все молекулы пребывают в постоянном движении.)

Уникальность структуры углеводов, и в первую очередь глюкозы, обусловлена наличием в их молекулах гибких цепочек углеродных атомов, соединенных 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 гидроксильных, легко представить себе, что молекулы линейного строения, существующие в **альдегидной форме** (ациклической), могут приобретать **циклическую форму**:



Установлено: если во время внутреннего вращения молекулы альдегидная группа приблизится к спиртовой группе 5-го атома углерода, происходит образование новой химической связи, которое приводит к возникновению замкнутого цикла.

Возможность такого химического взаимодействия объясняется тем, что атом кислорода карбонильной группы несет 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. Ациклическая (альдегидная) форма характерна для очень незначительной части молекул (рис. 63).

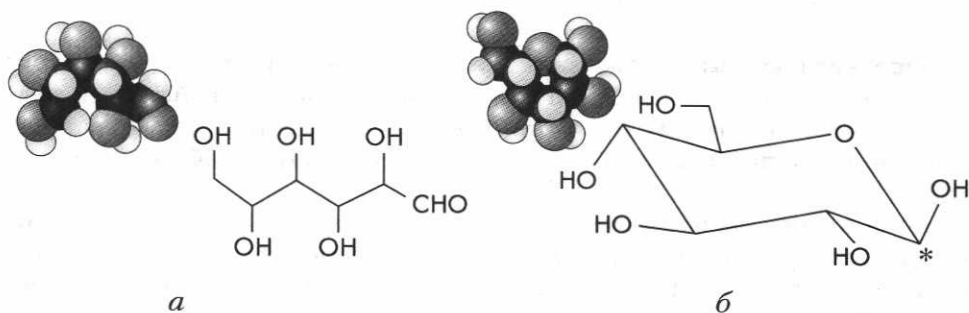
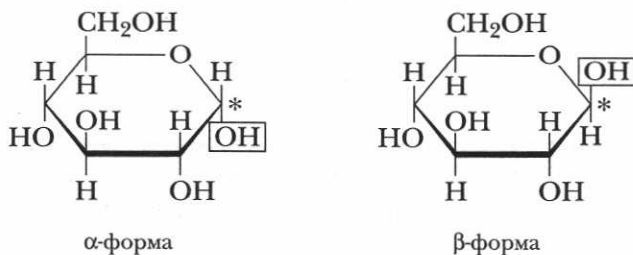


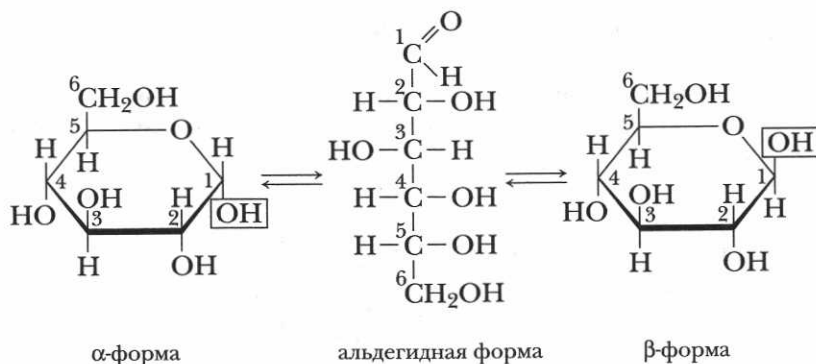
Рис. 63. Модели (вверху) и структурные формулы молекул глюкозы: *а* — ациклическая; *б* — циклическая формы

Поскольку гидроксильные группы взаимно отталкиваются, они располагаются не по одну, а по обе стороны плоскости кольца. Следовательно, над и под его плоскостью происходит чередование протонов и ОН-групп (такое строение оказывается наиболее энергетически выгодным).

Образовавшаяся в результате замыкания цикла новая гидроксильная группа у первого атома углерода (он обозначен звездочкой) может занимать в пространстве два положения — над или под плоскостью кольца. Она делает этот атом **асимметрическим** и называется **полуацетальной гидроксильной группой**. Именно поэтому возможно существование двух циклических форм: α -формы и β -формы глюкозы:



Обычная кристаллическая глюкоза — это α -форма. В растворе более устойчива β -форма. Их взаимопревращения в растворе происходят через промежуточное образование альдегидной формы:

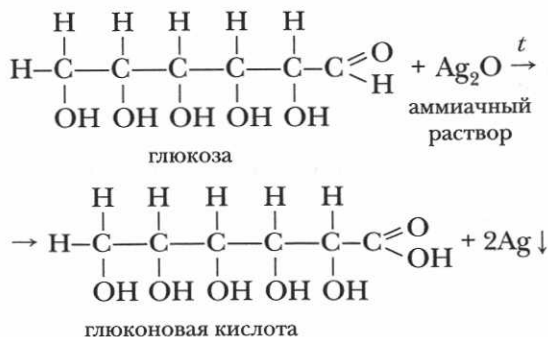


■ Явление существования веществ в нескольких взаимопревращающихся изомерных формах было названо **динамической изомерией** (Д.И. Менделеев, Н.Н. Бекетов). Позднее это явление было названо **таутомерией** (от греч. *tauto* — «тот же самый», *meros* — «часть»).

Глюкоза β -формы энергетически более устойчива, поскольку гидроксогруппы, связанные с первым и вторым атомами углерода, располагаются в ней по разные плоскости кольца. Поэтому в растворах при установившемся подвижном равновесии на нее приходится более 60% молекул. Доля альдегидной формы в равновесии незначительна. Это и объясняет отсутствие взаимодействия с фуксинсернистой кислотой.

Химические свойства глюкозы

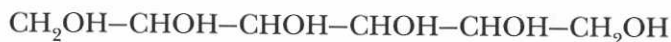
1. Как альдегид глюкоза окисляется аммиачным раствором оксида серебра:



Кальциевая соль глюконовой кислоты — глюконат кальция — широко применяется в составе лекарственных препаратов.

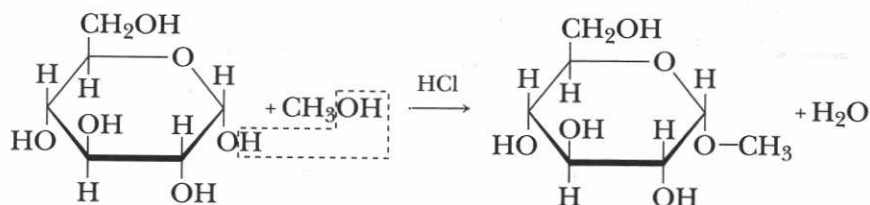
Альдегидная группа способна не только к окислению, но и к восстановлению. **Восстановление альдегидной группы глюкозы** в спиртовую возможно,

например, под действием водорода в присутствии катализатора. При этом образуется шестиатомный спирт — *сорбит*:



Сорбит используется как заменитель сахара, как исходное вещество для синтеза витамина С.

2. При действии на глюкозу метилового спирта (в присутствии осушенного хлороводорода) происходит алкилирование молекулы по полуацетальной гидроксильной группе:



■ За счет спиртовых групп глюкоза способна к образованию как простых, так и сложных эфиров. Химическую активность проявляет гидроксильная группа, связанная с первым атомом углерода (это свойство характерно для циклических форм глюкозы), хотя остальные группы тоже могут алкилироваться и ацилироваться.

Например, при взаимодействии глюкозы с метиловым спиртом в присутствии хлороводорода одновременно образуются два изомера простого метилового эфира α - и β -глюкозы.

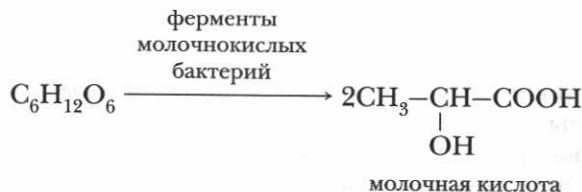
3. Процессы брожения, проходящие под действием органических катализаторов (ферментов, вырабатываемых микроорганизмами) — важное, широко используемое свойство глюкозы и других углеводов. Из различных видов брожения выделим два.

• *Спиртовое* (суммарное уравнение):



Как известно, при брожении виноградного сока образуется вино: молекулы глюкозы превращаются в молекулы винного спирта под влиянием ферментов.

• *Молочнокислое*:



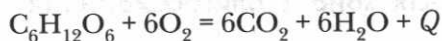
Образующаяся *молочная кислота* — вещество с двойственными химическими свойствами, поскольку оно сочетает в себе спиртовую и карбоксильную группы. Молочнокислое брожение происходит при скисании молока, квашении огурцов, капусты, приготовления силоса для животных. Накапливаясь в заквашенных продуктах, молочная кислота создает кислотную среду, которая предупреждает развитие процессов гниения белков и других веществ.

Превращения глюкозы в организме человека. Глюкоза занимает одно из центральных мест в обмене веществ человека. Ее растворимость в воде обеспечивает удобство транспортировки по клеткам и тканям организма. Сложные углеводы (сахар, крахмал), попадающие в организм человека с пищей, под влиянием ферментов расщепляются до глюкозы, которая всасывается через ворсинки кишечника. Попадая в кровь, она разносится к тканям организма как вещество, несущее необходимую энергию, и как строительный материал для синтеза аминокислот, жиров, гликогена.

■ Выполняя функцию источника энергии для многочисленных процессов, протекающих в клетках организма, глюкоза является компонентом крови, концентрация которого должна сохраняться на строго определенном уровне (80–120 мг в 100 мл крови). Превышение такого уровня ведет к нарушению углеводного обмена и развитию *сахарного диабета* — распространенной сегодня даже среди молодежи болезни. Итак, в клетках и тканях организма человека глюкоза многофункциональна: оперативно окисляется кислородом в процессе клеточного дыхания, при избытке ее в крови откладывается в печени в виде гликогена и т. д.

Глюкоза в своем составе содержит по одному атому кислорода на каждый атом углерода. Она способна окисляться в условиях избытка и недостатка кислорода в среде.

В качестве источника энергии в организме человека используется до 70 % имеющейся глюкозы. Она окисляется в клетках организма кислородом, который постоянно поступает в процессе дыхания и разносится кровью:



Очень важно то, что процесс окисления протекает постепенно, через последовательный ряд стадий. Энергия запасается в образующихся молекулах АТФ.

■ На одной из стадий окисления глюкозы может образовываться уже упоминавшаяся молочная кислота. Именно на этом веществе работает мышечная ткань нашего сердца. В ее клетках молекулы молочной кислоты окисляются, высвобождая необходимую энергию.

Это позволяет запастись выделяющуюся энергию посредством образования новых химических соединений, являющихся переносчиками энергии в организме.

Получение и применение глюкозы. В промышленности глюкозу получают гидролизом полисахаридов — крахмала и целлюлозы.

■ Во второй половине XX в. были найдены ферменты, способные превращать целлюлозу в глюкозу при невысокой температуре — порядка 50 °С. Они были получены из натуральных ферментов, которые в природе необходимы для иных гидролитических процессов. Целлюлозу для такого гидролиза можно получать из макулатуры, соломы, лесоматериалов, бытового мусора. При этом в глюкозу превращается около половины содержащейся в перечисленных материалах целлюлозы.

Глюкоза находит широкое применение в текстильной промышленности при крашении и печатании рисунков; в изготовлении зеркал и елочных украшений; в пищевой промышленности; в микробиологической промышленности как питательная среда для получения кормовых дрожжей; в медицине при самых разнообразных заболеваниях, особенно при истощении организма.

Основные понятия. Альдегидная и циклические формы молекулы глюкозы • Таутомерия • Асимметрический атом углерода • α -форма и β -форма глюкозы • Окисление, восстановление, процессы брожения глюкозы

Вопросы и задания

- ▲ 1. Содержание глюкозы в крови человека постоянно. Каковы источники ее поступления в организм?
- 2. Как вы думаете, почему фруктоза является лучшим видом сахара для больных атеросклерозом при нарушениях жирового и холестеринового обмена?
- 3. Какие особенности состава глюкозы определяют ее роль в клеточном дыхании?
- 4. Охарактеризуйте роль глюкозы в организме человека.

Краткие сведения о некоторых моно- и олигосахаридах

(дополнительный материал к § 42)

Глюкоза — один из самых важных простейших сахаров, однако далеко не единственный из числа абсолютно незаменимых в природе и жизни человека.

Особая роль в существовании многообразия углеводов принадлежит **оптической изомерии** — особому виду стереоизомерии. Соединения, имеющие одинаковый состав и структурные формулы, но различное (зеркальное) расположение групп атомов в пространстве, способны в разных направлениях вращать плоскость поляризованного света. Строение молекул, вращающих плоскость вправо или влево, характеризуется тем, что они являются зеркальным отражением друг друга (как перчатки с левой и правой руки). Это физическое свойство, отличающее оптические изомеры друг о друга.

Число стереоизомеров определяется по формуле 2^n (где n — число асимметрических атомов). Если в молекуле присутствует, например, 4 асимметрических атома, то

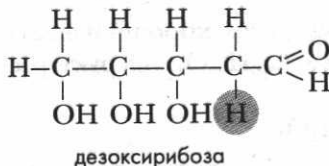
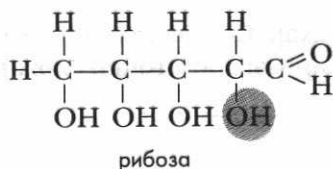
общее число оптических изомеров должно быть $2^4 = 16$, т. е. 8 пар оптических антиподов. Например, глюкоза имеет более 70 изомеров.

Рассмотрим наиболее важные моносахариды и олигосахариды.

Моносахариды

Пентозы: *рибоза* ($C_5H_{10}O_5$) и *дезоксирибоза* ($C_5H_{10}O_4$). Это белые кристаллические вещества, сладкие на вкус, растворимые в воде, входят в состав нуклеиновых кислот. Дезоксирибоза образует молекулы ДНК, являющиеся основой генов — образований, ответственных за хранение и передачу наследственных признаков у всех живых организмов. Рибоза входит в состав различных РНК. Также рибоза входит в состав уже упоминавшихся нами АТФ и АДФ (см. § 40), веществ, обладающих богатыми энергией связями и служащих важнейшими переносчиками энергии в живых организмах.

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 $C_m(H_2O)_n$.



Пентозы, подобно гексозам, существуют как в альдегидной, так и в циклической формах.

Олигосахариды

К олигосахаридам относятся сахара, молекулы которых содержат небольшое число остатков моносахаридов. Например, **дисахариды**: сахароза, мальтоза, лактоза, **трисахарид** рафиноза.

Лактоза, молочный сахар (от лат. *lac* — «молоко»), содержится в молоке. Белое кристаллическое вещество, в отличие от других сахаров не гигроскопичное, в 3 раза менее сладкое, чем сахароза. При гидролизе она распадается на α -глюкозу и β -галактозу — еще один моносахарид.

Для детей лактоза — ценное питательное вещество. А вот в организмах многих взрослых людей фермент лактаза, обеспечивающий переработку этого олигосахарида, отсутствует. По данным исследователей, присутствие этого фермента более характерно для взрослого населения Северной Европы и их потомков и не характерно для жителей Африки и стран Востока. Поэтому в данных регионах молоко не является подходящей пищей для взрослых людей. Зато сыр, йогурт и другие кисломолочные продукты, не содержащие лактозы (в процессе их приготовления бактерии разрушают большую ее часть), являются очень полезными компонентами питания для населения любых регионов Земли.

Мальтоза состоит из двух остатков глюкозы, в технике ее получают неполным гидролизом крахмала.

Рафиноза $C_{18}H_{32}O_{16}$ — после сахарозы — самый распространенный в природе олигосахарид, каждая молекула которого состоит из трех остатков моносахаридов. На вкус несладкая, содержится во многих растениях, больше всего ее в горохе. Не переваривается в организме человека.

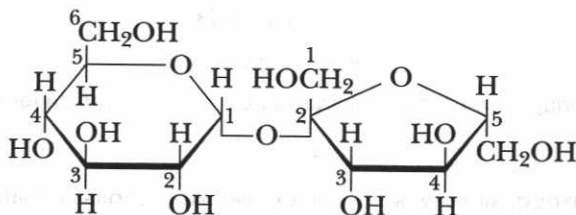
В отличие от сахарозы, мальтоза и лактоза восстанавливают гидроксид меди(II), т. е. обладают восстановительными свойствами. Это возможно потому, что активная гидроксильная группа в их молекулах может преобразоваться в альдегидную группу.

Полисахариды: крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$, целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$, гликоген и хитин — будут рассмотрены ниже, в § 43 и § 44.

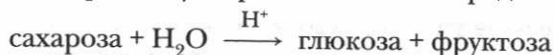
§ 43. Сахароза как представитель олигосахаридов

? В повседневной жизни мы постоянно имеем дело с сахаром. Что он представляет собой с точки зрения химии? Каковы его природные источники? Как вы полагаете, когда сахар впервые появился в Европе? До появления сахара пища была несладкой?

Сахароза — всем хорошо известный пищевой сахар. Состав сахарозы отвечает формуле $C_{12}H_{22}O_{11}$. Структурная формула сахарозы достаточно сложна.



По строению сахароза — дисахарид, молекула которого состоит из остатков циклической формы глюкозы и циклической формы фруктозы. В продуктах ее гидролиза глюкозу и фруктозу можно обнаружить экспериментально. Однако при растворении в воде гидролиз сахарозы протекает очень медленно, но этот процесс ускоряется в кислой среде:



Она широко распространена в растительном мире. В небольших количествах сахароза всегда содержится в листьях и семенах растений. Много ее 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 свеклы (содержание — до 27 %) и сахарный тростник (до 26 % в соке).

Рафинированная (очищенная) 99,9 % сахароза занимает одно из ведущих мест по объему производимых промышленностью чистых органических соединений. *Промышленное получение сахарозы* сводится к извлечению ее из природного сырья с помощью воды с последующей очисткой и кристаллизацией.

Привычный нам белый сахар — продукт тщательной химической очистки. Он менее полезен, чем так называемый желтый сахар, сохраняющий большее

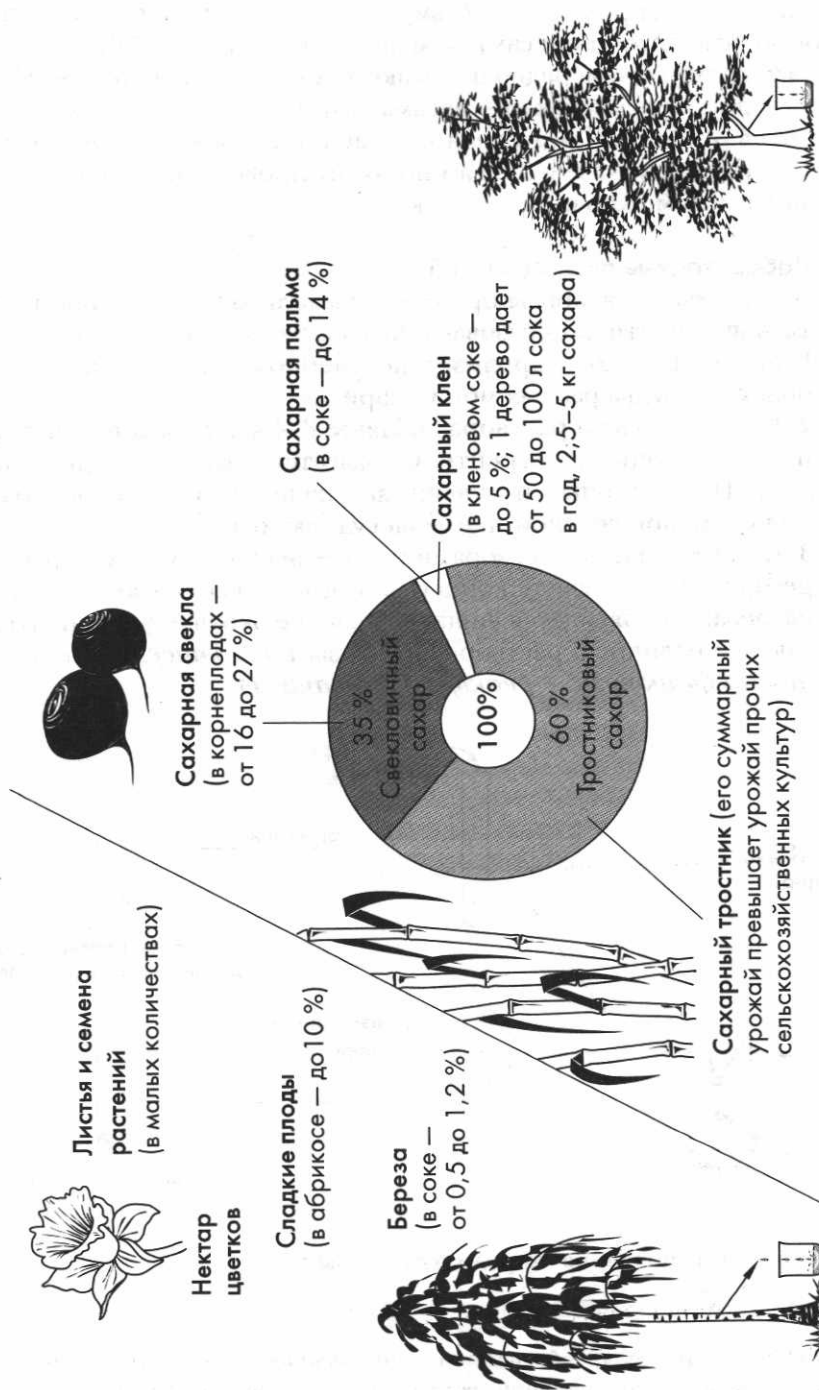


Рис. 64. Содержание сахарозы в природных источниках сырья для получения сахара

количество природных примесей и весьма распространенный в европейских странах. Природные источники сахарозы показаны на рисунке 64.

Проблема. Диетологи нередко называют сахар «белой смертью». Не стоит слишком сгущать краски, сахар — весьма важный пищевой продукт, однако избыток его в организме, безусловно, вреден. Как вы это объясните? Возможно, найти ответ на этот вопрос вам поможет проведение гидролиза сахарозы. Подумайте, как можно его осуществить.

Лабораторные опыты (рис. 65)

1. К раствору сахарозы прилейте несколько капель серной кислоты и прокипятите; образовавшийся раствор разделите на две части. Если произойдет гидролиз, в полученном растворе можно будет обнаружить два разных моносахарида.

2. К первой части раствора добавьте 3–4 капли медного купороса и 2 мл щелочи, подогрейте. Образуется красный осадок оксида меди (I). Этот опыт подтверждает наличие в растворе молекул с альдегидной группой, т. е. молекул глюкозы.

3. К другой части раствора прилейте несколько капель раствора резорцина¹ и добавьте концентрированную соляную кислоту, при нагревании появляется вишнево-красное окрашивание, подтверждающее наличие в растворе фруктозы (это качественная реакция на фруктозу — реакция Селиванова).

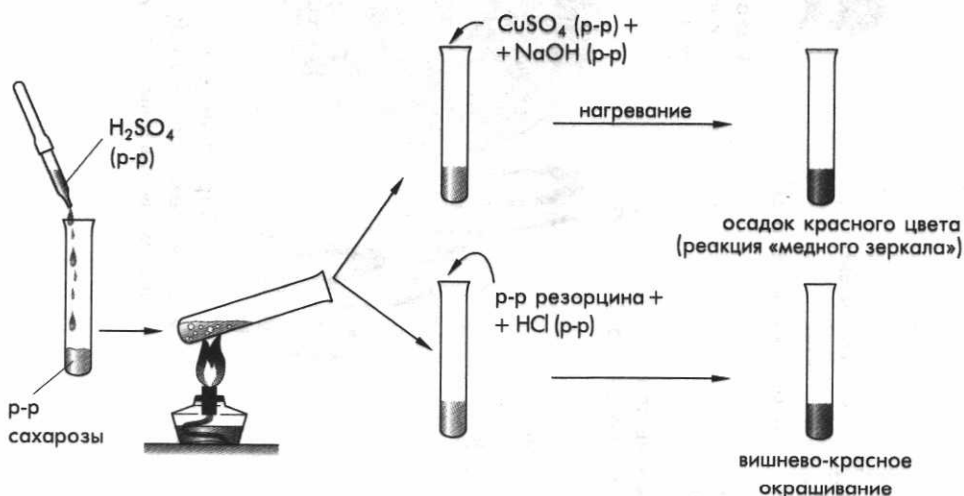
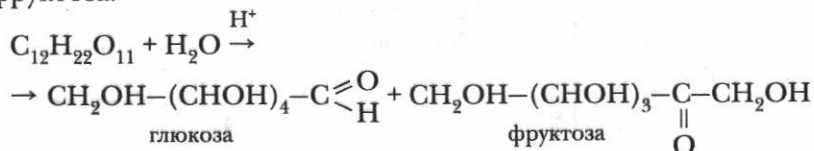


Рис. 65. Порядок выполнения гидролиза сахарозы

¹ Резорцин (1,3-диоксибензол) — бесцветное, кристаллическое вещество, применяется в производстве красителей, резорцино-формальдегидных смол; является антисептиком.

Итак, при **гидролизе сахарозы** образуются два моносахарида — глюкоза и фруктоза:



На основе анализа структурной формулы сахарозы и качественного анализа можно сделать вывод, что молекулы сахарозы состоят из остатков глюкозы и фруктозы, а схему их взаимного расположения можно изобразить следующим образом (рис. 66):

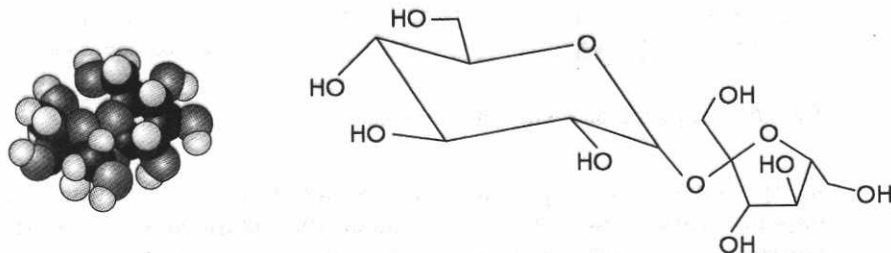
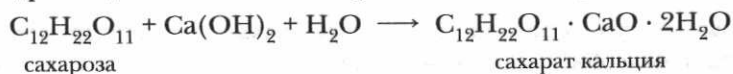


Рис. 66. Модель и структурная формула молекулы сахарозы

Задание. Проанализируйте строение молекулы сахарозы. Является ли она альдегидом? Какой вывод вы сделаете относительно возможности проведения реакции «серебряного зеркала» с участием сахарозы?

При объединении молекул глюкозы и фруктозы в сахарозу последняя утрачивает как **альдегидную группу** первой, так и **кетонную группу** второй. Поэтому сахароза не обладает восстановительными свойствами глюкозы и не дает реакций, характерных для кетонов.

Помимо способности подвергаться гидролизу в присутствии кислот или ферментов (органических катализаторов, ответственных за проведение гидролиза в клетках живых организмов), сахароза как многоатомный спирт способна к **образованию простых и сложных эфиров**. Она взаимодействует с гидроксидами металлов с образованием **сахаратов**.



Лабораторные опыты

1. Проанализируйте рисунок 67. Определите назначение каждой из операций, показанных на схеме.

Какое химическое свойство сахарозы подтверждается данными опытами?

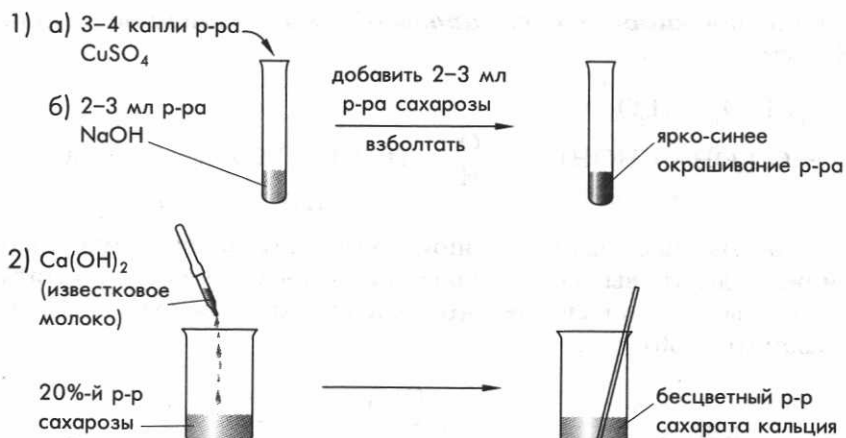


Рис. 67. Порядок выполнения опытов

2. Прodelайте эксперимент. Наблюдайте: 1 — получение синего окрашивания в результате образования сахара меди (II) и 2 — растворение известкового молока в результате образования сахара кальция.

В образовании сахаратов металлов проявляется наличие в молекуле сахарозы гидроксильных групп.

Сахароза является не только важным продуктом питания. Ее производные используются в технике, например в качестве пластификаторов в производстве пластмасс. Она также используется для приготовления некоторых лекарственных средств, сиропов и т. д.

■ Наряду с **невосстанавливающими дисахаридами**, представителем которых является сахароза, существует группа **восстанавливающих дисахаридов**, способных вступать в химические реакции окисления, например с аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»), гидроксидом меди (II). Наличие восстановительных свойств обусловлено тем, что активная гидроксильная группа в их молекулах в результате таутомерных превращений способна преобразоваться в альдегидную.

К восстанавливающим дисахаридам относятся ранее упомянутые **лактоза**, **солодовый сахар (мальтоза)**, **целлобиоза**, получаемая при неполном гидролизе целлюлозы (состоит из двух остатков глюкозы) и другие олигосахариды.

Основные понятия. Гидролиз сахарозы • Альдегидная, кетонная группы • Образование эфиров • Сахараты • Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды

Вопросы и задания

- 1. В Древней Индии сгущенный сок тростника называли саркарой. Это слово проникло во многие европейские языки. Докажите это примерами известных вам слов, обозначающих сахар.
- ▲ 2. В березовом 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. После добавления в чай ломтика лимона напиток приобретает замечательный кислый вкус и становится... немного слаще. Как объяснить усиление сладкого вкуса?
- 4. В литературе XIX в. часто упоминаются «сахарные головы», которые покупались в бакалейных лавках (сахар в кусочках появится позднее). Подумайте, как могли получать такие «головы» в промышленном масштабе.

§ 44. Крахмал и гликоген

- ? Какие области применения крахмала вам известны?
Какие растворы называют коллоидными?
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 поблескивающий налет — это и есть крахмальные зерна. В промышленности крахмал получают именно из картофеля (содержание крахмала — до 24 %) или зерен кукурузы (57–72 %). В горячей воде крахмальные зерна набухают и образуют коллоидный раствор, называемый *крахмальным клейстером*. Крахмал не обладает сладким вкусом.



Лабораторный опыт. Качественная реакция на крахмал. К 1–2 мл крахмального клейстера прибавьте 1–2 капли спиртового раствора иода. Наблюдайте изменение окраски раствора. Затем нагрейте и охладите раствор. При нагревании окрашивание исчезает, а при остывании вновь появляется. Как это можно объяснить?

Строение крахмала. Крахмал является природным высокомолекулярным соединением и представляет собой смесь двух полисахаридов: амилозы и амилопектина. Их общая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$. Число повторяющихся звеньев (т. е. значение n) в различных молекулах **амилозы** и **амилопектина** варьируется от нескольких сотен до нескольких тысяч. Поэтому можно говорить только о *средней молекулярной массе* крахмала.

