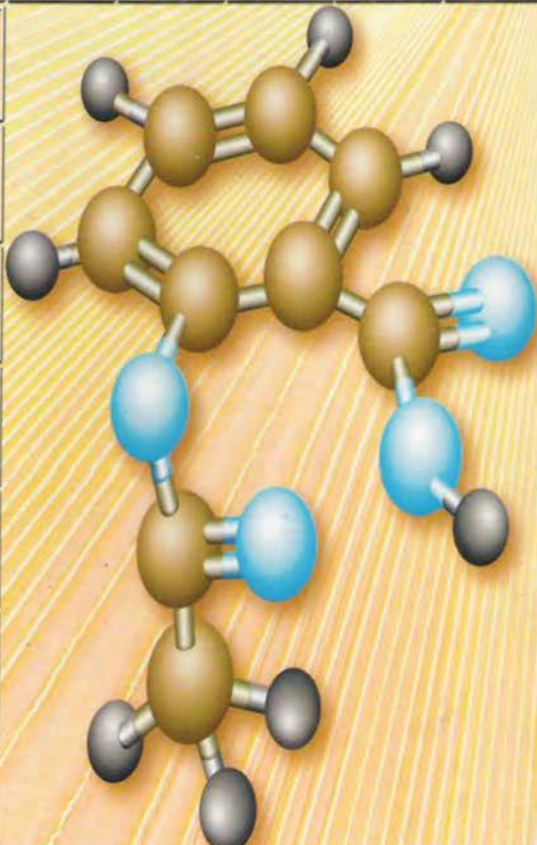


Э. Е. НИФАНТЬЕВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 11(10)

Li 3 6.941 Литий	Be 4 9.01218 Бериллий	B 5 10.81 Бор	C 6 12.011 Углерод	N 7 14.0067 Азот	O 8 15.9994 Кислород	F 9 18.9984 Фтор	
Na 11 22.9898 Натрий						Cl 17 35.453 Хлор	
K 19 39.0983 Калий						25 54.938 Mn Марганец	
29 63.546 Cu Медь						Br 35 79.904 Бром	
Rb 37 85.4678 Рубидий						43 [88] Tc Технеций	
47 107.868 Ag Серебро						I 53 126.904 Иод	
Cs 55 132.905 Цезий						75 186.207 Re Рений	
79 196.967 Au Золото						At 85 [210] Астат	
Fr 87 [223] Франций	Ra 88 226.025 Радий	89 227.028 Ac** Актиний	ИЗДАТЕЛЬСТВО  ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ		105 [262] Db Дубний	106 [265] Sg Сиборгий	107 [264] Bh Борий

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

периоды	Группы элементов									
	а I б	а II б	а III б	а IV б	а V б	а VI б	а VII б	а	VIII	б
1	H						H 1 1,0079 Водород	He 2 4,00260 Гелий		
2	Li 3 6,941 Литий	Be 4 9,01218 Бериллий	B 5 10,81 Бор	C 6 12,011 Углерод	N 7 14,0067 Азот	O 8 15,9994 Кислород	F 9 18,9984 Фтор	Ne 10 20,179 Неон		
3	Na 11 22,9898 Натрий	Mg 12 24,305 Магний	Al 13 26,9815 Алюминий	Si 14 28,0855 Кремний	P 15 30,9738 Фосфор	S 16 32,06 Сера	Cl 17 35,453 Хлор	Ar 18 39,948 Аргон		
4	K 19 39,0983 Калий	Ca 20 40,08 Кальций	21 44,9559 Скандий	Ti 22 47,88 Титан	23 50,9415 Ванадий	24 51,996 Хром	25 54,938 Марганец	26 55,847 Железо	27 58,9332 Кобальт	28 58,69 Никель
	29 63,546 Медь	30 65,38 Цинк	31 69,72 Галлий	32 72,59 Германий	33 74,9216 Мышьяк	34 78,96 Селен	35 79,904 Бром	36 83,80 Криптон		
5	Rb 37 85,4678 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	39 88,9059 Иттрий	40 91,22 Цирконий	41 92,9064 Ниобий	42 95,94 Молибден	43 [98] Технеций	44 101,07 Рутений	45 102,905 Родий	46 106,42 Палладий
	47 107,868 Серебро	48 112,41 Кадмий	49 114,82 Индий	50 118,69 Олово	51 121,75 Сурьма	52 127,60 Теллур	53 126,904 Иод	54 131,29 Ксенон		
6	Cs 55 132,905 Цезий	Ba 56 137,33 Барий	57 138,905 Лантан	72 178,49 Гафний	73 180,9479 Тантал	74 183,85 Вольфрам	75 186,207 Рений	76 190,2 Осмий	77 192,22 Иридий	78 195,08 Платина
	79 196,967 Золото	80 200,59 Ртуть	81 204,383 Таллий	82 207,2 Свинец	83 208,980 Висмут	84 [209] Полоний	85 [210] Астат	86 [222] Радон		
7	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 226,025 Радий	89 227,028 Активный	104 [261] Резерфордий	105 [262] Дубний	106 [266] Сиборгий	107 [264] Борий	108 [269] Гассий	109 [268] Мейтнерий	110 [271] [271]

*ЛАНТАНИДЫ

58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,908 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [145] Прометий	62 Sm 150,36 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,925 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,930 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,934 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,967 Лютеций
---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

**АКТИНИДЫ

90 Th 232,038 Торий	91 Pa 231,036 Протактиний	92 U 238,029 Уран	93 Np 237,048 Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [252] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [260] Менделевий	102 No [259] Нобелий	103 Lr [262] Лоуренсий
----------------------------------	--	--------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

s-элементы
 p-элементы
 d-элементы
 f-элементы

Атомный номер → 92 **U** ← Символ
 → 238,029
 → Уран
 Название

УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я721
Н70

В научном редактировании и методической разработке учебника принимали участие
В. В. Москва, доктор химических наук, профессор;
Л. М. Кузнецова, кандидат педагогических наук.

Нифантьев Э. Е.

Н70 Органическая химия. 11(10) класс : учеб. для общеобразова-
зават. учреждений / Э. Е. Нифантьев. — 3-е изд. — М. :
Мнемозина, 2007. — 287 с. : ил.

ISBN 978-5-346-00800-2

Издание является продолжением линии учебников по химии для 8, 9 и 10-го классов Л. М. Кузнецовой. Содержание учебника полностью соответствует Государственному образовательному стандарту, в нем предусмотрена возможность двухуровневого изучения органической химии. В школах (классах), где предмет преподается согласно обязательному минимуму, можно исключить материал, предназначенный для школ (классов) естественнонаучного или химического профиля (выделен условными знаками).

По выбору учителя курс органической химии может изучаться в 10-м классе, а курс неорганической химии — в 11-м классе. Логика изложения материала при этом не нарушается.

Данный учебник может быть использован с любыми изданными линиями учебников по химии.

УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я721

«Мнемозина», 2005
«Мнемозина», 2007
Оформление. «Мнемозина», 2
Все права защищены

ISBN 978-5-346-00800-2

СВЕТЛОЙ ПАМЯТИ
ЛЕОНИДА АЛЕКСАНДРОВИЧА
ЦВЕТКОВА
замечательного ученого и педагога,
члена-корреспондента
Академии педагогических наук СССР
посвящается

Предисловие

Дорогие школьники!

Вы раскрыли учебник «Органическая химия», с которой в небольшой степени познакомились в 9-м классе. Надеемся, что этот раздел химии вас заинтересует не меньше, чем изучение нашего предмета в предыдущих классах. Органическая химия — это наука о веществах, содержащих углерод, и главным образом о тех, которые составляют всё живое на Земле. Она является удивительно стройным и логичным разделом химии. В ней наиболее ярко проявляется закон единства окружающего нас мира: сравнительно незначительное число химических атомов образует необозримое множество органических соединений. При этом одни вещества преобразуются в другие, и таким преобразованием нет конца. Ежедневно химики получают всё новые и новые неизвестные в природе соединения, которые вписываются в систему природных веществ.

Полученные в промышленности органические соединения окружают нас ежедневно. Мы их используем в различных целях, и трудно представить нашу жизнь, не будь этих веществ. Мы чистим посуду, жилище, стираем одежду, моем волосы и тело, используя органические соединения; одни синтетические органические соединения нас лечат и служат пищевыми добавками; другие — нас одевают и согревают; третьи — защищают сады и огороды от болезней и вредителей и т. д.

Так погрузимся в изучение мира органической химии — такой увлекательной и полезной науки.

Вы уже научились тому, что изучение химии требует активной мыслительной деятельности. Вам предстоит, как и в предыдущих классах, усваивать знания в деятельности: проводить опыты, осмысливать их; решать задачи, в которых необходимо устанавливать взаимосвязи между химическими

понятиями; записывать состав органических соединений в виде эмпирических и структурных формул, зашифровывать сущность химических реакций между органическими веществами в виде схем и уравнений. Поэтому, читая учебник, приготовьтесь делать записи, выполнять внутритекстовые упражнения. В понимании составов веществ и химических процессов, в которых они участвуют, вам помогут, как и прежде, материальные модели молекул.

В науке уже многое известно. Но чем больше познаёт человечество окружающий мир, тем больше открывается непознанного. Изучая органическую химию, вам предстоит делать открытия для себя. Это поможет не только познавать скрытые реальности нашей жизни, но и будет способствовать развитию вашего пытливого ума, а в будущем, возможно, приведёт в науку, где вы будете делать открытия для всего человечества. Но кем бы вы ни стали в будущем, знания по органической химии помогут вам ориентироваться в мире веществ.

Настоящая книга продолжает серию школьных учебников по органической химии, начатую Л. А. Цветковым. В новом учебнике использована методика преподавания химии, разработанная Л. А. Цветковым, и сделана попытка выполнить его пожелания — отразить в книге современные успехи органической химии и её роль в жизни и деятельности человека.

В учебнике предусмотрена возможность двухуровневого изучения органической химии. Материал, предназначенный для преподавания в школах (классах) естественнонаучного или химического профилей, выделен знаками:  (начало дополнительного текста) и  (окончание дополнительного текста). Если дополнительный материал изложен в виде отдельного па-

раграфа, то это указывается знаком .

Итак, откроем книгу и углубимся в процесс познания. Вас ждёт приключение мысли — самое удивительное приключение.

Желаю успеха
Автор



Нельзя не удивляться, оглядываясь назад, какой огромный шаг сделала органическая химия за время своего существования. Несравненно больше, однако, предстоит ей впереди.

А. М. Бутлеров

Введение в органическую химию

§ 1. Возникновение и развитие органической химии

На заре появления человеческого общества люди стихийно обращались к использованию веществ, предоставляемых им природой. Так, в пищевых продуктах (плодах растений, телах животных) они находили белки, жиры, углеводы, витамины, гормоны, множество других веществ, необходимых для жизни. Одевался человек в шкуры животных, растительные волокна использовал для изготовления тканей, природными красителями придавал им различные цвета, знал о целебных свойствах трав и цветов (рис. 1). Тогда же человек начал использовать костёр в качестве первого химического реактора (рис. 2). Его тепло было необходимо не только для обогрева, но и для переработки сырой пищи, а также для получения бытовых изделий. Пытливость ума наших далёких предков, умение удивляться новому и склонность к сопоставлению фактов привели к тому, что они стали создавать на основе доступного сырья полезные вещества. Так человек вошёл в мир **органических веществ**, стал его изучать и использовать для своих жизненно важных потребностей.



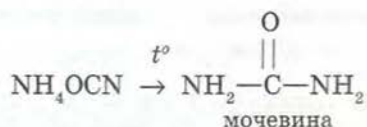
Рис. 1. Лекарственные растения, столетиями применяющиеся в народной и научной медицине



Рис. 2. Костёр — первый химический реактор, которым начал пользоваться человек

Развитие способов переработки природного сырья дало возможность накопить факты и сделать обобщения, что привело к появлению специфической области знаний, получившей название *химии*. Продолжительное время химию рассматривали как единую область знаний, а на рубеже XVIII и XIX вв. великий шведский химик Й. Берцелиус предложил разделить эту науку на две части: *органическую* и *неорганическую химию*. Берцелиус объяснил своё предложение тем, что вещества, названные им органическими, обладают специфическими химическими свойствами. Он полагал, что эти вещества образуются под влиянием некоторого фактора, названного им *жизненной силой* (от латинского слова *vita* — жизнь). Берцелиус полагал, что она присуща лишь живым организмам. Представления о жизненной силе назывались виталистическими. Виталисты считали, что между органическими и неорганическими веществами лежит непреодолимая грань и что невозможно органическое вещество получить из неорганического.

В 1828 г. ученик Берцелиуса немецкий химик Ф. Вёлер, нагревая неорганическое вещество аммониевую соль циановой кислоты, получил органическое вещество мочевины:



Этот результат был высоко оценён современниками и вызвал необходимость серьёзной проверки правильности гипотезы о жизненной силе.



ЙЁНС ЯКОБ БЕРЦЕЛИУС (1779—1848). Шведский химик, президент Шведской академии наук, иностранный член Петербургской академии наук. Наиболее авторитетный химик первой половины XIX в. Разработал стройную систему атомных масс, открыл четыре элемента: цезий, селен, кремний и торий. Ввёл современные обозначения химических элементов, что позволило на международном химическом языке описывать состав соединений и течение химических реакций. Обогастил химическую науку многими терминами и понятиями: *катализ*, *катализатор*, *изомерия*, *аллотропия*. Впервые ввёл названия *органические вещества* и *органическая химия*. Много сделал для распространения информации об успехах химии и физики.

атомов углерода является отношение числа орбиталей и числа валентных электронов на них: на четыре орбитали приходится четыре электрона. Вследствие этого атомы углерода образуют между собой прочные ковалентные связи. Таким образом возникают стабильные цепи из углеродных атомов. Данные цепи, являющиеся скелетами молекул, не только легко возникают, но и часто сохраняются при разнообразных химических реакциях. Начавшееся активное изучение химических превращений органических соединений привело к тому, что сегодня известно уже более 20 миллионов органических веществ (заметим, что неорганических веществ известно значительно меньше). Несмотря на исключительную многочисленность органических соединений, в их состав входит ограниченное число элементов — углерод, водород, кислород, азот и сера. Их ещё называют *элементами-органогенами*. Значительно реже в молекулах органических соединений встречаются другие элементы периодической системы.

В настоящее время органическая химия опирается на хорошо развитую теоретическую базу, включающую в себя теорию строения веществ и закономерности их химических превращений. Современные теоретические знания позволяют решать различные проблемы, из которых наиболее существенными являются две.

Первая проблема касается *органического синтеза*, то есть конструирования и создания веществ. Обычно эта задача подразумевает переход от относительно простых соединений к сложным. При этом исследователи часто ставят вопрос о целенаправленном получении веществ, обладающих заданными практически важными свойствами. К настоящему времени химики-органики разработали эффективные способы синтеза химических продуктов, которые можно получать из доступного сырья. Это разнообразные полимеры, красители, новые виды топлива, стабилизаторы материалов, пищевые добавки, лекарства и т. д. (рис. 3). В выборе методов синтеза сложных структур химики-органики активно используют компьютеры. Вычислительную технику применяют для установления зависимости свойств соединений от строения их молекул. Решаются также и многие другие сложные задачи. Этими вопросами занимаются учёные, являющиеся специалистами в пограничной области знаний — математической химии, которая успешно развивается в настоящее время.

Другая проблема затрагивает *химическое изучение живых существ*. Из чего построены организмы простейших, растений, животных, людей? Что происходит с веществами, из которых образованы живые организмы, в процессе развития, старения, при различных заболеваниях? Как можно создавать новые эффективные лекарства? Ответы на эти и другие вопросы ищут и находят исследователи, владеющие знаниями в области органической химии, биологии и медицины.

Заметим, что очень часто вещества, полученные синтетически, позволяют решать практические задачи лучше, чем с использованием традици-

онных средств. Для иллюстрации приведём пример, касающийся очень важной области медицины — онкологии. На диаграмме (рис. 4) приводятся статистические данные за несколько последних десятилетий по излечению детей, страдающих некоторыми онкологическими заболеваниями.

Данные показывают, что заметный успех достигнут после включения в медицинскую практику методов химиотерапии. Они основаны на использовании синтетических препаратов, способных поражать молекулы, входящие в состав злокачественных клеток. Как можно видеть, лечение химическими препаратами оказалось более эффективно, чем хирургический и радиотерапевтический методы.

Выделение органической химии в самостоятельную науку произошло в период крупных экономических преобразований в мире. Развитие ткачества требовало замену дорогостоящих природных красителей дешёвыми синтетическими. С развитием просвещения и культуры резко возросла



Рис. 4. Эффективность разнообразных методов при лечении детей, страдающих различными формами злокачественных заболеваний, за период 1940—1995 гг.

потребность в бумаге, которую получали из тряпья. Был разработан способ производства бумаги из доступного сырья — древесины. Прокладка дорог, добыча полезных ископаемых нуждались в производстве взрывчатых веществ органического происхождения. Эти потребности стимулировали развитие методов переработки природных соединений, а также методов органического синтеза новых веществ, обладающих комплексом полезных свойств. Между тем многие достижения в органической химии основывались не на открытых закономерностях, а на интуиции исследователей. Целостной системы знаний о строении и особенностях органических соединений пока не существовало. Учёные того времени знали, что вещества состоят из молекул, но не имели представлений о том, являются ли молекулы беспорядочным нагромождением атомов, или же они построены согласно каким-то принципам. Более того, химики даже не ставили целью решить вопрос о строении молекул, считая их непознаваемыми объектами.

Сложившееся в науке положение описал Ф. Вёлер в письме к своему учителю Й. Берцелиусу в 1835 г.: «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она представляется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чашей, из которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть». В середине XIX в. положение стало меняться. В химии значительное распространение получили идеи атомистики. На основе изучения состава веществ Э. Франкленд ввёл понятие *валентности* (1853), А. Кекуле установил четырёхвалентность углерода (1857).

Важный шаг в становлении теоретических представлений сделали А. Кекуле и А. Купер, которые высказали мысль о соединении атомов углерода друг с другом и с другими атомами. Однако их теоретические взгляды не имели предсказательного значения. Кардинальное решение проблемы строения органических соединений было предложено нашим соотечественником профессором А. М. Бутлеровым (1861).

Вопросы и задания

1. Вспомните особенности органических соединений. Чем они отличаются от неорганических веществ? Есть ли смысл в разделении химии на две ветви: органическую и неорганическую? Ответ обоснуйте.
2. Можете ли вы назвать органические вещества, применяемые человеком в быту? Какие вещества являются основой знакомых вам предметов: книги, тетради, ластик, одежда, обувь, мебель и т. д.?
3. Какие элементы называют элементами-органогенами? Определите их положение в периодической системе. Вспомните строение валентных оболочек атомов этих элементов.

4. Для противоборства с неприятельскими кораблями древние греки изобрели приспособление, называемое «греческим огнём» (рис. 5). В состав горючей смеси входили сера, смола, пакля, селитра, нефть, гашёная известь. В состав каких компонентов «греческого огня» входят органические вещества? Какое свойство органических веществ использовали хитроумные греки?



Рис. 5. Византийское судно стреляет «греческим огнём», сжигая корабли неприятеля

Домашний эксперимент

Проанализируйте содержимое вашего кухонного буфета и холодильника. Назовите природные источники пищевых продуктов, содержащих органические вещества. Опишите, какие органические вещества находят применение на кухне.

§ 2. Строение органических соединений

Профессор Казанского университета Александр Михайлович Бутлеров в результате кропотливой экспериментальной работы пришёл к выводу, что атомы в молекулах соединены друг с другом в определённой последовательности. Соединённые атомы образуют достаточно устойчивую при обычных условиях структуру. Основную идею своей теории А. М. Бутлеров выразил в следующих словах: «Химическая натура* сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением». В более привычном для нас виде это означает, что химические свойства вещества определяются числом и расположением атомов в его молекулах, т. е. химическим строением. Понятие «химическое строение» в теории А. М. Бутлерова является ключевым. Он определял его как *последовательность соединения атомов в молекуле*.

Другим важным моментом теории А. М. Бутлерова стало утверждение, что химическое строение веществ можно экспериментально установить химическими методами и отразить в формуле. При этом он считал,

* Слово «натура» в современном русском языке чаще заменяют другим — «природа».



АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ БУТЛЕРОВ (1828—1886). Профессор Казанского, затем Петербургского университета, академик. Создал теорию химического строения, заложив тем самым основы современной органической химии. Руководствуясь теорией, предсказал и впервые синтезировал ряд новых соединений. Открыл реакцию полимеризации непредельных углеводородов, положив начало синтезу высокомолекулярных соединений. Работы по гидратации этилена легли в основу одного из современных способов получения этилового спирта. Осуществил первый в истории химии синтез сахаристого вещества.

что атомы в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга. Это проявляется в свойствах веществ. В дальнейшем проблему взаимного влияния атомов в молекуле подробно исследовал В. В. Марковников — ученик А. М. Бутлерова.

Рассмотрим пример. Сравним свойства метана и синильной кислоты:



В метане атом водорода связан с углеродом метила, а в синильной кислоте — с цианогруппой CN. В первом случае связь C—H малополярна, поэтому атом водорода с трудом замещается на другие атомы. Во втором случае атом сильно электроотрицательного азота оттягивает электронную плотность от атома углерода, в результате связь C—H становится более полярной. Поэтому атом водорода способен замещаться на атом металла.

Итак, сущность теории А. М. Бутлерова выражается в следующих основных положениях:

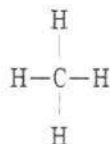
1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определённой последовательности в соответствии с их валентностью. Эта последовательность называется химическим строением.

2. Свойства веществ зависят от вида и количества атомов, входящих в их молекулы, а также от химического строения. Химическое строение определяет взаимное влияние атомов в молекуле.

3. Химическое строение (структура) молекулы может быть установлено в результате изучения свойств вещества. И наоборот, свойства вещества можно предсказать на основании знаний о его химическом строении.

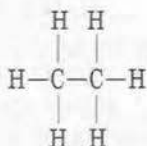
Первое из приведённых выше положений рассмотрим на примерах углеводородов.

Вы уже знаете, что каждый атом водорода в метане соединён с атомом углерода:



Легко понять, что иначе и быть не может. Если, например, предположить, что какие-нибудь два атома водорода соединены друг с другом непосредственно, то, исчерпав при этом свою валентность, они уже не смогут соединиться с другими атомами.

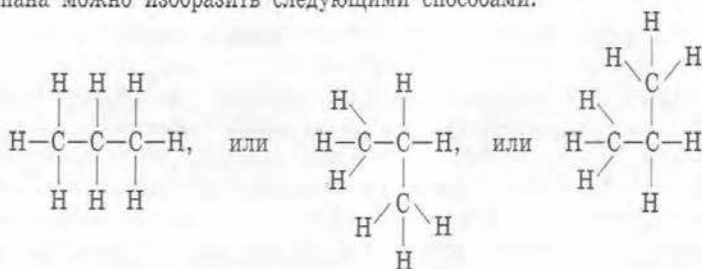
В молекуле этана одна валентность каждого из двух атомов углерода затрачивается на связь между ними, а оставшиеся — на связи с атомами водорода:



Аналогично можно рассматривать структуры и других алканов.

- ☑ Структуры органических соединений отображаются химическими формулами, в которых показан порядок соединения атомов в молекулах. Такие формулы называют формулами химического строения или структурными формулами.

Следует иметь в виду, что структурные формулы отображают только последовательность соединения атомов, но не расположение их в пространстве. Поэтому, как бы мы ни изобразили формулу строения, она будет соответствовать одной и той же молекуле. Например, структуру молекулы пропана можно изобразить следующими способами:



Каждая структура отображает строение одной и той же молекулы пропана, так как последовательность соединения атомов в данном случае не изменяется.

Структурные формулы веществ для удобства часто изображают в сокращённом виде, например для пропана она записывается так: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. В сокращённых структурных формулах чёрточки обозначают связь атомов углерода между собой, но не показывают связи между атомами углерода и водорода, что считают очевидным.

Анализируя строение молекул углеводородов, А. М. Бутлеров пришёл к выводу, что у этих веществ, начиная с бутана, возможен различный порядок соединения атомов при одном и том же составе молекул. Так, в

бутане C_4H_{10} атомы углерода могут располагаться в виде прямой (неразветвленной) и разветвленной цепей:



В первом случае каждый атом углерода соединён с одним (если с концевой) или с двумя (если он находится внутри цепи) соседними атомами углерода; во втором — появляется атом углерода, соединённый с тремя соседними атомами углерода. Различному порядку связывания атомов при одном и том же качественном и количественном составе молекулы должны соответствовать разные вещества. Если это суждение правильно, то должны существовать два бутана, различающиеся по своему строению и свойствам. К моменту появления теории химического строения был известен лишь один бутан с неразветвленной структурой. Позднее было получено вещество с тем же составом C_4H_{10} , но иными свойствами. Оно получило название изобутан (греческое слово «isos» означает «равный»). В отличие от обычного бутана, новое вещество имело иной характер углеродного скелета (структуру) и другие свойства. Например, нормальный бутан и изобутан различаются температурами кипения:



1. Приведите структурные формулы различных углеводородов состава C_5H_{12} . Сколько различных структур имеет пентан C_5H_{12} ?

Пять атомов углерода в молекуле пентана могут соединяться тремя способами. Поэтому пентану соответствуют три вещества с различными структурами, *изомерными* друг другу. Позднее все эти вещества были синтезированы разными химиками.

2. Как называется явление существования веществ с одним составом, но различными структурами?

Из курса 9-го класса вам известно, что это явление называется *изомерией*. Изомерия была впервые открыта на неорганических соединениях. Берцелиус в 1830 г. показал, что вещества одинакового состава могут иметь различные свойства. Однако он не смог это объяснить. Лишь представления о химическом строении позволили этому явлению дать научное объяснение.

Изомерами называют вещества, имеющие одинаковый состав молекул, но различное химическое строение.

С увеличением числа атомов углерода в молекуле число возможных изомеров резко возрастает. Так, теоретически может существовать, например, 35 углеводородов состава C_9H_{20} и 159 веществ с формулой $C_{11}H_{24}$.

Различия в химическом строении являются причиной проявления изомерами неодинаковых физических и химических свойств.

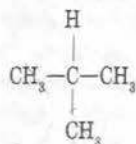
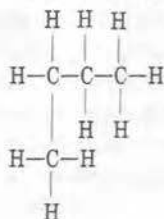
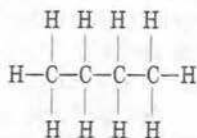
В дальнейшем теория А. М. Бутлерова завоевала всеобщее признание учёных. Эта теория, первоначально объяснявшая строение лишь органических веществ, стала общехимическим достижением. Научное значение этой теории заключается в том, что она углубила представления о веществе, указала путь к познанию истинного строения молекул, дала возможность обобщить накопленные в химии факты и предсказывать существование новых веществ. Поэтому структурные представления стали способствовать дальнейшему развитию органического синтеза и химической промышленности.

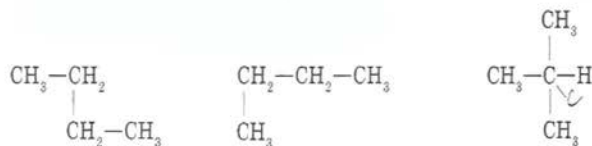
Роль теории химического строения А. М. Бутлерова сравнивают с величайшим обобщением знаний о неорганических веществах — Периодическим законом и Периодической системой элементов Д. И. Менделеева.

А. М. Бутлеров считал, что наука способна устанавливать не только порядок соединения атомов в молекуле, но и их пространственное расположение. Теория о пространственном строении молекул, называемая *стереохимией* (греческое слово *stereos* означает «пространственный»), вошла в науку в 80-е гг. XIX в. Она позволила объяснять и предсказывать новые факты, не вмещавшиеся в рамки прежних теоретических представлений. Теоретические взгляды А. М. Бутлерова получили дальнейшее развитие в связи с открытием электронного строения атомов в XX в. На базе электронных представлений удалось раскрыть природу химической связи, выяснить сущность взаимного влияния атомов в молекулах, объяснить причину проявления у веществ тех или иных химических свойств.