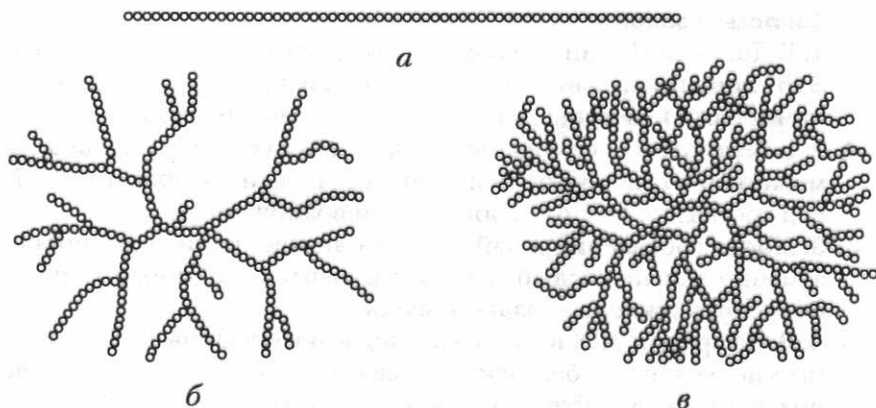


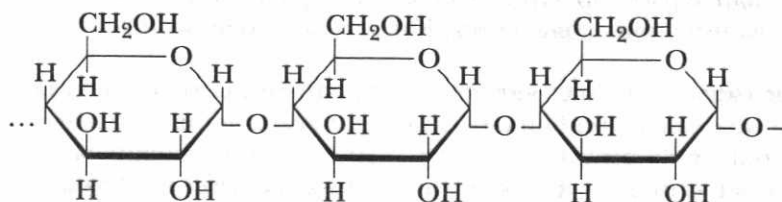
Рис. 68. Строение амилозы (*а*), амилопектина (*б*), гликогена (*в*)

Молекулы амилозы и амилопектина отличаются как числом элементарных звеньев, так и структурой: для амилозы характерна нитевидная, линейная структура (рис. 68, *а*) и молекулярные массы порядка нескольких сотен тысяч. Молекулы амилопектина имеют высокоразветвленную форму (рис. 68, *б*) со значительно большей молекулярной массой (достигающей нескольких миллионов единиц). Доля амилозы в крахмале обычно составляет до 25 %, следовательно, на амилопектин приходится основная часть, от 75 до 90 %. Амилоза растворяется в горячей воде (раствор нестойкий), амилопектин лишь набухает.

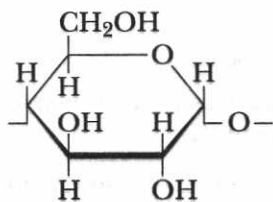
Создание природой амилозы и амилопектина можно рассматривать как решение проблемы хранения высококачественной глюкозы, выступающей важнейшим источником энергии.

■ Причиной исчезновения синего окрашивания при нагревании (**иодной пробы на крахмал**) является следующее: в обычном состоянии молекулы амилозы свернуты в спирали. Поэтому внутри остаются полости, в которых могут размещаться молекулы йода, образующие комплекс синего цвета. При нагревании комплекс разрушается, вследствие чего синяя окраска исчезает. При охлаждении раствора комплексы образуются вновь и окрашивание восстанавливается.

В результате гидролиза крахмала образуется α -глюкоза. Отсюда можно сделать заключение, что макромолекулы крахмала состоят из остатков α -глюкозы:



Элементарное звено макромолекулы можно себе представить следующим образом:



В элементарном звене макромолекулы от каждой молекулы α -глюкозы как бы отнята молекула воды.

Химические свойства. Подобно сахарозе, крахмал подвергается гидролизу.



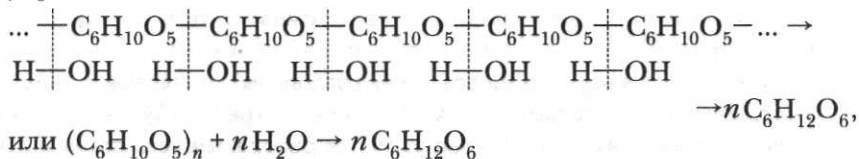
Лабораторные опыты

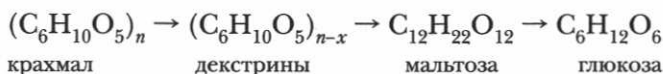
1. Поместите в пробирку 10 капель крахмального клейстера, 2–3 капли раствора хлорида (сульфата) меди (II) и 8–10 капель раствора гидроксида натрия. Смесь нагрейте, не доводя ее до кипения. Происходит ли восстановление гидроксида меди (II) крахмалом? Почему образуется черный осадок? Каков его состав?

2. Кислотный гидролиз крахмала. Налейте в пробирку 4–5 мл крахмального клейстера, 1 мл раствора серной кислоты и очень осторожно нагревайте на слабом пламени спиртовки так, чтобы не произошло обугливания. Когда раствор станет прозрачным, установите, произошел ли гидролиз крахмала. Для этого через 3–4 минуты отлейте пипеткой 3–4 капли гидролизата в пробирку, охладите и добавьте каплю раствора иода. 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. 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 упрощенной схемой:





Образование в результате гидролиза глюкозы подтверждается реакцией восстановления с гидроксидом меди (II).

В лабораторном опыте гидролиз протекал под действием серной кислоты. Однако возможные условия осуществления этого химического процесса разнообразны. Например, простейшим случаем ферментативного гидролиза крахмала является его деструкция под влиянием фермента слюны — птialiна. Этот процесс протекает в ротовой полости при долгом разжевывании 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.

Крахмал может образовывать эфиры за счет гидроксильных групп, однако они не имеют практического значения.

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.

■ В естественном состоянии макромолекулы крахмала плотно упакованы посредством водородных связей в гранулы, почти не проницаемые для воды. При нагревании суспензии крахмала в воде примерно до 65 °С межмолекулярные водородные связи разрушаются. Гранулы становятся проницаемы для молекул воды, которые проникают в них и окружают каждую макромолекулу, образуя водородные связи с ее гидроксигруппами. В результате крахмал быстро набухает, образуется вязкий крахмальный клейстер. При долгом стоянии клейстера происходит обратный процесс: амилозные цепи выталкивают молекулы воды, связываются друг с другом и частично кристаллизуются. В хлебопечении при замешивании теста крахмал под влиянием ферментов частично расщепляется до простых сахаров. Эти сахара сбраживаются дрожжами. В результате образуется спирт (он придает тесту особый вкус) и углекислый газ, благодаря которому происходит заквашивание. Черствение же хлеба связано с вышеописанными процессами кристаллизации крахмальных макромолекул (что и приводит к увеличению жесткости мякиша хлеба). В пищевой промышленности крахмал используется для получения глюкозы и патоки, в текстильной — для обработки тканей, в бумажной — в качестве наполнителя.

Другие важные полисахариды

Гликоген — «животный крахмал», образуется в печени и мышцах животных. По строению молекулы этого полисахарида близки к амилопектину, но еще крупнее и разветвленное (рис. 68, в). Вещество представляет собой белый аморфный порошок, растворяющийся в воде с образованием коллоидных растворов. В организме человека избыток глюкозы превращается в гликоген (от греч. *glykys* — «сладкий» и *genos* — «род»). Макромолекулы гликогена являются резервным веществом и откладываются

в печени (до 10%), мышцах, некоторое его количество есть даже в клетках мозга. Его роль запасного вещества наиболее ответственна в больших промежутках между приемами пищи. Если в кровь не поступает глюкоза, образующаяся в результате переваривания пищи, то для поддержания ее постоянной концентрации недостающее черпается из гликогена, подвергающегося гидролизу.

Гликоген также активно используется организмом при больших физических нагрузках, когда в условиях недостатка кислорода его макромолекулы расщепляются по анаэробному механизму. Продуктом утилизации гликогена оказывается молочная кислота.

Пектин содержится в клетках овощей и плодов.

Группа пектиновых веществ — это полимеры, построенные из остатков галактуроновой кислоты (производного углевода галактозы) и ее эфиров. По мере созревания, хранения или тепловой обработки овощей и плодов связи между остатками галактуроновой кислоты разрушаются, они переходят в водорастворимую форму. При этом ткани плода становятся более рыхлыми и мягкими. При варке варенья или джема пектиновые вещества переходят в раствор и образуют гели. Постепенное загустевание варенья или мармелада объясняется тем, что молекулы пектина, перешедшие в раствор, образуют пространственную трехмерную сетку.

Основные понятия. Крахмал • Амилоза • Амилопектин • Иодная проба • Гликоген • Пектин

Вопросы и задания

- ▲ 1. Как определить наличие крахмала в белом хлебе, картофеле, кукурузной муке?
- ▲ 2. Вы, вероятно, знаете, как крахмалят белье. Как бы вы объяснили смысл этой операции с позиции полученных знаний о крахмале, его способности к гидролизу, декстринах?
- 3. При жарении картофеля образуются румяные корочки. Объясните с химических позиций их появление. 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. Но столько сахара никто не ест! Более того, при рациональном питании норма потребления сахара не должна превышать 75 г (12–14 стандартных кусочков сахара). За счет каких продуктов пополняются остальные 425 г?

§ 45. Целлюлоза

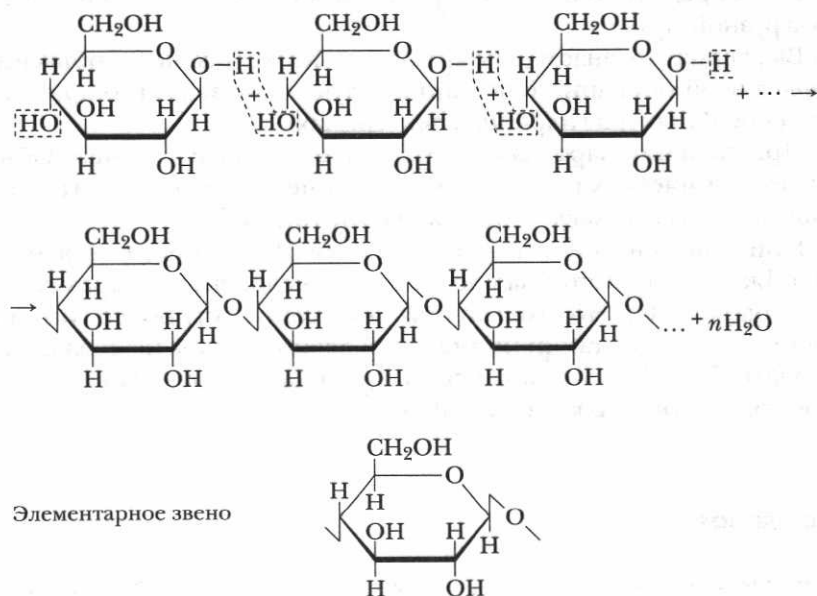
- ? Вспомните из курса биологии, в чем состоят наиболее важные отличия животной и растительной клеток.
Способна ли целлюлоза выступать в качестве питательного вещества для живых организмов?

Крахмал и *целлюлоза* — важнейшие полисахариды, макромолекулы которых построены из множества остатков молекул глюкозы. 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 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. Это определяет высокую способность глюкозы и дисахаридов к растворению в воде. Крахмал способен к образованию коллоидного раствора (растворы, несмотря на огромные размеры молекул, имеют молекулярную природу, но обладают свойствами коллоидных растворов). 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.

Образование макромолекулы целлюлозы можно представить следующим образом:



Итак, элементарным звеном макромолекулы целлюлозы является остаток β -глюкозы.

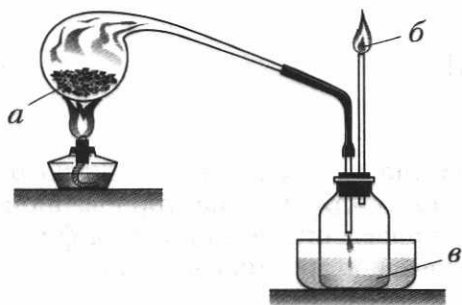


Рис. 69. Термическое разложение древесины: *а* – реторта с лучинками; *б* – горение выделяющихся газообразных веществ; *в* – водный раствор, содержащий продукты перегонки: ацетон, муравьиную и уксусную кислоты и т. п.

Химические свойства целлюлозы

1. Горение и термическое разложение целлюлозы (рис. 69).

Целлюлоза хорошо горит. При нагревании целлюлозы без доступа воздуха происходит ее термическое разложение.

Нагревание целлюлозы (ваты, кусочков фильтровальной бумаги) с раствором серной кислоты приводит к постепенному ее **гидролизу**, конечным продуктом которого является глюкоза. Как и в случае с гидролизом крахмала, глюкозу можно обнаружить с помощью реакции восстановления гидроксида меди (II).

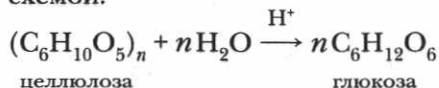


Демонстрационный опыт

1. В фарфоровую ступку помещают немного ваты, смачивают ее концентрированной серной кислотой и растирают вату пестиком. Полученную кашицу разбавляют водой, переносят в стакан и кипятят, пока не произойдет гидролиз.

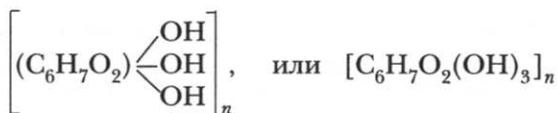
2. К 2–3 мл полученного раствора приливают 2–3 капли раствора сульфата меди (II) и 5–7 капель концентрированного раствора щелочи (она должна быть в избытке) и нагревают. При дальнейшем нагревании получается осадок красного цвета – оксид меди (I).

Суммарно полный гидролиз целлюлозы можно выразить следующей схемой:



2. Образование сложных эфиров

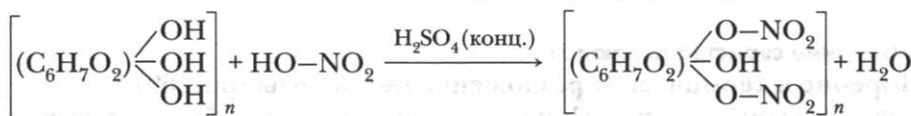
Способность целлюлозы к образованию простых и сложных эфиров определяется наличием в составе каждого ее элементарного звена трех гидроксильных групп. Поскольку наибольшее практическое значение имеют нитраты и ацетаты целлюлозы, рассмотрим способы их получения. Для удобства записи уравнений реакций гидроксильные группы элементарных звеньев иногда выделяют следующим образом:



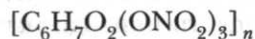
Нитраты целлюлозы образуются в результате воздействия на целлюлозу концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. В зависимости от условий проведения реакции этерификации в ней могут участвовать как одна, так и две либо три гидроксильные группы элементарных звеньев:



мононитрат целлюлозы
(нитроцеллюлоза)



динитрат целлюлозы
(динитроцеллюлоза)

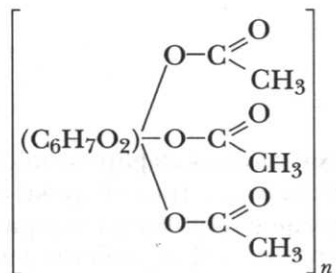


тринитрат целлюлозы
(тринитроцеллюлоза)

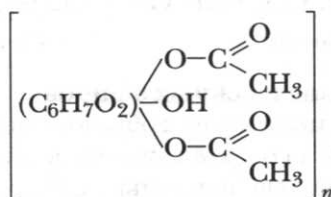
■ Нитраты целлюлозы имеют широкое применение.

Смесь нитратов с разной степенью этерификации называется **пироксилином**. Пироксилин является взрывчатым веществом, основой бездымного пороха. Менее глубоко нитрованная целлюлоза (**колоксилин**) является сырьем 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 идет на получение тканей (триацетатного шелка):



триацетат целлюлозы
(триацетилцеллюлоза)



диацетат целлюлозы
(диацетилцеллюлоза)

Применение целлюлозы. Помимо вышеназванных областей применения эфиров целлюлозы следует назвать изготовление прозрачной пленки целлофана (в отличие от полиэтилена, она шуршит и не кажется жирной на ощупь), искусственного вискозного шелка (от лат. *vis-cosus* — «вязкий»), глюкозы, этилового (гидролизного) спирта, который в свою очередь идет, например, 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 ее 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!

■ Другие важные полисахариды

Хитин (от греч. *chiton* — «одежда», «кожа», «оболочка») — основной компонент наружного скелета членистоногих и других беспозвоночных. Он также входит в состав клеточных стенок грибов и бактерий (в связи с чем у ученых возникли предположения о необходимости определения особого места грибов в системе живой природы). Выполняет защитную и опорную функции, обеспечивая жесткость поверхностной оболочки клеток. По строению, физико-химическим свойствам и биологической роли аналогичен целлюлозе. Полимерные цепи макромолекул (средняя $M = 260\,000$) хитина построены из производных глюкозы (содержащих атомы азота и ацетильные группы), связаны между собой гликозидными связями. Не растворяется в воде, разбавленных кислотах, щелочах, спирте и других растворителях. Биологическое расщепление хитина осуществляет фермент **хитиназа**, обнаруженный у многих беспозвоночных, например у ракообразных в период линьки. При отмирании живых организмов хитин и продукты его расщепления превращаются в морском иле и почве в гуминоподобные (структурирующие почву) соединения, способствуя накоплению связанного азота.

Основные понятия. Целлюлоза • Нитраты целлюлозы • Пироксалин • Диацетат и триацетат целлюлозы • Хитин

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 ее протекания.
- 4. Охарактеризуйте основные области применения в промышленности эфиров, образуемых целлюлозой.

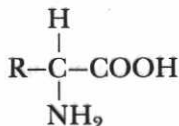
- 5. Определите основные признаки, по которым целесообразно провести сравнение крахмала и целлюлозы. Результаты выполненного сравнения представьте в виде таблицы.
- 6. Если вискозу — один из распространенных эфиров целлюлозы — продавливать через тонкие щели в кислоту, образуется целлофан — дешевый упаковочный материал. Вы умеете отличать целлофан от полиэтилена? Найдите дома образцы обоих материалов и смонтируйте из них небольшую коллекцию.

Выводы

1. Уникальность структуры углеводов обусловлена наличием гибких цепочек углеродных атомов, соединенных с карбонильными и гидроксильными группами, способных к обратимым внутримолекулярным взаимодействиям, образованию циклов и множества изомеров.
2. Углеводы, содержащие в своем составе относительно большое количество атомов кислорода (глюкоза), способны окисляться анаэробно — это позволяет организму жить на задержке дыхания.
3. Молекулы углеводов обладают эфирной связью — «кислородным мостиком», который используется как один из основных способов «сшивания» молекул и образования сложных структур, полимеров. Природа использует молекулы комплексно, они выполняют роль блоков атомов, служащих кирпичиками для построения более сложных молекул (целлюлозы, крахмала, гликогена и других полисахаридов).
4. Фотосинтез — процесс, который осуществляется в клетках зеленых растений при участии хлорофилла и приводит к образованию углеводов, в дальнейшем служащих источником энергии и строительным материалом.
5. 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 ее, образуя полисахариды, способные, в свою очередь, к гидролизу.
6. Полисахариды в живой природе имеют также строительную, защитную функции.
7. Широкая распространенность углеводов в природе делает их важнейшим промышленным сырьем.

Аминокислотами называются вещества, в молекулах которых содержатся одновременно *аминогруппа* — NH_2 и *карбоксильная группа* — COOH . Поэтому аминокислоты относят к *гетерофункциональным* соединениям — *полиамидам*.

К **α -аминокислотам** относятся лишь те, у которых обе *функциональные группы* присоединены к *одному* и тому же атому углерода:



Общее число аминокислот, встречающихся в природе, — около 300. Однако многие из них весьма редки. Зато группа из 20 α -аминокислот постоянно присутствует в составе всех растительных и животных белков.

Подобно молекулам глюкозы, выступающим строительным материалом для природных полисахаридов, молекулы α -аминокислот являются мономерами полимерных макромолекул *белков* и *пептидов*.

Пептиды — природные или синтетические вещества, молекулы которых построены из остатков α -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями. Они присутствуют во всех растительных и животных тканях и играют исключительно важную роль, поскольку материальные формы жизни на Земле имеют белковую природу.

Белки — природные пептиды, содержащие большое число аминокислотных остатков (полипептиды) и обладающие сложной пространственной структурой.

§ 46. Аминокислоты.

Состав, строение, свойства

- ? Как следует понимать термин «гетерофункциональные соединения»? Как вы думаете, этот термин указывает лишь на наличие в составе соединения различных функциональных групп или его значение шире?

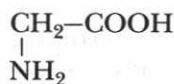
Строение, номенклатура. Аминокислоты можно рассматривать как карбоновые кислоты, в молекулах которых атом водорода в углеводородном радикале замещен на NH_2 -группу. Аминогруппа может присоединяться к разным атомам углерода. В таблице 20 приведены формулы первых аминокислот

Таблица 20. Гомологический ряд аминокислот

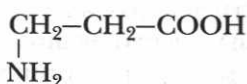
Название кислоты	Формула
Аминоуксусная	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Аминопропионовая	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Аминомасляная	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Аминовалериановая	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
Аминокапроновая	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$

гомологического ряда, в котором аминогруппа располагается у конечного в цепи атома углерода.

По международной номенклатуре названия аминокислот составляются из названия соответствующей карбоновой кислоты и приставки *амино-* с указанием положения аминогруппы:



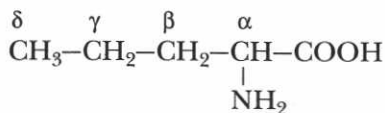
аминоуксусная
кислота (глицин)



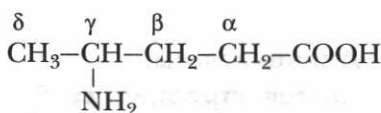
2-аминопропионовая
кислота (β-аланин)

Широко распространены и имеют большое значение в природе 20 α-аминокислот. Помимо систематических названий они имеют и тривиальные названия — глицин, аланин и т. д. (см. табл. 21).

Изомерия. Наряду с изомерией углеродного скелета для аминокислот характерна *изомерия, обусловленная взаимным расположением амино- и карбоксильных групп*. Для обозначения таких изомеров используются буквы греческого алфавита. При этом первой буквой обозначается атом углерода, следующий за карбоксильной группой:



α-аминовалериановая кислота

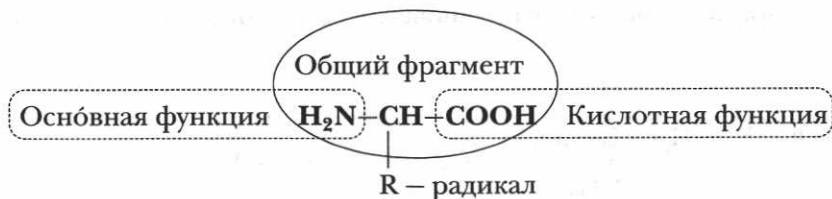


γ-аминовалериановая кислота

С увеличением числа атомов углерода в молекуле аминокислоты возрастает число изомеров с различным положением аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.

Задание. Составьте формулы возможных изомеров (двух видов — рассмотренного и обусловленного разветвлением углеродного скелета) для аминоксантовой кислоты, в молекулах которой содержится семь атомов углерода.

Как уже отмечено, α -аминокислотами являются 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:



Оптическая изомерия. α -Аминокислоты могут существовать в двух формах, которые отличаются друг от друга взаимным расположением заместителей. Они отличаются друг от друга, как левая и правая перчатки, как любой предмет от своего зеркального отражения (рис. 70).

Два типа **оптических изомеров** отличаются и по некоторым свойствам. Так, они обладают способностью вращать луч поляризованного света в разных направлениях. Те молекулы, которые вращают его вправо, относятся к **D-ряду** (от лат. *dexter* — «правый»). А другие, вращающие луч поляризованного света влево, именуются левовращающими и относятся к **L-ряду** (от лат. *laevus* — «левый»).

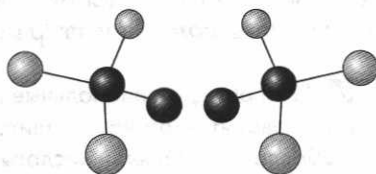


Рис. 70. Оптические изомеры α -аминокислоты

■ D- и L-формы кислот способны постепенно, довольно медленно превращаться друг в друга. В живых тканях левовращающие формы постепенно превращаются в правовращающие. Так, например, в белке костной ткани зубов 0,1% L-аспарагиновой кислоты за год преобразуется в D-форму. Поэтому по содержанию правовращающей формы в ткани зуба можно определить возраст всего организма. Это стало основанием для разработки особого метода определения возраста как живых тканей, так и ископаемых остатков животных.

Физические свойства. Аминокислоты, как правило, являются растворимыми в воде, бесцветными кристаллическими веществами. Многие имеют сладкий вкус.

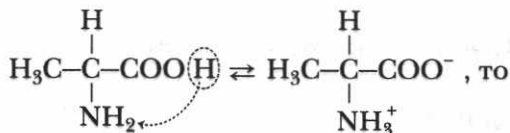
Задание. Как, исходя из особенностей строения аминокислот, объяснить их растворимость в воде?

Химические свойства

Проблема. Учитывая особенности состава и строения аминокислот, попытайтесь охарактеризовать их кислотно-основные свойства. Как вы полагаете, какое действие аминокислоты оказывают на индикаторы, например на лакмус?

Гетерофункциональная природа аминокислот проявляется в том, что наличие карбоксильной группы, обеспечивающей кислотные свойства, и аминогруппы, придающей соединению основные свойства, определяет амфотерный характер их химических свойств.

Если в растворе устанавливается равновесие между ионной и молекулярной формами

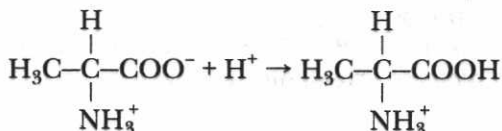


раствор аминокислоты имеет нейтральный характер. При этом действие на индикатор одной функциональной группы нейтрализуется противоположным действием второй группы.

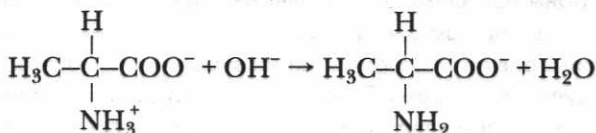
Отщепление протона от карбоксильной группы при диссоциации аминокислоты и присоединение протона аминогруппой приводит к образованию **биполярного иона** (цвиттер-иона).

■ Если обе функциональные группы ионизированы в равной степени, об аминокислоте говорят, что она находится в **изоэлектрической точке**.

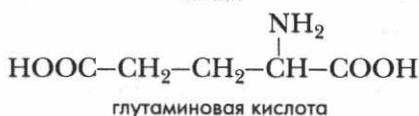
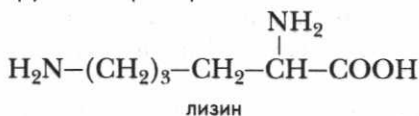
Добавлением сильной кислоты можно превратить аминокислоту в катион:



Добавление к раствору сильного основания также приводит к ионизации:



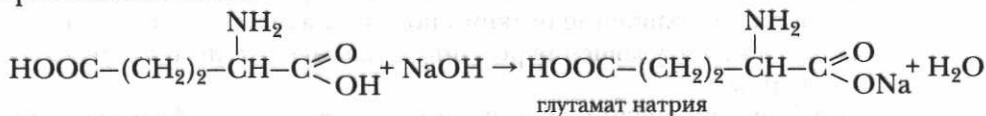
Это свойство образовывать нейтральные растворы не характерно для тех аминокислот, в молекулах которых содержится неодинаковое число карбоксильных и аминогрупп. Например:



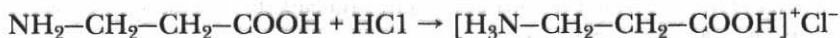
Действие таких аминокислот на индикатор зависит от преобладания в их составе карбоксильных или аминогрупп.

Двойственность химических функций аминокислот, в частности, проявляется в их способности взаимодействовать с кислотами и с основаниями, т. е. к **амфотерности**.

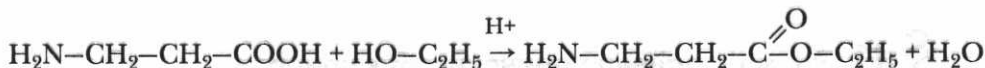
Проявляя кислотные свойства, они вступают в реакции со щелочами с образованием солей:



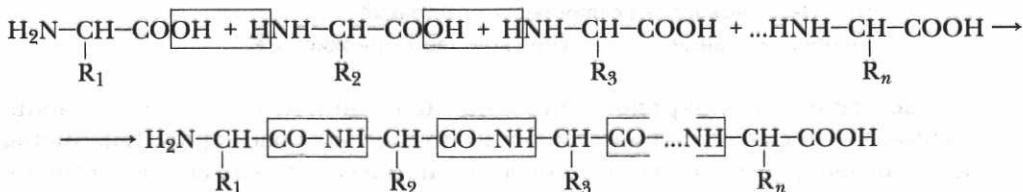
Проявляя основные свойства, реагируют с кислотами, образуя соли:



Со спиртами взаимодействуют с образованием сложных эфиров:



Очень важным свойством аминокислот является их способность вступать друг с другом в *реакцию конденсации*:



Чтобы научиться составлять такие уравнения, важно запомнить, что формулы аминокислот имеют единый план записи: слева записывается амино-группа, справа — карбоксил.

Группа атомов $-\text{CO}-\text{NH}-$, образующаяся при взаимодействии молекул аминокислот, называется *пептидной*, или *амидной, группой*, а связь между атомами углерода и азота в ней — **пептидной (амидной) связью**. Соединение, образовавшееся при взаимодействии двух аминокислот, называется **дипептидом**.

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 (амидной) связи выделяется молекула воды. В результате этой реакции синтезируются молекулы пептидов и **полипептидов** с большим числом аминокислотных звеньев. Белок представляет собой полипептид, содержащий сотни или тысячи аминокислотных звеньев.

Основные понятия. α-Аминокислоты • Оптические изомеры: L-ряд и D-ряд • Гетерофункциональная природа, амфотерность • Пептидная (амидная) связь, дипептид, полипептид

Вопросы и задания

- ▲ 1. По признаку наличия в аминокислоте amino- и карбоксильных групп их подразделяют на нейтральные, основные и кислотные. Приведите примеры для каждой из групп кислот.
- 2. Пользуясь формулами аминокислот, приведенными в таблице 20, составьте уравнение 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». Объясните, как это следует понимать.

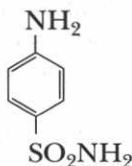
§ 47. Распространение аминокислот в природе, их получение и применение

- ? Чем α -аминокислоты отличаются от прочих?
Каковы основные химические свойства аминокислот?

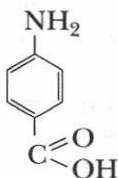
Распространение в природе. Природные α -аминокислоты (за исключением глицина) относятся к левовращающим оптическим изомерам. L-изомеры и D-изомеры энергетически одинаковы, именно из двух этих видов изомеров α -аминокислот построены все белки.

В природе аминокислоты встречаются как в составе пептидов и белков, так и в свободном виде, а также в составе других соединений. Причем важные биологические функции выполняют не только α -аминокислоты.