Вопросы и задания

1. В чём состоит сущность теории химического строения? Объясните на примерах, как вы понимаете её положения.
2. Сколько изомеров изображено с помощью следующих структурных формул:

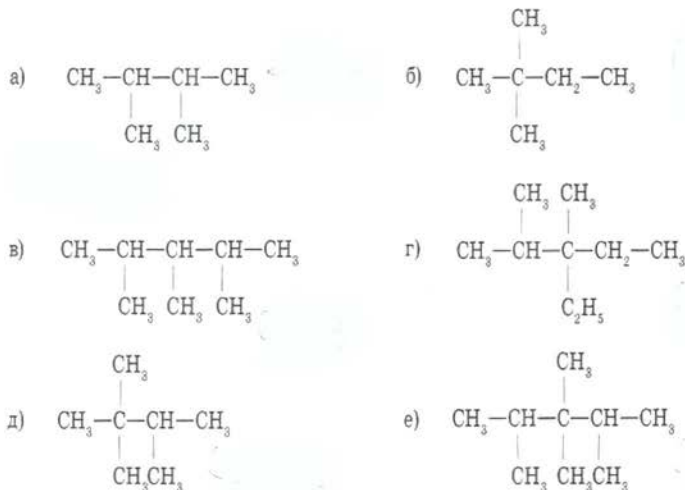




Ответ поясните.

3. Составьте структурные формулы изомеров гептана C_7H_{16} .

4. Найдите изомеры среди приведённых структур:



5. При сжигании углеводорода получили 44,0 г углекислого газа и 21,6 г воды. Каков состав углеводорода? Сколько изомеров он содержит?
6. Аминокислота глицин имеет следующую структуру: $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, а нитроэтан: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$. Составьте эмпирические формулы этих веществ. Что можно сказать об их составах?

§ 3. Химическая связь в органических соединениях

Для того чтобы понять, как свойства зависят от структуры молекул, необходимо рассмотреть своеобразие химической связи в органических соединениях. Как известно, тип химической связи зависит от строения валентной оболочки атома. Повторим основные положения о строении атома, необходимые для понимания природы химической связи.

1. Атом состоит из положительно заряженного ядра и находящихся в его поле отрицательно заряженных электронов. Число электронов в атоме химического элемента равно положительному заряду ядра атома и порядковому номеру элемента в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева.

2. Электроны в атомах располагаются на разных энергетических уровнях или слоях. В атоме определённого элемента число уровней, занятых электронами, равно номеру периода, в котором находится этот элемент. Число электронов на внешнем (валентном) энергетическом уровне атомов элементов малых периодов равно номеру группы, в которой находится элемент.

3. Тракторию движения электрона в поле ядра проследить невозможно. Поэтому движущиеся вокруг ядра электроны можно представить в виде электронного облака. Ближе к ядру оно относительно плотное, а дальше от ядра — разреженное. Область, в которой нахождение электрона наиболее вероятно, называют *орбиталью*.

4. Орбитали могут различаться своей формой и размерами. Их обозначают латинскими буквами *s*, *p*, *d*, *f* и т. д. На каждом уровне имеется одна *s*-орбиталь, которая содержит наиболее прочно связанные с ядром электроны. Начиная со второго уровня, появляются по три *p*-орбитали, а с третьего уровня — по пять *d*-орбиталей.

Орбитали *s*-типа имеют форму шара. Орбитали *p*-типа похожи на объёмную восьмёрку (гантель), причем точка её перегиба совпадает с расположением ядра атома. Все три *p*-орбитали взаимно перпендикулярны и энергетически эквивалентны (рис. 6).

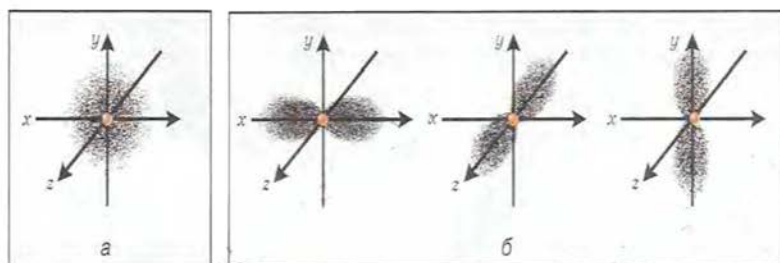


Рис. 6. Форма и расположение в пространстве электронных *s*- и *p*-орбиталей атома углерода: а) *s*-орбиталь; б) *p*-орбитали

1. Составьте структурные схемы валентных оболочек атомов элементов-органогенов: углерода, водорода, кислорода, азота, серы. Подумайте, почему для органической химии наибольшее значение имеют *s*- и *p*-орбитали.

5. Каждая орбиталь характеризуется определённой энергией, и на ней может находиться не более двух электронов. В соответствии с принципом минимума энергии сначала заполняются орбитали с самой низкой энергией (ближайшие к ядру), затем орбитали с более высокой энергией и т. д. Энергетически эквивалентные орбитали сначала заполняются единичными электронами. По мере поступления электронов происходит окончательное заполнение орбиталей двумя электронами.

Для органической химии наибольшее значение имеет углерод. У атома углерода имеется два s -электрона на первом (внутреннем) энергетическом уровне, а также четыре электрона (в соответствии с номером группы) на втором внешнем (валентном) уровне. Эти электроны распределяются по орбиталям следующим образом: два электрона занимают $2s$ -орбиталь, а оставшиеся два оказываются на двух взаимно перпендикулярных $2p$ -орбиталях. Таким образом, у атома углерода на валентном энергетическом уровне имеются два спаренных и два неспаренных электрона.

Химическая связь между атомами осуществляется путём спаривания неспаренных валентных электронов и образования общих электронных пар. Такая связь называется *ковалентной связью*.

Рассмотрим образование ковалентных связей в молекуле метана. Как известно, в химические взаимодействия атом углерода вступает в возбуждённом состоянии. Оно характеризуется четырьмя неспаренными электронами — s^1p^3 :



Каждый неспаренный электрон атома углерода спаривается с неспаренным электроном атома водорода. Таким образом атом углерода образует четыре связывающие электронные пары (ковалентные связи):



Четыре электронные пары отталкиваются друг от друга. Силы отталкивания направляют их от центра атома углерода к вершинам тетраэдра. Таким образом, молекула метана имеет тетраэдрическое строение (рис. 7).

Объясняя тетраэдрическое строение молекулы метана с помощью модели отталкивания электронных пар, мы сталкиваемся с противоречием.

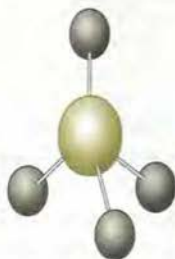


Рис. 7. Модель молекулы метана

Три ковалентные связи углерода образованы p -электронами, а четвёртая — s -электроном. Следовательно, они должны быть неравноценными. Однако экспериментально установлено, что все четыре связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле метана совершенно равноценны и расположены под углом $109^\circ 28'$. Противоречие устраняется при использовании другой модели, объясняющей геометрию молекулы, которая называется *гибридизацией орбиталей*. Эта модель разработана американским учёным Л. Полингом.

ПОЛИНГ ЛАЙНУС КАРЛ (1901—1994). Американский физик и химик, общественный деятель. Автор первых фундаментальных исследований по применению квантовой механики к изучению химической связи. Разработал теорию гибридизации валентных орбиталей, объясняющую геометрию молекулы. Много трудов посвятил структуре белков, иммунохимии, молекулярной генетике. Его научные достижения были отмечены Нобелевской премией по химии. Он один из инициаторов движения против испытаний ядерного оружия, против войны США в Индокитае. За большие заслуги в химии был избран иностранным членом Академии наук нашей страны и удостоен Золотой медали им. Ломоносова.



Предполагается, что при образовании химических связей орбитали всех валентных электронов атома углерода (одного s - и трёх p -электронов) как бы выравниваются и становятся одинаковыми. При этом все они принимают форму несимметричных, вытянутых в направлении к вершинам тетраэдра, объёмных восьмёрок, которые имеют нечто общее как с s -, так и с p -орбиталями (см. рис. 8).

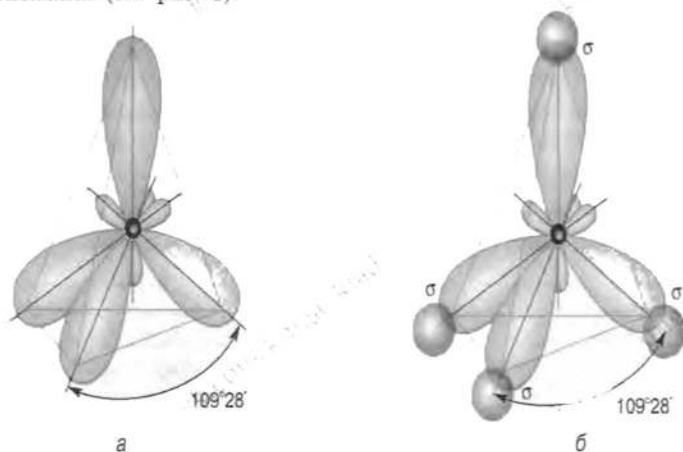


Рис. 8. Ориентация sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода (а) и модель химических связей в молекуле метана (б)

Гибридные орбитали атома углерода взаимодействуют с s -орбиталями водородных атомов, что ведёт к выделению большой энергии и образованию прочных, одинаковых по свойствам четырёх химических связей. Взаимодействия орбиталей называют ещё одним термином — *перекрывание*. Им мы и будем пользоваться в дальнейшем.

При тетраэдрическом расположении электронные облака атома углерода, являющиеся одинаково заряженными, максимально удалены друг от друга. Ядра атомов водорода будут равномерно и симметрично располагаться в пространстве. Учитывая известные законы физики, можно понять, что

замена одного из атомов водорода на другой атом приведёт к искажению тетраэдрической структуры молекулы.

Гибридизация может распространиться на разное число орбиталей. В рассмотренном случае в гибридизации участвуют все четыре валентные орбитали возбуждённого атома углерода — одного s -электрона и трёх p -электронов. Такой вид гибридизации называют sp^3 -гибридизацией.

Так можно объяснить равноценность ковалентных связей и тетраэдрическую форму молекулы метана.

Когда химическая связь образуется между одинаковыми атомами, например водорода или углерода, электронная плотность распределяется в пространстве симметрично относительно связываемых атомов. В этом случае ковалентная связь будет *неполярной*. Если ковалентная связь образуется между различными атомами, то электронная плотность смещается в сторону атома более электроотрицательного элемента. При этом ковалентная связь приобретает *полярность*.

Отметим, что в органической химии полярность является очень важной характеристикой ковалентной связи, предопределяющей её реакционную способность. Как известно, полярность связи зависит от электроотрицательности (ЭО) элементов, атомы которых связаны между собой. В таблице 1 приведены значения относительных электроотрицательностей (шкала Полинга) некоторых элементов, наиболее часто встречающихся в органических соединениях.

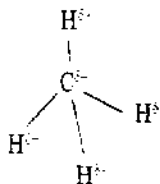
Таблица 1

Относительные электроотрицательности элементов,
наиболее часто встречающихся в органических соединениях

Элемент	Значение ЭО	Элемент	Значение ЭО	Элемент	Значение ЭО
Li	1,0	P	2,2	N	3,0
Mg	1,3	C	2,5	Cl	3,0
Al	1,6	S	2,5	O	3,5
B	2,0	I	2,6	F	4,0
H	2,1	Br	2,8		

Чем больше разница электроотрицательностей связанных элементов, тем более полярна связь между атомами.

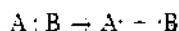
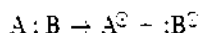
Электроотрицательность водорода немного меньше электроотрицательности углерода, поэтому электронная плотность частично смещается в сторону атома углерода. При таком смещении атом углерода получает небольшой отрицательный заряд. На атомах водорода возникает частичный положительный заряд:



Если в молекуле метана заменить один атом водорода на более электроотрицательный, например на атом хлора, то частичные заряды на атомах значительно изменятся. В связи C—Cl на атоме углерода возникает положительный заряд, а отрицательный возникает на атоме хлора. Это существенно сказывается и на полярности связей C—H. Они станут более полярны. Тетраэдрическая структура молекулы частично искажается.

2. Учитывая электроотрицательности атомов, укажите, какие заряды возникают на атомах в связях C—H, C—F, C—N, C—O, C—Cl. В каком порядке следует расположить указанные связи по возрастанию полярности?

Для понимания химических реакций важен не только процесс образования ковалентной связи, но и процесс её разрыва. Разрыв ковалентных связей может происходить двумя различными путями:



В первом случае происходит *гетеролитический* разрыв связи, связывающая электронная пара остаётся при более электроотрицательном атоме. Этот атом становится отрицательно заряженным ионом, а другой атом — положительно заряженным ионом. Во втором случае происходит *гомолитический* разрыв связи. При этом происходит разъединение связывающей электронной пары, и молекула распадается на две незаряженные частицы, у каждой из которых оказывается по одному неспаренному электрону. Такие частицы называют *свободными радикалами*. Обычно они неустойчивы и поэтому химически активны. В результате они быстро превращаются в стабильные молекулы.

Неполярные или малополярные ковалентные связи более склонны к гомолитическому разрыву, а полярные — к гетеролитическому.

Приведённые данные о характере связей в молекулах органических соединений и их способности разрываться с образованием ионов или свободных радикалов являются очень важными. Они помогают понять, как органические вещества вступают в различные реакции.

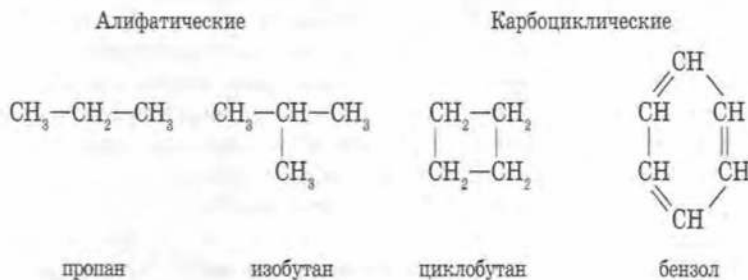
Вопросы и задания

1. В состав органических соединений входят элементы (кроме перечисленных в тексте): фосфор, бром, хлор, литий, бор и др. Составьте схемы их валентных оболочек. Охарактеризуйте относительную полярность связей атомов этих элементов с атомом углерода.
2. Объясните равноценность связей в молекуле метана. Будут ли равноценными связи в молекулах CH_3Cl , CF_4 , CF_2Cl_2 , CHCl_3 ? Какой тип гибридизации характерен для орбиталей атомов углерода в этих молекулах?
3. Оцените следующие связи с точки зрения возможного гомолитического или гетеролитического разрыва: $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{F}$, $\text{C}-\text{Mg}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Li}$.
4. Как на основе представлений о гибридизации можно объяснить тетраэдрическое строение молекулы метана? Повторит ли пространственную структуру метана дейтерированный метан CH_3D ?

§ 4. Классификация органических соединений

Несколько поколений исследователей, развивающих органическую химию как науку, создали чёткую систему знаний. Она охватывает огромный фактический и теоретический материалы и представляет его в удобном для изучения виде. В основу этой системы положена научная классификация органических соединений.

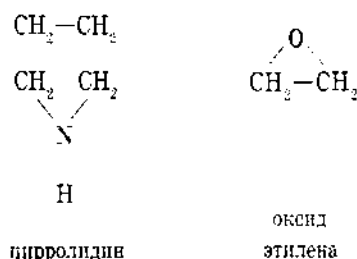
При классификации и систематизации органических соединений учитывают особенности углеродного скелета молекулы. По этому признаку выделяют две большие группы органических веществ — два ряда: соединения с открытой цепью — *алифатические соединения* и соединения с замкнутыми структурами (циклами) — *циклические соединения*. Приведём примеры:



Циклические соединения в свою очередь делятся на *карбоциклические* и *гетероциклические*. К карбоциклическим относят вещества, которые содержат циклы, построенные только из атомов углерода. Примерами карбоциклических соединений являются циклобутан и бензол, структурные

формулы которых приведены выше. Циклы гетероциклических соединений содержат, кроме атомов углерода, другие атомы, например кислорода, азота, серы.

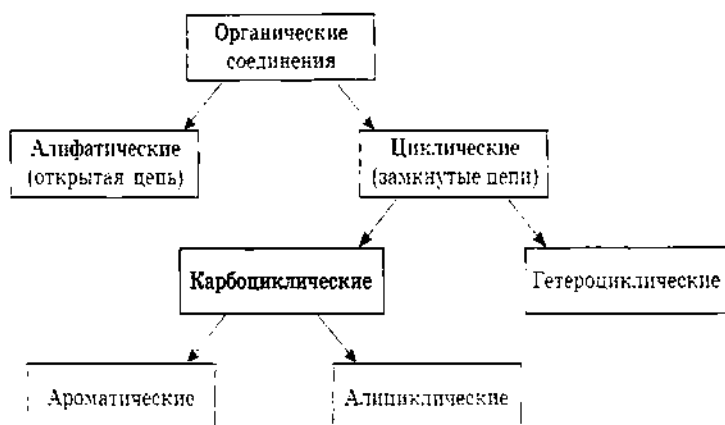
Примерами гетероциклических соединений могут быть:



Среди карбоциклических соединений можно выделить две группы: *алициклические*, сходные по свойствам с соединениями нециклического строения, т. е. алифатическими соединениями;

ароматические соединения, имеющие в составе молекул устойчивую циклическую группировку атомов с особым типом связей.

Из приведённых выше примеров карбоциклических соединений циклобутан относится к алициклическим, а бензол — к ароматическим соединениям. Всё сказанное можно суммировать в виде схемы:



Каждый ряд состоит из групп веществ, близких между собой по структуре, а следовательно, и по химическим свойствам. Эти группы соединений называются *классами*. Особенно важны классы углеводородов, объединяющие вещества, молекулы которых состоят только из углерода и водорода.

Кроме углеводородов, известно много соединений, в молекулах которых атомы углерода связаны не только с атомами водорода, но и с другими

атомами либо их группами, например $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$. Такие части молекул получили название *функциональных групп*. Они во многом определяют химические свойства (химическую функцию) веществ.

✓ Атом или группа атомов, определяющие принадлежность веществ к конкретному классу и характеризующие их наиболее существенные свойства, называются **функциональными группами**.

В таблице 2 приведены основные функциональные группы и содержащие их классы органических соединений.

Таблица 2

Функциональные группы и основные классы органических соединений

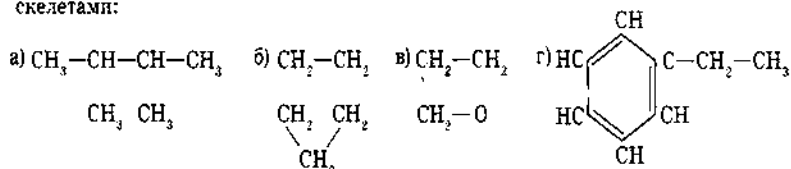
Функциональная группа	Класс соединений	Типичный представитель	
		Название	Формула
Галогены	Галогенопроизводные	Бромэтан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$
Гидроксил, $-\text{OH}$	Спирты Фенолы	Метанол Фенол	CH_3-OH $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$
Карбонил, $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Альдегиды	Уксусный альдегид	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ $ $ H
	Кетоны	Ацетон	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ $ $ O
Карбоксил, $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—C—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоновые кислоты	Уксусная кислота	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ $ $ OH
Оксигруппа, $-\text{O}-$	Простые эфиры	Диэтиловый эфир	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
Сложноэфирная, $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—C—} \\ \\ \text{O—} \end{array}$	Сложные эфиры	Этиловый эфир уксусной кислоты	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ $ $ OC_2H_5
Аминогруппа, $-\text{NH}_2$	Амины	Этиламин Анилин	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$
Нитрогруппа, $-\text{NO}_2$	Нитросоединения	Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$
Сульфогруппа, $-\text{SO}_3\text{H}$	Сульфокислоты	Бензолсульфокислота	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$

В молекулах органических соединений может находиться несколько функциональных групп. Если эти группы одинаковы, соединения относятся к *полифункциональным*. Но бывают соединения, которые содержат различные функциональные группы. Их относят к *гетерофункциональным*, или соединениям со смешанными функциями.

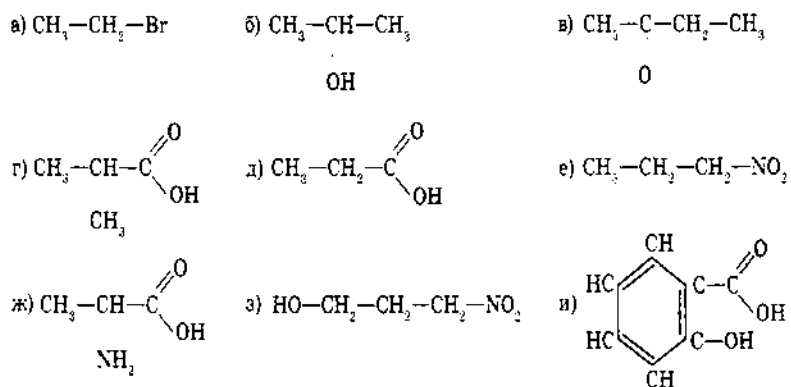
Функциональные группы в большей степени определяют свойства соединений, чем скелет молекулы.

Вопросы и задания

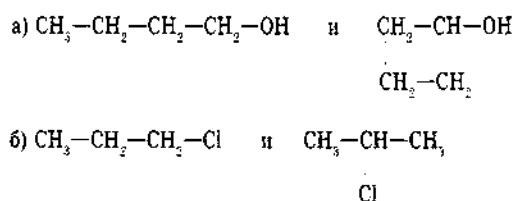
1. К каким типам структур относятся соединения со следующими углеродными скелетами:

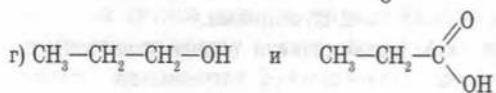
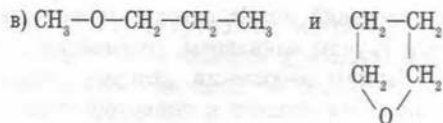


2. В приведённых соединениях выделите функциональные группы и отнесите их к соответствующим классам:

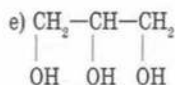
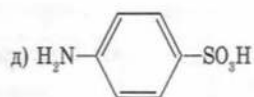
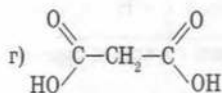
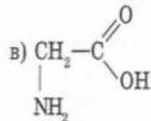
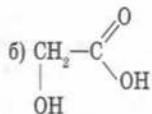
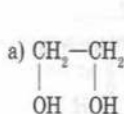


3. Определите для указанных ниже пар соединений сходство в их структурах и различия между ними:





4. Какие изомеры соответствуют составу $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$? Приведите их структурные формулы и определите принадлежность к соответствующим классам.
5. Среди приведённых ниже структур найдите полифункциональные и гетерофункциональные органические соединения:





Изучение органических соединений целесообразно начинать с класса углеводородов, к которым относится множество веществ, образованных двумя химическими элементами — углеродом и водородом. Существует несколько классов углеводородов. Они проявляют ряд общих химических свойств, но в то же время могут значительно различаться между собой благодаря наличию структурных особенностей. Именно этим особенностям и влиянию их на свойства веществ в дальнейшем будет уделено основное внимание.

§ 5. Алканы. Структура и физические свойства. Номенклатура

В молекулах углеводородов атомы углерода связаны в различные структуры: линейные или разветвлённые цепи, а также циклы. При этом атомы углерода могут быть связаны между собой одинарными (σ), двойными ($\sigma + \pi$), тройными ($\sigma + 2\pi$) связями.

☒ Углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны только сигма-связями, относят к классу предельных углеводородов, или алканов.

Класс алканы объединяет большую группу веществ, в том числе уже известных нам метана, этана, пропана и др. Это очень важные для науки и практики вещества. Они широко распространены в природе, так как входят в состав нефти и природного газа. Метан может накапливаться в шахтах и выделяться со дна водоёмов (рис. 9).

В молекулах алканов атомы углерода соединены между собой ковалентными связями, образуемыми путём перекрывания их sp^3 -гибридных орбиталей. Как вам уже известно, такие связи относятся к σ -связям (рис. 10).

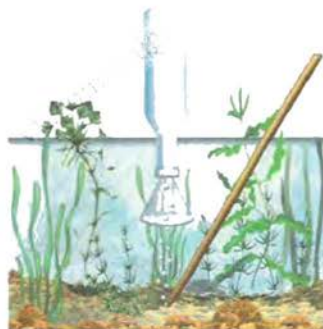


Рис. 9. Выделение метана со дна болота

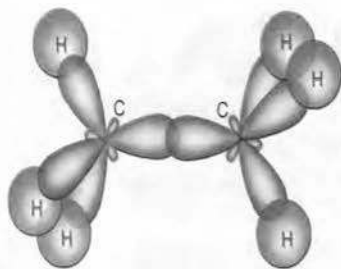


Рис. 10. Схема перекрывания электронных орбиталей при образовании ковалентных связей в молекуле этана

Все остальные валентности атомов углерода израсходованы на образование σ -связей с атомами водорода, т. е. они до предела насыщены водородом. Отсюда происходят старые названия этих углеводородов — *насыщенные*, или *предельные*.

Углеродный скелет молекул углеводородов может быть линейным или разветвленным. Алканы первого типа называются *линейными* или *нормальными*, а вторые — *разветвленными* или *изоструктурными*. Такое подразделение

имеет смысл, так как свойства всех веществ во многом зависят от строения их скелета.

В таблице 3 приведены названия и формулы нормальных алканов. Обратите внимание на их названия и физические свойства. Первые четыре вещества имеют исторически сложившиеся названия. Названия углеводородов, начиная с пентана, образованы от греческих чисел, соответствующих числу атомов углерода в молекуле. Для наименования всех предельных углеводородов принят суффикс *-ан*.

Таблица 3

Линейные алканы

Название углеводорода	Молекулярная формула	Формула строения	Температура (в °C)	
			плавления	кипения
Метан	CH_4	$\text{H}-\text{CH}_2-\text{H}$	-182	-162
Этан	C_2H_6	$\text{H}-(\text{CH}_2)_2-\text{H}$	-183	-89
Пропан	C_3H_8	$\text{H}-(\text{CH}_2)_3-\text{H}$	-187	-42
Бутан	C_4H_{10}	$\text{H}-(\text{CH}_2)_4-\text{H}$	-138	-0,5
Пентан	C_5H_{12}	$\text{H}-(\text{CH}_2)_5-\text{H}$	-130	+36
Гексан	C_6H_{14}	$\text{H}-(\text{CH}_2)_6-\text{H}$	-95	+69
Гептан	C_7H_{16}	$\text{H}-(\text{CH}_2)_7-\text{H}$	-91	+98
Октан	C_8H_{18}	$\text{H}-(\text{CH}_2)_8-\text{H}$	-57	+126
Нонан	C_9H_{20}	$\text{H}-(\text{CH}_2)_9-\text{H}$	-54	+151
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{H}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{H}$	-30	+174
и т. д.	...	...	...	...
	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$		

Рассматривая молекулярные формулы веществ в таблице 3, вы заметили постоянную разницу в составе молекул — на группу атомов CH_2 — при переходе от одного члена ряда к следующему. Эта группа называется *метиленовой группой*. Таким образом, алканы составляют совокупность подобных по структуре, а также и по химическим свойствам соединений — *гомологов* (от греческого *homologia* — «подобный»), которая получила название *гомологического ряда*. Состав углеводородов гомологического ряда алканов можно выразить общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

✓ Гомологическим называют ряд органических веществ, отличающихся друг от друга числом метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ и имеющих сходные строение и свойства.

Метиленовую группу называют *гомологической разностью*.

Сходство химических свойств гомологов значительно упрощает изучение органических соединений.

Используя общую формулу, можно определить состав молекулы неизвестного алкана. Например, если $M_r = 72$, то решаем уравнение с одним неизвестным:

$$\begin{aligned} 72 &= 12n + 2n + 2 \\ 14n &= 70 \\ n &= 5 \end{aligned}$$

Следовательно, формула углеводорода: C_5H_{12} .

На рисунках 11 и 12 изображены модели молекул пропана и бутана. Атомы углерода в них расположены не по прямой линии, как мы пишем в структурных формулах, а зигзагообразно. Причина этого — в тетраэдрическом направлении валентных связей атомов углерода.

Независимо от числа углеродных атомов в цепи тетраэдрическая ориентация связей всегда сохраняется. Поэтому реальная цепь углеродных атомов никогда не может быть линейной. Она всегда имеет зигзагообразный характер.