■ Например, *n*-аминобензойная кислота является составной частью витаминов группы В. Установлено, что она необходима не только человеку, но и некоторым бактериям для роста. Широко известный лекарственный препарат стрептоцид (сульфаниламид) по составу и строению очень похож на *n*-аминобензойную кислоту. На этом и основано его лечебное действие.



стрептоцид
(сульфаниламид)



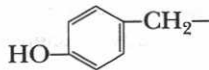
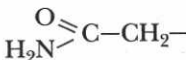
n-аминобензойная кислота

Вероятно, бактерии не способны различать эти химические соединения. Они поглощают сульфаниламидный препарат, и он завладевает в бактериях теми центрами,

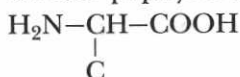
которые в нормальных условиях должны быть заняты витамином, способствующим росту их колоний. Это препятствует нормальному делению клеток, а следовательно, и их размножению. Таким образом, сульфаниламид содействует устранению инфекционного воздействия бактерий на организм.

Приведенный пример далеко не единственный. Однако наибольшее значение аминокислоты имеют именно в качестве строительного материала для биополимеров. Как уже отмечено выше, α -аминокислотам принадлежит выдающаяся роль в природе — они служат мономерами, «элементарными» блоками, из которых построены все растительные и животные белки (табл. 21).

Таблица 21. Некоторые α -аминокислоты, встречающиеся в животных и растительных белках

Название	Сокращенное обозначение аминокислотного остатка (лат. и рус.)	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)	
Аспарагиновая кислота	Asp (Асп)	HOOC—CH ₂ —
Глутаминовая кислота	Glu (Глу)	HOOC—CH ₂ CH ₂ —
Цистеин	Cys (Цис)	HS—CH ₂ —
Аспарагин	Asn (Асн)	
Лизин	Lys (Лиз)	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ —
Фенилаланин	Phe (Фен)	—CH ₂ C ₆ H ₅

Общая формула α -аминокислот



■ В организме человека непременно имеются аминокислоты, содержащие серу: цистеин и метионин. Интересно, что почти все 150 г серы, присутствующие в организме взрослого человека, входят в состав белковых молекул волос, кожи и ногтей.

Применение аминокислот. Аминокислоты, необходимые для построения белков организма, как человек, так и животные получают из белков пищи. Двенадцать из 20 α -аминокислот, входящих в состав белков, могут синтезироваться в организме человека. Они называются **заменимыми**. Остальные восемь непременно должны содержаться в продуктах питания. Они называются **незаменимыми** аминокислотами. К числу незаменимых аминокислот относятся: валин, лейцин, изолейцин, лизин, треонин, метионин, фенилаланин, триптофан, а для детей еще две аминокислоты (аргинин и гистидин, имеющие более сложное строение). 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. Какие требования должны предъявляться к организации вегетарианского питания?

■ 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 (сочетание соевых бобов с рисом на Востоке, макарон с сыром в итальянской кухне и др.) обусловлены именно этим.

При сильном истощении и после тяжелых операций больным назначают аминокислоты в виде лекарственных препаратов. Многие α -аминокислоты используют при лечении отдельных заболеваний.

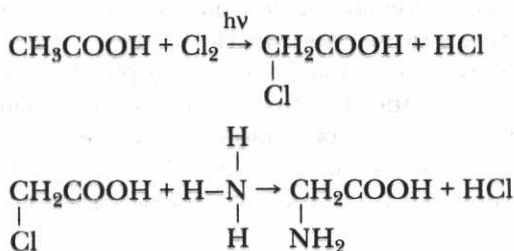
■ Например, глицин уменьшает психоэмоциональное напряжение и активизирует процессы защитного торможения в центральной нервной системе, поэтому его применяют как антистрессовое средство, обеспечивающее повышение умственной работоспособности, и снотворное; метионин и гистидин используют для предупреждения и лечения заболеваний печени; глутаминовую кислоту — при нервных заболеваниях; цистеин — в лечении глазных болезней и т. д. При некоторых, чаще всего врожденных, заболеваниях список незаменимых аминокислот расширяется. Например, при фенилкетонурии организм не синтезирует аминокислоту тирозин. Ее отсутствие в организме новорожденного ребенка вызывает тяжелейшие последствия. Однако применение искусственного препарата способно устранить этот врожденный недостаток.

Некоторые аминокислоты применяются в сельском хозяйстве для подкормки животных, что положительно влияет на их рост.

Натуральный шелк состоит из молекул белка кератина, построенных в основном из глицина, аланина и в меньшей степени — из других аминокислот. Поэтому и некоторые сорта синтетического шелка получают из аминокислот.

Нормальные (неразветвленные) аминокaproновая и аминокэнантовая кислоты с *концевым расположением функциональных групп* применяются в производстве синтетических волокон капрона и энанта.

Получение аминокислот. В промышленности аминокислоты получают путем гидролиза белков. Используются и синтетические способы их изготовления. Остановимся на рассмотрении одного из них, позволяющего установить генетическую связь аминокислот с ранее изученными классами соединений.



Из приведенных уравнений реакций видно, что аминокислоты можно получать из соответствующих карбоновых кислот через промежуточное получение хлорпроизводного карбоновой кислоты.

Основные понятия. Заменяемые и незаменяемые α -аминокислоты

- Концевое расположение функциональных групп в аминокислотах
- Сульфаниламид

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие аминокислоты называются незаменяемыми? Почему?
- 2. Составьте уравнение реакции поликонденсации аминокaproновой кислоты. Как называется получаемый в результате продукт? Где его используют? Чем реакция поликонденсации отличается от реакций полимеризации?
- 3. Составьте уравнение реакции получения аминокислоты с концевым расположением функциональных групп.
- 4. Охарактеризуйте области применения аминокислот.
- 5. Дипептид аспартам состоит из фенилаланина и аспарагиновой кислоты. Аспартам — белое кристаллическое нетоксичное вещество, оно в сто раз слаще сахарозы. Поэтому его используют для изготовления заменителей сахара. В чем его ценность как заменителя? Составьте уравнения реакций получения дипептидов из названных аминокислот.

§ 48. Пептиды и полипептиды.

Нахождение в природе и биологическая роль

? В радикалах аминокислот содержатся «дополнительные» функциональные группы. Как их наличие может сказаться на химических свойствах образуемых аминокислотами пептидов?

Чем полипептид может отличаться от дипептида по структуре и свойствам?

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.

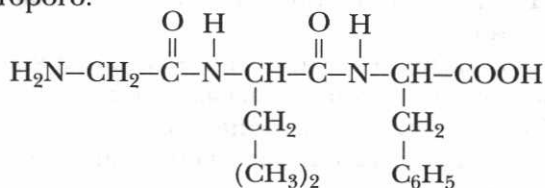
Таким образом, условно можно считать, что молекулы пептидов и белков при принципиально одинаковом строении полимерных цепей отличаются лишь размерами и массой.

Мы уже рассмотрели способ записи реакции поликонденсации аминокислот с образованием дипептида или полипептида. Еще раз проанализируем «устройство» такой полимерной цепи, акцентируя внимание на названиях основных функциональных групп (схема 7).

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.

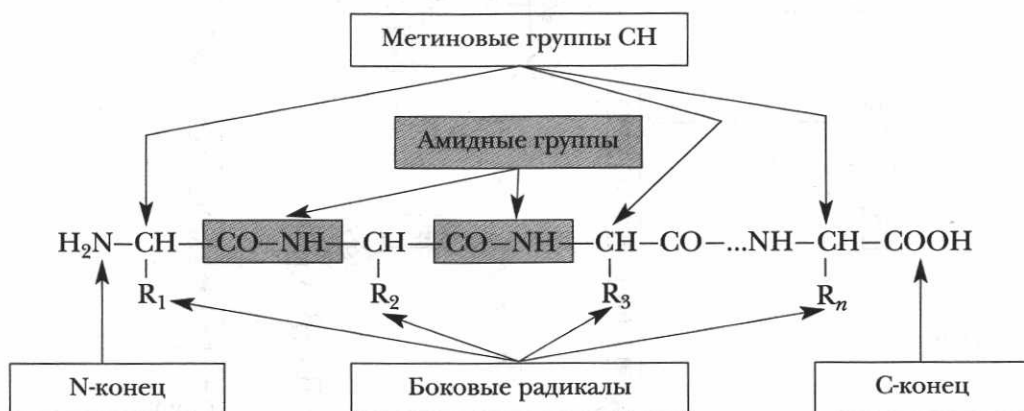
Названия небольших полипептидов строятся из перечисления образующих их аминокислотных остатков, начиная с конца, завершающегося аминогруппой, с добавлением суффикса *-ил*. Название последней аминокислоты (С-концевой) сохраняется полностью. Например, трипептид, структурная формула которого:



имеет название «глицилвалилфенилаланин». В сокращенном 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.

Схема 7. Последовательность соединения аминокислотных звеньев в молекуле полипептида



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 в первую очередь углеводный обмен в организме человека (все виды обмена очень тесно связаны между собой).

■ Как мы уже отмечали при изучении углеводов, с недостатком инсулина связано нарушение углеводного обмена. Молекулярная масса инсулина — 5727, его молекулярная формула — $\text{C}_{259}\text{H}_{377}\text{N}_{65}\text{O}_{75}\text{S}_6$. Известный английский биохимик Ф. Сенгер 10 лет (1943–1953) посвятил расшифровке последовательности аминокислотного состава в двух полипептидных цепях инсулина, содержащих 51 аминокислотный остаток (рис. 71).

Возникающая в результате недостатка инсулина болезнь — сахарный диабет — является очень опасной и распространенной в последнее столетие. Важно отметить, что возраст больных диабетом в последние десятилетия резко снизился, им страдают даже подростки! Раскрытие структуры инсулина (за это открытие Ф. Сенгер в 1958 г. был удостоен Нобелевской премии) способствовало позднее (1963–1965) созданию технологии его синтеза, позволяющей и поныне спасать множество людей, больных диабетом, от неминуемой гибели.

Высокая биологическая активность пептидов используется при изготовлении лекарственных препаратов. Например, многие пептиды проявляют антибактериальные свойства. Структурной основой всех известных антибиотиков пенициллинового ряда является дипептид, образованный валином и цистеином.

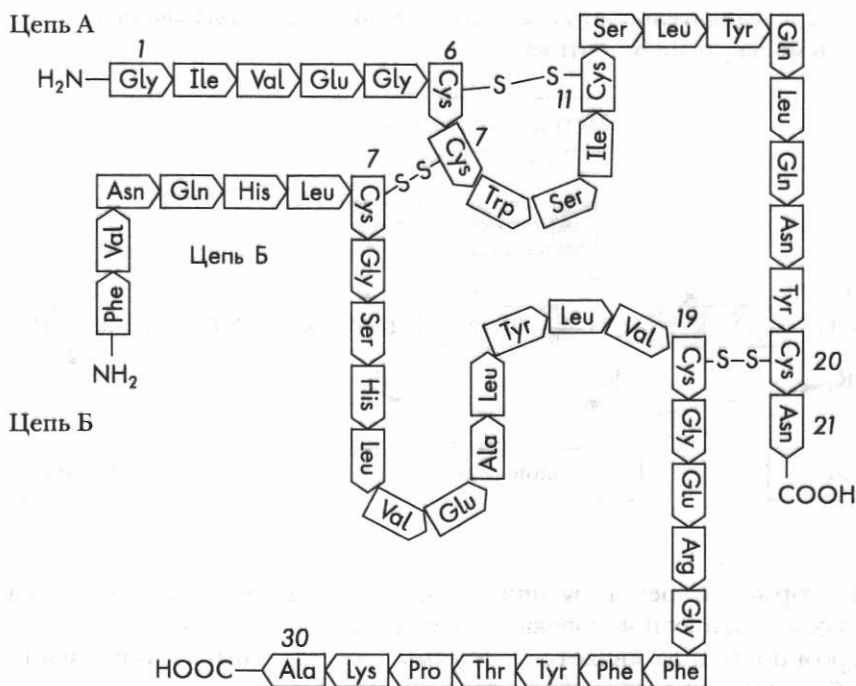


Рис. 71. Инсулин: последовательность аминокислот в пептидных цепях А и Б

■ **Пенициллин** был открыт лишь в XX в. Этот самый первый антибиотик (в настоящее время он и его производные широко применяются), а также множество других, более совершенных антибиотиков, полученных позднее, дали человеку возможность противостоять многим болезням, считавшимся ранее неизлечимыми. К таковым относились воспалительные процессы, возникающие в результате ранений или хирургических вмешательств, воспаление легких, грипп и т. п. Большинство из них и сейчас представляет немалую угрозу для организма человека, но в безысходных ранее случаях сегодня при лечении надежно получают положительный результат. Однако важно помнить, что прием антибиотиков приводит к серьезным нарушениям обмена веществ (дисбактериозам). Поэтому принимать эти препараты надо строго по назначению врача.

Многие природные **токсины** — яды змей, скорпионов, пчел, ядовитых грибов — также являются пептидами. Яд пчелы содержит пептид апомин, состоящий из 18 аминокислотных остатков. Это вещество оказывает сильное воздействие на центральную нервную систему.

■ В южных морях распространен моллюск, названный по форме его раковины — конусом. Небольшая, но очень красивая раковина может послужить причиной траге-

дии, если нырлящика, заинтересовавшегося ею, уколет моллюск. Его очень опасный яд конотоксин вызывает быстро развивающийся паралич. Конотоксин состоит из пептидов, образованных 13–15 остатками аминокислот.

Изучение структуры пептидов послужило толчком к разворачиванию многочисленных исследований по их *синтезу*. В этом направлении были достигнуты большие успехи. Первые синтетические полипептиды были получены в 1953 г. Осуществление процессов 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 приходится выделять и очищать все промежуточные продукты. Поэтому при завершении синтеза исследователь получает очень небольшое количество конечного продукта. Например, в ходе трехлетней работы по синтезу инсулина были осуществлены 223 химические реакции. Выход инсулина составил 0,02–0,7%. Отсюда ясно, что от опытного синтеза до промышленной технологии получения лекарственного препарата очень далеко! Впрочем, нам уже давно известно, что для воплощения любого лабораторного синтеза в промышленном масштабе требуется очень большая работа.

Итак, 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.

Основные понятия. Первичная структура пептидов и белков • Инсулин • Пенициллин • Токсины

Вопросы и задания

- 1. Изучение строения и физиологического действия токсинов важно для разработки способов их обезвреживания. Какие иные назначения могут иметь такие исследования?
- 2. Лекарственный препарат грамицидин оказывает антибактериальное действие на стрептококки, пневмококки и иные бактерии. Он представляет собой циклический декапептид. Какой приблизительно должна быть молярная масса грамицидина?
- 3. В состав пенициллина входит дипептид, образованный валином и цистеином. Составьте возможное уравнение образования такого дипептида.
- 4. Сложность синтеза пептидов связана с необходимостью строгого соблюдения аминокислотной последовательности. Гетерофункциональность мономеров еще больше усложняет эту задачу даже в простейших случаях. Сколько пептидов можно получить,

например, при участии лишь двух аминокислот — аланина и валина? Составьте соответствующие уравнения реакций (всего — четыре).

§ 49. Классификация и пространственное строение белков

? Все белки построены из 20 α -аминокислот. Как объяснить их исключительное многообразие?

Какие предположения можно сделать о роли водородных связей в строении белковых молекул?

Классификация белков. Белки исключительно многообразны. В основу их классификации могут быть положены состав, пространственное строение, биологическая функция и другие признаки.

Состав. 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.

Важно подчеркнуть, что в живых организмах белки существуют обычно в составе сложных образований с высоким уровнем организации, включающих в качестве субъединиц различные небелковые биополимеры и другие группировки атомов. Например, в состав транспортных белков гемоглобина и миоглобина наряду с белковой частью — глобином входит и небелковая — гем. Гем содержит ионы железа. Рассмотрим строение и структуру белков.

Пространственное строение. Белки подразделяются на два больших класса: глобулярные (от лат. *globus* — «шар») и фибриллярные (от лат. *fibra* — «волокно»).

Глобулярные белки (это, например, все биологические катализаторы — ферменты, антитела) имеют компактную структуру, напоминающую сферу. Белки-шарики растворимы в воде (рис. 72, 75).

Фибриллярные белки имеют вытянутые в пространстве нитевидные структуры. Они нерастворимы в воде. Типичными представителями белков-нитей являются миоинозины (образуют мышечную ткань), кератины (содержатся в волосах, перьях, рогах и других производных кожи), коллагены (содержатся в коже, в соединительных

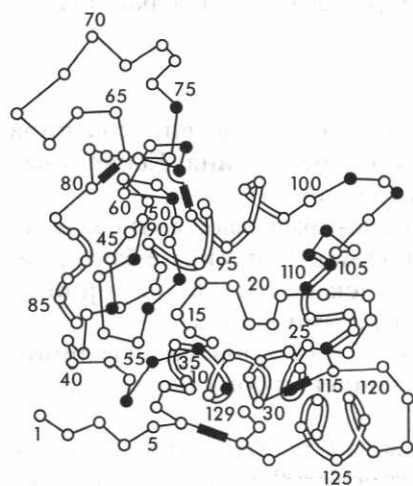


Рис. 72. Структурная формула глобулярного белка лизоцима

тканях), эластины (образуют некоторые ткани легких, связок, артерий), фиброин шелка.

Структура белков. Белки обладают очень сложной структурой. Принято рассматривать четыре различных уровня организации структуры белков: первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Первичная структура белка определяется последовательностью аминокислотных остатков в полипептидной цепи, связанных ковалентными (пептидными или амидными) связями.

Как вы уже знаете, полипептидная цепь имеет однообразное строение и представляет собой последовательное соединение пептидных групп через атомы углерода, соединенные с радикалами аминокислот. Таким образом, электронное и пространственное строение пептидной группы во многом определяет структуру полипептидной цепи в целом.

Вы уже знакомы с последовательностью аминокислотных остатков в двух полипептидных цепях, образующих молекулу белка инсулина (см. рис. 71). Такой белок присутствует в организме всех млекопитающих.

■ Инсулины человека и различных животных несколько отличаются друг от друга по составу. Эти отличия заключаются в изменениях на участке цепи А. Разными являются последовательности всего лишь трех аминокислот — с восьмой по десятую. Например, в молекулах инсулина человека имеется следующая последовательность: **треонин — серин — изолейцин**; в инсулине лошади: **треонин — глицин — изолейцин**, т. е. изменяется лишь один элемент цепочки; в инсулине быка все три аминокислоты этого участка иные: **аланин — серин — валин**.

Задание. Вспомните, какова функция инсулина в организме человека. Определите, схема какого инсулина дана на рисунке 71.

Вторичная структура белковых молекул определяется возникновением внутри них множества водородных связей, которые способствуют свертыванию полипептидной цепи в спираль. В первую очередь водородные связи возникают между атомами кислорода и азота из рядом расположенных карбоксильных групп и аминогрупп. Это приводит к тому, что полипептидная цепь приобретает упорядоченное свертывание «остова». Исследовав различные виды ограничений вращения вокруг связей, американские ученые Л. Полинг и Р. Кори в 1950 г. доказали, что одним из наиболее выгодных расположений для полипептидной цепи является ее укладывание в форме спирали (рис. 73).

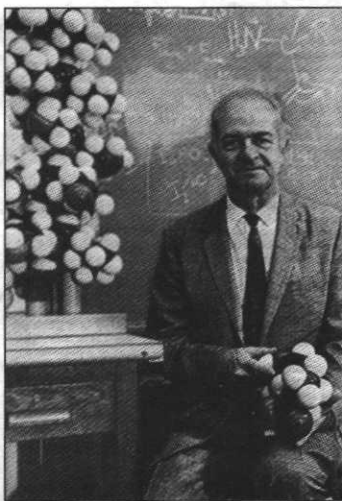


Рис. 73. Лайнус Полинг с созданной им моделью вторичной структуры белка

Во многих белках, особенно в глобулярных, часть, а в некоторых — большая часть, полипептидной цепи уложена в форме спирали.

■ α -спираль (правозакрученная) представляет собой вторичную структуру белковой молекулы, удерживаемую водородными связями. Диаметр α -спирали составляет 0,5 нм, шаг спирали — 0,54 нм. Боковые радикалы α -аминокислот располагаются на наружной стороне спирали. На один виток спирали в среднем приходится 3,6 аминокислотных остатков.

В фибриллярных белках образование водородных связей приводит к возникновению складчатой (листовой) структуры. Подобного типа структура возникает также в результате образования межмолекулярных водородных связей между разными параллельно расположенными цепями фибриллярного белка, например *коллагена* (рис. 74).

Третичной структурой называется приобретаемая полипептидной цепью конфигурация в результате ее свертывания в пространстве (рис. 75). Формирование третичной структуры обусловлено наличием химических связей между различными участками полипептидной цепи. Такое «сшивание» цепи происходит в результате образования химических связей между атомами радикалов α -аминокислот и может иметь различную природу. Оно может быть обусловлено образованием:

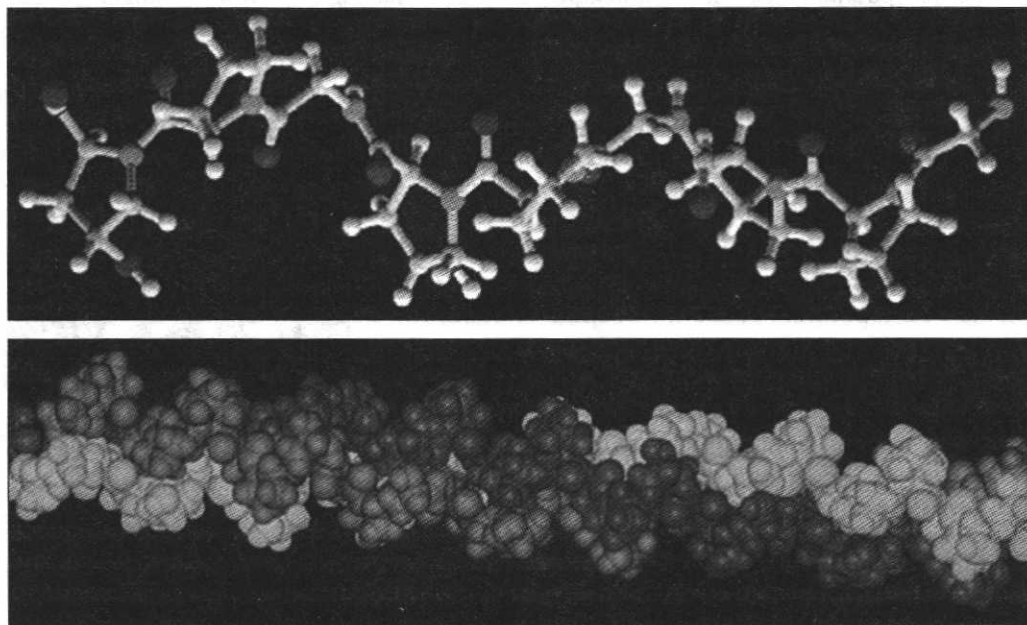


Рис. 74. Структура коллагена: параллельно вытянутые единичные спирали (вверху) скручены в тройную суперспираль (внизу)

- *водородных связей* между боковыми цепями (радикалами аминокислот);

- *ковалентных связей*, наиболее часто возникающих между радикалами аминокислот, содержащих серу. Например, в цистеине (см. рис. 71) две полипептидные цепи инсулина связаны между собой *дисульфидными мостиками* — ковалентными связями; ковалентное связывание обнаруживается также в коллагене и других белках.

- *ионного связывания* в результате возникновения связи между анионными и катионными боковыми цепями;

- *гидрофобного взаимодействия*.

■ В глобулярных белках до половины аминокислотных остатков имеют гидрофобные (т. е. водоотталкивающие, в отличие от гидрофильных — притягивающих воду) аминокислотные радикалы (боковые цепи). Вследствие этого глобулярные белки в водных растворах проявляют тенденцию к свертыванию таким образом, чтобы гидрофобные боковые цепи сгруппировались внутри складок. При этом гидрофильные (полярные) боковые цепи оказываются на внешней поверхности молекулы. В результате обеспечивается вытеснение молекул воды из внутренней области белковой молекулы.

Часть белков обладает и **четвертичной структурой**. Последняя имеет место в тех случаях, 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 тех же взаимодействий, которые стабилизируют третичную структуру.

Классическими примерами белков, имеющих четвертичную структуру, являются гемоглобин и миоглобин. Частицы гемоглобина — белка, содержащегося в крови и отвечающего за транспортировку кислорода и диоксида углерода, — состоят из четырех субъединиц (рис. 76).

Некоторые важнейшие сведения об отдельных белках

Гемоглобин — глобулярный белок крови, основной компонент красных кровяных клеток — эритроцитов. Главная его функция состоит в переносе кислорода из легких к тканям организма, а также в транспортировке услекислого газа. Его четвертичная структура представляет собой устойчивое образование из четырех субъединиц.

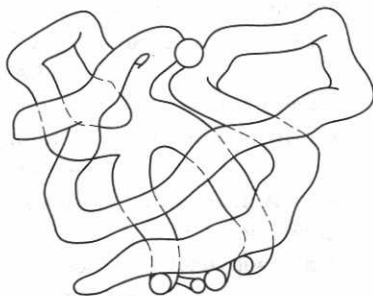


Рис. 75. Модель третичной структуры миоглобина

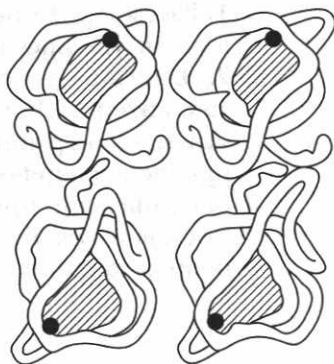


Рис. 76. Четвертичная структура белка гемоглобина: комплекс из четырех субъединиц (условная схема)

Каждая из них содержит полипептидную цепь из 141 аминокислотного остатка и гем — частицу небелковой природы, содержащую атом железа.

Лизоцим — глобулярный белок, содержащийся в слезной 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 придает им бактерицидные свойства.

На поверхности макромолекулы лизоцима имеется впадина, точно соответствующая по размерам и химической природе фрагменту молекулы полисахарида. Когда такой фрагмент оказывается внутри этой «щели», примерно 20 аминокислотных остатков активного центра фермента окружают полисахаридный субстрат. При этом возникают новые химические связи, которые разрушают целостность субстрата. Это оказывает губительное воздействие на бактериальные клетки.

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 трех полипептидных цепей, скрученных вместе в тройную спираль (см. рис. 74). Ковалентное «сшивание» имеет место как внутри тройной спирали, так и между соседними тройными спиралями.

Основные понятия. Глобулярные, фибриллярные белки • Кератины • Коллагены • Первичная, вторичная, третичная, четвертичная структуры белка • Субъединица

Вопросы и задания

- ▲ 1. Рассмотрите рисунок 71. Какова роль дисульфидных мостиков в структуре инсулина?
- 2. Эластины — белки, образующие некоторые ткани легких, связок, артерий. Какими физическими свойствами должны обладать белки этой группы (учтите характер их распространения)? Какие предположения относительно их структуры можно сделать?
- 3. Приведите примеры глобулярных и фибриллярных белков. Составьте сравнительную таблицу, отражающую их возможно более полные характеристики.

§ 50. Физико-химические свойства белков

- ? Охарактеризуйте растворимость белков разных групп.
Почему при вскипании молоко «убегает»?
Что следует сделать, чтобы яичный белок свернулся?

Многообразие белков определяет исключительное многообразие их свойств. Поэтому мы остановимся лишь на их краткой общей характеристике.

Денатурация белков. Связи, поддерживающие пространственную (вторичную и третичную) структуру белка, относительно легко разрушаются, например при нагревании. Разрушение природной макроструктуры белка называется **денатурацией**. Первичная структура при денатурации сохраняется. Поэтому денатурация может быть обратимой: при условии достаточно быстрого устранения фактора, ее вызвавшего, происходит восстановление пространственной структуры белка — **ренатурация** (рис. 77). Такие же изменения происходят с волосами при их укладывании с помощью фена.

При денатурации белок утрачивает способность выполнять присущие ему биологические функции (утрачивает свою «натуру»). Примерами денатурации является свертывание белка альбумина в составе куриного белка при варке яиц; казеина — при скисании молока. Во втором случае в результате деятельности молочнокислых бактерий возрастает кислотность среды. Это и становится причиной разрушения пространственной структуры казеина. В результате молоко загустевает. Образуется молочный сгусток, например при получении простокваши.

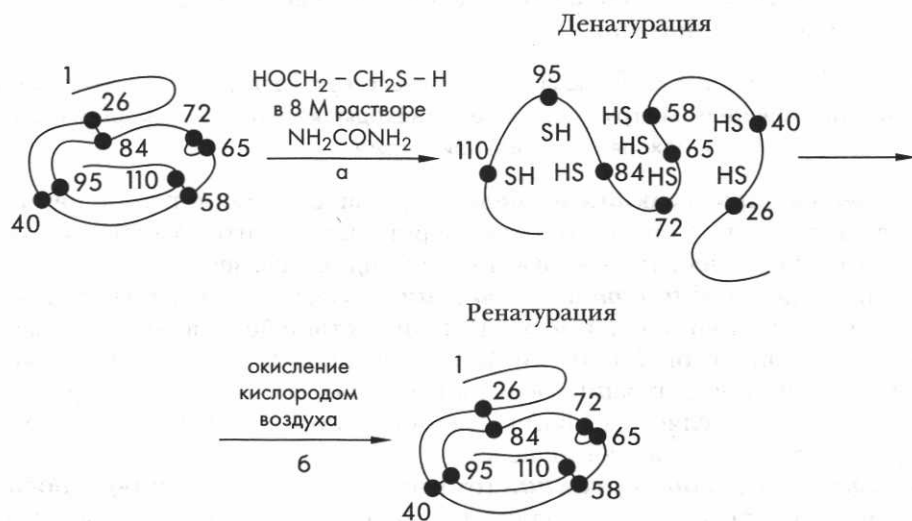


Рис. 77. Схема обратимой денатурации белка рибонуклеазы (денатурация и ренатурация)

■ При кипячении молока белок сворачивается, образуя на поверхности тонкую, но газонепроницаемую пленочку. При нагревании любой жидкости растворимость содержащихся в ней газов уменьшается. Поэтому по мере приближения к точке закипания молока под поверхностью пленки накапливаются газообразные вещества, они и выбрасывают пленку — молоко «убегает».

В основе классических приемов дубления кожи — обработки с целью придания ей товарных свойств (мягкости, эластичности) — также лежит процесс денатурации белков.

Денатурированные белки усваиваются организмом легче, поэтому пищу подвергают термической обработке.

Другими условиями возникновения денатурации может стать действие радиации, резкое изменение кислотности среды, воздействие на белки различных реактивов (мочевины, квасцов и т. п.) и даже сильное, продолжительное встряхивание или энергичное размешивание белкового раствора.

Задание. Охарактеризуйте растворимость белков разных групп.

Физические свойства и идентификация белков. Белки не имеют точно определенной температуры плавления. Нагревание вызывает денатурацию или разложение белка. 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 осаждения.

Химические свойства белков

1. Белковые молекулы содержат большое число способных к диссоциации карбоксильных и аминогрупп.

■ В белковых растворах, имеющих сильно кислотную среду, преобладают положительно заряженные аминогруппы, т. е. белки находятся в катионной форме. В щелочных растворах белки находятся в анионной форме.