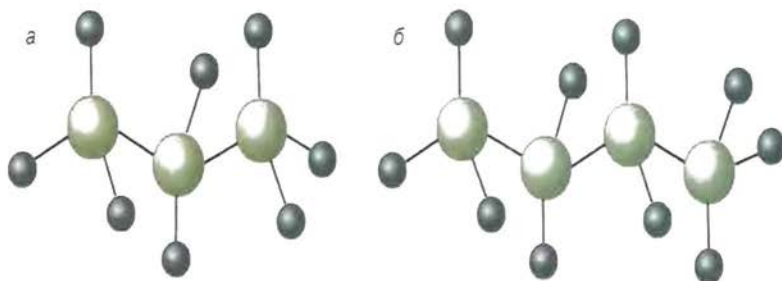


Рис. 11. Шаростержневые модели молекул пропана (а) и бутана (б)

В реальных молекулах атомы и группы атомов свободно вращаются вокруг σ -связи. В результате углеродная цепь во времени может принимать различные *пространственные формы*.

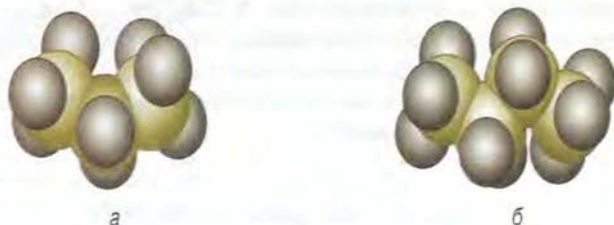


Рис. 12. Масштабные модели молекул пропана (а) и бутана (б)

Соберите модель молекулы пентана и поверните четвёртый атом углерода на 180° вокруг связи, соединяющей его с третьим атомом. Отметьте форму молекулы. Теперь аналогичным образом поверните второй атом углерода вокруг связи между вторым и третьим атомами углерода. Какую форму примет молекула в этом случае?

При вращении вокруг σ -связей в молекуле пентана образовались две формы молекул: одна более изогнутая, чем исходный зигзаг, а вторая имеет почти кольцеобразную структуру (рис. 13). Нетрудно заметить, что при вращении фрагментов молекулы вокруг σ -связей порядок соединения атомов друг с другом не меняется.

Подобное вращение атомов в молекулах — результат проявления теплового движения, если нет препятствующих этому факторов. Таким фактором, например, может быть громоздкость фрагмента молекулы, который следовало бы развернуть в другом направлении. Наиболее энергетически выгодна вытянутая форма молекулы, в которой фрагменты больше всего удалены друг от друга и испытывают наименьшее отталкивание групп и связей. Разновидности пространственных структур, вызванные вращением вокруг σ -связей, называют *конформациями*. Они легко претерпевают взаимные переходы. Поэтому различные конформации не могут быть разделены.

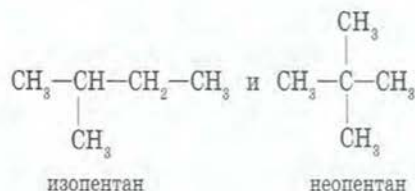
Физические свойства. Все алканы нерастворимы в воде, но могут растворяться в органических растворителях.

Первые четыре вещества от CH_4 до C_4H_{10} при обычных условиях — газы, от C_5H_{12} до $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ — жидкости, а с $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ — твёрдые вещества. Изменение структуры углеродного скелета существенно влияет на физические свойства углеводородов. Из данных, приведённых в таблице 3, видно, что с увеличением молекулярной массы углеводородов последовательно возрастают их температуры плавления и кипения.

Эту зависимость можно объяснить строением углеводородов. С ростом углеводородной цепи возрастают силы притяжения между молекулами, и

поэтому требуется всё более высокая температура для преодоления этих сил, чтобы могло произойти плавление или кипение веществ. Температура плавления и кипения зависят и от разветвленного скелета молекул. Например, углеводороды с разветвлённой цепью атомов кипят при более низкой температуре, чем их изомеры неразветвлённого строения. Так, бутан кипит при температуре $-0,5^{\circ}\text{C}$, а изобутан — при $-11,7^{\circ}\text{C}$. Такому явлению можно дать следующее объяснение. Молекулы неразветвлённого строения плотнее прилегают друг к другу и сильнее взаимодействуют между собой, чем молекулы разветвлённого строения. Поэтому для преодоления межмолекулярных сил в первом случае требуется более сильное нагревание. Чем больше разветвлены молекулы, тем меньше межмолекулярное взаимодействие и тем ниже температура кипения вещества. В то же время увеличение степени разветвлённости скелета молекулы приводит к увеличению температуры плавления.

Номенклатура алканов. Если мы встречаемся с разветвлёнными высшими алканами, то при их названии не можем ограничиться уже известным нам правилом, основанным на использовании приставки «изо». Действительно, называя разветвлённый углеводород C_5H_{12} изопентаном, мы сталкиваемся с определёнными затруднениями, так как имеется два изопентана:



Поэтому была разработана система названий с учётом строения углеродного скелета. Главное её достоинство — однозначность названия, являющегося отражением реальной структуры.

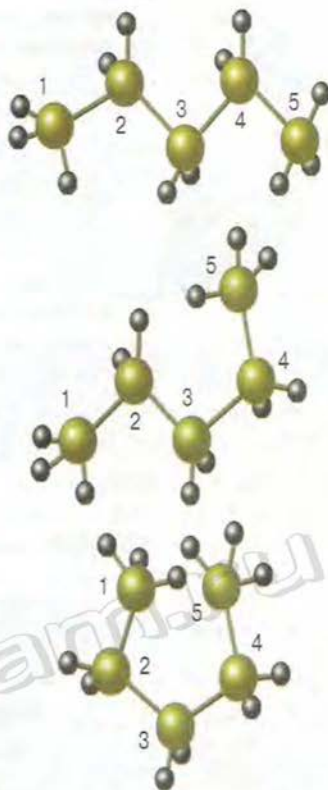


Рис. 13. Различные пространственные формы молекулы *n*-пентана, образующиеся в результате вращения вокруг $\text{C}-\text{C}$ связей



Рис. 14. В основе структуры органических соединений лежат углеродные цепи, обладающие большой гибкостью и прочностью

Международный союз химиков (ИЮПАК, IUPAC) разработал правила *систематической* номенклатуры, в соответствии с которыми называют углеводороды и другие органические соединения. Углеводород изостроения можно рассматривать как продукт замещения атомов водорода в углеводороде нормального строения на углеводородные радикалы — мысленно выделяемые остатки молекулы углеводорода. В таблице 4 приведена структура простейших радикалов и их названия.

Названия углеводородных радикалов образуются от названий соответствующих углеводородов путём замены суффикса *-ан* на суффикс *-ил*.

Таблица 4

Простейшие углеводородные радикалы

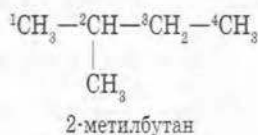
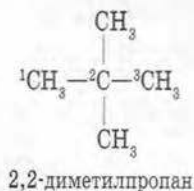
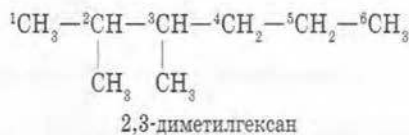
Структура алкана	Название углеводорода	Формула радикала	Название углеводородного радикала
CH_4	Метан	CH_3-	Метил
CH_3-CH_3	Этан	CH_3-CH_2-	Этил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ CH_3 $\text{CH}-$ CH_3	Пропил Изопропил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутил Вторичный бутил (втор. бутил)
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ CH_3	Изобутан	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH_3 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ CH_3	Изобутил Третичный бутил (трет. бутил)

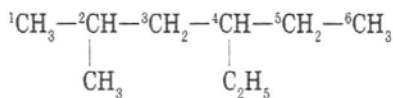
От каждого углеводорода можно образовать столько радикалов, сколько неэквивалентных положений атомов водорода в нём имеется. Например, в метане и этане все атомы водорода занимают равноценные эквивалентные положения, и удаление любого из них приводит соответственно к радикалу CH_3- (метил) от метана и CH_3-CH_2- (этил) от этана. В составе пропана $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ шесть атомов водорода, связанных с концевыми (первичными) атомами углерода, являются эквивалентными. Два атома водорода, связанных с центральным (вторичным) атомом углерода, по своему положению отличаются от вышеупомянутых. То есть пропан имеет два неэквивалентных положения атомов водорода, и, соответственно, можно получить два радикала: пропил и изопропил.

Представления об углеводородных радикалах помогут вам в дальнейшем «собирать» структуры молекул различных органических веществ, так как радикал можно рассматривать как основной структурный элемент («строительный блок») любой органической молекулы. Например, бутан можно рассматривать как структурное образование, возникающее в результате соединения друг с другом радикалов метила (CH_3-) и пропила ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) или двух этильных (CH_3-CH_2-) радикалов:



Для того чтобы дать углеводороду систематическое название, необходимо в структуре выделить самую длинную цепочку углеродных атомов, которую принято называть *главной цепью*. Атомы углерода в ней нумеруют с того конца, ближе к которому встречается первый заместитель (радикал), далее перечисляют заместители (радикалы) с указанием их места в главной цепи и в конце ставят название углеводорода, соответствующее главной цепи. Приведённые ниже примеры помогут уяснить принципы систематической номенклатуры:



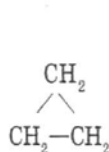


2-метил-4-этилгексан

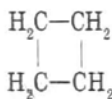
Для обозначения углеводородов нормального (неразветвленного) строения в начале названия ставят букву *н*: *н*-бутан, *н*-гексан и т. п.

Принципы составления систематических названий алканов являются базовыми для номенклатуры других классов органических соединений.

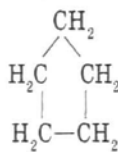
Кроме рассмотренных углеводородов с открытой цепью атомов, существуют углеводороды замкнутого циклического строения. Их называют *циклоалканами*, например:



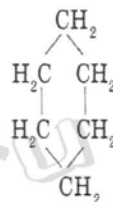
циклопропан



циклобутан

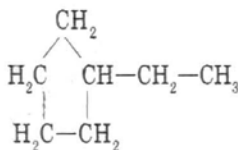


циклопентан

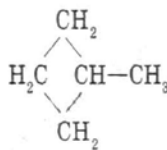


циклогексан

Циклоалканы отличаются по составу от соответствующих им алканов тем, что в их молекулах содержится на два атома водорода меньше. Поэтому общая формула циклоалканов — C_nH_{2n} . Молекулы циклоалканов часто содержат боковые углеводородные цепи. В названиях циклоалканов циклу отводится роль основного структурного фрагмента, например:



этилциклопентан

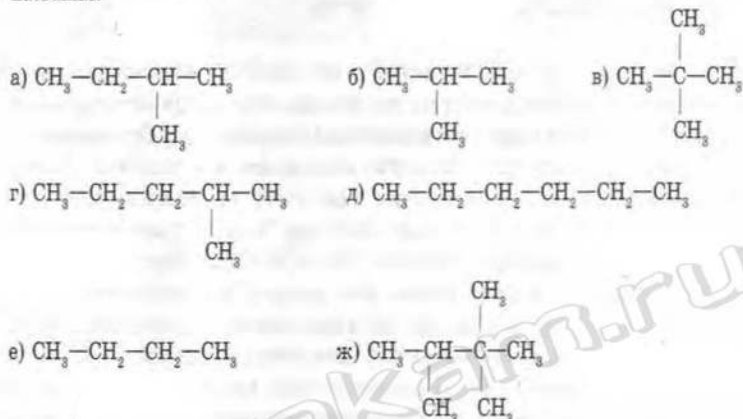


метилциклобутан

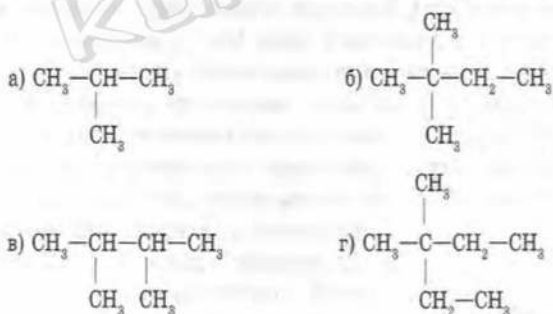
Вопросы и задания

1. Как на основе электронной теории объяснить зигзагообразное строение углеродной цепи?
2. Могут ли существовать алканы, не менее половины молекулярной массы которых составляет водород?
3. Какой углеводород — *н*-гептан или изомерный ему 2,2-диметилпентан — будет иметь более высокую температуру кипения и почему?

4. Составьте молекулярные формулы алканов, в молекулах которых содержится:
а) 8 атомов углерода; б) 20 атомов углерода; в) 26 атомов водорода. Определите их молекулярные массы.
5. Даны формулы веществ: C_2H_4 , C_3H_{10} , C_5H_{18} , C_6H_6 , $C_{12}H_{24}$. Какие из них относятся к предельным углеводородам?
6. Определите молекулярные формулы алканов, относительные молекулярные массы которых равны: а) 100; б) 142.
7. Составьте структурные формулы всех изомеров *n*-гептана.
8. Укажите изомеры среди веществ, формулы которых приведены ниже, и дайте им названия:



9. Составьте систематические названия веществ, формулы которых даны ниже:



10. Составьте структурные формулы: а) 3-этилгептана; б) 2,2-диметилгексана; в) 2-метил-3-этилгептана; г) 3-метил-5-этилгептана.
11. В закрытом сосуде содержится смесь пропана и воздуха (1 : 1 по объёму). Как изменится давление в сосуде после сжигания пропана и приведения смеси к нормальной температуре?
12. Найдите молекулярную формулу вещества, содержащего по массе 82,76% углерода и 17,24% водорода; плотность вещества при нормальных условиях — 2,59 г/л.

Изготовьте из пластилина или другого материала модели различных конформаций молекулы *n*-бутана, получаемых вращением фрагментов молекулы вокруг С—С связи между вторым и третьим атомами углерода.

§ 6. Химические свойства алканов

Известно, что структура вещества и его свойства взаимосвязаны. Для органических соединений это так же важно, как и для неорганических. Этот закон выражен в одном из положений теории А. М. Бутлерова о том, что структура органического вещества определяет его свойства. Обычно в молекуле органического соединения присутствует реакционный центр, который определяет его химические свойства. Часто в роли такого центра выступают функциональные группы. Но в алканах таковых нет. Если химическую реакцию рассматривать как процесс разрыва старых и образования новых химических связей, то химические свойства алканов определяются прочностью и полярностью химических связей С—С и С—Н. Связь С—С неполярная, а С—Н малополярная. Обе они — прочные ковалентные связи. Это и предопределяет относительную инертность алканов ко многим реагентам. Так, например, если пропускать метан через раствор перманганата калия KMnO_4 (сильный окислитель), то фиолетовая окраска, присущая раствору перманганата (иону MnO_4^-), не исчезнет. Значит, метан не окисляется даже таким сильным окислителем.

Опыты, подтверждающие химическую инертность алканов, первоначально были восприняты как главные в их химической характеристике. И эти углеводороды получили название парафинов (от лат. *parum offinis* — «мало средства»). И всё же алканы могут вступать в реакции,

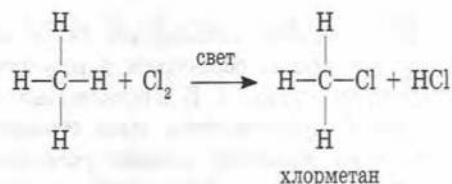
например, с хлором. Эта реакция происходит только под воздействием солнечного света.

Был проведён следующий эксперимент. В темноте колбу наполнили метаном и хлором. Признаков реакции не наблюдалось. Затем колбу перенесли на место, умеренно освещённое солнцем. Сразу же началось взаимодействие, на что указывало постепенное ослабление окраски хлора. В реакционной смеси были

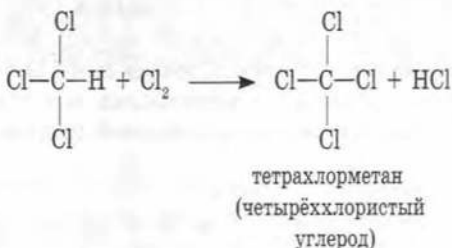
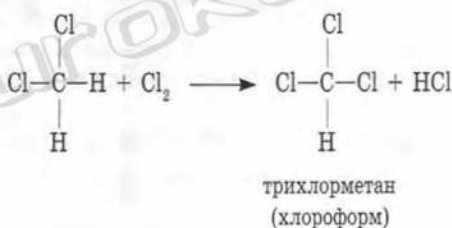
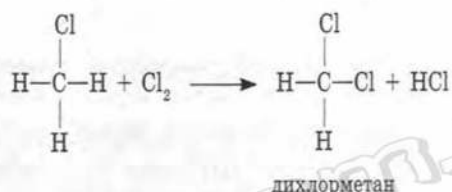


Рис. 15. Хлорирование метана

обнаружены хлороводород и жидкие продукты, содержащие в своём составе как углерод, так и хлор. Рассматриваемый процесс замещения водорода хлором называется *хлорированием*. Хлорирование имеет определённые закономерности. Сначала в метане замещается один из атомов водорода*:



Но обычно процесс не останавливается на стадии образования хлорметана. Атомы водорода продолжают замещаться на атомы хлора:



* При составлении уравнений реакций в органической химии знак равенства обычно заменяют стрелкой (или двумя противонаправленными стрелками, если реакция обратима).

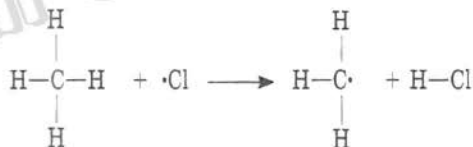
Последовательную цепь реакций метана с хлором можно выразить следующей краткой схемой:



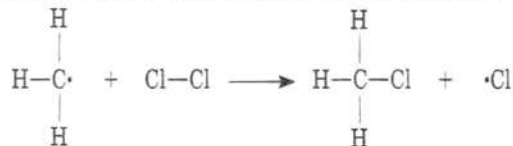
Приведённые выше уравнения показывают, какие вещества вступают в реакцию и какие продукты образуются в результате реакции, но механизма процесса они не отражают. В действительности хлорирование имеет цепной характер и осуществляется через образование свободных радикалов. Известно, что химическая реакция включает в себя разрыв одних связей и образование новых. Разрушаются в первую очередь менее прочные связи. В данном случае наименее прочной является связь Cl—Cl. Для её разрыва достаточно световой энергии, поглощаемой молекулами хлора:



Образовавшиеся атомы хлора имеют в наружном слое по одному неспаренному электрону, т. е. являются свободными радикалами. Они обладают высокой химической активностью. Когда радикал обближается с молекулой метана, он гомолитически расщепляет связь C—H. При этом образуется хлороводород:

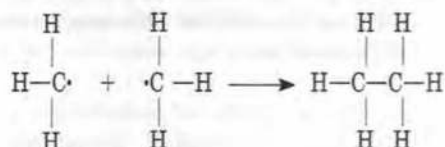


Молекула метана превращается в частицу с одним неспаренным электроном. Новый радикал $\cdot\text{CH}_3$ (метил) в свободном состоянии существует примерно $8 \cdot 10^{-3}$ с. Он быстро вступает во взаимодействие с молекулой хлора, вызывая в ней гомолитический распад связи Cl—Cl. В результате образуется продукт замещения — метилхлорид, и в реакционной среде появляется новая активная частица радикальной природы — атом хлора:

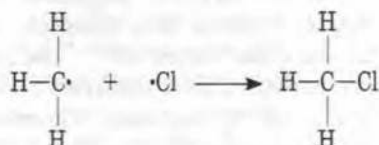


Вновь образовавшийся атом хлора взаимодействует со следующей молекулой метана. При этом ещё раз получаются хлороводород и радикал метил. Так процесс может продолжаться до тех пор, пока не израсходу-

ются реагенты или не исчезнут свободные радикалы. Это может произойти, например, при их соединении друг с другом либо с другими радикалами:



или



В рассматриваемых реакциях все этапы процесса протекают с участием частиц радикальной природы. Такие реакции называют *реакциями радикального замещения*. Реакция происходит через цепь элементарных актов, каждый из которых может осуществиться, если произошёл предыдущий. Это послужило основанием для более точного названия таких процессов — *цепные свободнорадикальные реакции*.

В разработке теории цепных реакций большая заслуга принадлежит советскому учёному академику Н. Н. Семёнову и английскому учёному С. Хиншелвуду. За выдающиеся труды в этой области они удостоены Нобелевской премии.

Аналогично хлор взаимодействует с другими алканами. В результате реакции обычно образуется смесь хлорпроизводных соответствующего углеводорода.

Составьте схему радикального замещения при взаимодействии этана с хлором (замещение одного и двух атомов водорода). Сколько всего продуктов хлорирования этана может образоваться в этих реакциях?

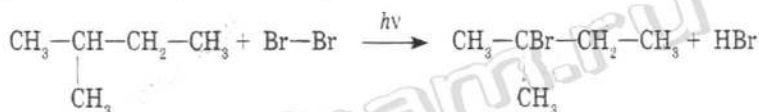
СЕМЁНОВ НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ (1896—1986). Российский учёный, один из основоположников химической физики, основатель научной школы, академик АН СССР, дважды Герой Социалистического Труда. Создал общую количественную теорию цепных реакций. Разработал теорию теплового взрыва газовых смесей. Был удостоен Ленинской, Государственной премий СССР, Нобелевской премии (совместно с С. Хиншелвудом). Награждён Золотой медалью им. Ломоносова АН СССР.



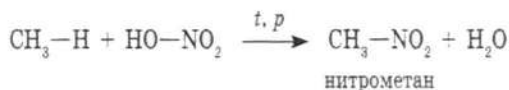


ХИНШЕЛВУД СИРИЛ НОРМАН (1897—1967). Английский физико-химик, один из создателей теории цепных реакций, член и президент Лондонского королевского общества, иностранный член АН СССР. За труды по кинетике и механизмам цепных разветвлённых процессов награждён Нобелевской премией (совместно с Н. Н. Семёновым).

Атомы водорода в алканах отличаются различной реакционной способностью. Наиболее активным является атом водорода, связанный с третичным атомом углерода, наименее активным — связанный с первичным атомом углерода. В зависимости от этого образуются соответствующие продукты реакции. Например, при бромировании изопентана образуется преимущественно 2-бром-2-метилбутан:

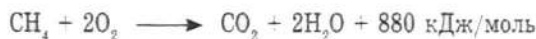


Другим примером радикального замещения является нитрование алканов (воздействие азотной кислотой). Реакции происходят в газовой фазе при повышенных температуре и давлении:



Важным химическим свойством алканов является горение. В быту используется природный газ, состоящий главным образом из метана с примесью этана, пропана, бутана. При этом алканы окисляются кислородом воздуха. Термин *окисление* в органической химии используют несколько в ином смысле, чем в неорганической. Под окислением понимают процессы введения в молекулы органических соединений атомов кислорода или отщепления водорода.

Проведём опыт: подожжём метан, подаваемый через газоотводную трубку, которую опустим в стеклянный цилиндр, наполненный кислородом. Через некоторое время мы заметим, что стенки цилиндра стали влажными. Прильём в цилиндр известковую воду — она мутнеет. Из этих наблюдений следует, что при горении метана образуются вода и диоксид углерода:



Горение метана (рис. 16) и других углеводородов — экзотермический процесс. Как видно из уравнения реакции, при сгорании 1 моль метана выделяется значительное количество тепловой энергии, которую можно использовать в быту, на производстве, в работе транспорта.

Смесь метана с кислородом или воздухом при поджигании может взрываться. Наиболее сильный взрыв произойдёт, если метан с кислородом смешан в объёмном отношении 1 : 2 (в соответствии с коэффициентами в уравнении реакции). При других объёмных отношениях газов взрыв будет меньшей силы. По этой причине существует опасность взрыва при утечке газа в заводских котельных, квартирах, каменноугольных шахтах при скоплении в них метана. Чтобы избежать её, в шахтах, например, устанавливают мощные вентиляционные устройства. Для контроля за поступлением метана работают автоматические приборы — анализаторы, сигнализирующие о появлении газа.

В квартирах газовые анализаторы отсутствуют. Для того чтобы избежать взрыва при бытовом использовании газа, на газовых станциях в бытовой газ добавляют некоторое количество вещества, называемого метилмеркаптаном — CH_3SH . Это вещество имеет сильный неприятный запах, предупреждающий о том, что произошла утечка газа. Сигнал требует от нас проверить работу газовой горелки и быстро проветрить помещение.

Углеводороды с большой молекулярной массой окисляются с некоторыми особенностями. Проведём такой эксперимент. Поместим в фарфоровую чашку кусочек парафина, представляющего собой смесь твёрдых высших углеводородов, расплавим его и подожжём. При горении образуется много копоти. Заметим, что газообразные вещества хорошо смешиваются с воздухом и обычно сгорают полностью. Во время горения расплавленного парафина окисление происходит на поверхности жидкости. При этом кислорода для полного окисления не хватает. Поэтому часть углерода выделяется в свободном мелкодисперсном виде, образуя сажу. Она находит применение при изготовлении резины, типографской краски и т. д.

Сажу можно получить из алканов и при сильном нагревании. Например, при сжигании метана в условиях недостатка кислорода одна часть метана сгорает, а другая — разлагается на простые вещества:

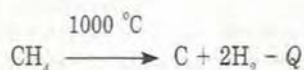
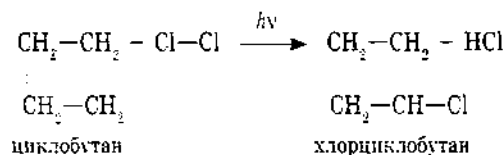


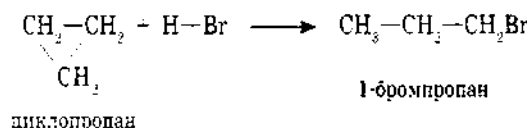
Рис. 16. Природный газ (метан) горит слегка голубоватым почти бесцветным пламенем, не оставляя копоти

Существуют и другие варианты окисления углеводородов, позволяющие получать из алканов важные кислородсодержащие органические вещества. Эти реакции будут рассмотрены при характеристике соединений других классов.

Описанными химическими свойствами обладают и циклоалканы, имеющие много общего с алканами: они горючи, атомы водорода в них могут замещаться галогенами:



Циклоалканы имеют свои особые химические свойства: они заключаются в том, что углерод-углеродные связи в их молекулах могут сравнительно легко разрушаться. Такие реакции характерны для соединений с малыми циклами, особенно для циклопропана. Это происходит потому, что химические связи в циклопропане напряжены и ослаблены:



Вопросы и задания

1. Как опытным путём можно отличить метан от водорода?
2. Бром действует на алканы подобно хлору. Составьте уравнения реакций последовательного бромирования этана.
3. Составьте уравнения двух-трёх реакций последовательного хлорирования бутана.
4. При действии на этан азотной кислотой в процессе нагревания образовалось нитро-соединение. Составьте уравнение реакции нитрования. Какова масса получившегося монопроизводного, если в реакцию вступает 4,48 л (н. у.) этана? Выход продукта равен 65 %.
5. Составьте таблицу, обобщающую сведения о предельных углеводородах. Сделайте в ней три графы: свойства углеводородов; примеры уравнений реакций; применение в соответствии со свойствами.
6. Монохлорпроизводное алкана содержит 33,3 % хлора. Определите молекулярную формулу соединения. Приведите структурные формулы всех его изомеров.
7. Плотность алкана по азоту равна 2. В его состав входят 85,7 % углерода и 14,3 % водорода. Составьте структурную формулу алкана. Напишите уравнение реакции его бромирования с образованием монобромпроизводного.

8. При сжигании алкана массой 8,8 г образовалось 26,4 г диоксида углерода. Плотность вещества в нормальных условиях — 1,964 г/л. Найдите его молекулярную формулу. Составьте уравнение сгорания углеводорода.
9. Какой состав газовой смеси, образующейся при взаимодействии 89,6 л метана (н. у.) с 64 г кислорода? Какова плотность получившейся смеси по азоту?

Домашний эксперимент

Изготовьте из пластилина модели молекул: а) циклопропана; б) метилциклогексана.

§ 7. Применение и получение алканов

Вся история последнего столетия — это борьба за доступ к источникам углеводородного сырья, так как мировая экономика и социальная сфера не могут функционировать без потребления больших количеств углеводородов. Это тепло в наших квартирах и электроэнергия, вырабатываемая на тепловых электростанциях, а следовательно, бесперебойная работа предприятий. Все виды транспорта — автомобили, тепловозы, речные и морские суда, а также авиация потребляют углеводороды в качестве энергоносителей. Глубокая химическая переработка углеводородного сырья обеспечивает нас новыми материалами — пластмассами, каучуками, волокнами.



Рис. 17. Хранилище алканов

Как известно, углеводородным сырьём является нефть, а также попутные и природные газы (рис. 17). Природные месторождения газов примерно на 99% состоят из метана. Попутными называют те газы, которые сопутствуют нефтяным месторождениям. Они содержат 30—40% метана, 10—20% этана, около 20% пропана, примерно столько же бутана.