2. **Качественные реакции на белки.** Для аналитического 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 щелочи 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 определенные аминокислоты. Она осуществляется нагреванием раствора белка с концентрированной азотной кислотой. При этом возникает желтое окрашивание. В резуль-

тате нитрования бензольных колец боковых цепей аминокислотных радикалов удастся обнаружить фенилаланин, тирозин, гистидин, триптофан. При ожоге кожи азотной кислотой появляется желтое пятно.

3. 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.*

■ Образовавшиеся при гидролизе белки можно разделить при помощи хроматографии либо 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.

Основные понятия. Денатурация, ренатурация • Биуретовая, ксантопротеиновая реакции

Вопросы и задания

- ☐ 1. Почему белковая пища – мясо, яйца – легче усваивается организмом после термической обработки?
- ☐ 2. Почему кисломолочные продукты более полезны для взрослых людей, нежели обыкновенное молоко?
- ☐ 3. Охарактеризуйте проблемы, которые возникают на пути синтеза пептидов. Как они преодолеваются?
- * 4. Пользуясь дополнительной литературой и поисковой системой Интернет, подготовьте краткое сообщение об истории синтеза пептидов и белков.

Практическая работа № 5

Приготовление растворов белков и выполнение опытов с ними

Цель работы: закрепление знаний о свойствах белков.

Задание. В соответствии с нижеприведенными описаниями и исходя из имеющегося в вашем распоряжении оборудования приготовьте один-два белковых раствора¹ и выполните опыты по денатурации белков и цветные реакции: биуретовую и ксантопротеиновую².

¹ Если время работы ограничено, воспользуйтесь выданным учителем готовым раствором яичного белка.

² Прежде чем начать практическую работу, повторите основные правила техники безопасности при работе с концентрированными растворами кислот и щелочей.

Составьте в тетради отчет о выполненной работе по форме, предложенной учителем.

1. Приготовление растворов белков (на выбор).

1.1. Раствор белков молока — альбумина и глобулина.

К 20–25 мл молока прибавьте равный объем 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 фильтр, предварительно смоченный водой. Первые мутные порции фильтрата повторно профильтруйте. Полученный чуть желтоватый раствор содержит *альбумин* и часть *глобулина* молока, а также молочный сахар (лактоза).

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 и прилейте воду до общего объема 10–15 мл. Полученную смесь профильтруйте с помощью бумажного фильтра, предварительно смоченного водой. Первые мутные порции фильтрата следует профильтровать еще раз, используя тот же фильтр.

1.3. Раствор желатина.

В пробирку с выданными кристаллами желатина (0,1 г) добавьте 10 мл воды и нагрейте до растворения кристаллов. Добавьте 1–2 капли 5 %-го раствора гидроксида натрия.

Желатин образуется в результате свертывания коллагена, обрабатываемого кипящей водой.

2. опыты с растворами белков.

2.1. Свертывание белков при нагревании.

В пробирку налейте 2–3 мл раствора испытуемого белка и нагрейте его в пламени спиртовки до кипения в течение 30–60 секунд. Большинство белков при этом выпадают в осадок. Раствор желатина при нагревании не свертывается.

2.2. Денатурация белков под воздействием растворов солей. (Выполняется при наличии времени.)

1) К 3–4 мл испытуемого раствора белка добавьте такой же объем 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 объема воды осадок вновь растворяется. Данная последовательность опытов представлена на рисунке 79.

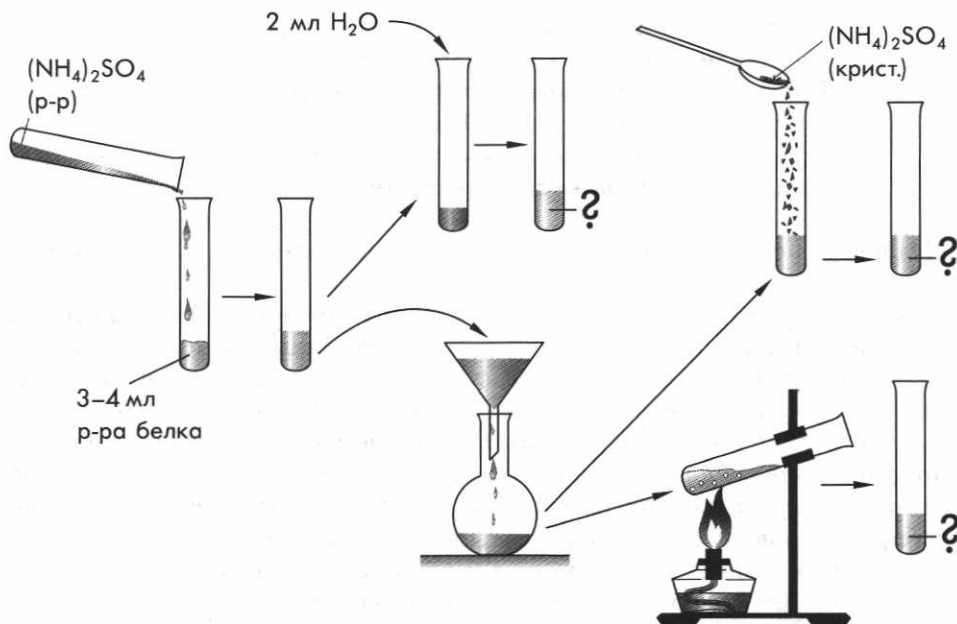


Рис. 79. Последовательность опытов по изучению денатурации белков под воздействием растворов солей

Задание. Перенесите схему в тетрадь и, анализируя наблюдаемые результаты опытов, дополните схему рисунками, которые будут фиксировать денатурацию и ренатурацию белка.

2.3. Биуретовая реакция.

К 2–3 мл раствора белка добавьте равный объем раствора щелочи и несколько капель слабого раствора сульфата меди (II).

2.4. Ксантопротеиновая реакция.

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 добавляйте к ней 1–2 мл концентрированного раствора щелочи.

Задание. В тетради составьте схему, отражающую последовательность действий при выполнении ксантопротеиновой реакции (аналогичную схеме 4), и внесите в нее результаты опытов, которые вы наблюдали.

§ 51. Единство биохимических функций белков, жиров и углеводов

? Охарактеризуйте известные вам биологические функции белков, жиров, углеводов. Можете ли вы привести примеры, отражающие роль карбоновых кислот в метаболизме живых организмов?

Прокомментируйте значение такого свойства органических веществ, как растворимость в воде, с позиций их биологических функций.

Приведите примеры выполнения одних и тех же биологических функций веществами, принадлежащими к разным классам соединений.

Наш курс не охватывает всего многообразия 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 существование всего живого на Земле, достигается *очень экономными средствами научного познания: наращиванием и ветвлением углеродных цепей радикалов и небольшим числом функциональных групп*. В малочисленности функциональных групп проявляются важные *принципы устройства природы: экономность, минимизация, всеобщая взаимосвязь и взаимообусловленность, совершенство*.

Не только химические элементы и образуемые ими вещества постоянно участвуют в «круговоротах» на макроуровне — в природе, и на микроуровне — в отдельных организмах. Прежде всего они выполняют в природе *строительную* функцию. В химических процессах, постоянно протекающих в организмах, целые блоки атомов — молекулы и их фрагменты выступают строительным материалом для осуществления необходимых превращений. Для деления клеток развивающегося организма требуется не только материя, но и энергия. Одновременно они участвуют в *запасании, переносе и передаче энергии*, необходимой клеткам для осуществления происходящих в них процессов. Эта исключительно важная функция молекул осуществляется через их образование и разрушение, точнее, через образование и разрушение химических связей.

Многообразие протекающих одновременно в каждой клетке живого организма каталитических (ферментативных) реакций упорядочено функциями, которые выполняет данная клетка. Оценивать *биологическую роль каждой группы* веществ можно только учитывая ее взаимосвязь с другими группами по уже известной схеме: *общее — специфичное — индивидуальное*. Неправильно говорить, что «углеводы выполняют энергетическую и строительную функции, белки — структурную, а жиры — запасующую» и т. д. Все эти «глобальные» функции по-своему выполняют соединения, принадлежащие к каждой из перечисленных групп веществ. И не только они. Рассмотрим это на примерах, заведомо упрощая ход рассуждений, освобождаясь от многочисленных деталей.

Жиры наряду с белками и углеводами составляют основу питания человека. При окислении 1 г жира выделяется 40 кДж (при сгорании такого же количества бензина — 42 кДж, 1 г сухой древесины даст всего 15 кДж). Между тем далеко не все молекулы жиров «сгорают» в организме. Часть молекул триглицеридов, например, подвергается гидролизу, и образующиеся при этом компоненты выполняют в клетках строительную функцию.

Классическим объектом для рассмотрения полифункциональности химических веществ в клетках живого организма является глюкоза. С одной стороны, это наиболее «оперативно действующий» источник энергии в организме, с другой — это вещество, способное, полимеризуясь, участвовать в выполнении запасающей функции.

При больших физических нагрузках (например, при беге) в случаях, когда запаса кислорода не хватает и молекулы глюкозы поэтому не могут окисляться аэробным способом (с помощью кислорода), происходит анаэробное окисление: молекулы глюкозы распадаются пополам с образованием молочной кислоты. Организм использует выделяющуюся при этом энергию, а в мышцах накапливается молочная кислота. При этом ощущается общая тяжесть, слабость и боль в мышцах (если вы, например, начали тренироваться в спортивной секции без предварительной подготовки, то после занятий у вас непременно «все заболит»), в этом процессе двигательную функцию выполняют белки.

Вопросы и задания

- ☐ 1. Как вы полагаете, почему в организме человека при возрастании физических нагрузок усиливается потоотделение? Как связаны физические нагрузки с углеводным обменом?
- ☐ 2. Почему для быстрого восстановления сил вместо жирного куса мяса целесообразнее съесть сладкое?

Практическая работа № 6

Решение экспериментальных задач по теме:

«Вещества живых клеток»

Цель работы: совершенствовать умения решать качественные химические задачи, применяя знания органической химии.

Последовательность выполнения работы

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 химических опыта.

Задача 2.

- **Вариант 1.** В двух склянках без этикеток находятся животный жир и твердое 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.

Задача 3.

- **Вариант 1.** В трех пронумерованных пробирках находятся формальдегид, глюкоза, раствор белка. Определите каждое вещество по его физическим свойствам и подтвердите свои выводы химическими опытами.

- **Вариант 2.** В трех пронумерованных пробирках находятся твердые 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 путем, что картофель и белый хлеб содержат крахмал.

- **Вариант 2.** Докажите опытным путем, что спелое яблоко содержит глюкозу.

Отчет о проделанной работе оформите в произвольной форме.

В предыдущей главе речь шла о химическом синтезе белков. В живой природе он протекает по иным механизмам. Для того чтобы составить о них самые общие представления, познакомимся с еще 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 3 миллиарда пар нуклеотидов ($2 \cdot 10^{10}$ км). Молекулы **рибонуклеиновых кислот (РНК)** гораздо короче, но их значение в природе также огромно.

§ 52. Нуклеиновые кислоты — биополимеры

? Целлюлоза и инсулин — биополимеры разных классов. В чем состоят главные отличия их полимерных цепей? Чем отличаются их мономеры? Вспомните из курса биологии, каковы особенности функций и размещения в живой клетке ДНК и РНК.

Распространение нуклеиновых кислот в природе. Как вы уже знаете из курса биологии, ДНК является *важнейшей частью хромосом* всех живых организмов. Она хранит *генетическую информацию*, которая передается от поколения к поколению. Каждая клетка живых организмов содержит в своем ядре полный набор хромосом, а следовательно — всю информацию об организме, которая передается через синтез огромного количества разнообразных белковых молекул. Белки же, выполняя функции ферментов (катализаторов химических реакций), управляют «дальнейшим созданием» (и разрушением) необходимых химических соединений, а следовательно, всей жизнедеятельностью клетки. Клетки входят в состав тканей, ткани образуют органы и системы органов, из которых и складывается целостный живой организм. Таким образом, белкам и нуклеиновым кислотам принадлежит первостепенная роль в устройстве живой природы.

РНК располагается преимущественно в цитоплазме клеток — там, где осуществляется процесс биосинтеза белка.

Азотистые основания — фрагменты нуклеотидов — мономеров нуклеиновых кислот. Обязательным компонентом нуклеотидов являются так называемые азотистые основания, относящиеся к гетероциклическим соединениям.

Как вы уже знаете, гетероциклическими соединениями называются циклические структуры, в состав которых наряду с атомами углерода входят атомы других элементов (гетероатомы) (см. § 37).

■ Гетероциклические соединения широко распространены в природе. Они составляют основу многочисленных гомологических рядов, содержащих различные функциональные группы и углеводородные остатки в качестве боковых радикалов. К числу этих соединений относятся многие физиологически активные вещества, например алкалоиды, антибиотики (пенициллин, тетрациклин, витамины группы В).

Азотистые основания, образующие нуклеиновые кислоты, являются окси- и аминопроизводными двух гетероциклических соединений, содержащих атомы азота, — *пиримидина* и *пурина*. С ними вы уже знакомы (см. § 38).

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 атомами 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. 80).

Именно водородные связи являются материальной основой **принципа комплементарности**.

Комплементарность — структурное соответствие двух цепей нуклеиновых кислот, при котором аденину и гуанину в одной цепи соответствуют тимин (или урацил) и цитозин — в другой, и наоборот.

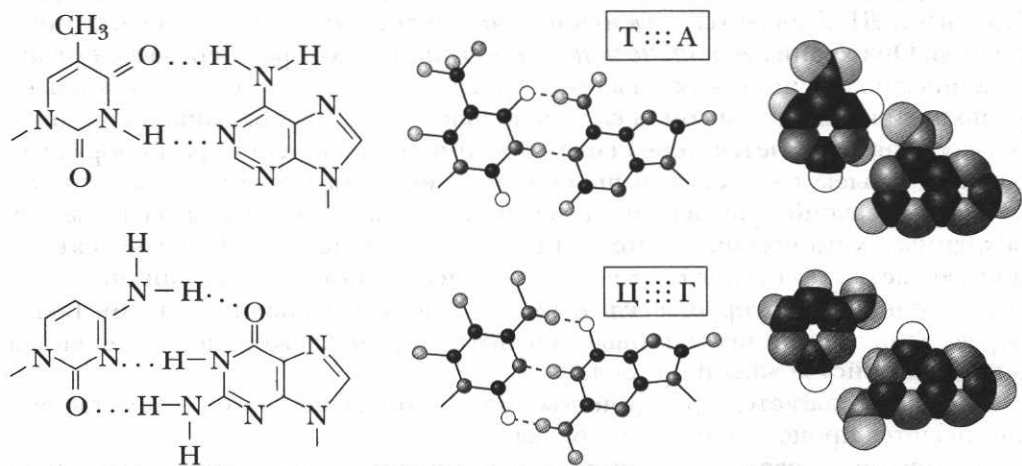


Рис. 80. Модели и структурные формулы пуриновых и пиримидиновых азотистых оснований, находящихся в составе ДНК

В соответствии с этим принципом возникает и поддерживается вторичная структура (спираль) молекулы ДНК и осуществляется «сборка» молекул информационных РНК, о чем будет рассказано ниже.

Нуклеотиды — мономеры нуклеиновых кислот. Итак, 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 нуклеотидов производятся от названия азотистого основания с добавлением суффикса *-оз* или *-ид*.

2. Все мономеры имеют одинаково сложное строение и состоят из трех частей: азотистого основания, углевода и остатка фосфорной кислоты (схема 8).

Схема 8. Общая схема строения нуклеотида



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 отличаются по двум признакам:

Нуклеиновые кислоты	Признаки состава	
	Углевод	Азотистое основание
ДНК	Дезоксирибоза	А, Т, Г, Ц
РНК	Рибоза	А, У, Г, Ц

Как видно из таблицы, ДНК и РНК отличаются 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 азотистых оснований и пунктиром показывают число устанавливающихся между ними водородных связей — две или три:

Ц :: Г ; А :: Т ; А :: У

Каждая пара состоит из пуринового и пиримидинового оснований.

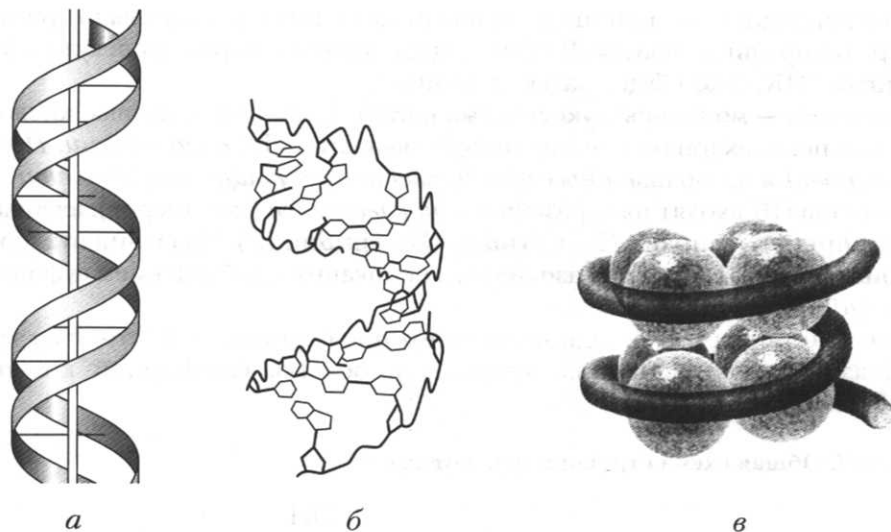


Рис. 81. Строение ДНК: *а* — модель фрагмента двойной спирали; *б* — схема «сшивающих» нуклеозиды водородных связей между комплементарными основаниями; *в* — нитевидная ДНК хромосомы, «намотанная» на белковую основу

Общие представления о структуре ДНК. В большинстве случаев ДНК имеет форму двойной спирали. Две полимерные цепи нуклеотидов удерживаются вместе водородными связями азотистых оснований (рис. 81).

Каждая полимерная цепь ДНК содержит определенную 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.

■ Трехмерная структура ДНК была открыта американским биохимиком Д. Уотсоном и английским биофизиком и генетиком Ф. Криком в 1953 г. (за это открытие в 1962 г. они удостоены Нобелевской премии). Их результаты основывались на рентгеноструктурных данных, полученных для ДНК английскими учеными Морисом Уилкинсом и Розалиндой Франклин.

Основные понятия. ДНК • РНК • Нуклеотиды • Принцип комплементарности • Комплементарные цепи

Вопросы и задания

- ▲ 1. Каким образом в молекулах ДНК хранится генетическая информация?

- 2. Объясните, в чем сущность принципа комплементарности азотистых оснований.
- 3. Проанализируйте состав одного-двух азотистых оснований и объясните, за счет каких особенностей строения они обладают основными свойствами.
- * 4. Повторите материал о влиянии водородной связи на структуру и свойства различных классов органических соединений. Составьте обобщающую схему-конспект «Роль водородных связей в природе».

§ 53. Нуклеиновые кислоты и биосинтез белка

ДНК и РНК выполняют совершенно разные функции в живой клетке. Поэтому при всем сходстве их химической природы они также очень разные.

Редупликация ДНК. ДНК хранит и передает генетическую информацию. Ее молекулы имеют очень большую длину. Они надежно упакованы в хромосомах. Двойная спираль ДНК как бы намотана на белковую основу подобно нити на катушке (рис. 81, в).

Как вам хорошо известно из биологии, клетки живого организма постоянно делятся. Следовательно, и ДНК должна постоянно удваиваться перед каждым делением клетки. Это осуществляется благодаря принципу комплементарности. Двойная спираль расходится, и рядом с каждой из двух цепей достраиваются комплементарные полимерные цепи, которые сразу же, благодаря возникновению водородных связей, приобретают спиральную форму (рис. 82). Этот механизм воспроизведения точных копий ДНК называется **редупликацией** (от позднелат. *reduplicatio* — «удвоение»).

■ Так коротко и просто можно объяснить лишь принцип удвоения ДНК. На самом деле процесс редупликации очень сложен. Он идет исключительно быстро (спираль раскручивается со скоростью 4500 оборотов в минуту, что превышает скорость вращения вала в мощном двигателе автомобиля, идущего со скоростью 110 км/ч), и в клетке все должно быть устроено так, чтобы каждый необходимый нуклеотид был синтезирован и достав-



Рис. 82. Схема редупликации ДНК

лен на свое место. На все это и многое другое требуется энергия, которую предоставляет АТФ. Поэтому процесс редупликации обслуживается множеством упорядоченных «конвейеров» химических реакций, которые протекают в клетках живых организмов под влиянием ферментов.

Еще один пример, иллюстрирующий высокую скорость процесса редупликации ДНК: за минуту в надстраивающейся комплементарной цепи ДНК возникают связи между 50 тысячами нуклеотидов!

Биосинтез белков и роль НК в этом процессе. Вся генетическая информация определяется последовательностью азотистых оснований в молекуле ДНК. Однако сама эта молекула в биосинтезе белка непосредственного участия не принимает. Она лишь передает необходимую информацию на считываемые с нее молекулы **матричных РНК** (мРНК).

Процесс **транскрипции** (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 в рибосомах молекулах белков.

■ В живых клетках процесс синтеза белка осуществляется в рибосомах — особых органоидах клеток, располагающихся в цитоплазме и состоящих из рибосомной РНК и белковой части. По данным современных исследователей, на долю рибосомных РНК в клетке приходится 80 % от общего количества РНК. Это понятно: одновременно на множестве рибосом осуществляется синтез белковых молекул (см. рис. 84).

Матричные РНК (5 % от общего количества РНК в клетке) программируют **рибосомные РНК** на синтез белка со строго определенной последовательностью аминокислот. Генетическая информация, содержащаяся в матричной РНК, преобразуется в аминокислотную последовательность с помощью **триплетного генетического кода**. Код был расшифрован в 1968 г. биохимиками М.У. Ниренбергом и Х.Г. Кораной.

Сущность генетического кода состоит в том, что каждой аминокислоте соответствует строго определенная последовательность трех азотистых оснований (рис. 83).

Такая последовательность из трех нуклеотидов, кодирующих определенную аминокислоту, называется *кодоном*. Известно 64 кодона.

Например: Г—Г—У соответствует глицину, Г—Ц—У — аланину, А—А—У — лизину и т. д. Следовательно, напротив Г—Г—У в матричной РНК в полипептидной цепи встанет глицин, а напротив Г—Ц—У — аланин.

2-е основание в кодоне

	Т	Ц	А	Г	
1-е основание в кодоне	Т	Фен Фен Лей Лей	Сер Сер Сер Сер	Тир Тир Стоп Стоп	Цис Цис Стоп Три
	Ц	Лей Лей Лей Лей	Про Про Про Про	Гис Гис Глн Глн	Арг Арг Арг Арг
	А	Иле Иле Иле Мет	Тре Тре Тре Тре	Асн Асн Лиз Лиз	Сер Сер Арг Арг
	Г	Вал Вал Вал Вал	Ала Ала Ала Ала	Асп Асп Глу Глу	Гли Гли Гли Гли
					3-е основание в кодоне
					Т Ц А Г
					Т Ц А Г
					Т Ц А Г
					Т Ц А Г

Рис. 83. Генетический код

Процесс перевода информации с последовательности нуклеотидов матричной РНК в последовательность аминокислот в полипептидной цепи белка называется **трансляцией**.

■ Некоторые аминокислоты имеют несколько кодонов. Определенные последовательности кодонов — «стоп-сигналы» — означают конец «считки». Так, например, последовательность следующих кодонов: $У - А - А$, $У - А - Г$ и $У - Г - А$ означает конец последовательности в формируемой полипептидной цепи. Их наличие сигнализирует рибосоме о завершении синтеза и необходимости высвобождения «сбранного» полипептида. Начало синтеза белковой цепи обозначает кодон, соответствующий аминокислоте метионин. Поэтому все синтезы белков начинаются с этой кислоты. Потом она «вырезается».

На рисунке 84 показан «конвейер» из небольших молекул **транспортных**, или растворимых, РНК (тРНК), доставляющих к рибосоме нужные аминокислоты.

■ Молекулы тРНК обычно состоят из одной полимерной цепи. Между отдельными участками таких цепочек возникают водородные связи, обеспечивающие определенную укладку молекул в пространстве. Транспортные РНК складываются в компактную пространственную структуру, напоминающую по форме лист клевера. Это объясняется тем, что около половины их нуклеотидов образуют короткие участки двойной спирали. Поэтому на схемах их условно обозначают трилистником. Каждая тРНК

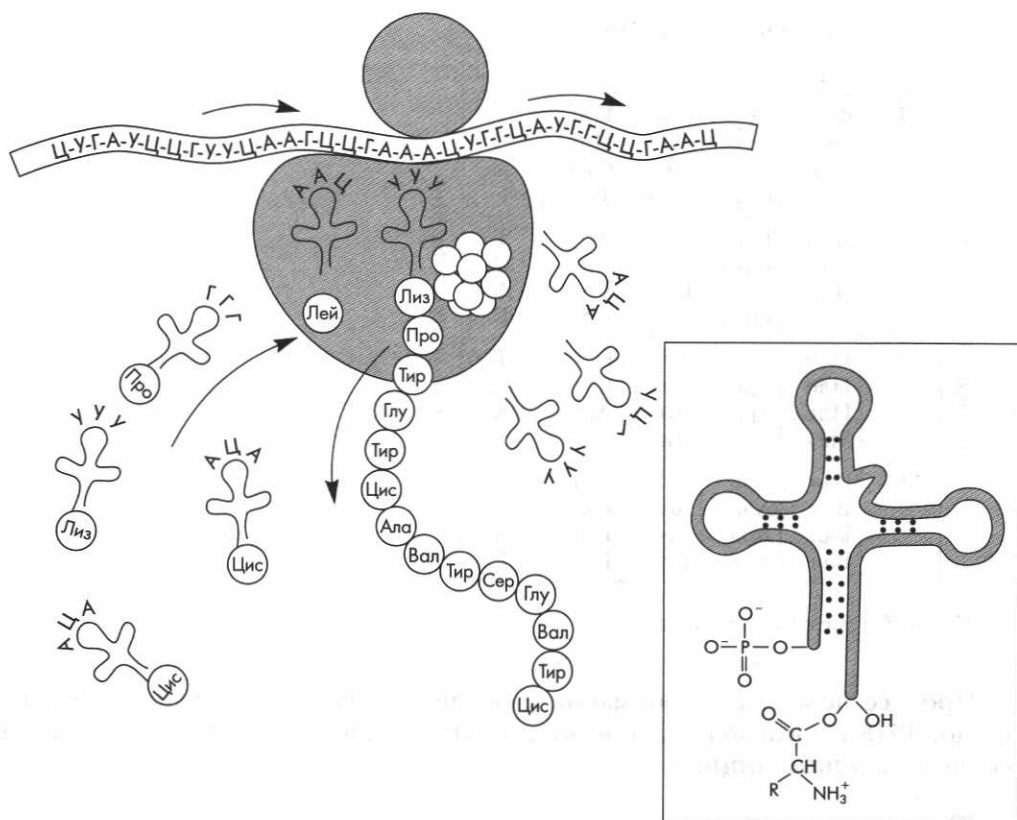


Рис. 84. Модель синтеза белковой молекулы в рибосоме.
Справа — структура «листа клевера»

на вершине «трилистника» имеет последовательность из трех, определенным образом расположенных нуклеотидов, которые по принципу комплементарности должны занять соответствующее (именно свое) место возле матричной РНК и тем самым подвести «свою» аминокислоту к месту синтеза полипептидной цепи.

На одном конце молекулы находится нуклеотид со свободной фосфатной группой ($-\text{OPO}_3^{2-}$), второй конец несет нуклеотид, содержащий две свободные гидроксильные группы. Одна из этих концевых гидроксогрупп атакует аминокислоту, в результате чего происходит присоединение последней к тРНК.

Последовательность нуклеотидов считывается и транслируется в последовательность аминокислот непрерывно, с некоторой точки. Границы кодонов никак не фиксируются. Поэтому в трансляции легко может произойти ошибка, если в структуре мРНК будет по каким-либо причинам утрачен хотя бы один нуклеотид! Природа позаботилась о создании различных механизмов, предотвращающих такие ошибки. Но они все же случаются.

В предлагаемом здесь исключительно кратком изложении все выглядит просто. На самом деле это далеко не так. Поэтому для достижения понимания сущности и особенностей процесса биосинтеза белка понадобились годы упорного, технически хорошо оснащенного труда многих ученых. Результаты этих исследований, воплотившиеся, например, в современных достижениях генной инженерии, впечатляют.

Основные понятия. Редупликация ДНК • Матричная РНК, рибосомная РНК, транспортная РНК • Транскрипция • Трансляция • Триплетный генетический код

Вопросы и задания

- ☐ 1. Как вы думаете, почему молекула ДНК не принимает непосредственного участия в биосинтезе белка?
- ☐ 2. Сравните понятия «транскрипция» и «трансляция». Как вы объясните выбор этих терминов для обозначения соответствующих явлений? Какие ассоциации они у вас вызывают?
- ☐ 3. Объясните второе название транспортных РНК — растворимые РНК. Как оно связано с выполняемыми функциями?

К истории открытия «двойной спирали»

(дополнительный материал к главе 14)

Это было событием, которое потрясло научный мир. У истоков проблемы исследования кода наследственности стояли не только генетики и химики. В начале 30-х гг. XX в. физики интенсивно обсуждали проблему передачи наследственных признаков. Многие полагали, что загадочные гены имеют исключительно белковую природу. Однако ряд исследований показывал, что это не так и следует обратиться к таинственному веществу нуклеину, открытому И.Ф. Мишером в клеточных ядрах в 1868 г.

Уже в конце 40-х гг. XX в. физики использовали собственные методы изучения природы вещества наследственности. Они обратились к рентгеноструктурным исследованиям нуклеина. Это стало источником возникновения новой отрасли науки — молекулярной генетики.

Опираясь на рентгеноструктурные данные, полученные для ДНК М. Уилкинсом и Р. Франклином, в 1953 г. Д. Уотсон и Ф. Крик установили трехмерную структуру ДНК (рис. 85). Отправной

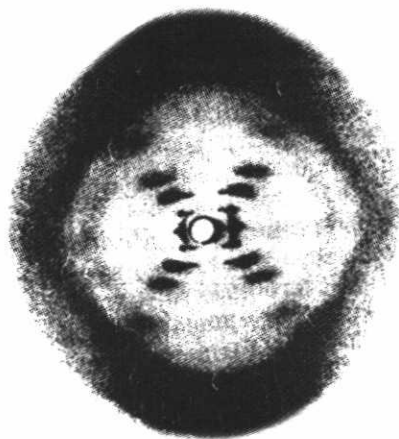


Рис. 85. Рентгенограмма кристаллической ДНК

точкой исследований стал вывод М. Уилкинса о том, что структура ДНК очень однообразна. Далее молодые ученые использовали результаты работ Л. Полинга, установившего в 1951 г. структуру α -спирали белковых молекул. Вот что писал об этом открытии Д. Уотсон в своей всемирно известной книге «Двойная спираль»: «...успех Полинга был делом простого здравого смысла, а не результатом каких-то сложных математических выкладок... Главный фокус состоял в том, чтобы задать себе вопрос: а какие же атомы рядом с какими предпочитают сидеть? Основными рабочими инструментами были не бумага и карандаш, а набор молекулярных моделей, похожий на детский конструктор». Подобную же работу с «конструктором» — кристаллографическими моделями молекул, обнаруживаемых при гидролизе ДНК, выполняли и Уотсон с Криком. Разумеется, создание моделей нуклеотидов было непростой задачей. Однако когда были получены модели и обобщены данные, добытые другими методами исследования молекул ДНК, оставалось только найти конфигурацию, в которой эти модели отражали бы наиболее устойчивое состояние макромолекулы. Для того чтобы раскрыть способ соединения аденина, тимина, гуанина и цитозина, Уотсон и Крик использовали модели с подвижными сочленениями, без конца вращая вокруг осей-проволочек их фрагменты. Получающиеся модели они сравнивали с рентгенограммами, которые делал для них М. Уилкинс. Поиски заняли два года. Полученная в 1953 г. модель двойной спирали ДНК была лишь гипотезой, которую следовало еще доказать, что и было сделано в последующие годы.

Глава 15

Природные источники углеводов
и способы их переработки.

Промышленный органический синтез

В настоящее время развитие органической химии дает возможность получать (искусственно синтезировать) все вещества, которые встречаются в живой природе. Однако еще многие из них выгоднее получать из природных источников, в первую очередь — углеводов.

Природными источниками углеводов являются: нефть, каменный уголь, природный газ. Более 90 % углеводов, добываемых из природных источников, сжигается в двигателях внутреннего сгорания, в топках тепловых электростанций для обогрева жилых помещений. Это большое расточительство. Природные углеводороды — сырье для промышленности органического синтеза.

§54. 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 светло-бурого до почти черного 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, углеводов (алканов, циклоалканов и ароматических), в которых растворены твердые 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 углеводов 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

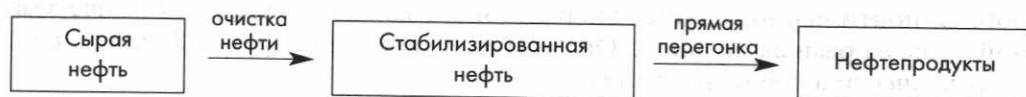
подвергают переработке. Сначала ее очищают, а затем производят *первичную переработку* – **перегонку нефти** – разделение нефти на фракции, каждая из которых представляет собой смесь углеводородов (бензин, лигроин, керосин и др.) с определенными интервалами температур кипения. В таблице 22 указаны фракции, на которые обычно разгоняют нефть.

Таблица 22. Продукты перегонки нефти

Фракции нефти	Состав	Температура кипения	Применение
Бензин	От C_5 до C_{11}	40–200 °C	Авиационное и автомобильное топливо, хороший растворитель
Лигроин	От C_8 до C_{14}	150–250 °C	Горючее для тракторов, растворитель в лакокрасочной промышленности, идет на переработку в бензин
Керосин	От C_{12} до C_{18}	180–300 °C	Горючее для тракторов, реактивных самолетов
Газойль (соляровое масло)	Тяжелые углеводороды	Выше 300 °C	Дизельное топливо

Перегонка нефти – это физический процесс. Рассмотрим краткую схему первичной переработки нефти (схема 9).

Схема 9. Первичная переработка нефти



Прямой перегонке подвергается вся добываемая нефть. Основными аппаратами при перегонке нефти являются трубчатая печь для нагревания нефти и ректификационная колонна (рис. 86).

■ Сырая нефть содержит большое количество растворенных в ней попутных нефтяных газов и легких 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 ее переработки. Этот процесс получил название **стабилизации нефти**.

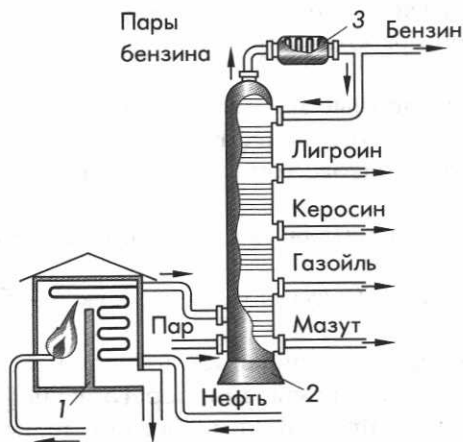


Рис. 86. Схема трубчатой установки для непрерывной перегонки нефти:

- 1 — трубочатая печь;
- 2 — ректификационная колонна;
- 3 — холодильник

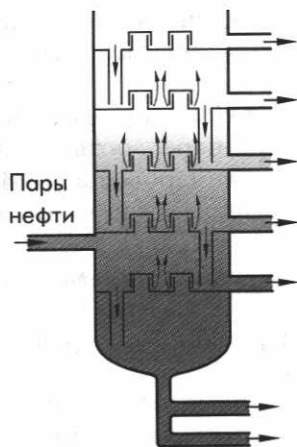


Рис. 87. Устройство ректификационной колонны

Нефть нагревают в трубчатой печи до температуры 350°C , 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. 87). Пары нефти, поднимаясь вверх, проходят через отверстия в тарелках, постепенно охлаждаются и сжижаются на определенных 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, еще выше сжижаются углеводороды лигроиновой фракции, и самые легкие углеводороды образуют бензиновую фракцию. Таким образом из ректификационной колонны отбираются дистилляты. Часть бензина подается обратно в колонну, что способствует охлаждению и конденсации поднимающихся углеводородов. Отобранные дистилляты проходят через холодильник и отводятся как товарные продукты.

После отгонки из нефти светлых нефтепродуктов (бензина, керосина, лигроина) остается вязкая черная 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°C и перегоняют под уменьшен-

ным 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: веретенное, 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 остается нелетучая темная масса — гудрон, который используется в производстве асфальта.

При перегонке нефти получают от 5 до 20 % главного ее продукта — *бензина*.

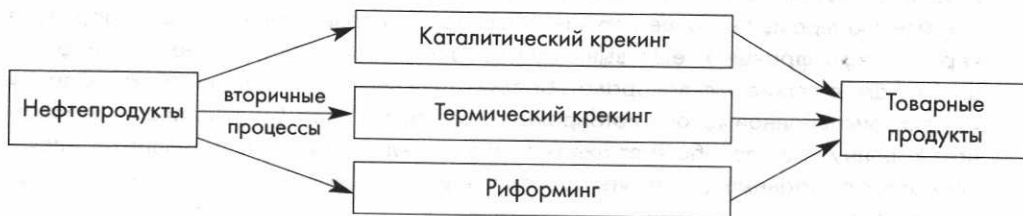
Проблема. Число средств автомобильного и авиационного транспорта растет с каждым годом. Бензин и керосин, получаемые при перегонке нефти, не могут удовлетворить все возрастающий спрос. Каким образом получить бензин, керосин дополнительно?

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** (от 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.

Рассмотрим схему вторичной переработки нефти (схема 10).

Схема 10. Вторичная переработка нефти



■ **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 неразветвленной 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, добавляют к бензину термического крекинга антиокислители, препятствующие его окислению.

■ **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 определенного 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 объемных 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 путем 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. Поэтому во многих странах действует запрет на использование этилированного бензина.

Сейчас для улучшения свойств бензина все больше используется, например, 2-метилпропанол-2.

Если крекинг вести при температуре 700 °С, то образуются легкие 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.

Каталитический крекинг используется для получения светлых нефтепродуктов. При каталитическом крекинге происходит расщепление углеводородов при более низкой температуре (450–500 °С). В присутствии катализатора образуются углеводороды с разветвленной цепью.

Каталитический крекинг имеет ряд преимуществ перед термическим:

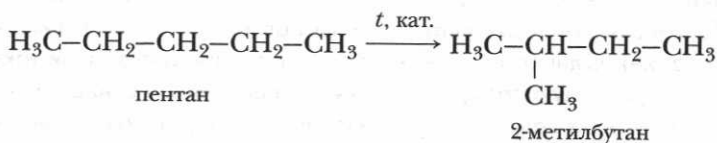
- высокая скорость процесса (выше в 500–4000 раз);
- образуется бензин с большим содержанием изоалканов и малым содержанием алкенов, так как происходит изомеризация углеводородов;
- большой выход газообразных продуктов, являющихся сырьем для органического синтеза;
- образуется бензин с высоким октановым числом и высокой стойкостью при хранении.

Рассмотрим состав продуктов каталитического крекинга (табл. 23).

Таблица 23. Состав продуктов каталитического крекинга

Продукт	Состав отбираемой фракции
Крекинг-газ	Углеводороды C ₃ –C ₅ – 80 % (из них изостроения – до 40 %)
Крекинг-бензин	Изоалкены – 25 %, изоалканы – до 55 %, ароматические углеводороды – 20–30 %
Дизельное топливо (легкий газойль)	Ароматические углеводороды – 40–80 %
Широкая фракция (тяжелый газойль)	Конденсированные углеводороды – 40–60 %

При каталитическом крекинге наряду с расщеплением тяжелых углеводородов происходит изомеризация углеводородов:



■ В каталитическом крекинге в качестве катализаторов ранее применялись природные глины с содержанием оксида алюминия, сейчас — синтетические алюмосиликаты. При этом арены деалкилируются с образованием алкенов и простейших ароматических углеводородов, циклопарафины дегидрируются, деалкилируются и расщепляются с разрывом цикла. Отрицательным моментом в этом процессе было то, что катализатор быстро покрывался нелетучими продуктами разложения углеводородов, закоксовывался и уже через несколько минут терял свою активность. Было принято очень важное инженерное решение — сконструированы 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. 88). Такой же принцип используется при производстве серной кислоты.

Каталитические методы переработки нефтепродуктов развиваются сейчас быстрыми темпами. Следует остановиться на еще одном очень важном способе переработки нефтепродуктов — **риформинге**.

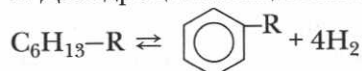
Риформинг проводится с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов и водорода или бензина с повышенным содержанием аренов. В этом процессе в качестве катализатора используется платина.

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:

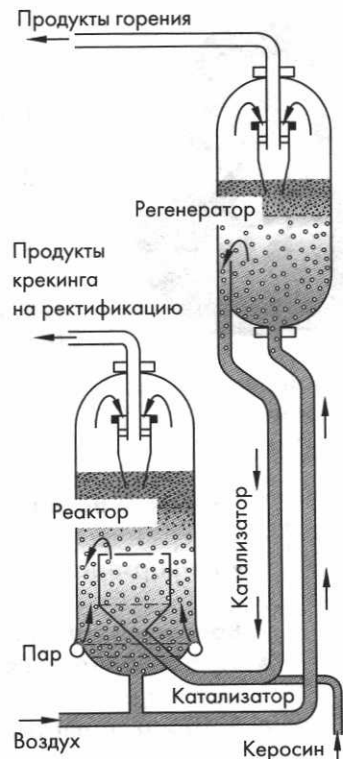
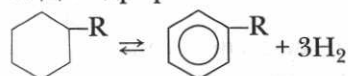
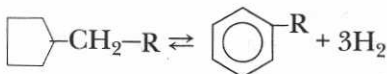


Рис. 88. Установка для каталитического крекинга в «кипящем слое»

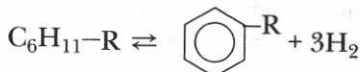


Николай Дмитриевич
Зелинский
(1861–1953)

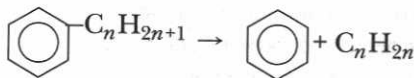


В основе этих процессов лежат химические реакции, разработанные русским ученым Н.Д. Зелинским.

3. Циклодегидрирование алкенов:



4. Деалкилирование ароматических углеводородов:



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 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ при крекинге нефти.
- 4. Запишите уравнения химических реакций, лежащих в основе риформинга.
- 5. Какой объем 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.

§ 55. Коксохимическое производство

Каменный уголь — наиболее распространенный вид твердого 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 камен-

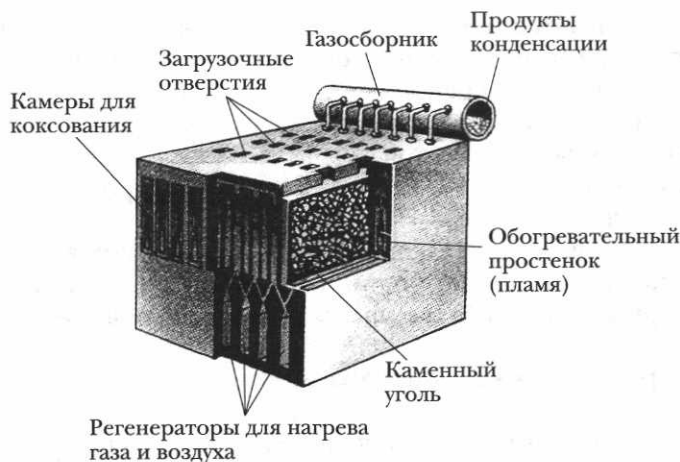


Рис. 89. Схема устройства коксовой печи

ного угля являются: кокс, каменноугольная смола, сырой бензол, сульфат аммония, обратный коксовый 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. 89) — реакторе периодического действия. Современная коксовая печь — это сложное теплотехническое сооружение, состоящее из:

- камеры для коксования;
- регенераторов для нагрева газа и воздуха;
- газосборника — системы отвода летучих продуктов коксования;
- обогревательного простенка, в котором расположены отопительные каналы.

Процесс коксования продолжается 14 часов. Происходят первичные и вторичные превращения. К первичным превращениям относятся: образование первичного газа, паров каменноугольной смолы и кокса. К вторичным превращениям относятся:

- крекинг алканов;
- полимеризация алкенов;
- дегидрогенизация циклоалканов (нафтенов);
- конденсация ароматических углеводородов (получение нафталина, антрацена, фенола и др.).

После отделения полученного кокса образовавшиеся летучие продукты (прямой коксовый газ) подвергаются охлаждению. В результате этого каменноугольная смола конденсируется. Несконденсированными остаются аммиак, бензол и его гомологи, водород, оксиды углерода, легкие 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 сырье 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 твердого 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.

Основные понятия. Коксование • Гидрирование каменного угля

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 %.
- * 5. Подготовьте сообщение о применении в народном хозяйстве продуктов коксохимического производства и предложите обобщающую схему применения.

§ 56. 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 твердым топливом:

- высокую теплоту сгорания;
- легкость воспламенения;
- возможность предварительного нагрева и получения высокой температуры;
- отсутствие золы и шлака при нагревании;
- отсутствие дыма, малое содержание оксида серы (IV), что улучшает экологию;
- удобство и дешевизна транспортировки.

В то же время природный газ является важным источником сырья для химической промышленности. Вы изучили свойства и применение алканов и можете самостоятельно рассмотреть этот вопрос. Особенно следует подчеркнуть использование природного газа в быту. Опасна утечка газа, так как газ при больших концентрациях вызывает удушье. Смешанный в определенных пропорциях с воздухом, он становится взрывоопасен.

Проблема. Как обнаружить утечку газа? Сам природный газ не обладает запахом, поэтому для облегчения обнаружения утечки к нему добавляют специальный ароматизатор.

Попутный нефтяной газ. Этот газ тоже является природным, но особое название он получил потому, что находится над нефтью и растворен в ней вследствие высокого давления. При добыче нефти вследствие 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. 24).

Таблица 24. Характеристика попутных нефтяных газов

Название смеси	Состав	Применение
Сухой газ	CH_4 , C_2H_6	Для получения ацетилена, водорода, в качестве топлива
Пропан-бутановая фракция	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 сырье. Большое промышленное значение имеет термическое разложение метана.
3. Сырую нефть применяют только в качестве исходного материала для получения продуктов ее перегонки (бензина, керосина, соляровых масел, смазочных масел, парафина, гудрона).
4. Бензин — смесь легких углеводородов. Выход бензина увеличивают за счет расщепления высших углеводородов при повышенной температуре и в присутствии катализаторов — осуществляют крекинг нефтепродуктов, в результате которого неразветвленные углеводороды превращаются в разветвленные молекулы. Качество бензина зависит от его детонационной стойкости. Детонационная стойкость бензина повышается за счет изменения его состава при проведении реакций изомеризации, ароматизации (риформинг) углеводородов или добавлении к бензину специальных веществ.

Основные понятия. Природный газ • Попутный нефтяной газ
• Сухой газ • Газовый бензин

Вопросы и задания

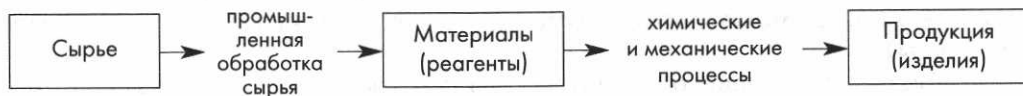
- ▲ 1. Чем отличается состав природного газа от попутного нефтяного газа?
- ▲ 2. Какие фракции выделяют из попутного нефтяного газа и для чего их используют?
3. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующие ряды превращений:
- а) $C \leftarrow CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_3Cl \rightarrow (-H_2C-\underset{\substack{| \\ Cl}}{CH})_n$;
- б) $n\text{-бутан} \rightarrow \text{изобутан} \rightarrow 2\text{-хлор-2-метилпропан}$
 \downarrow
 $\text{этилен} \rightarrow \text{этиловый спирт}$
- 4. Рассчитайте объем воздуха, который пошел на сжигание 8 л бутана, если объемная доля негорючих примесей составляет 2%. (Объемы газов измерены при н. у.)
- 5. Зная состав природного газа, составьте схему «Природный газ — ценное сырье химической промышленности». Запишите соответствующие уравнения химических реакций.

§ 57. Промышленный органический синтез

Основная задача, стоящая перед химической наукой, — получение веществ с заданными свойствами. Например, необходимо добиться сочетания высокой химической активности вещества по отношению к одним реагентам и индифферентности по отношению к другим; получить материалы, обладающие такими свойствами, как легкость и термостойкость, прочность и гибкость; получить сверхчистые и сверхпроводимые материалы. Решением этих задач занимается **химическая технология** — специальная отрасль химической науки, изучающая вещества и процессы их превращений в ходе крупномасштабного промышленного производства.

Рассмотрим химико-технологический процесс в общем виде (схема 11).

Схема 11. Химико-технологический процесс



Сырье — это природные материалы, используемые в производстве промышленной продукции. Сырье — это основной элемент производства, от которого в значительной степени зависят экономичность производства, выбор технологии и аппаратуры и качество производимой продукции.

Материалы — вещества, прошедшие промышленную обработку и служащие основой для производства полуфабрикатов, деталей, изделий.

Продукты — вещества, полученные в конце технологического процесса.

С развитием органической химии производство органических веществ выделилось в самостоятельную отрасль химической промышленности — **основной органический синтез**. Основной органический синтез производит продукцию, используемую как в качестве целевых продуктов, так и *полупродуктов* в других отраслях органической технологии. К целевым продуктам относятся: синтетическое жидкое топливо, смазочные масла, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и моющие вещества, растворители, экстрагенты, мономеры и др., из которых получают синтетические каучуки, волокна, пластмассы, а также средства защиты растений и др. К полупродуктам относятся: этилен, ацетилен, бензол, метанол, этанол, альдегиды, ацетон, уксусная кислота и т. д.

Органический синтез позволяет получать огромное количество разнообразных органических соединений. Синтетические методы дают возможность получать соединения, которые неизвестны в природе. Его продукция исчисляется многими сотнями тысяч и миллионами тонн в год.

Основной органический синтез производит продукцию, которая служит базой для всей промышленной органической химии.

Сырьем для производства продуктов основного органического синтеза являются: нефть, природный газ, каменный уголь, сланцы и т. д. В результате химических и физико-химических процессов (крекинг, пиролиз, риформинг, конверсия, коксование) происходят разнообразные превращения и образуются исходные вещества для основного органического синтеза. В производстве эти процессы совместно с другими, направленными на переработку сырья и превращение его в продукт, называют химико-технологическими процессами.

Основная масса добываемой нефти идет на производство различных видов топлива. Для органического синтеза используется примерно 5 % углеводородного сырья.

Сырье подбирают в зависимости от его себестоимости и экономической целесообразности производства, так как один и тот же продукт может быть получен из различных видов сырья. В то же время одно и то же сырье может быть использовано для производства различных продуктов (например, из этилена могут быть получены этанол, уксусная кислота и другие продукты).

В процессах основного органического синтеза обычно протекает множество реакций. Химико-технологические процессы многостадийны. Существует большое количество возможных технологических схем получения одного и того же продукта. В связи с этим на многих предприятиях возможно кооперирование и комбинирование различных технологических процессов для более полного использования сырья и энергии, утилизации отходов, сокра-

щения капитальных затрат на строительство. И конечно, на этих предприятиях используется высокая степень автоматизации, обеспечивающая точное соблюдение технологических параметров и большой выход продукта.

Все эти особенности основного органического синтеза отличают его технологию от общей химической технологии.

Успехи развития органического синтеза привели к изменению **научных принципов химического производства**. Важнейшими из них являются:

- создание новых технологических процессов (использование более высоких температур, давлений; применение новых высокоэффективных катализаторов с высокой селективностью; создание гибких малостадийных технологий; введение новых природо- и энергосберегающих технологий);
- рациональное использование химического сырья (внедрение методов комплексной переработки сырья; использование более доступного дешевого сырья (например, производство метанола в настоящее время осуществляется в основном из синтез-газа); замена пищевого сырья на техническое (получение этанола для производства синтетического каучука); осуществление регенерации сырья и создание малоотходных технологий);
- переход к прямым методам синтеза, например прямая гидратация этанола;
- сокращение числа стадий производства;
- совершенствование средств труда (создание аппаратов многофункционального действия; создание агрегатов большой единичной мощности; повышение надежности и коррозионной стойкости аппаратуры; обеспечение требований эргономики и повышение гигиенических и эстетических требований к аппаратуре и ее работе);
- внедрение автоматизированных систем управления.

Основные понятия. Химическая технология • Основной органический синтез • Научные принципы химического производства
• Сырье • Материалы • Продукты

Вопросы и упражнения

- ▲ 1. Какую продукцию производит основной органический синтез?
- 2. Какое сырье используется для основного органического синтеза?
- 3. Чем отличается технология основного органического синтеза от общей химической технологии?
- 4. Предложите способы осуществления промышленных синтезов на основе углеводородного сырья: а) метана; б) этилена; в) ацетилена. Запишите на каждый пример по одному уравнению химических реакций.
- 5. При взаимодействии этанола массой 27,6 г с оксидом меди (II) было получено 25 г уксусного альдегида. Вычислите массовую долю (в %) выхода альдегида от теоретически возможного.

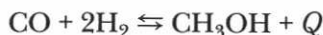
§ 58. Синтез метанола и этанола.

Производство уксусной кислоты

- ? Что такое обратимые реакции?
Какие вы знаете факторы, влияющие на равновесную систему?
Какие химические свойства и способы получения спиртов вам известны?
Каковы свойства и применение уксусной кислоты?

Метанол — сырье для многих производств основного органического синтеза. Большое количество его расходуется на получение формальдегида. Он служит промежуточным продуктом в синтезе сложных эфиров. В больших количествах метанол используется в качестве растворителя, для синтеза высокооктановой добавки к топливу, для очистки сточных вод и т. д.

Промышленный **синтез метанола** в нашей стране осуществлен в 1934 г. и с тех пор непрерывно совершенствуется. В настоящее время метанол производят из синтез-газа, получаемого конверсией природного газа, газификацией каменного угля, переработкой нефти и нефтепродуктов:



Данная реакция является **обратимой**, экзотермической, идет с уменьшением объема.

Задание. Рассмотрите оптимальные условия протекания этой реакции.

Проблема. Как изменить состояние системы и сдвинуть равновесие в сторону получения продукта?

Чтобы **химическое равновесие** сместилось в сторону синтеза метанола, необходимо повышать давление. Учитывая все эти факторы, ученые подобрали оптимальные условия синтеза метанола: температура — 250–300 °С; давление — 10 МПа; катализатор — оксиды цинка, хрома, меди.

В технологическом отношении синтез метанола схож с синтезом аммиака.

Производство метанола включает три обязательные стадии:

- очистку сырья (синтез-газа);
- синтез метанола;
- очистку и ректификацию метанола-сырца.

Задание. Вспомните технологическую схему производства аммиака (см. учебник химии для 9 класса). Рассмотрите схему промышленного получения метанола (рис. 90). Начертите в тетради таблицу, в которой запишите результаты сравнения реализуемых **научных принципов химического производства** (см. с. 325), используемых при получении метанола и аммиака.

Однако есть существенное отличие в этих производствах. При синтезе метанола протекает много побочных реакций. Чтобы этого не было, используют **селективные катализаторы** (от лат. *selectio* — «выбор», «отбор»).

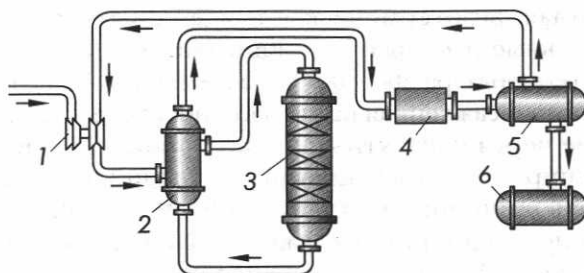


Рис. 90. Схема промышленного получения метанола:

1 — турбокомпрессор; 2 — теплообменник; 3 — колонна синтеза;

4 — холодильник-конденсатор; 5 — сепаратор; 6 — сборник метанола

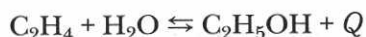
Синтез этанола. Этанол является одним из наиболее важных продуктов основного органического синтеза.

Промышленный способ получения этанола непрерывно менялся. В настоящее время используются в основном три метода получения спирта:

- прямая гидратация этилена (синтетический этанол);
- гидролиз древесины (гидролизный спирт);
- гидролиз углеводов пищевого сырья (зерно, картофель). Получают крахмал, а из него (после осахаривания) — пищевой этанол.

В связи с прекращением использования пищевого этанола для технических целей в настоящее время предпочтение отдается первому способу получения синтетического этанола — прямой гидратации этилена.

В основе синтеза этанола лежит следующая реакция:



Проблема. Выскажите свои предположения относительно условий синтеза этанола.

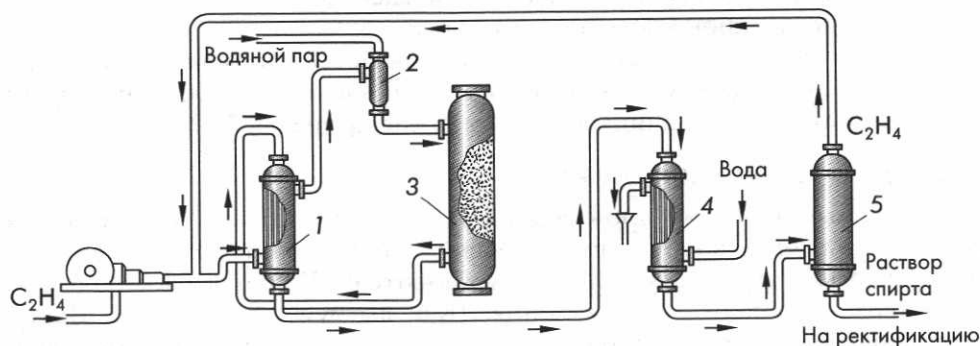


Рис. 91. Схема промышленной установки прямой гидратации этилена:

1 — теплообменник; 2 — смеситель; 3 — колонна синтеза; 4 — конденсатор;

5 — газодетектор

Эта реакция также обратимая, экзотермическая и идет с уменьшением объема. Следовательно, оптимальные условия гидратации этилена будут аналогичные с синтезом метанола — температура 280–300 °С, давление 7–8 МПа, катализатор — ортофосфорная кислота, осажденная на твердом носителе. При этих условиях за одно прохождение через контактный аппарат около 5 % исходного этилена превращается в спирт, т. е. чтобы получить хороший выход продукта, необходимо использовать принцип циркуляции (рис. 91). Сырьем для синтеза этанола методом прямой гидратации служит этилен, получаемый пиролизом этана и низкооктанового бензина; из газов нефтепереработки, попутного и коксового газа.

Производительность современных установок синтеза этанола достигает 30 тысяч тонн этанола в год.

Производство уксусной кислоты. В настоящее время уксусную кислоту получают биохимическим и синтетическим методами. Биохимический метод производства уксусной кислоты используют только для производства натурального пищевого уксуса. Для органического синтеза уксусную кислоту получают синтетическими методами.

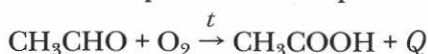
Уксусная кислота находит широкое и разнообразное применение в органическом синтезе: используется как ацетилирующий агент в производстве различных ацетатов; для получения уксусного ангидрида, ацетона, ацетилцеллюлозы, винилацетата, монохлоруксусной кислоты, в производстве красителей, фармацевтических препаратов, в пищевой и текстильной промышленности и т. д.

Наиболее распространенным является производство уксусной кислоты окислением ацетальдегида. В течение 50 лет с некоторыми технологическими изменениями этот метод является основным.

Технологический процесс производства уксусной кислоты состоит из трех стадий:

- окисление ацетальдегида;
- выделение непрореагировавшего ацетальдегида;
- выделение уксусной кислоты и ее очистка.

Реакция окисления ацетальдегида осуществляется с помощью катализатора — ацетата марганца — $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В качестве окислителя используется чистый кислород. Реакция протекает при температуре 65–70 °С.



Основным аппаратом в производстве уксусной кислоты является **окислительная колонна**, которая представляет собой цилиндр с расширенной верхней частью, играющей роль брызгоуловителя. Колонна изготовлена из хромоникелевой стали или алюминия. (Как вы думаете, почему?) Внутри колонны размещены охлаждающие змеевики, по которым циркулирует вода, поддерживающая температурный режим в колонне. По всей высоте в колонну по трубам под давлением подается чистый кислород. Снизу в колонну из смесителей поступают растворы катализатора и ацетальдегида в *циркуляционной*

- 5. При взаимодействии 37,5 г 40 %-го раствора формальдегида с оксидом меди (II) образовалось 20 г муравьиной кислоты. Вычислите массовую долю (в %) выхода спирта от теоретически возможного.
- 6. При взаимодействии 75 г технической уксусной кислоты, массовая доля примесей в которой равна 20 %, с этиловым спиртом получили 0,8 моль уксусноэтилового эфира. Вычислите массовую долю (в %) выхода эфира от теоретически возможного.

Выводы

1. Основной органический синтез производит продукцию, являющуюся основой для всей промышленной органической химии.
2. Сырьем для производства продуктов основного органического синтеза являются: нефть, природный газ, каменный уголь.
3. Задачи, стоящие перед химическим производством, требуют развития научно-технического прогресса:
 - внедрения взамен многостадийных процессов экономически выгодных малостадийных;
 - замены периодических процессов непрерывными, обеспечивающими большую производительность труда;
 - внедрения эффективных катализаторов избирательного действия (селективного);
 - внедрения безотходных производств;
 - автоматизации технологических процессов.

Вы уже знакомы в некоторой степени с полимерами (природными, искусственными, синтетическими). В этой главе мы приступим к систематическому изучению весьма важных полимеров и полимерных материалов на их основе — пластмасс, волокон, каучуков, с каждым годом приобретающих все большее значение во всех отраслях народного хозяйства. Вы познакомитесь со свойствами и применением синтетических полимеров, производство которых играет большую роль в ускорении научно-технического прогресса.

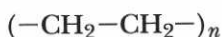
История полимеров очень интересна, ее можно разбить на две части. Первая часть — 1839–1900 гг., когда человечество использует полимеры *природного происхождения*: природный каучук, целлюлозу, крахмал, белки. К этому времени следует отнести такие важные технические достижения, как вулканизация каучука, получение эбонита, целлулоида, казеина (галалита), а также первые исследования по получению синтетических каучуков.