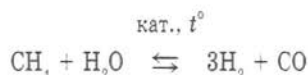
1. За сутки на нефтеперерабатывающем заводе получают 500 т попутного газа. Какой объём (при 20 °С) метана, этана, пропана и бутана можно получить при этом? Массовые доли газов составляют: метана — 40%, этана — 17%, пропана — 23%, бутана — 20%.

Высокая теплотворная способность углеводородов обуславливает использование их в качестве топлива (рис. 18). Алканы находят широкое применение в быту и на производстве. Получило распространение применение пропана и бутана в виде сжиженного газа, особенно в тех местностях, где нет подводки природного газа. Жидкие углеводороды используют как горючее для двигателей внутреннего сгорания в автомашинах, самолётах и др.



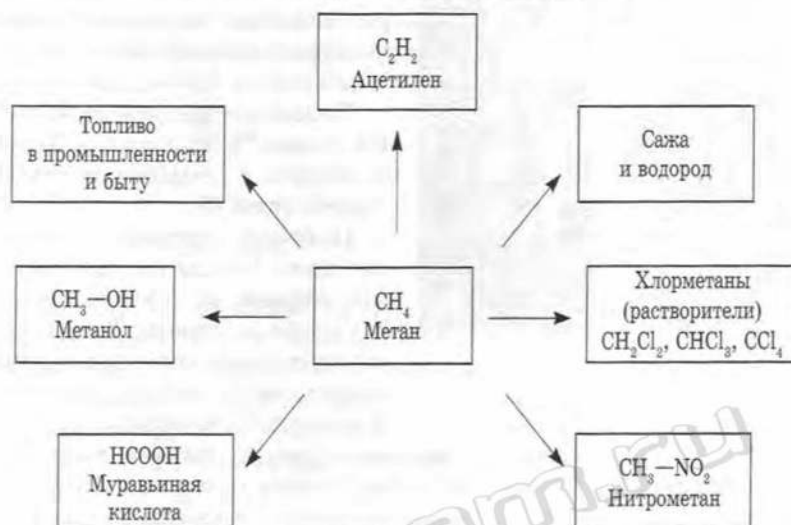
Рис. 18. Для различных видов транспорта требуется неодинаковое топливо: бензин, керосин, дизельное топливо

В последнее время метан всё чаще применяют в качестве химического сырья в промышленности. Он служит основным источником получения водорода для синтеза аммиака и других важных соединений. Метан вступает в реакцию с водяным паром при температуре 400°C в присутствии алюмоникелевого катализатора:

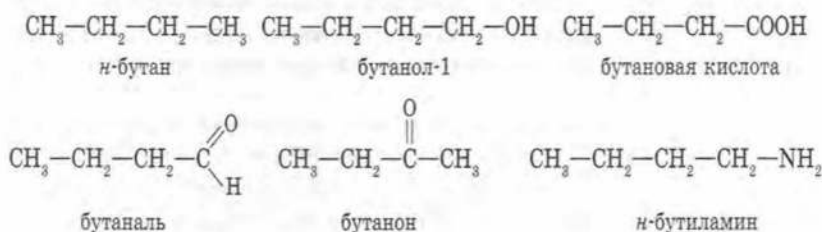


Метан используют для получения сажи, ацетилена, хлорметанов, нитрометана, метанола, формальдегида и муравьиной кислоты. Все эти продукты, в свою очередь, служат сырьём для многих промышленных синтезов и производятся в больших количествах.

Основные направления применения метана



Алканы используются как сырьё для синтеза разнообразных органических веществ. Как известно, углеводородный скелет имеется в каждом органическом соединении. Например, скелет из четырёх углеродных атомов является остовом молекул спирта, альдегида, кетона, кислоты, амина и других соединений, являющихся производными бутана:



Это и даёт возможность взаимного превращения органических веществ друг в друга. Становится понятным, почему углеводороды являются исходными соединениями в получении множества новых веществ. Например, при определённых условиях из октадекана можно получить стеариновую кислоту:

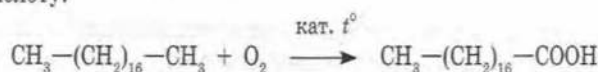




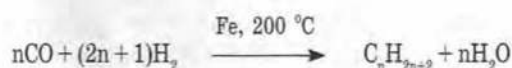
Рис. 19. Твёрдые алканы — основа покрытия автомобильных дорог и улиц

Перспективным направлением применения алканов является превращение их в белковые продукты с помощью микроорганизмов, которые способны поглощать алканы как корм и перерабатывать их в белок.

Твёрдые алканы (обычно наименее ценная часть нефти) находят применение в автодорожном строительстве (рис. 19).

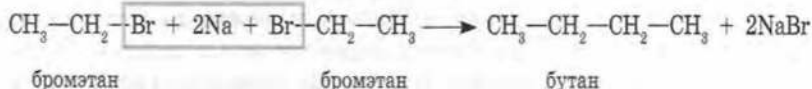
Получение алканов. В настоящее время алканы получают главным образом из нефти и других природных источников. В этом случае углеводороды выделяют из природных смесей веществ, образовавшихся в геохимических процессах.

Но в отсутствие углеводородных источников алканы можно синтезировать в промышленных масштабах при взаимодействии монооксида углерода с водородом (синтез-газ) в присутствии железных или никелевых катализаторов:



В данном случае образуется смесь алканов, которую можно использовать как топливо для двигателей. Из-за дороговизны этот способ в настоящее время имеет лишь перспективное значение. Однако при истощении нефтяных запасов человечеству, возможно, придётся вернуться к нему.

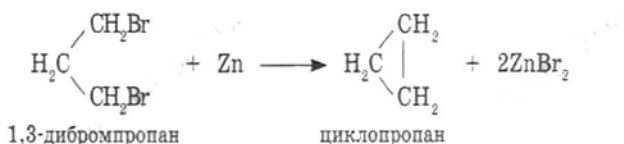
Получение индивидуальных алканов в лаборатории осуществляют с помощью ряда реакций, например реакции Вюрца. При небольшом нагревании галогеналкана с активными металлами (натрием и др.) происходит соединение углеводородных радикалов с образованием алканов:



Реакция позволяет легко создавать углерод-углеродную связь и тем самым формировать углеродный скелет молекул.

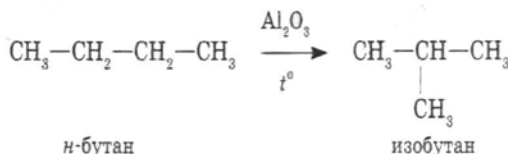
2. Составьте уравнение реакции Вюрца, если на иодметан подействовать натрием. Назовите продукт реакции.

Реакция Вюрца может носить внутримолекулярный характер. Если на 1,3-дибромпропан подействовать цинком, то происходит возникновение связи углерод—углерод между атомами внутри молекулы. При этом образуется циклический углеводород — циклопропан:



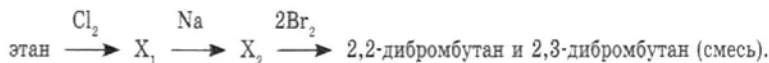
Циклопропан используют в хирургической практике как средство для наркоза. Более сложные циклоалканы применяются как высокоэффективное топливо для космических ракет.

Для синтезов и использования углеводородов в качестве горючего важны реакции получения изомеров алканов. Изомеризация происходит при действии на них катализатора, например Al_2O_3 :



Вопросы и задания

1. Взаимодействие метана с водяным паром — реакция обратимая. В каком направлении будет смещаться химическое равновесие при повышении давления?
2. Как, исходя из метана, получить 2-хлорбутан? Какие вещества понадобятся для этого синтеза? Каковы условия проведения реакций?
3. В двух баллонах одинаковой ёмкости при одинаковых условиях находятся метан и пропан. В каком баллоне масса углеводорода будет больше? Ответ обоснуйте.
4. Составьте схемы реакций цепи превращений:



Укажите условия протекания реакций. Дайте названия продуктам X_1 и X_2 .

5. Составьте схемы реакций следующих превращений:
 $\text{пентан} \longrightarrow \text{2-метилбутан} \longrightarrow \text{2-бром-2-метилбутан} \longrightarrow \text{3,3,4,4-тетраметилгексан}.$
6. Какую массу сажи можно получить из 200 м^3 метана (при 20°C), если выход продукта равен 53%?

§ 8. Алкены. Строение и номенклатура

Большую и важную группу углеводородов составляют соединения с двойными связями между атомами углерода.

☑ Углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода присутствуют не только σ -, но и π -связи, называются алкенами.

Эти углеводороды не до предела насыщены водородом, из-за чего и получили название *непредельных*, или *ненасыщенных*.

По первому представителю этого ряда углеводородов их называют ещё *этиленовыми* углеводородами.

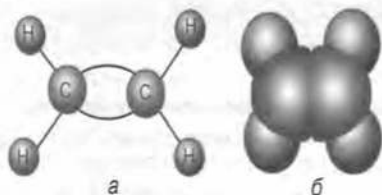


Рис. 20. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы этилена

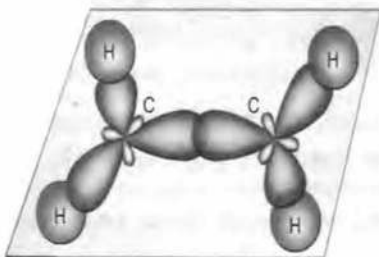
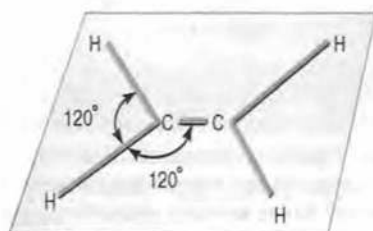


Рис. 21. Схема образования σ -связей в молекуле этилена

Рассмотрим непредельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны одной σ - и одной π -связью. Как вам известно из курса химии 9-го класса, простейшим из них является этилен (рис. 20).

В молекуле этилена на один атом углерода приходится два атома водорода. Каждый из них затрачивает два неспаренных электрона из четырёх на связи с двумя атомами водорода. Два оставшихся электрона образуют связи с соседним атомом углерода: одну σ - и одну π -связь.



Таким образом, четырехвалентность для атомов углерода сохраняется.

Физическими методами исследования установлено, что в молекуле этилена ядра всех атомов расположены в одной плоскости и валентные углы в молекуле близки к 120° (рис. 21). Такое строение не может быть объяснено с учётом представления об sp^3 -гибридизации орбиталей.

Действительно, каждый атом углерода образует не четыре, а только три σ -связи: с одним атомом углерода и двумя атомами водорода. Для образования трёх σ -связей гибридизации подвергаются три орбитали: одна s -орбиталь и две p -орбитали. Такая организация электронной оболочки называется sp^2 -гибридизацией. Гибридные орбитали взаимно отталкиваются друг от друга так, что угол между σ -связями будет составлять примерно 120° . Эти связи находятся в одной плоскости, поэтому молекула этилена плоская.

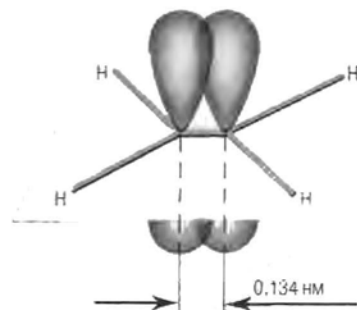


Рис. 22. Схема образования π -связи в молекуле этилена, боковое перекрывание орбиталей p -электронов

Заметим, что у каждого из атомов углерода остаётся ещё по одной p -орбитали. Они не затронуты гибридизацией. Электронная плотность каждой из них распределена перпендикулярно плоскости σ -связей. Такая ориентация обеспечивает их максимальное удаление от sp^2 -гибридных орбиталей. Взаимно параллельные p -орбитали при взаимодействии образуют π -связь, которая отличается от σ -связи распределением электронной плотности. Образование σ -связи происходит при осевом перекрывании гибридных орбиталей, а образование π -связи — при боковом. Поэтому электронная плотность π -связи распределяется по обе стороны плоскости σ -связей (рис. 22).

Поскольку π -связь состоит из двух частей, то её электронная плотность ниже, чем у σ -связи. В результате π -связь в молекуле этилена оказывается менее прочной, чем σ -связь. Образование π -связи способствует сближению атомов углерода. Поэтому в молекуле этилена расстояние между центрами атомов углерода составляет 0,134 нм, тогда как в молекуле этана оно равно 0,154 нм. Такое различие в масштабе молекулы является значительным.

Строение молекулы этилена может быть изображено с помощью как шаростержневой, так и масштабной моделей (рис. 20).

Вы уже знаете, что вращение отдельных частей молекулы относительно друг друга возможно в том случае, если они соединены σ -связью; появление π -связи лишает их возможности свободно вращаться. Это легко объяснить. Поскольку π -связь образована при боковом перекрывании p -орбиталей, то вращение фрагментов молекулы относительно друг друга приводит к разрыву π -связи. Но на этот процесс требуется затрата энергии. Этот фактор и будет ограничителем, не допускающим вращения.

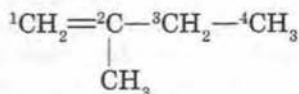
Для наименования алкенов, как и для алканов, применяется систематическая номенклатура. Названия этих углеводородов образуются от на-

званий соответствующих алканов с заменой суффикса *-ан* на *-ен* (этен, пропен, бутен и т. д.).

Индивидуальные названия алкенов образуются следующим образом. Сначала выделяют наиболее длинную цепь углеродных атомов, включающую двойную связь. Для обозначения боковых цепей и места двойной связи атомы углерода главной цепи нумеруют, начиная с того конца, ближе к которому двойная связь. В конце названия алкена указывают номер того из углеродных атомов, у которого имеется π -связь. В начале названий указывают положение боковых заместителей. Приведённые ниже примеры иллюстрируют эти правила:



бутен-1



2-метилбутен-1

Простейшие алкены часто называют традиционными наименованиями (тривиальная номенклатура). Традиционно названия алкенов образовывались с помощью суффикса *-илен** (этилен, пропилен и т. п.) (табл. 5).

Таблица 5

Алканы и алкены

Предельные углеводороды		Непредельные углеводороды	
Метан	CH_4	—	—
Этан	C_2H_6	Этен (этилен)	C_2H_4
Пропан	C_3H_8	Пропен (пропилен)	C_3H_6
Бутан	C_4H_{10}	Бутен (бутилен)	C_4H_8
Пентан	C_5H_{12}	Пентен (амилен)	C_5H_{10}
Гексан	C_6H_{14}	Гексен (гексилен)	C_6H_{12}
....			