Вторая часть истории развития полимеров характеризуется получением *синтетических полимеров*. Химики, изучая природные полимеры, их строение и свойства, синтезировали им подобные соединения — получали синтетические полимеры. Делается решающий шаг в развитии химии — получают вещества с заранее заданными свойствами, более детально изучаются процессы полимеризации и поликонденсации, которые лежат в основе синтеза полимеров.

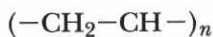
§ 59. Общие понятия о синтетических высокомолекулярных соединениях

? Какие вы знаете способы получения высокомолекулярных соединений? В чем отличие реакции полимеризации от реакции поликонденсации?

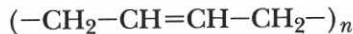
Приведем несколько примеров высокомолекулярных соединений, или полимеров:



полиэтилен



полипропилен



бутадиеновый каучук

Задание. Вспомните, что такое мономер, полимер, элементарное звено, степень полимеризации. В чем отличие молекулы мономера от элементарного звена?

Огромные молекулы полимеров построены из элементарных звеньев — остатков мономеров. Число n — степень полимеризации — обозначает среднее

количество элементарных звеньев. Оно колеблется от 1000 до 100 000 и более. Чем больше n , тем больше молекулярная масса полимера.

Высокомолекулярные соединения имеют молекулярную массу от нескольких тысяч до миллионов. Поэтому огромные молекулы полимеров называют *макромолекулами* (от греч. *takros* — «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 усредненная, в отличие от низкомолекулярных веществ. Например, молекулярная масса полиэтилена 30 000 — это значит, что в нем могут быть макромолекулы с массой 28 000, 30 000, 32 000.

Физические свойства полимеров сильно зависят от степени полимеризации. Кроме того, они зависят и от того, как соединяются друг с другом молекулы мономеров. Образованные из них макромолекулы могут иметь *линейную, разветвленную или пространственную структуру* (рис. 93).

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 (рис. 93, *а*). Представьте себе мысленно длинную тонкую медную проволоку. При вращении она будет изгибаться в разные стороны. Так и линейные полимеры обладают особым свойством, которое называется *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.

Разветвленной структурой обладают крахмал, полипропилен, полиэтилен высокого давления (рис. 93, *б*). Гибкость разветвленных макромолекул зависит от степени разветвления. Чем больше разветвленность, тем меньше гибкость. Такие разветвленные полимеры имеют свойства такие же, как у низкомолекулярных веществ. Как вы думаете, от чего это зависит?

Пространственную структуру имеют шерсть, резина, фенолформальдегидные полимеры. Их макромолекулы «сшиты» между собой отдельны-

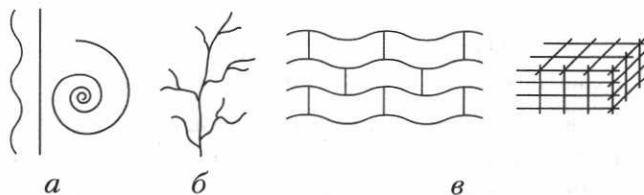


Рис. 93. Схематическое изображение структуры макромолекул полимеров: линейная (*а*), разветвленная (*б*), пространственная (*в*)

ми атомами или группами атомов. Такие полимеры еще называют сетчатыми (рис. 93, в).

Высокомолекулярные соединения получают полимеризацией и поликонденсацией. С этими способами вы уже знакомились.

Задание. На конкретном примере запишите уравнения реакций полимеризации и поликонденсации, покажите сходство и отличие этих реакций.

Давайте детально рассмотрим эти процессы. В реакцию **полимеризации** вступают момеры с кратными связями. Химическая реакция протекает за счет разрыва одних химических связей и возникновения других. В результате реакции полимеризации образуются высокомолекулярные соединения, и при этом не выделяются побочные продукты.

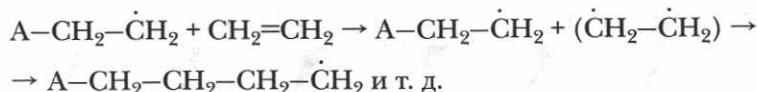
■ Рассмотрим механизм реакции полимеризации. Для этого нам надо вспомнить механизм реакции присоединения. Как мы знаем, он может быть свободнорадикальным и ионным. Реакция полимеризации в зависимости от условий также протекает по двум механизмам: свободнорадикальному и ионному, которые состоят из инициирования цепи, роста цепи и обрыва цепи. Рассмотрим сначала **свободнорадикальный механизм** на примере реакции полимеризации этилена. К этилену добавляют **вещество-инициатор** $A-A$, которое при нагревании распадается на два свободных радикала:



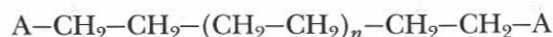
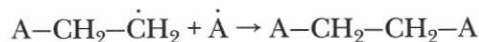
Затем свободный радикал иницирует молекулу мономера, т. е. под влиянием свободного радикала происходит разрушение π -связи в молекуле мономера:



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. произойдет обрыв цепи.



Ионный механизм реакции полимеризации. 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 используются кислоты, соли: AlCl_3 , TiCl_4 и др. Для анионной — основания, щелочные металлы, металлоорганические соединения: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 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.

Еще раз обратимся к строению полимеров. Например, при полимеризации пропилена возможно образование макромолекул, в которых по-разному могут размещаться элементарные звенья.

■ Если ориентировать зигзагообразную цепь атомов углерода в макромолекуле полипропилена в одной плоскости, то атомы водорода и метильные группы будут находиться вне этой плоскости. Если в полимере все метильные группы расположены по одну сторону от плоскости углеродной цепи, то такой полимер называется **изотактический** (от греч. *isos* — «равный», *taktikos* — «упорядоченный»).



Если в полимере метильные группы располагаются по одну и по другую сторону цепи попеременно, то такой полимер называется **синдиотактический** (от греч. *sin* — «вместе», *dio* — «два»).



Если в полимере метильные группы располагаются беспорядочно относительно углеродной цепи, то такой полимер называется **атактический**.



Изотактический и синдиотактический полимеры имеют **стереорегулярную** структуру.

Стереорегулярное строение имеет место тогда, когда элементарные звенья расположены в строгой последовательности. Оно влияет на физико-механические свойства полимера, обеспечивает плотную упаковку макромолекул. Изотактический и синдиотактический полипропилены обладают кристаллической структурой. Они тверды, прочны, из них изготавливают трубы, детали машин, канаты, нити для ковровых покрытий и т. д. Атактический полипропилен аморфен, он 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).

Задание. Напишите образование димера ω -аминоэнантовой кислоты $NH_2-(CH_2)_6-COOH$. За счет каких связей образуется димер? Какое при этом выделяется низкомолекулярное вещество?

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 четвертая, 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 мономере. Если в мономере содержатся две такие группы, то образуются линейные полимеры. Если три и более — образуются разветвленные, или пространственные, полимеры.

Технологические процессы мы рассмотрим чуть позже.

Высокомолекулярные соединения, в отличие от низкомолекулярных веществ, *могут быть только в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком*. Полимер из твердого состояния переходит в жидкое в интервале температур. Это объясняется наличием в полимере макромолекул с различной молекулярной массой.

Большинство полимеров *в воде не растворяется*. Линейные и разветвленные 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 «стареет» — большие макромолекулы разрываются. Для предотвращения этого процесса или при необходимости его замедления нужно добавлять различные вещества: антиокислители, фотостабилизаторы и т. д.

По отношению к нагреванию они подразделяются на **термопластичные**, или **термопласты**, и **термореактивные**, или **реактопласты**. К термопластичным относятся полимеры с линейной или разветвленной структурой (полиэтилен, полипропилен, полистирол и т. д.). Термопласты, находясь в полимерной фазе горячего изделия, при его остывании не затвер-

девают, 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.

Реактопласты — это тоже полимеры с линейной или разветвленной структурой, но с большим числом активных функциональных групп. При нагревании эти группы вступают в химические взаимодействия — образуется пространственная трехмерная («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 полимеры.

Основные понятия. Полимеризация • Поликонденсация • Стереорегулярное строение • Линейное, разветвленное, пространственное строение • Гибкость полимеров • Термопластичность • Термоактивность

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какими общими физическими свойствами обладают полимеры? Почему полимеры не имеют постоянной температуры кипения?
- ☐ 2. Как объяснить высокую прочность линейных полимеров?
- ☐ 3. Какие вам известны способы получения полимеров? Чем они отличаются между собой?
- 4. Политетрафторэтилен (тефлон) — очень прочный и химически стойкий полимер. По химической устойчивости превосходит все металлы, даже золото и платину, является диэлектриком. Он выдерживает нагревание до 400 °С. Пища в такой посуде не пригорает, в ней можно жарить без масла. Тефлон получают реакцией полимеризации тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ в присутствии катализатора. Запишите схему реакции полимеризации этого мономера. Чем отличается мономер от элементарного звена?
- ☐ 5. В чем сходство и различия между катализатором и инициатором?
- ☐ 6. Из каких полимеров были изготовлены пуговицы, если при соприкосновении с нагретым утюгом их поверхность деформировалась? Выберите правильный ответ:
а) полиэтилен; б) фенолформальдегидная смола; в) тефлон.

§ 60. Пластмассы

Пластическими массами называют **полимерные материалы**, основу (матрицу) которых составляют **полимеры**. Состав полимерных материалов разнообразен: от почти однородных полимеров до весьма сложных систем, включающих разнообразные компоненты (растворители, пластификаторы, антиокислители, красители, загустители и т. д.). Эти компоненты получили название наполнителей. Свойства полимерных материалов зависят как от полимера, так и от различных добавок. Большинство полимерных материалов следует рассматривать как полимеры, наполненные твердым, жидким или газообразным веществом и имеющие четко выраженную границу раздела с полимерной фазой (матрицей). К полимерным материалам относятся пластмассы, каучуки, волокна.

Рассмотрим наиболее распространенные полимеры и полимерные материалы на их основе.

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ — твердое 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 щелочи, однако азотная кислота его разрушает. 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 $0,92-0,93 \text{ г/см}^3$, температуру размягчения $110-125^\circ\text{C}$, а полиэтилен низкого давления имеет плотность $0,94-0,97 \text{ г/см}^3$, температуру размягчения $130-140^\circ\text{C}$. Молекулярная масса первого полиэтилена — $18\,000-45\,000$, в нем отсутствует строгая линейность. Молекулярная масса второго — около $300\,000$, и его макромолекулы имеют мало ответвлений; следовательно, межмолекулярные силы взаимодействия в нем 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, антикоррозийных покрытий, емкостей. Давайте познакомимся со свойствами полиэтилена практически.



Лабораторные опыты

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.

Сделайте выводы о свойствах полиэтилена.

Полипропилен $(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$ — твердое, жирное на ощупь вещество

белого цвета, легче воды, плотность его равна $0,92 \text{ г/см}^3$. Молекулярная масса полипропилена составляет 80 000–200 000. Полипропилен отличается от полиэтилена более высокой температурой размягчения — $160\text{--}170^\circ\text{C}$ 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-, водонепроницаемого материала, для изготовления аппаратуры, труб, различных емкостей, деталей. В тонком слое полиэтилен и полипропилен пропускают ультрафиолетовые лучи, поэтому из них производят пленку, которую используют в парниках, теплицах.

Полистирол $(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$ — аморфный полимер, имеет линейную струк-

туру. Это твердый 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 $80\text{--}150^\circ\text{C}$, легко растворяется в органических растворителях, поэтому изделия из него можно склеивать. Устойчив к кислотам и щелочам. При температуре 315°C полистирол легко деполимеризуется, при этом образуется исходный мономер — *стирол*.

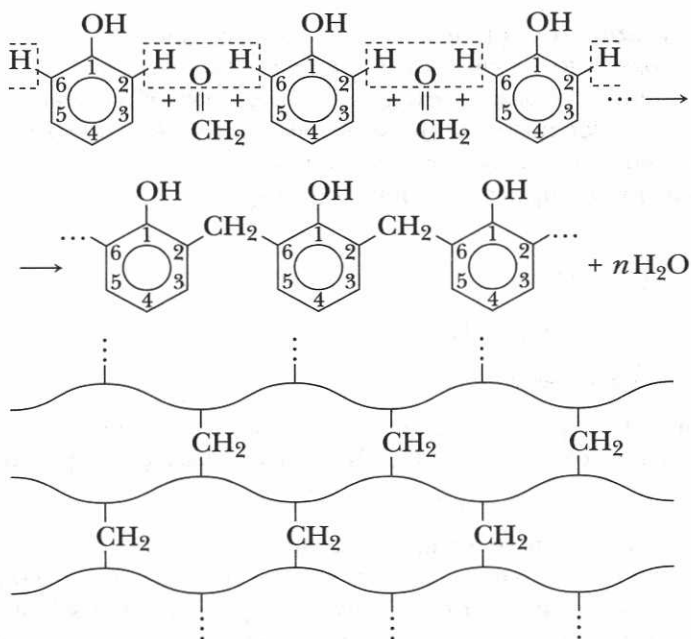


Демонстрационный опыт. В большую пробирку поместим немного полистирола в виде крошки, закроем пробирку пробкой, в которую вставлена газоотводная трубка с длинным концом (в качестве холодильника). Конец газоотводной трубки опустим в другую пробирку, которая должна быть помещена в химический стакан, заполненный холодной водой. Осторожно нагреваем пробирку с полистиролом до тех пор, пока не заметим, что в пробирке-приемнике собралось немного жидкости. Опишите физические свойства полученной жидкости. Проверьте с помощью раствора перманганата калия, к каким углеводородам относится стирол.

Применение полистирола очень разнообразно — от пленки 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 щелочи):



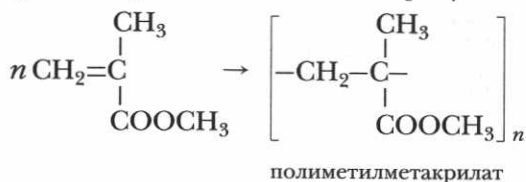
В результате этой реакции образуются высокомолекулярное соединение — фенолоформальдегидная смола и низкомолекулярное вещество — вода. В данной реакции участвуют атомы водорода молекулы фенола, находящиеся в положениях 2 и 6. В кислой среде при небольшом избытке фенола образуются **новолаки** — низкомолекулярные 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 $-\text{CH}_2\text{OH}$. 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, износостойчивые 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) — твердое, 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:



Задание. Запишите уравнение реакции получения метилового эфира метакриловой кислоты $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}$. Как называется эта реакция?

Полиметилметакрилат применяется для остекления самолетов, судов, автомобилей, используется для производства светотехнических изделий, часовых и оптических стекол, увеличительных стекол, 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 народного хозяйства, где бы ни 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, водоемы. Вокруг больших городов образуются горы синтетического мусора. В течение года людьми выбрасывается более 500 миллионов тонн различных отходов, четвертая часть их — полимеры. В настоящее время

остро стоит вопрос о переработке отходов из полимерных материалов — полиэтилена, полипропилена, полихлорвинила.

Основные понятия. Полимеры • Полимерные материалы (пластмассы) • Полиэтилен • Полипропилен • Полистирол • Фенолоформальдегидные пластмассы • Полиметилакрилат • Термопластичность • Термореактивность

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры термопластичных и термореактивных полимеров. В чем их основное различие? Какова причина этого различия?
- 2. Почему отходы от термопластичных полимеров (брак) можно отправлять на вторичную переработку, а отходы от термореактивных полимеров — нет?
- 3. Почему полиэтилен и полипропилен можно назвать предельными высокомолекулярными углеводородами?
- 4. Полистирол получают радикальной полимеризацией в присутствии инициатора. Запишите схему и укажите механизм реакции полимеризации стирола.
- 5. 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.
- * 6. Подготовьте реферат на тему «Экологические проблемы, возникающие в связи с производством синтетических полимеров».

§ 61. Синтетические каучуки

- ? Какие углеводороды называются алкадиенами?
К каким углеводородам относится натуральный каучук?
Каковы свойства натурального каучука?
Что такое вулканизированный каучук?

В данном параграфе мы познакомимся с еще одним видом высокомолекулярных соединений — **эластомерами**. 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 термореактивными полимерами. К эластомерам относятся каучуки и **резина**.

Вспомните процесс вулканизации каучука. Обладая более высокими физико-механическими показателями — большей прочностью и эластичностью



Сергей Васильевич
Лебедев
(1874–1934)

по сравнению с каучуком, — резина быстро завоевала признание.

Проблема. Почему возник спрос на каучук?

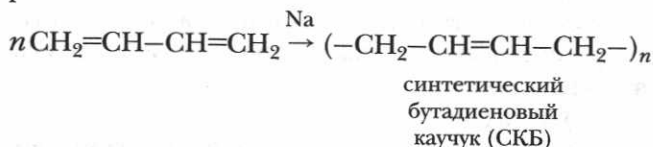
Первое в мире крупное промышленное производство синтетического каучука было организовано в бывшем Советском Союзе в 30-е гг. XX в. по способу, разработанному русским ученым С.В. Лебедевым. Он из этилового спирта в присутствии катализатора получил бутадиен-1,3. При этом этиловый спирт одновременно подвергается дегидрированию и дегидратации:



В настоящее время бутадиен-1,3 получают дегидрированием бутана, содержащегося в попутных нефтяных газах, или из продуктов пиролиза нефти:

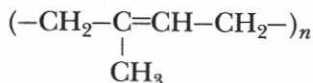


После получения бутадиена С.В. Лебедев осуществил реакцию полимеризации диенового углеводорода в присутствии инициатора — металлического натрия:

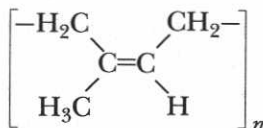


Проблема. Полученный **синтетический каучук** обладал свойствами натурального каучука, однако он уступал ему по таким важнейшим свойствам, как эластичность, прочность, износостойкость. В чем причина?

Изучение пространственного строения натурального каучука



позволило установить, что в звеньях макромолекул каучука метиленовые группы $-\text{CH}_2-$ расположены по одну сторону двойной связи, т. е. имеют *цис*-строение. Причем метильные группы $-\text{CH}_3$ регулярно повторяются. Таким образом, **натуральный каучук** находится в *цис*-форме и имеет еще стереорегулярное строение, которое способствует скручиванию макромолекул в клубок, тем самым обеспечивает высокую эластичность каучуку (о *цис*- и *транс*-изомерах см. § 4).



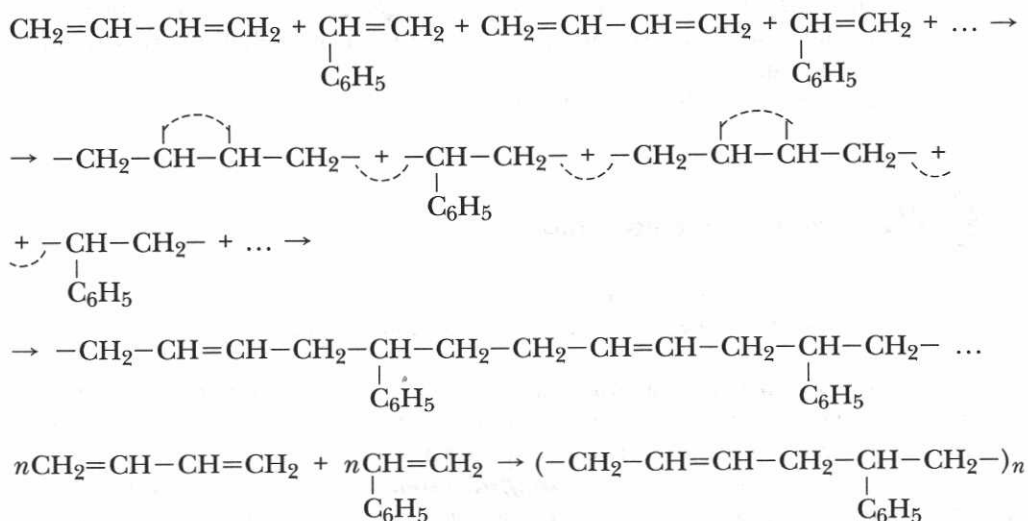
В результате кропотливой работы по подбору катализаторов в 1957 г. группе советских ученых удалось получить бутадиеновый каучук стереорегулярного строения в *цис*-форме. В отличие от первого синтетического бутадиенового каучука нестереорегулярного строения, его называли дивиниловым. Этот вид каучука по эластичности напоминал натуральный каучук, но превосходил его по стойкости к истиранию.

Позже был получен синтетический изопреновый каучук (СКИ) стереорегулярного строения в *цис*-форме, который также превосходил по свойствам натуральный каучук.

Задание. Составьте уравнение реакции полимеризации изопренового каучука, 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, теплу и т. д.

В реакцию полимеризации могут вступать не только одинаковые мономеры, но и разные. 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 получают реакцией сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола:



Бутадиен-стирольный каучук обладает свойством газонепроницаемости. Используется в производстве лент для транспортеров, автокамер. Однако у этого вида каучука недостаточная термоустойчивость.

Основные понятия. Эластомеры • Натуральный и синтетический каучуки • Стереорегулярное строение • *Цис-транс*-изомеры • Эластичность • Вулканизация • Резина • Сополимер, сополимеризация

Вопросы и задания

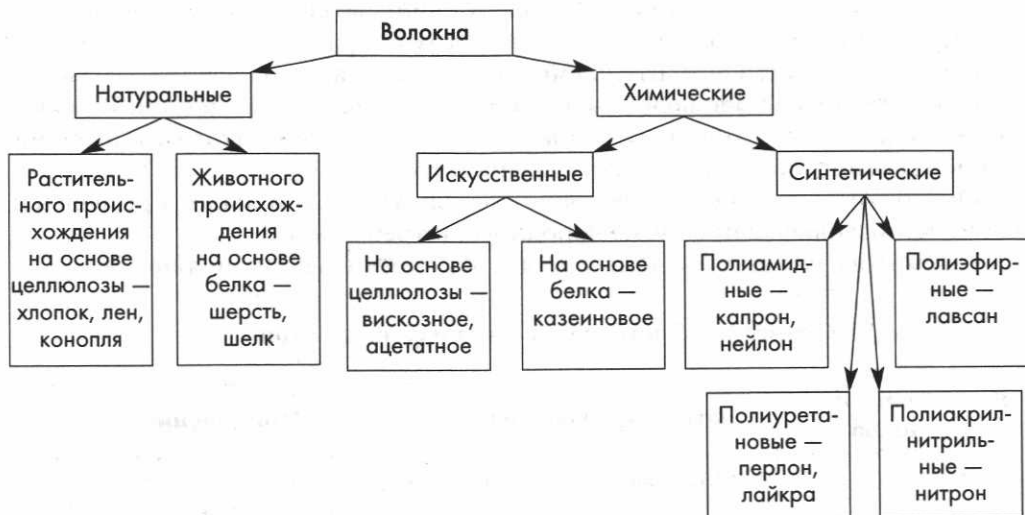
- ☐ 1. Чем объясняется высокая эластичность природного каучука?
- ☐ 2. Встречались ли вы с гуттаперчей? Приведите примеры. Гуттаперча — *транс*-изомер полиизопрена, она, как и натуральный каучук, является природным полимером. Однако это жесткий полимер, у которого отсутствует эластичность. Напишите формулу *транс*-изомера полиизопрена.
- ☐ 3. Получите изопреновый каучук из 2-метилбутана. Напишите уравнения этих реакций, укажите условия их протекания.
- ☐ 4. Чем отличается реакция сополимеризации от реакций: а) полимеризации, б) поликонденсации? Разъясните на примерах.
- ☐ 5. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующие ряды превращений:
 - а) метан → ацетилен → этилен → этиловый спирт → бутадиен-1,3 → бутадиеновый каучук;
 - б) бутан → бутен-1 → бутадиен-1,3 → дивиниловый каучук.
- ☐ 6. Какую массу дивинила можно получить, используя 300 мл 96 %-го этилового спирта, плотность которого 0,78 г/мл?
- ☐ 7. Рассчитайте массу хлоропренового каучука, полученного при полимеризации 10 моль 2-хлорбутадиена-1,3. Выход продукта составил 50 % от теоретически возможного. Выберите правильный ответ:
 - а) 442,5 г; б) 885 г; в) 0,4 кг; г) 8,85 кг.

§ 62. Синтетические волокна

- ☐ ? 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 (лен, хлопок, шерсть, шелк) — они входят в состав тканей, из которых шьется одежда. Однако природные волокна не могут удовлетворить возрастающий спрос, к тому же изделия из них — достаточно дорогое удовольствие. Шерсть на овце за три месяца отрастает в среднем на 30 мм, а на заводе химического волокна прядельная машина за одну минуту вытягивает до 5000 м нити. Поэтому возникла

Схема 12. Классификация волокон



необходимость получать волокна химическим путем. Химические волокна формируются из органических природных или синтетических полимеров. В зависимости от природы исходного полимера химические волокна делятся на *искусственные* и *синтетические* (схема 12).

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 разветвленной структуры.

Химическое волокно независимо от природы и способа получения представляет одиночное волокно, получаемое следующим образом. 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. 94). Если волокно формируется из расплава,

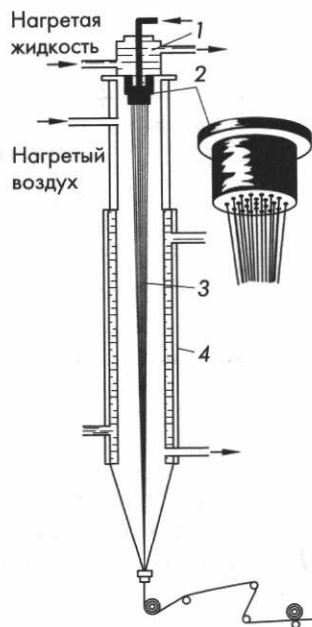


Рис. 94. Схема формирования волокна: 1 — прядильная головка; 2 — фильера; 3 — образующиеся волокна; 4 — шахта

то такой средой является холодный воздух, а если из раствора в летучем растворителе, то такой средой является горячий воздух («сухое» прядение). При прядении полимера из раствора в нелетучем растворителе формирование волокна происходит в осадительной ванне, содержащей вещества, регенерирующие полимер в виде волокна из раствора («мокрое» прядение). В любом случае количество одиночных волокон, их толщина зависят соответственно от числа отверстий в фильтре и от их диаметра.

Около 70 % химических волокон использует текстильная промышленность, производящая предметы народного потребления.

Рассмотрим структуру и применение химических волокон (табл. 25).

Таблица 25. 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, транспортерные ленты и др.)
Комплексные нити	Две и более одиночные нити, скрученные или склеенные между собой	В виде тонких крученных нитей – для изготовления изделий народного потребления. В виде толстых нитей повышенной прочности – в производстве резинотехнических изделий и корда
Штапельные нити	Короткие отрезки тонких одиночных нитей	Перерабатываются в пряжу и идут на изготовление текстильных изделий

В настоящее время производство синтетических волокон развивается опережающими темпами. Рассмотрим некоторые из них.


Капрон. Знакомы ли вы с капроном? Что вы можете сказать об этом волокне?

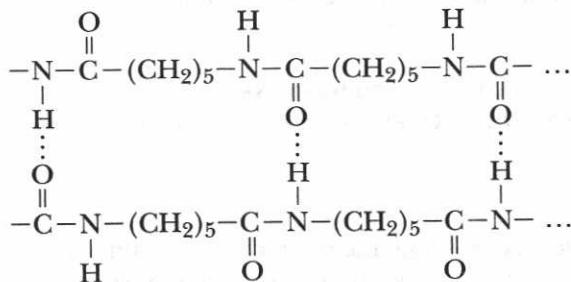


Капрон $(\text{---N---(CH}_2\text{)}_5\text{---C---})_n$ – твердое вещество белого цвета, размягчается при температуре 210 °С, устойчив к действию большинства растворителей, окислителей и восстановителей. В воде не гниет. Однако данный полимер не устойчив к действию кислот.

ценным свойством — у них высокая прочность на разрыв (до 800 кг/см²).

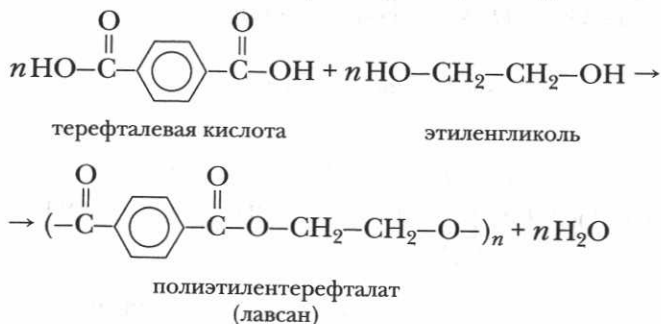


 **Лабораторный опыт.** Кусочек капрона (пластмассы) расплавьте в фарфоровой чашке или на жестяной пластине. Затем попытайтесь вытянуть с помощью стеклянной палочки нити из расплавленного капрона. Рассмотрите эти нити. Сравните их с полиэтиленовыми нитями.



Полиамиды химически инертны и очень прочны. Поли-ε-капроамид используется как синтетическое волокно, которое применяется в текстильной промышленности, и как пластмасса для изготовления деталей машин (зубчатых колес, подшипников).

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 (схема реакции не для запоминания):



Эта реакция идет 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 транспортные 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.

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?
- 2. Волокно нитрон достаточно прочное и хорошо сохраняет тепло.

Нитрон получают полимеризацией нитрила акриловой кислоты, или акрилонитрила $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$.



Напишите уравнение этой реакции.

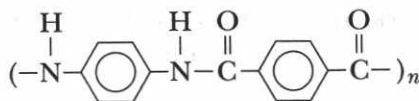
- 3. Синтетическое волокно нейлон получают реакцией поликонденсации гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ и двухосновной адипиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. Запишите уравнение реакции получения синтетического волокна. Объясните, почему это волокно относится к полиамидным волокнам.

- 4. Акрилонитрил получают по схеме:



Какое количество вещества акрилонитрила можно получить из природного газа объемом 8 м^3 , если объемная доля пропана в нем 10 %?

- * 5. Самое прочное синтетическое волокно — *кевлар*. Его формула



Из кевлара изготавливают спецодежду для космонавтов, сталева-ров, пожарников, его используют как материал для пуленепроби-ваемых жилетов в качестве броневой защиты. В каком соединении — кевларе или полиэтилене — прочнее межмолекулярные связи? Почему?

- * 6. Подготовьте реферат на тему: «Полимеры в медицине».

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, термореактивные.
3. Термопластичные полимеры (термопласты) — полиэтилен, полипропилен, полистирол и др. — 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 ее возвращают (резина).

6. Эластомеры по своему строению занимают промежуточное место между термопластичными и термореактивными полимерами.
7. Из полимеров изготавливают пластмассы, синтетические каучуки и волокна.

Практическая работа № 7

Распознавание пластмасс

Цель работы: обобщить знания о пластмассах и проверить их химические свойства опытным путем, научиться их распознавать.

Задание. Распознайте три вида пластмасс, выданных в пакетиках без этикеток:

- 1 вариант — полипропилен, полистирол, фенолоформальдегидная смола;
- 2 вариант — полиэтилен, поливинилхлорид, органическое стекло.

Последовательность выполнения работы

1. Распознавание пластмасс рекомендуем начать с внешнего осмотра. Обратите внимание на цвет, прозрачность, твердость, прочность; пластмассовую пленку проверьте на эластичность, а твердое изделие или кусочек пластмассы — на ощупь.

2. Определите относительную плотность пластмассы. Для этого воспользуйтесь стаканом с водой. (Не следует опускать в воду пластмассовые пленки.)

3. Проверьте, являются ли выданные пластмассы термопластичными или термореактивными, 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 пластмассы? Ощущается ли запах?

Соблюдайте технику безопасности при работе с нагревательными приборами и с горючими, а также с резко пахнущими веществами.

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 26.

6. Оформите отчет о работе в произвольной форме.

Таблица 26. Распознавание пластмасс

Название; элементарное звено	Внешний вид	Отношение к нагреванию	Характер горения	Реакция на продукты разложения
1	2	3	4	5
1. Полиэтилен $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Твердый, в тонком слое бесцветный, прозрачный, жирный на ощупь, напоминает парафин	Размягчается, можно вытянуть нити	Горит синеватым пламенем, распространяя слабый запах горящего парафина. Вне пламени продолжает гореть	Обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия
2. Полипропи- лен $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	Твердый, белого цвета, жирный на ощупь	То же, см. п. 1	Тот же, см. п. 1	Та же, см. п. 1
3. Поливинил- хлорид $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	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 $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	Твердый, прозрачный, хрупкий	Размягчается, легко вытягиваются нити	Горит коптящим пламенем, распространяя специфический запах. Вне пламени продолжает гореть	Образующийся мономер обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия
5. Полиметил- метакрилат $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Твердый, прозрачный, прочный	Размягчается	Горит с характерным потрескиванием, распространяя резкий запах	Образующийся мономер обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия

1	2	3	4	5
6. Фенолоформальдегидная смола (продукт поликонденсации фенола и формальдегида)	Твердая, черная или коричневая, механически прочная	Разлагается при сильном нагревании. Не размягчается	Загорается с трудом, обугливается, распространяя резкий запах фенола	

Практическая работа № 8

Распознавание волокон

Цель работы: обобщить знания о волокнах, проверить опытным путем характерные химические свойства волокон и научиться их распознавать, пользуясь табличными данными.

Последовательность выполнения работы

1. Ознакомьтесь с содержанием таблицы 27.

2. Выполните следующие задания:

А. Определите по характеру горения нити, какая ткань была выделена для исследования:

вариант 1 — шерстяная, льняная;

вариант 2 — хлопчатобумажная, шелковая.

Б. Используя таблицу 27, определите каждый образец ткани:

вариант 1 — капрон, хлопок, лавсан;

вариант 2 — лавсан, натуральная шерсть, нитрон.

3. Оформите отчет о проделанной работе в произвольной форме.

Таблица 27. Распознавание волокон

Волокно (основа или элементарное звено)	Сжигание	Обнару- жение продуктов разложения	Действие кислот и щелочей при 18–20 °С		
			HNO ₃ (конц.)	H ₂ SO ₄ (конц.)	NaOH (р-р)
1	2	3	4	5	6
1. Хлопчатобумажное (основа — целлюлоза)	Быстро сгорает; появляется запах жже- ной бумаги	Влажная лакмусовая бу- мажка окра- шивается в красный цвет	Растворя- ется	Растворя- ется	Набухает

1	2	3	4	5	6
2. Шерсть (основа – белок)	Горит медленно; появляется запах жженных перьев	Влажная лакмусовая бумажка окрашивается в синий цвет	Набухает и окрашивается в желтый цвет	Разрушается	Растворяется
3. Ацетатное (основа – ацетилцеллюлоза)	Быстро сгорает; вне пламени горение прекращается	Влажная лакмусовая бумажка окрашивается в красный цвет	Растворяется	Растворяется	Растворяется
4. Капрон $\begin{array}{c} \text{—N—(CH}_2\text{)}_5\text{—C—} \\ \qquad \qquad \parallel \\ \text{H} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	Плавится, образуя твердый блестящий шарик, выделяется неприятный запах	Влажная лакмусовая бумажка окрашивается в синий цвет	Растворяется	Растворяется	Не растворяется
5. Лавсан (сополимер этиленгликоля и терефталевой кислоты)	Плавится, затем горит коптящим пламенем	Влажная лакмусовая бумажка не изменяет своего цвета	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется
6. Нитрон $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Горит, образуется темный рыхлый матовый шарик	Влажная лакмусовая бумажка окрашивается в синий цвет	Не растворяется	Не растворяется	Растворяется

§ 63. Композиционные материалы. Краски, лаки, клеи

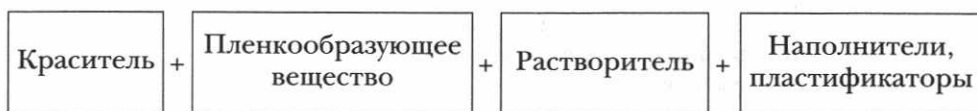
- ? Какие вещества относятся к высокомолекулярным?
Какие группы растворителей вы знаете?
Какие соединения называются синтетическими полимерами? Приведите примеры.

Изучив этот параграф, вы получите общие представления о композиционных материалах.

Композиционные материалы (композиты) — это полимерные материалы, состоящие из полимерной матрицы, армированной твердыми материалами. К композиционным материалам относятся краски, лаки и клеи. Их важнейшим компонентом является пленкообразующее вещество, в качестве которого используются различные высокомолекулярные соединения.

Краски применяются для покрытия различных поверхностей, при этом образуется тонкая пленка, выполняющая декоративную, защитную функции.

В состав красок входят:



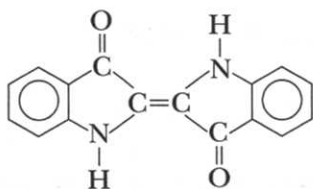
В качестве пленкообразующих веществ используются масляные, вододисперсионные и эмали. В масляных красках в качестве растворителя используются различные углеводороды. При их высыхании пленка образуется в результате полимеризации растительных масел.

В вододисперсионных красках в качестве пленкообразующих веществ используются различные синтетические полимеры (поливинилацетат, полиметилметакрилат, полистирол и др.), образующие с водой дисперсии.

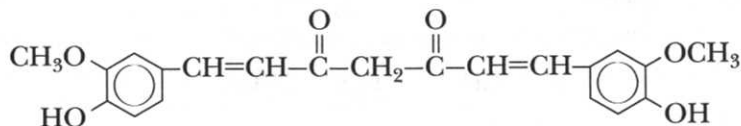
Главной составной частью краски является **краситель**. Очень часто путают понятия «краска» и «краситель». Краска — это готовый к употреблению композиционный материал, краситель — это красящее химическое соединение, придающее материалу определенный цвет.

Красители могут быть природного и синтетического происхождения. С древних времен люди использовали природные красители: индиго, пурпур, ализарин, хну.

■ В прежние времена органические красители добывались исключительно из организмов животных и растений. Например, из листьев тропического растения индигоферы выделяли фиолетово-синий краситель — **индиго**. Он представляет собой темносинее с медным отливом кристаллы. Его формула:

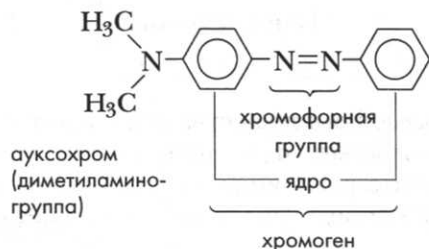


Из листьев растений рода лавсония и поныне выделяют хну — краску красно-оранжевого цвета, которая широко используется для укрепления и окраски волос. Для окрашивания шелка, бумаги, древесины и пищевых продуктов китайцы с древних времен и до настоящего времени используют краситель **куркумин**, содержащийся в корневищах и стеблях растений семейства Имбирных рода *Curcuma*. В России издавна для крашения тканей, яиц на пасху использовали шелуху лука, цветки ноготков, ягоды можжевельника и другие красители, выделяемые из растений, произрастающих в наших климатических условиях. Куркумин состоит из желто-оранжевых кристаллов вещества, формула которого:



С развитием химии природные красители стали вытесняться синтетическими. Как только были достигнуты первые успехи, дальнейшее развитие становилось все более быстрым и приводило к новым достижениям. Были получены такие красители, как фуксин, синтетические индиго и ализарин и др. В наши дни насчитывается более 15 000 красителей самых различных оттенков.

■ Органические красители имеют сложное строение. Исследования многих химиков позволили установить связь между окраской соединения и его строением. Рассмотрим эту взаимосвязь на примере молекулярной формулы диметиламиноазобензола (формула дана не для запоминания):

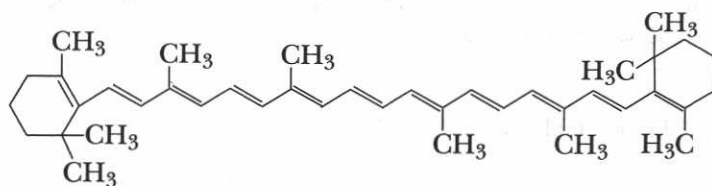


Основой, или ядром, молекулы красителя являются бензольные кольца, к которым присоединены группы атомов — носители цвета — **хромофоры**:

- $>C=O$ — карбонильная группа
 $-N=N-$ — азогруппа
 $-N=O$ — нитрозогруппа
 $>C=C<$ — этинил

Ядро вместе с хромофорной группой образует окрашенную систему — **хромоген**. Цвет зависит от того, как хромофоры расположены и связаны между собой. Для усиления цвета, для достижения большей прочности окрашивания, к хромогену должны быть присоединены дополнительные группы — **ауксохромы**. Как правило, к ним относятся гидроксигруппа $-OH$ и аминогруппа $-NH_2$.

Часто молекулы красителей содержат не одну, а несколько хромофорных групп. Примером таких красителей может служить пигмент моркови — каротин, который в организме человека превращается в витамин А. Оранжевый цвет моркови придают молекулы **β -каротина**, которые содержат несколько двойных связей.



Молекулы каротина поглощают лучи определенных цветов (определенной длины волны) и таким образом придают соединению определенную окраску.

Красители, у которых бензольные кольца соединены азогруппой, получили название **азокрасителей**. Они составляют более половины всех производимых органических красителей и широко используются в пищевой и текстильной промышленности.

Лаки применяют для покрытия различных предметов и поверхностей. Засыхая, лаки образуют твердую и прозрачную пленку, выполняющую защитную, декоративную и другие функции.

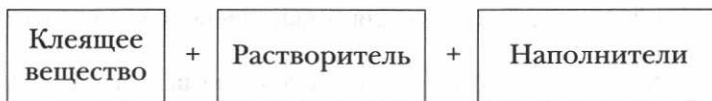
В состав лаков входят:



В зависимости от природы пленкообразующего вещества лаки делятся на масляные, нитролаки, полиэфирные, битумные, фенолформальдегидные и др. При выборе лака необходимо учитывать разновидность материала, составляющего поверхность изделия, которую предстоит обработать (металл, древесина, кожа, пластмасса и т. д.).

Клей используется для соединения различных материалов. Он может быть в жидком и твердом виде.

В состав клея входят:



Клеи бывают природными и синтетическими. Природные клеи готовятся на основе растительного (крахмал, декстрины, натуральный каучук) или животного (белки, казеин) материала. Эти клеи обладают невысокой устойчивостью к действию воды и микроорганизмов. Их используют для склеивания бумаги или древесины.

Синтетические клеи готовятся на основе синтетических мономеров или полимеров или их композиции. В зависимости от этой основы синтетические клеи делятся на термопластичные и термореактивные.

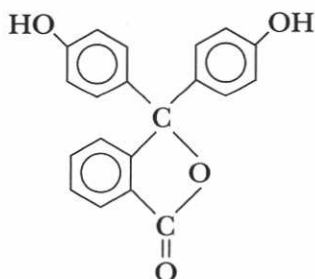
Термопластичные клеи содержат мономер термопластичного полимера и органический растворитель. При застывании таких клеев происходит либо полимеризация, либо испарение растворителя. Такие клеи неустойчивы к нагреванию. Уже при температуре 90–200 °С они размягчаются. Их используют для склеивания бумаги, древесины, пластмасс.

Термореактивные клеи содержат термореактивные полимеры и органические растворители. При их застывании полимер приобретает пространственную структуру. Такие клеи устойчивы к нагреванию, они выдерживают температуру свыше 300 °С. Основой таких клеев являются фенолформальдегидные и эпоксидные смолы. Их используют для склеивания металлов.

Основные понятия. Композиционные материалы • Краски • Красители • Хромоген • Ауксохром • Лаки • Термопластичные и термореактивные клеи

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие материалы относятся к композиционным? Приведите примеры.
- ▲ 2. В чем отличие краски от красителя?
- 3. Дана формула фенолфталеина:



Отметьте в ней ядро, хромофорную группу и ауксохромные группы.

- ☐ 4. При помощи какого растворителя можно вывести пятна от масляной краски?
- ☐ 5. Какие клеи следует использовать для склеивания: а) бумаги, б) древесины, в) металлов?

Выводы

1. Краски, лаки, клеи являются композиционными материалами. В состав этих материалов входят пленкообразующие вещества, растворители, различные добавки. В качестве пленкообразующих веществ используются высокомолекулярные соединения.

2. Краски — композиционный материал, цвет которому придает краситель (пигмент). В результате покраски на поверхности изделия образуется тонкая пленка, выполняющая декоративную и защитную функции.

3. Лаки — композиционные материалы, образующие тонкие покрытия на изделии и выполняющие декоративную и защитную функции.

4. Клеи — композиционные материалы, которые используются для соединения материалов.

Защита окружающей среды от воздействия вредных органических веществ

Интенсивно идущий научно-технический прогресс, неразумная деятельность человека нарушили взаимные отношения человеческого общества с природой, резко ухудшили состояние окружающей среды, поставили вопрос о выживании человечества. Острой необходимостью стало знание основ экологической науки и решение экологических проблем. Это усилило внимание к экологической грамотности и культуре населения всей планеты.

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, 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.

Хотя почти все экологические проблемы имеют химическую природу, порождает их далеко не всегда химия и химическая промышленность. Среди источников загрязнения окружающей среды химическая промышленность находится на восьмом месте.

§ 64. Химическая экология в системе экологической науки

Вы уже многое знаете об экологии из разных учебных предметов: о загрязнении окружающей среды и пагубных последствиях этого процесса, о ценности природы и всего живого, о путях оздоровления окружающей среды и роли в этом процессе экологических и химических знаний.

- ?** Дайте определение науки экологии. Что является предметом ее изучения? Что понимают под биосферой и ноосферой? Какие группы факторов негативно влияют на состояние окружающей среды? Приведите примеры негативного влияния некоторых органических соединений на окружающую среду и здоровье человека.

■ **Продукты человеческой деятельности**, связанные с воздействием этой деятельности на окружающую среду, включают множество органических веществ, загрязняющих ее. Сегодня потенциальная экологическая опасность от воздействия веществ растет значительно быстрее объемов их производства. Причиной этого является все еще сохраняющееся традиционное технократическое мышление людей, живущих в мире веществ и в условиях **ноосферы** (от греч. *noos* — «ум», «разум»; *spháira* —

«шар»), т. е. нового эволюционного состояния биосферы, при котором деятельность человека — решающий фактор ее развития. Низкий уровень химической грамотности людей снижает химическую и экологическую безопасность человека и окружающей среды, вследствие чего интенсивно растет **хемофобия** — необоснованная боязнь химии и химических препаратов, негативное отношение к химии, отношение к химии как к источнику всех экологических бед. Это мнение, бытующее у населения, ошибочно, так как приблизительно 28,8 % загрязнений окружающей среды дают предприятия энергетического комплекса (ТЭЦ и др.), 26,2 % — металлургия. Значительное загрязнение воздуха, почвы и воды приходится на автотранспорт и сельское хозяйство (особенно на скотоводческие фермы). На 8,9 % окружающую среду загрязняют нефтегазпром, на 7,1 % — нефтехимпром. На химическую промышленность и органический синтез в сфере загрязнения окружающей среды приходится еще меньшая доля.

При этом следует иметь в виду и тот факт, что **только химия способна создавать и создает средства защиты и очистки природы от разных загрязнителей**. Человек живет в мире многообразия окружающих его веществ, особенно органических. Поэтому важно хорошо знать не только их состав, строение, свойства и превращения, но и способы их безопасного применения, их биохимические и биологические функции, их влияние на окружающую среду. Важно уметь правильно дозировать, использовать и утилизировать отработанные вещества и материалы. Каждому необходимо бережно относиться к природе, жизни, здоровью. Низкий уровень химико-экологической грамотности порождает негативное отношение к химии, снижает химическую и экологическую безопасность человека.

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 и определение способов ее защиты. В схеме 13 стрелками обозначена взаимосвязь и направленность факторов и явлений, оказывающих воздействие на окружающую среду.

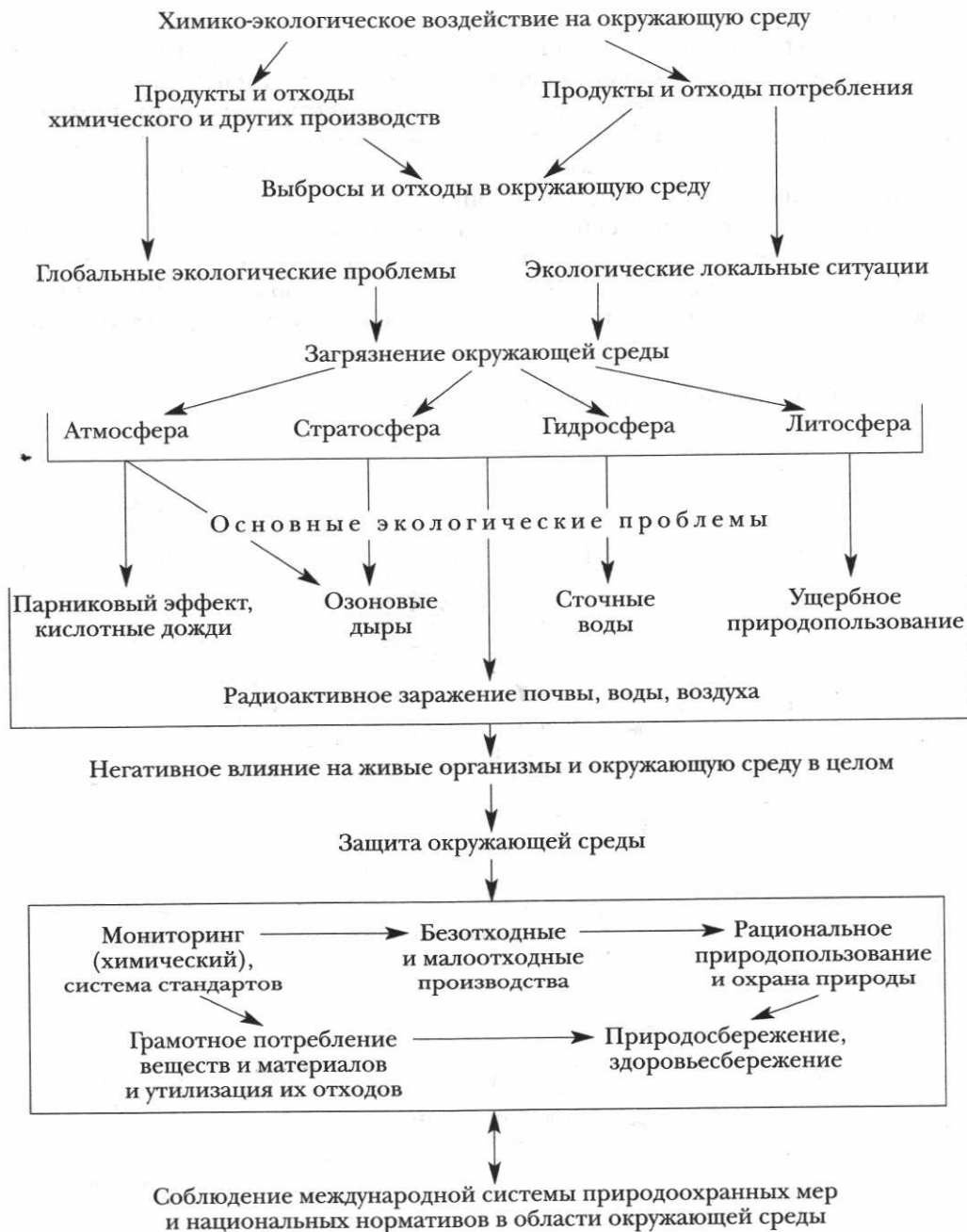
Химические отходы, представленные различными химическими веществами, делят на **производственные и потребительские**. Они могут быть **опасными и неопасными**.

К **экологически опасным** относят следующие **выбросы и отходы**:

- токсичные, негативно действующие на человека, например метанол, диоксины и др.;
- агрессивные, вызывающие коррозию, разрушающую детали и материалы;
- взрывоопасные и пожароопасные;
- радиоактивные выбросы и отходы.

Производственные и потребительские отходы являются основным фактором антропогенного воздействия на окружающую среду и на здоровье человека.

Схема 13. Система химико-экологического воздействия на окружающую среду и мер ее защиты



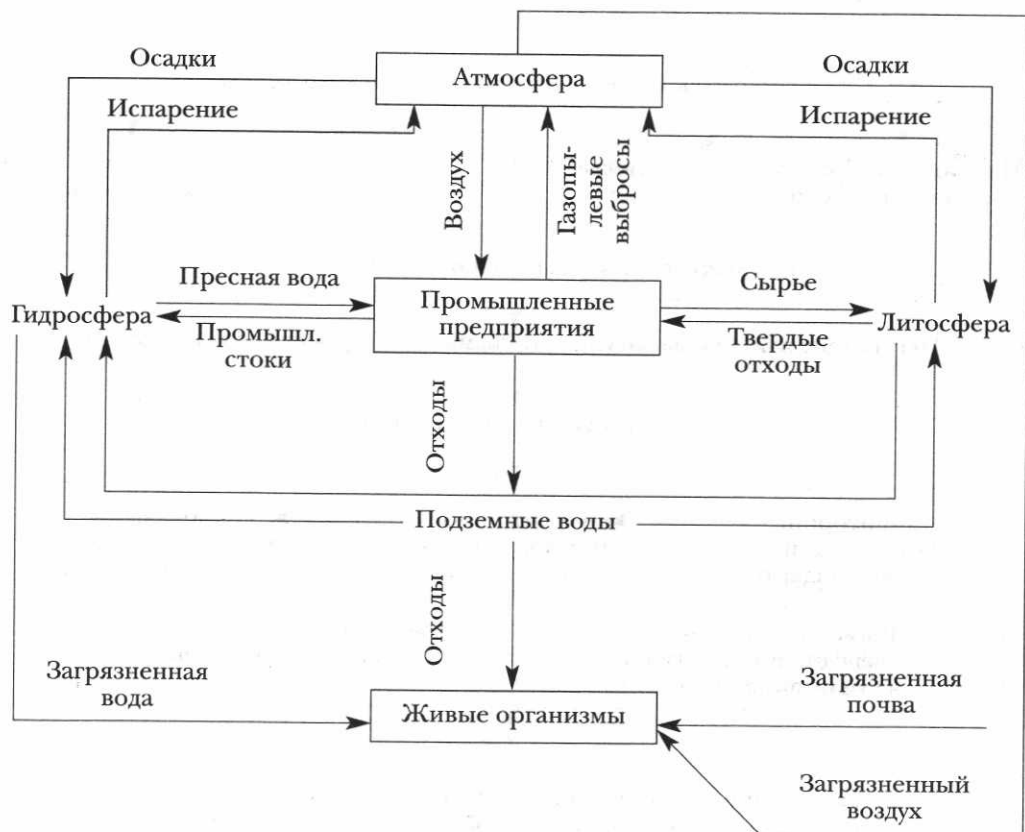
Важная задача химической науки и технологии – утилизация, обезвреживание, переработка отходов, а также разработка и использование технологий малоотходных производств, сбережение природных ресурсов и окружающей среды.

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 (схема 14). Они создают сложные экологические ситуации, а порой и катастрофы глобального

Схема 14. Биохимический круговорот веществ



масштаба. Примерами могут служить многотоннажный разлив нефти, ядерные катастрофы (подобные Чернобыльской) и др.

В то же время химия активно участвует в решении глобальных экологических проблем, используя созданные для этих целей химические препараты, например для очистки сточных вод и обезвреживания естественных водоемов и почвы.

Для предотвращения воздействия опасных выбросов производства химической, металлургической, нефтеперерабатывающей промышленности размещают вдали от городов и зон отдыха, переводят производства на современные малоотходные технологии, вводят химический мониторинг как систему отслеживания состояния окружающей среды и соблюдают указанные в нем нормативы.

Наносимый бытовыми отходами вред окружающей среде и нашему здоровью зависит от каждого отдельного человека. Поэтому так важно владеть определенными знаниями и умениями в области химии и экологии, проявлять интерес к ним, принимать посильное участие в решении проблем.

Проблема. Какие меры помогут снизить неблагоприятное воздействие химии на окружающую среду?

Вопросы химической экологии решаются в рамках более общей комплексной науки — экологии. Важнейшие среди этих вопросов — ценностное отношение к природе и экологически разумная деятельность человека.

Основные понятия. Экология, химическая экология • Окружающая среда • Химические отходы и выбросы • Биогеохимический круговорот веществ

Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте определение химической экологии и укажите объекты ее изучения.
- ▲ 2. На какие группы можно разделить опасные отходы? Приведите примеры таких отходов для каждой из названных вами групп.
- 3. Дайте интерпретацию схемы биогеохимического круговорота веществ и приведите примеры, конкретизирующие указанные на схеме процессы.
- 4. 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.
- 5. Сырая нефть и продукты ее переработки нередко оказываются загрязнителями окружающей среды. Сформулируйте виды и способы загрязнения окружающей среды нефтью и продуктами ее переработки, приведите аргументы и факты, подтверждающие справедливость ваших положений.

§ 65. Углеводы, вредные для здоровья человека и окружающей среды

При изучении разных тем органической химии и важнейших классов органических соединений вы неоднократно встречались с подобными веществами. Некоторым из них посвящены дополнительные материалы к главам учебника. Хорошие знания о свойствах этих веществ, о последствиях их негативного влияния на окружающую среду и здоровье человека обеспечат безопасность вашей жизнедеятельности.

? Приведите 2–3 примера опасных для жизнедеятельности человека органических веществ и укажите, какое влияние они оказывают на живые организмы и здоровье человека.

С какими производственными органическими синтезами и переработками природных ископаемых вы познакомились при изучении органической химии? Какие виды отходов имеют приведенные вами в качестве примеров производства и какое влияние они оказывают на окружающую среду?

Рассмотрим некоторые классы органических соединений, которые содержат **углеводороды** – загрязнители окружающей среды, и связанные с ними экологические проблемы.

Алканы. Загрязнение алканами атмосферы, почвы, водоемов в значительных масштабах происходит при добыче нефти и природного газа, при их транспортировке, производственной переработке, а также и в процессе их применения.

Наиболее масштабным является загрязнение алканами *атмосферы*. Данная проблема носит глобальный характер. 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 (разрывы газопроводов, промышленные газообразные выбросы, испарения при заполнении емкостей, транспортировке и хранении нефти и нефтепродуктов и др.). Последствием 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. Только в США ежегодно происходит около 13 000 случаев утечки нефти, в морскую воду попадает до 12 миллионов тонн нефти. В Великобритании ежегодно в канализацию сливается свыше 1 миллиона тонн использованного машинного масла. Особенно много экологических катастроф происходит во время войн (например, гибель танкеров, их промывка вызывают весьма существенные последствия). Нефть и нефтепродук-

ты, пролитые в море, оказывают негативное влияние на его флору и фауну: гибнут рыбы, птицы, тюлени и другие животные. Вследствие разлива нефти резко уменьшается приток кислорода, страдают кожа и перья животных, растения. Животные, лишаясь пищи и возможности нормально дышать, погибают. Нефтяная пленка также приводит к слепоте животных, так как уменьшает проникновение света в воду. Она содержит токсические компоненты (ароматические углеводороды и др.), губительно действующие на некоторые формы морской жизни даже в очень малых (несколько миллионных долей) концентрациях. Во всем мире ведется профилактика и борьба с загрязнением воды.

■ С последствиями разлива нефти борются самыми различными средствами и способами. Например, один из них основан на применении эластомеров. Гибкая синтетическая каучуковая оболочка из герметически закрытых и наполненных воздухом камер служит ловушкой для нефти. В свернутом виде ловушка в виде ленты занимает мало места и входит в снаряжение нефтеналивного танкера. При утечке нефти эта лента выбрасывается за борт, и с ее помощью оцепляется место происшествия. Такая ловушка даже при пятибалльном шторме не выпускает пролитое топливо. Для очистки моря от загрязнения нефтью применяют также каучуковые гранулы, полученные из старых автомобильных шин и пропитанные сложным, нейтрализующим углеводороды составом. Гранулы рассеиваются на загрязненных участках моря, быстро впитывают топливо и связывают его. Затем эти гранулы сжигают в топках котельных.

По данным Международной организации труда, 70% населения земного шара пользуются некачественной водой. По оценкам Всемирной организации здравоохранения, 80% заболеваний в мире обусловлено плохим качеством и антисанитарным состоянием воды. Поэтому в настоящее время разрабатываются все новые и более эффективные способы очистки водоемов и сточных вод, введен мониторинг за качеством воды, ужесточается контроль за соблюдением правил эксплуатации транспортных средств и перевозок, за осуществлением промышленных технологий.

Алкены. Загрязнение атмосферы, почв, воды алкенами и способы борьбы с ним аналогичны тем, которые описаны для алканов. Остановимся на экологических проблемах, связанных с **производством высокомолекулярных соединений (ВМС) на основе алкенов**, в частности, на двух аспектах: собственно производстве и утилизации использованных изделий из ВМС.

Производство ВМС, особенно крупное, несомненно, является «грязным». Особенно сильно это производство *загрязняет атмосферу*, выбрасывая в нее легколетучие неорганические и органические вещества как отходы производства: хлороводород, фтороводород, хлор, фтор, аммиак, синильную кислоту, этилен, пропилен, бутилен, винилхлорид и др. Являясь ядовитыми, они губительно действуют на все живое на значительных территориях вокруг производства.

Другой сложной проблемой является утилизация отходов ВМС, особенно в связи с резким увеличением потребления человеком пластмасс и синтетических волокон в настоящее время. Все мы наблюдаем огромное количество использованных полиэтиленовых пакетов и других изделий на пашнях, в местах отдыха, в прибрежных водах. Накопление этих отходов на поверхности

почвы и воды связано с тремя главными причинами: 1) они плохо разрушаются кислородом и организмами; 2) люди не соблюдают правила поведения в окружающей среде и недостаточно химически грамотны; 3) эти отходы еще недостаточно утилизируются, так как у нас слабо налажены сбор и сортировка их для утилизации, а многие из этих отходов не подвергаются вторичной переработке. Твердые бытовые отходы из ВМС люди, по своей экологической безграмотности, обычно сжигают. Но этот способ создает, в свою очередь, новые экологические проблемы, так как при их горении образуются весьма токсичные продукты (фтороводород, оксиды азота и серы, хлорвинил, стирол, диоксин и др.). Все это требует поиска новых технологий получения ВМС и утилизации отработанных изделий, синтеза новых ВМС с заданным сроком эксплуатации и подверженных разрушению 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. Сам же ацетилен используется в качестве сырья для промышленного получения уксусного альдегида по реакции Кучерова, где применяется ядовитый ртутный катализатор. Такое производство является экологически вредным и требует перехода на более безопасные для окружающей среды и здоровья человека новые прогрессивные технологии.

Алкадиены. Крупнейшими источниками загрязнения окружающей среды, связанными с алкадиенами, являются производства синтетического каучука и резины, а также изделий из них. Получение основного потребительского изделия из каучука и резины — автомобильных и транспортных шин — связано с целым комплексом химического сырья и продуктов для производств. Это предполагает размещение связанных между собой производств на близком друг от друга расстоянии, позволяющем образовать экономичный замкнутый цикл безотходных производств.

■ На входе такого комплекса для производства каучука в качестве сырья используются природный и попутный нефтяные газы, нефть, нужное минеральное сырье, а на выходе — продукты потребления, среди которых важнейшими являются углеводородное топливо и шины.

В свою очередь, для производства шин в эту технологическую схему включены отдельные производства мономеров, катализаторов, корда, вулканизаторов, формирования шин, резины и т. д.

Крупные промышленные производства, примерами которых в России могут служить Нижнекамский, Волжский, Омский химические комплексы, являются серьезнейшим источником загрязнения окружающей среды органическими и неорганическими отходами. *Летучие опасные отходы* загрязняют атмосферу. К ним относятся кислоты, галогены, оксиды серы и углерода, аммиак, фосген, синильная кислота, алканы, алкены, арены, алкадиены, альде-

гиды, кетоны и др. Промышленные стоки таких производственных комплексов также содержат разные опасные для окружающей среды органические и неорганические вещества, в том числе соли тяжелых металлов, фенолы и другие, загрязняющие почву и водоемы. Большие экологические проблемы возникают и при утилизации шин и других резиновых изделий, так как вторичная переработка и регенерация их ограничена.

К мерам борьбы относятся: более полная утилизация отходов, внедрение безотходных и замкнутых производств, организация обезвреживания и очистки промышленных стоков, размещение этих производств на территориях, более отдаленных от жилищных комплексов.

Ароматические углеводороды. Ароматические углеводороды являются исходными продуктами для получения многих полезных для человека веществ (полимеров, красителей, физиологически активных веществ и др.). Основным источником их производства является уголь. При его коксовании (важнейшем процессе получения кокса, необходимого для металлургических производств) образуются также каменноугольная смола (сложная смесь ароматических соединений, содержащая свыше 300 компонентов) и коксовый газ, из которого 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. Подготовка шахты сопровождается загрязнением *почвы* твердыми частицами кокса и угля. 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 *водоемы и подземные воды*. Следствием отходов и выбросов коксохимического производства является серьезное 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. Это, в свою очередь, оказывает негативное влияние на экологическое состояние городов, расположенных вниз по течению рек, — Новосибирска, Томска и др.

Меры предотвращения экологических последствий заключаются в переходе производств на новые прогрессивные технологии (сухой способ тушения кокса инертным газом, использование систем полного замкнутого водооборота и др.), улавливании и полном использовании коксового газа и каменноугольной смолы, применении эффективных методов очистки

и обезвреживании отходов и стоков, жестких методах контроля технологических процессов.

Основные понятия. Углеводороды — загрязнители окружающей среды • Меры предотвращения экологических последствий

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры высокомолекулярных соединений, при производстве которых происходит загрязнение атмосферы. Запишите сокращенные формулы их макромолекул.
- 2. Как протекает старение полиэтилена на солнечном свете и какие экологические последствия имеет этот процесс? Ваши предположения.
- 3. Запишите уравнение реакции сополимеризации бутадиена-1,3 и изобутилена в присутствии катализатора и определите, в каком виде производства она определяет его химизм и какие экологические последствия могут быть связаны с этим производством.
- 4. Предложите способы утилизации шин и других резиновых изделий. Ответ аргументируйте.

§ 66. Влияние на окружающую среду производных углеводородов

- ? Какие соединения углеводородов относят к галогенуглеводородам? Приведите примеры этих соединений и дайте их краткое описание. Какие вещества относят к кислородсодержащим органическим соединениям? Назовите основные классы азотсодержащих органических соединений и дайте им определения. Какие из представителей этих классов веществ являются токсичными и опасными для окружающей среды?

Рассмотрим экологические проблемы, связанные с галогенопроизводными, кислородпроизводными и азотпроизводными углеводородов, с их промышленными производствами и их отходами, а также способы устранения или снижения опасности загрязнения ими окружающей среды.

Загрязнение окружающей среды галогенуглеводородами

- ? Какие соединения называются галогенопроизводными углеводородов? Как классифицируются эти вещества? Приведите примеры.

Применение некоторых алифатических, ароматических, особенно полигалогенопроизводных в народном хозяйстве и в быту сопряжено с экологиче-

ской опасностью. Это обусловлено тем, что большинство их представителей довольно устойчивы, токсичны, медленно разлагаются в природных условиях, способны накапливаться в живых организмах.

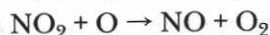
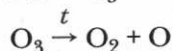
Химическая активность и токсичность этих соединений губительны для человека и животных, могут приводить к тяжелым заболеваниям, иногда с летальным исходом.

Остановимся на наиболее серьезных и распространенных экологических проблемах, связанных с галогеноуглеводородами: разрушение озонового слоя, загрязнение окружающей среды (пестицидами и др.).

Разрушение озонового слоя. Озоновый слой в стратосфере играет жизненно важную роль в предохранении всего живого на Земле от губительного воздействия радиации. Разложение озона вызывают 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 (см. учебник химии для 9 класса, § 32), а следовательно, их можно рассматривать как свободные радикальные частицы.

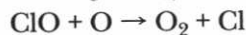
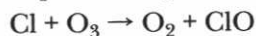
Проблема. Что происходит с озоном в процессе его взаимодействия с оксидами азота (II) и азота (IV)? Как в стратосферу поступают оксиды азота? Дайте обоснованный ответ и запишите уравнения предполагаемых реакций.

■ Поступление оксидов азота в атмосферу является одним из источников разрушения озонового слоя:



Запуск ракет и высотные полеты реактивных самолетов разрушают озоновый слой. Так, например, при общей массе орбитального корабля «Спейс Шаттл» 114 тонн и массе полезного груза 29,5 тонны (челнок) в процессе подъема до высоты 50 км твердотопливная ракетная система выбрасывает 187 тонн углерода и его соединений, 7 тонн оксидов азота и уничтожает за полет 10 миллионов тонн O_3 .

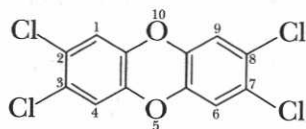
Другой причиной истощения озонового слоя предположительно являются **фреоны** (фторхлоруглеводороды, в частности CF_2Cl_2 , CFCl_3). Они широко применяются в холодильных установках как хладагенты, а также как вещества, создающие повышенное давление в аэрозольных баллончиках. Фреоны, поднимаясь в верхние 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 холодо- и аэрозольных веществ. В соответствии с этой конвенцией в настоящее время их применение все больше ограничивается и в качестве распылительных агентов в баллончиках используются менее опасные вещества, например пропан-бутановая смесь и др.

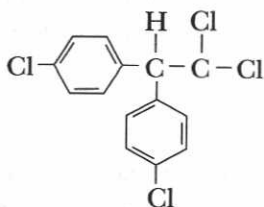
Поливинилхлоридные материалы (ПВХ) и экологические последствия, связанные с ними. ПВХ широко используются в изготовлении линолеума, искусственной кожи, изоляции для проводов, пропиток для тканей и других материалов. Они применяются не только для производственных нужд. Мы используем их и в повседневной жизни. Массовое применение поливинилхлоридных изделий остро ставит вопрос об их утилизации. Наиболее простым, дешевым, экологически и химически безграмотным способом их утилизации является сжигание. При этом образуются чрезвычайно токсичные продукты — **диоксины**. Даже в чрезвычайно малых концентрациях диоксин вызывает тяжелые заболевания.



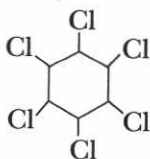
диоксин

Попадая с дождем в почву и воду, диоксины заражают и их. Примером масштабного губительного действия на растения и человека является применение американской армией во время войны с Вьетнамом **дефолиантов** (лат. *folium* — «лист»), веществ, способствующих удалению листвы с деревьев, загрязненных диоксидами. Следовательно, важной эколого-химической проблемой является разработка методов безопасного уничтожения использованных изделий из ПВХ.

Пестициды. **Пестициды** (от лат. *pestis* — «зараза» и *caedere* — «убивать») — ядохимикаты, используемые для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений. Их массовое применение также порождает серьезные 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**.



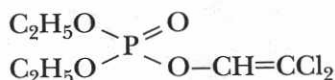
ДДТ



гексахлоран

Во время Второй мировой войны ДДТ был использован в борьбе с насекомыми-переносчиками инфекционных заболеваний для предотвращения эпидемий тифа, холеры, малярии. Только после этого ДДТ стал широко применяться в сельском хозяйстве. В 1948 г. швейцарский ученый П. Мюллер, открывший инсектицидные свойства ДДТ, был удостоен Нобелевской премии. Позже было установлено, что ДДТ накапливается в почве и сохраняется в ней. Также было установлено, что ДДТ и гексахлоран являются высокотоксичными, обладают малой избирательностью, высокой стойкостью к разрушению.

Пестициды ядовиты для животных и человека. Они накапливаются в почве и сохраняются в ней, не разлагаясь, десятилетиями. С пищей пестициды попадают в организм животных, концентрируясь в пищевой цепи. Широко известны случаи обнаружения ДДТ у пингвинов в Антарктиде, у грудных детей, получивших его с молоком матери. Даже незначительные дозы ДДТ и гексахлорана в водоемах подавляют развитие планктона, жизнедеятельность рыб. Они губительно действуют и на птиц, у которых нарушается обмен веществ, не образуется скорлупа, что вообще угрожает вымиранием целых видов животных. Поэтому 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, обладает нервно-паралитическим действием.



дихлофос

Фосфорорганические инсектициды (вещества, действующие на насекомых как яды) опасны для теплокровных животных и человека, но они, в отличие от ДДТ, не накапливаются в окружающей среде.

Проблема. Зачем пестициды, несмотря на их токсичность и опасность для жизни человека, продолжают использовать в сельском хозяйстве? Предложите свою гипотезу или дайте аргументацию, опираясь на рисунок 95.

В настоящее время ведется интенсивная разработка нового поколения пестицидов — веществ избирательного действия, опасных только для насекомых определенного вида, но это пока задача будущего.

Применение пестицидов для выращивания риса на Кубани дает 1,5 миллиарда рублей прибыли, а наносимый этим ущерб рыбному хозяйству Азовского бассейна составляет 2 миллиарда рублей. Сокращение производства пестицидов в 2 раза не изменит урожайности.

Проблема. Необходим ли полный отказ от пестицидов?

Кислородсодержащие органические соединения. Загрязняют окружающую среду такие кислородсодержащие органические соединения, как спирты,

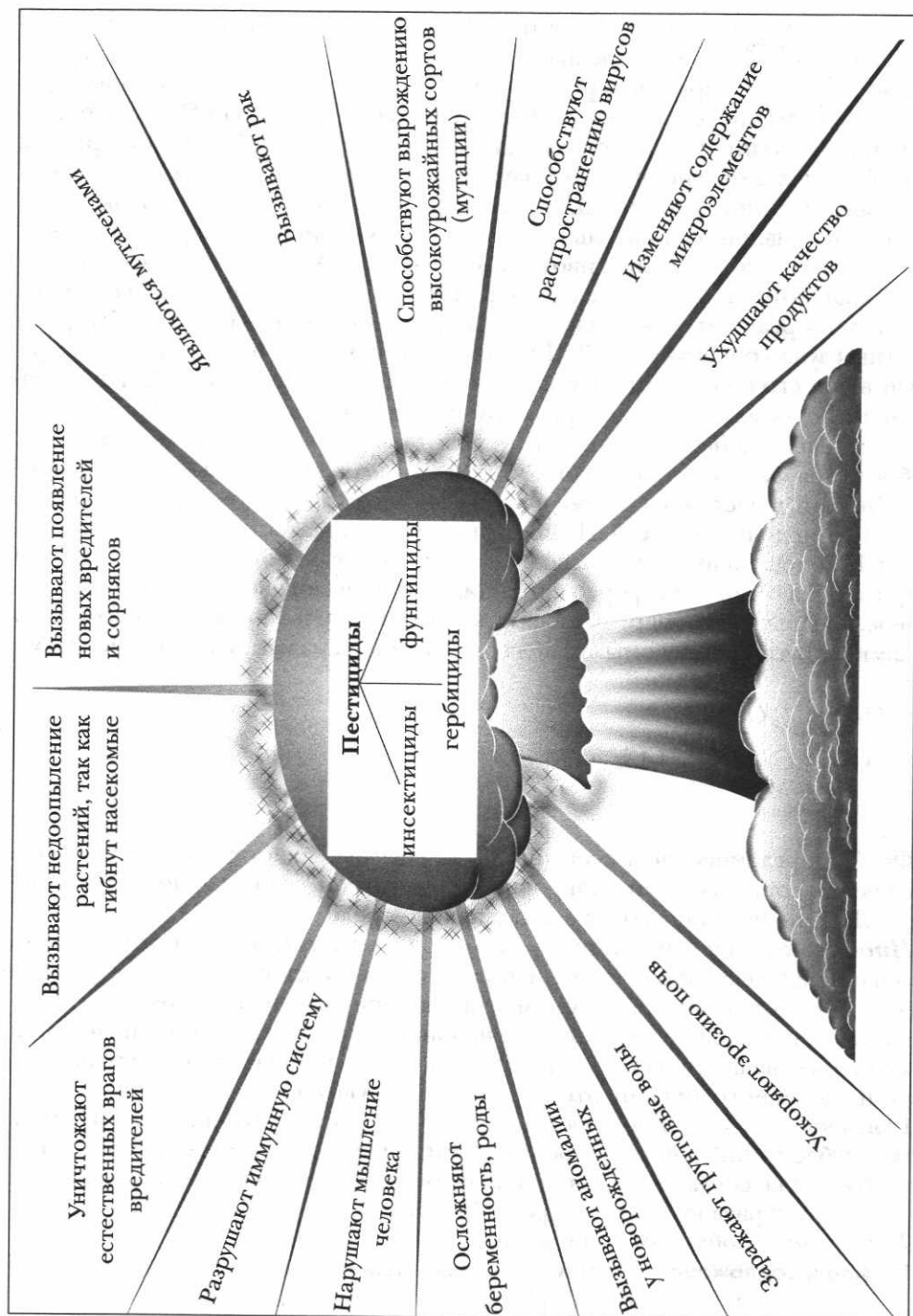


Рис. 95. Проблемы, вызываемые применением пестицидов

фенолы, альдегиды, кетоны, а также их производства. Из спиртов наибольшую экологическую опасность представляет токсичный метиловый спирт. Он чрезвычайно ядовит, а при попадании в организм метанол очень быстро окисляется до чрезвычайно токсичного формальдегида. Особенную тревогу вызывают возрастающие объемы производства метилового спирта и применение его в качестве растворителя и сырья для промышленного синтеза многих органических соединений. В перспективе производство метилового спирта будет расширяться, так как намечается его широкое использование в качестве топлива или добавок к топливу транспортных средств. Экологические проблемы, связанные с фенолами и альдегидами, отражены в дополнительном материале к главе «Кислородсодержащие органические соединения».

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 водоемы. Внедрение новых, более безопасных технологий связано с отказом от традиционных токсичных восстановителей и переходом к каталитическому гидрированию. Это позволит резко уменьшить 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, *n*-диметиламиноазобензол, который до 70-х гг. XX в. использовался для подкрашивания сливочного масла, и ама-рант, употреблявшийся для подкрашивания некоторых пищевых продуктов, косметических средств, лекарственных препаратов. В этом плане важно ужесточить их сертификацию. Содержание вредных веществ в продукции не должно превышать предельно допустимую концентрацию (ПДК) вредных веществ, устанавливаемую в процессе медицинских исследований и выражаемую обычно в г/м³, мг/м³. При одновременном содержании нескольких вредных веществ одностороннего действия (например, CH₃NH₂, CH₃CH₂NH₂ в воздухе) сумма их ПДК не должна превышать единицы.

Основные понятия. Фреоны, токсины, диоксины, пестициды (ДДТ и др.) • Высокотоксичные соединения, ПДК

Вопросы и задания

- ▲ 1. Запишите схемы процессов и раскройте механизм реакций разрушения озонового слоя Земли, вызванного сверхзвуковыми летательными аппаратами и фреонами.
- * 2. Разработайте и подготовьте к защите мини-проект на тему «Проект решения проблемы пестицидов — применять или запретить полностью».
- * 3. Разработайте сценарий игры для учащихся 8 или 9 класса по химико-экологической проблематике и по согласованию с учителем постарайтесь ее провести.

Обобщающее послесловие

Химические производства и несовершенная технология производства многих чрезвычайно важных для человека и общества органических веществ и материалов являются причиной ряда экологических проблем. В некоторых случаях большие выбросы и неутилизированные производственные отходы могут вызывать и 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 запрещаются для использования в больших масштабах. К производству и использованию опасных для окружающей среды и человека веществ и материалов применяется экологический мониторинг, жесткая сертификация и строгий контроль.

Важно также отметить другой аспект деятельности химической промышленности — создание органических веществ и материалов, обеспечивающих очистку от загрязнения окружающей среды, в том числе и водоемов, с которым природа не может справиться путем самоочищения.

Совершенно очевидно значение химического образования и экологической культуры для каждого человека в связи с увеличением количества экологических проблем, угрожающих земной цивилизации в целом. Многие из окружающих нас веществ являются весьма опасными для жизни. Число синтетических веществ и материалов интенсивно растет. Усиливается опасность их вредного воздействия на здоровье человека, связанная с их потреблением, требующим правильного обращения с ними. Соблюдение норм 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.

Предметный указатель

- Азот 9
Азотсодержащие гетероциклические соединения 229
Акролеин 175
Алканы 74
Алкадиены 93, 144
Алкалоиды 229, 233
Алкены 93, 114, 362
Алкины 93, 109, 114
Альдегиды 172
Амилоза 265
Амилопектин 265
Аминокислоты 275, 282
Амины 214
Амфотерность 279
Аналитический период развития химии 14
Анилин (фениламин) 223
Антибиотики 234
Антиоксиданты 170
Ароматические углеводороды (арены) 119
Ароматические гетероциклические соединения 230
Атом углерода 44
 первичный, вторичный, третичный 44
 асимметрический 254
АТФ (аденозинтрифосфорная кислота) 251
Ацетальдегид 175

Белки 275, 288
Бензол 116, 208
Бензольное кольцо 117
Биогеохимический круговорот веществ 360
Биполярный ион 278

Виды катализа 59
Водород 9
Возгонка 49

Волокна 342
 натуральные 342
 искусственные 343
 синтетические 343
 химические 343
Вулканизация 108

Гемоглобин 291
Гетеролиз 65
Гетероатомы 229
Гибридизация атомных орбиталей 33, 35
Гидрометаллургия 221
Гликоген 268
Глицерин 157
Глюкоза 253
Гомолиз 65
Гомологический ряд 41, 75

Денатурация и ренатурация белков 293
Детонационная стойкость бензина 315
Димедрол 221
Диоксины 368
Длина связи 33
ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) 302
Дуалистическая теория 15

Единое π -электронное облако 118

Жиры 240, 246

Изомерия 12, 79, 137
 структурная 23, 95
 пространственная 23, 96
 оптическая 277
Изомеры 12
Ингибитор 58
Индиго 352
Инсулин 285

Капрон 265
Карбоксильная группа 190
Карбоновые кислоты 190–208
 муравьиная 197
 уксусная 198
 масляная, пальмитиновая,
 стеариновая 199
 полинасыщенные 203
 щавелевая, малоновая 206
 молочная 207
 ацетилсалициловая
 (аспирин) 208
Катализаторы 00
Каталитические яды 60
Каучуки 107
 природный (натуральный) 340
 синтетический 341
Качественный и количественный
анализ 49
Кетоны 186, 194
Классификация органических
соединений 40
Клеи 354
 термопластические 355
 термореактивные 355
Композиционные материалы 352
Красители 352
Краски 352
Крахмал 265
Крекинг 86, 102, 314
Кристаллизация и перекристалли-
зация 49
Коксование 316
Конформация, конформеры 77
Кофеин 233

Лавсан 346
Локант 46

Метаболиты 13
Метанол 160
Методы исследования
структуры 50
Механизм реакции 62

Моносахариды 249, 251, 253
Мыла 200, 246

Наркомания, наркотики 238
Нафтенy 90
Нефть 311
Никотин, никотиновая
кислота 231, 237
Нитрат целлюлозы 271
Номенклатура органических
соединений 26, 45
Ноосфера 357
Нуклеиновые кислоты 301, 303–305
Нуклеофил 64

Обмен веществ (метаболизм) 13
Октановое число 315
Олигосахариды 249, 259
Органическая химия 00
Органический углеводородный
радикал 42, 63, 65
Органический синтез 15
Органоены 8
Ориентанты 127

Парафины 82
Пектин 268
Пенициллин 286
Перегонка 49
Пептиды 275, 279
Пестициды 368
Пиридин 230
Пиримидин и пурин 302
Пироксилн 272
Пиррол 232
Пиролиз 113
Полимеры 335
 полиэтилен 335
 полипропилен 336
 полистирол 337
 полиметилакрилат 339
 фенопласты 338
Полисахариды 249, 251
Предельные углеводороды 74

Принцип комплементарности 303
Промоторы 60
Простые эфиры 152

Реакции 55

гомогенные и гетерогенные 55
сложные (многостадийные) 62
гомолитические 67
гетеролитические 68
окисление и восстановление 71
нуклеофильные 68
электрофильные 69
поликонденсации 71
полимеризации 179
дегидрирования 85, 110
перегруппировки 70
нитрования 85, 119
элиминирования
(отщепления) 70
присоединения 69, 97, 91
замещения 69, 111
качественные 180, 187
серебряного зеркала 177
этерификации 210, 242
гидролиза 211
биуретовая и ксантопротеи-
новая 294
Вюрца 88
Вагнера 101
Кучерова 183
Зинина 226

Реакционная способность 56

Риформинг 317

Родоначальная структура 44

Сахараты 263

Система химическая 55

Сложные эфиры 241, 243

CN-кислотный центр 133

Спирты 137, 138, 140

Табак 236

Теория типов 16

Термопласты 333

Углеродородная цепь (скелет) 40

Углеводороды 40

Углерод 9

Фенолы 163

Ферменты 60

Формалин 182

Формулы химические 24

структурные 24

электронные 25

обобщенные 26

Фосфор 9

Фотосинтез 249

Фреоны 87

Функциональные

группы 42, 185, 214

Химическая технология 323

Химические связи 33

ковалентные 33

простые 37

кратные 37

двойные, тройные 38

кумулированные 104

изолированные 104

сопряженные 104

ароматические 119

пептидные 279

Химический язык 24

Химическое строение 16, 17, 18

Хроматография 49

Хромофоры 353

Циклоалканы 88

Экология 357

Электрофил 64

Электрофильный центр 133

Энергия активации 57

Этанол 160

Эффект 84

индуктивный 84

сопряжения 105

мезомерный 106

Оглавление

Предисловие	3
Раздел I. Теоретические основы органической химии	5
Глава 1. Введение в органическую химию	5
§ 1. Предмет и значение органической химии	5
§ 2. Отличительные признаки органических соединений	8
<i>История зарождения и развития органической химии</i> (дополнительный материал к главе 1)	14
Глава 2. Теория строения органических соединений	17
§ 3. Теория химического строения А.М. Бутлерова	17
§ 4. Развитие теории химического строения. Современные представления о строении органических соединений	21
<i>Жизнь, научная и общественная деятельность А.М. Бутлерова</i> (дополнительный материал к главе 2)	28
Глава 3. Особенности строения и свойств органических соединений. Их классификация	32
§ 5. Электронное и пространственное строение органических соединений	32
§ 6. Классификация и номенклатура органических соединений	40
<i>Методы исследования органических соединений</i> (дополнительный материал к главе 3)	48
Глава 4. Теоретические основы, механизмы и закономерности протекания реакций органических соединений	54
§ 7. Теоретические основы протекания органических реакций	54
§ 8. Особенности органических реакций. Механизм реакций	61
§ 9. Классификация органических реакций	66
Раздел II. Классы органических соединений	74
Глава 5. Углеводороды	74
§ 10. Предельные углеводороды. Алканы. Гомологический ряд алканов	74
§ 11. Номенклатура и изомерия алканов	79
§ 12. Химические свойства алканов и их применение	82

§ 13. Циклоалканы	88
§ 14. Непредельные углеводороды. Гомологи и изомеры	93
§ 15. Алкены. Свойства, применение и получение	96
<i>Практическая работа № 1</i>	
Получение этилена и изучение его свойств	103
§ 16. Алкадиены. Строение, свойства, применение	104
§ 17. Алкины. Свойства, применение и получение	109
<i>Применение углеводородов</i>	
(дополнительный материал к § 12, 15, 16)	114
§ 18. Ароматические углеводороды (арены). Бензол	116
§ 19. Гомологи бензола	122
<i>Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце (ориентанты первого и второго рода)</i>	
(дополнительный материал к § 18, 19)	126
§ 20. Генетическая связь углеводородов	127
Глава 6. Галогенопроизводные углеводородов	130
§ 21. Галогенопроизводные предельных углеводородов	
(галогеналканы)	131
<i>Галогеналкены</i>	
(дополнительный материал к главе 6)	135
Глава 7. Спирты, фенолы	137
§ 22. Классификация, номенклатура и изомерия	
спиртов	137
§ 23. Предельные одноатомные спирты. Гомологический ряд.	
Состав, строение и физические свойства	142
§ 24. Химические свойства одноатомных спиртов	150
§ 25. Многоатомные спирты	156
<i>Спирты в жизни человека. Спирты и здоровье</i>	
(дополнительный материал к главе 7)	160
§ 26. Фенолы	163
Глава 8. Альдегиды и кетоны	172
§ 27. Альдегиды. Классификация, номенклатура	
и особенности строения	172
§ 28. Химические свойства альдегидов	176
§ 29. Применение и получение альдегидов	182
§ 30. Кетоны	185
Глава 9. Карбоновые кислоты и сложные эфиры	190
§ 31. Одноосновные насыщенные карбоновые кислоты	191
§ 32. Отдельные представители одноосновных предельных	
карбоновых кислот. Мыла	197

§ 33. Непредельные одноосновные карбоновые кислоты	202
<i>Краткие сведения о некоторых двухосновных, ароматических и прочих карбоновых кислотах</i> (дополнительный материал к § 31–33)	206
<i>Практическая работа № 2</i> Получение карбоновых кислот в лаборатории и изучение их свойств (на примере уксусной кислоты)	208
§ 34. Сложные эфиры карбоновых кислот	210
Глава 10. Азотсодержащие соединения	214
§ 35. Амины. Состав, изомерия и номенклатура	214
§ 36. Строение и химические свойства аминов	218
§ 37. Ароматические амины и их производные. Анилин	223
<i>Практическая работа № 3</i> Исследование свойств анилина	228
§ 38. Гетероциклические соединения	228
<i>Табакокурение и наркомания — угроза жизни человека</i> (дополнительный материал к главе 10)	235
<i>Практическая работа № 4</i> Решение экспериментальных задач по теме: «Характерные свойства изученных органических веществ и качественные реакции на них»	239
Раздел III. Вещества живых клеток	241
Глава 11. Жиры	241
§ 39. Жиры — триглицериды: состав, строение, свойства	241
§ 40. Жиры в жизни человека и человечества	246
Глава 12. Углеводы	249
§ 41. Классификация углеводов и роль фотосинтеза в их образовании	249
§ 42. Глюкоза. Строение, свойства, распространение в природе, применение	253
<i>Краткие сведения о некоторых моно- и олигосахаридах</i> (дополнительный материал к § 42)	258
§ 43. Сахароза как представитель олигосахаридов	260
§ 44. Крахмал и гликоген	265
§ 45. Целлюлоза	269
Глава 13. Аминокислоты. Пептиды. Белки	275
§ 46. Аминокислоты. Состав, строение, свойства	275

§ 47. Распространение аминокислот в природе, их получение и применение	280
§ 48. Пептиды и полипептиды. Нахождение в природе и биологическая роль	284
§ 49. Классификация и пространственное строение белков	288
§ 50. Физико-химические свойства белков	293
<i>Практическая работа № 5</i>	
Приготовление растворов белков и выполнение опытов с ними	295
§ 51. Единство биохимических функций белков, жиров и углеводов	298
<i>Практическая работа № 6</i>	
Решение экспериментальных задач по теме: «Вещества живых клеток»	299
Глава 14. Нуклеиновые кислоты	301
§ 52. Нуклеиновые кислоты — биополимеры	301
§ 53. Нуклеиновые кислоты и биосинтез белка	305
<i>К истории открытия «двойной спирали»</i>	
(дополнительный материал к главе 14)	309
Раздел IV. Органическая химия в жизни человека	311
Глава 15. Природные источники углеводов и способы их переработки. Промышленный органический синтез	311
§ 54. Нефть. Нефтепродукты	311
§ 55. Коксохимическое производство	318
§ 56. Природный и попутный нефтяные газы	321
§ 57. Промышленный органический синтез	323
§ 58. Синтез метанола и этанола. Производство уксусной кислоты ...	326
Глава 16. Полимеры и полимерные материалы	331
§ 59. Общие понятия о синтетических высокомолекулярных соединениях	331
§ 60. Пластмассы	337
§ 61. Синтетические каучуки	341
§ 62. Синтетические волокна	344
<i>Практическая работа № 7</i>	
Распознавание пластмасс	350
<i>Практическая работа № 8</i>	
Распознавание волокон	352
§ 63. Композиционные материалы.	
Краски, лаки, клеи	354

Глава 17. Защита окружающей среды от воздействия вредных органических веществ	359
§ 64. Химическая экология в системе экологической науки	359
§ 65. Углеводы, вредные для здоровья человека и окружающей среды	364
§ 66. Влияние на окружающую среду производных углеводов	368
Обобщающее послесловие	374
Предметный указатель	375

Учебное издание

Кузнецова Нинель Евгеньевна

Гара Наталья Николаевна

Титова Ирина Михайловна

Химия

10 класс

Профильный уровень

Учебник для учащихся
общеобразовательных учреждений

Редакторы *О.М. Нечаева, Н.Ю. Никонюк*

Внешнее оформление *Е.А. Магадовой*

Художники *Л.Я. Александрова, О.И. Салицкая*

Художественный редактор *Е.В. Чайко*

Компьютерная вёрстка *Н.П. Горловой*

Технический редактор *Л.Е. Пухова*

Корректоры *Н.А. Шарт, Л.А. Савосина*

Подписано в печать 27.01.11. Формат 70×90/16
Гарнитура NewBaskervilleC. Печать офсетная
Бумага офсетная № 1. Печ. л. 24,0
Тираж 5000 экз. Заказ № 1100.

ООО Издательский центр «Вентана-Граф»
127422, Москва, ул. Тимирязевская, д. 1, корп. 3
Тел./факс: (495) 611-15-74, 611-21-56
E-mail: info@vgf.ru, <http://www.vgf.ru>

Отпечатано в ОАО «ПИК „Офсет“»
660075, г. Красноярск, ул. Республики, 51
Тел.: (391) 211-76-20. E-mail: marketing@pic-ofset.ru