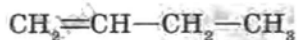
Будучи сходными по строению, перечисленные выше соединения отличаются друг от друга по составу молекул на группу атомов CH_2 , как и представители класса алканов, т. е. образуют гомологический ряд.

В молекуле каждого алкена вследствие образования двойной связи на два атома водорода меньше, чем в молекуле соответствующего алкана. Поэтому состав углеводородов рассматриваемого класса выражается общей формулой C_nH_{2n} .

* Исключение составляет лишь углеводород с пятью атомами углерода в молекуле: его называют «амилен», а не «пентилен», как можно ожидать.

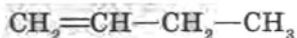
Почему класс алканов начинается с представителя, в молекуле которого содержится один атом углерода ($n = 1$), а класс алкенов — с соединения, содержащего уже два атома углерода ($n = 2$)?

Как и в случае алканов, структуру алкенов можно представить собранной из отдельных радикалов. Так, например, бутен-1 следует рассматривать как молекулу, построенную из двух радикалов — винила $\text{CH}_2=\text{CH}-$ и этила или аллила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ и метила:



винил

этил

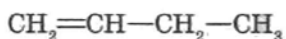


аллил

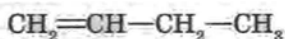
метил

Изомерия. Наиболее распространённый вид изомерии, характерный для всех органических соединений, — это *изомерия цепи*, или *скелета*. Наличие у алкенов двойной $\text{C}=\text{C}$ связи позволяет этим соединениям иметь гораздо больше изомеров по сравнению с алканами с тем же числом атомов углерода. Изменения положения двойной связи в цепи приводит к различным изомерным структурам. Такой вид изомерии называют *изомерией положения* двойной связи. Проиллюстрируем это на примере изомерных бутенов C_4H_8 .

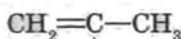
Как отмечалось выше, наличие четырёх атомов углерода позволяет существовать двум вариантам скелета молекулы (без разветвления и с разветвлением). Различным положениям двойной связи в цепи соответствуют два изомера линейного строения:



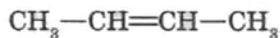
А



А



В



Б

изомерия положения

изомерия скелета

Алкены А и Б по сравнению с алкеном В характеризуются различным углеродным скелетом. Значит, пары А—В и Б—В — это пример скелетной изомерии, или изомерии цепи. Если сопоставлять алкены А и Б, то отмечаем, что они имеют общий углеродный скелет (неразветвленную цепочку из четырёх атомов углерода) и отличаются только положением двойной связи в цепи (изомеры положения).

Однако таким перебором структур количество изомерных бутенов ещё не исчерпано. Двойная $\text{C}=\text{C}$ связь является жёстким фрагментом молекулы, т. е. не допускает свободного вращения. Поэтому положение в пространстве заместителей у углеродных атомов, связанных двойной связью,

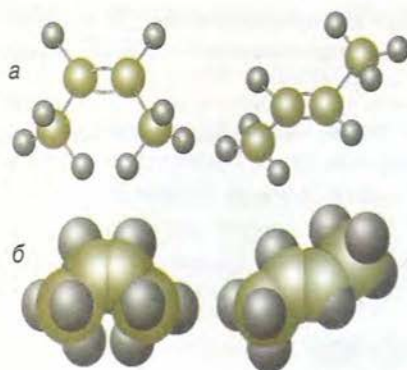
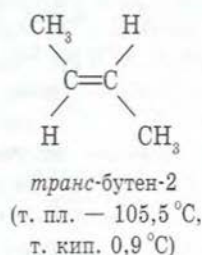
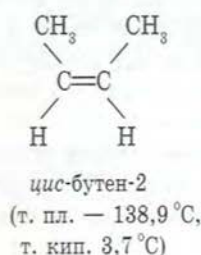


Рис. 23. Шаростержневые (а) и масштабные (б) модели геометрических изомеров бутена-2

является жёстко фиксированным. Следствием этого может быть появление ещё одного вида изомерии — геометрической, или *цис*-, *транс*-изомерии (лат. *cis* означает «по одну сторону», *trans* — «через»). Однако такая изомерия характерна только для алкенов, у которых атомы углерода при двойной связи содержат по два разных заместителя. Из рассмотренных выше структур бутенов (А, Б, В) только структура Б (бутен-2) соответствует этому условию (рис. 23). Геометрические изомеры бутена-2 можно представить структурными формулами:



У *цис*-изомера атомы углерода главной цепи находятся по одну сторону относительно плоскости π -связи. У *транс*-изомера фрагменты главной цепи расположены по разные стороны плоскости π -связи (рис. 24). *Цис*- и *транс*-изомеры — это разные индивидуальные вещества. Различия в

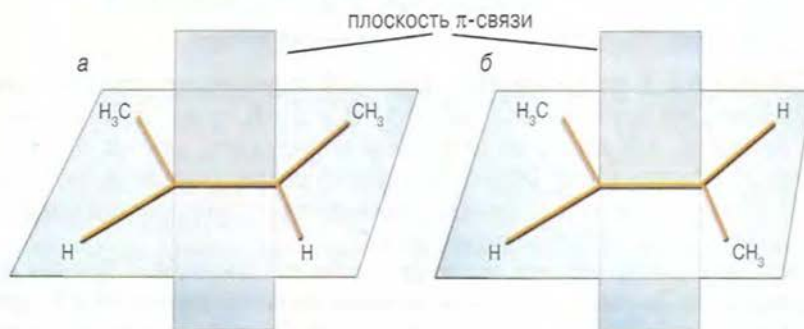


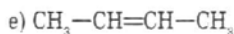
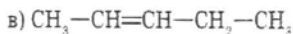
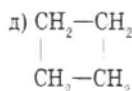
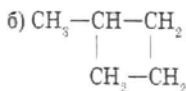
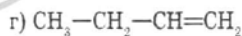
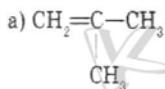
Рис. 24. Цис-транс-изомерия бутена-2: а — *цис*-изомер; б — *транс*-изомер

геометрии молекулы определяют различия во взаимном влиянии атомов в молекулах, что в конечном итоге приводит к различиям в свойствах этих изомеров. Например, геометрические изомеры бутена-2 имеют различные температуры кипения. Это можно использовать для разделения изомеров методом перегонки.

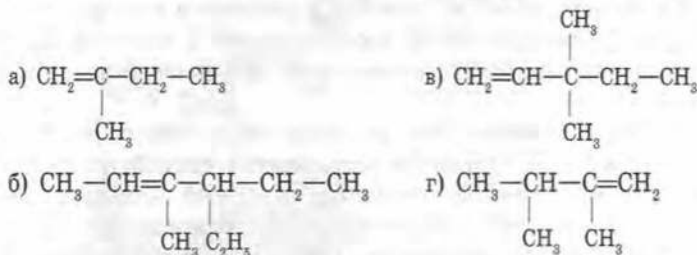
Не лишним будет отметить, что мы рассмотрели структуры не всех углеводородов состава C_4H_8 . Такой же состав имеют циклобутан и метилциклопропан. Это ещё одна разновидность скелетной изомерии, когда меняется не только класс, но и структурный ряд. Приведённые примеры убедительно демонстрируют, как явление изомерии, даже в случаях сравнительно несложного состава, рождает структурное многообразие органических соединений.

Вопросы и задания

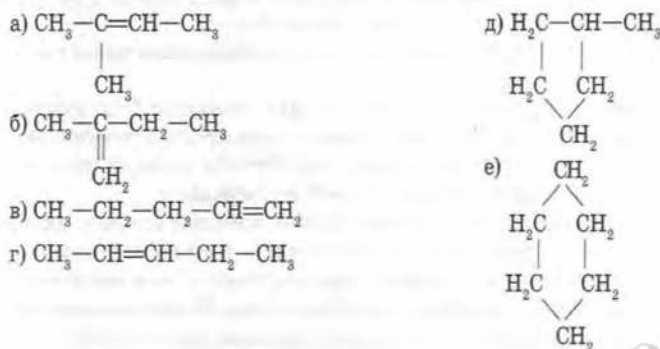
1. Одинаковы ли межъядерные расстояния между атомами углерода в молекулах этилена и этана, в молекуле бутена-2? Ответ обоснуйте.
2. Какова общая формула алкенов? Какой ещё класс углеводородов имеет такую же общую формулу?
3. Установите путём расчёта плотность пропилена: а) по водороду; б) по воздуху.
4. Определите молекулярную формулу этиленового углеводорода, относительная молекулярная масса которого 112. Приведите и назовите все изомеры этого углеводорода, содержащие в главной цепи шесть атомов углерода.
5. Составьте структурные формулы пространственных изомеров алкенов, имеющих относительную молекулярную массу 70. Укажите *цис*- и *транс*-изомеры.
6. Найдите молекулярную формулу алкена, при сжигании 2,8 л которого было получено 16,8 л диоксида углерода (н. у.) и 13,5 г воды. Плотность паров алкена по азоту равна 3. Составьте структурные формулы изомеров положения.
7. Алкен имеет молекулярную формулу C_5H_{10} . Приведите структурные формулы всех возможных изомеров: структурных, геометрических, межклассовых, изомеров положения. Назовите все изомеры.
8. Укажите изомерные вещества из числа тех, структурные формулы которых приведены ниже, и дайте им названия:



9. Дайте названия по систематической номенклатуре следующим углеводородам:



10. Напишите структурные формулы геометрических изомеров пентена-2. Объясните, почему невозможно лёгкое превращение *цис*-изомера в *транс*-изомер и наоборот.
11. Сколько соединений получится при осуществлении полного гидрирования смеси *цис*- и *транс*-бутенов-2? Имеются ли *цис*-, *транс*-изомерные пропены?
12. Среди веществ, структурные формулы которых приведены ниже, укажите изомеры углеродного скелета и положения двойной связи. Дайте им названия:



13. Составьте структурные формулы следующих углеводородов: а) 3-этилпентена-2; б) 2,3-диметилпентена-1; в) 3-метил-4-этилгексена-2; г) 3,3-диметилбутена-1; д) 2,2,5,5-тетрамethylгексена-3; е) 2-метил-3-этилпентена-2.
14. Какие из указанных соединений способны иметь геометрические изомеры: а) бутен-1; б) пентен-2; в) 2-метилбутен-2? Приведите структурные формулы геометрических изомеров.
15. Можно ли говорить о геометрической изомерии дизамещенных циклоалканов? Ответ обоснуйте.

Домашний эксперимент

С помощью пластилина и спичек соберите модели: а) изобутилена; б) 2-хлорбутена-2. Покажите, возможна ли пространственная *цис*-, *транс*-изомерия для этих веществ.

§ 9. Химические свойства алкенов

Мы уже отмечали, что алкены и алканы имеют общее свойство — горючесть. Так, если поджечь этилен, то он будет гореть на воздухе, образуя воду и диоксид углерода.

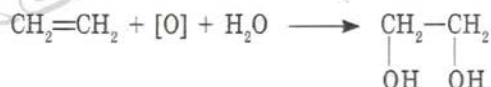
В отличие от метана, этилен горит светящимся пламенем, что обусловлено прежде всего повышенным содержанием углерода: углерод, образующийся при распаде молекул этилена при повышении температуры, сгорает не сразу, частички его сначала раскаляются, вызывая светимость пламени, и лишь затем полностью окисляются в его наружной части.

Однако, будучи сходными с алканами по элементному составу, алкены отличаются от них по строению: в молекулах есть двойные связи. Будет ли это сказываться на химических свойствах алкенов? Проверим их отношение к тем реагентам, которые не окисляют алканы.

Пропустим этилен через раствор перманганата калия KMnO_4 , имеющий фиолетовую окраску. Раствор быстро обесцвечивается, — значит, перманганат калия окисляет этилен (рис. 25). Легко окисляются и другие углеводороды этиленового ряда.

Подавляющее большинство известных реакций алкенов протекает с участием в них двойной связи $\text{C}=\text{C}$. Поэтому эту связь можно считать реакционным центром молекул алкенов. Это самое уязвимое место молекулы. Перераспределение электронной плотности (в этом состоит сущность химической реакции) протекает с участием электронов, образующих π -связь.

При окислении этилена раствором перманганата калия образуется новый продукт — этиленгликоль, относящийся к так называемым двухатомным спиртам, которые мы будем изучать позднее. Если условно обозначить окислитель в виде атома кислорода, то уравнение реакции можно записать так:



Итак, частичное окисление этилена происходит за счёт разрушения π -связи. А возможны ли другие реакции, обусловленные наличием кратной связи в молекуле этилена?

Если пропустить газообразные этилен и метан через бромную воду (водный раствор брома), то в эксперименте с этиленом красно-бурый

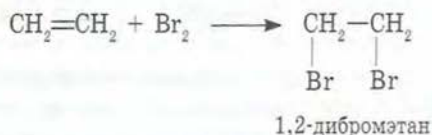


Рис. 25. Раствор KMnO_4 не взаимодействует с алканами (окраска раствора не изменяется), но окисляет непредельные углеводороды (раствор перманганата калия обесцвечивается)



Рис. 26. Обесцвечивание бромной воды при пропускании этилена

окраска брома быстро исчезает (рис. 26), а в эксперименте с метаном окраска не меняется. Значит, и в данном случае этилен — более реакционноспособное вещество, чем предельный углеводород. При реакции этилена с бромом образуется бесцветная жидкость — 1,2-дибромэтан $C_2H_4Br_2$, т. е. происходит присоединение молекул брома к молекулам этилена за счёт разрыва двойной связи. При этом возникают две связи углерод—бром:

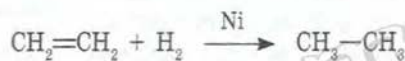


Подобно этилену, и другие алкены легко присоединяют галогены.

1. Составьте уравнение реакции бутена-1 с бромной водой. Какой продукт образовался? Дайте ему название.

Отметим, что раствор перманганата калия и бромная вода являются реактивами, открывающими присутствие π -связи в органическом соединении. По исчезновению окраски реактива при взаимодействии с изучаемым органическим соединением можно судить о наличии в нём двойной связи.

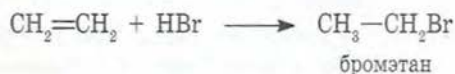
Аналогично галогенам, к алкенам может присоединяться водород в присутствии катализатора (рис. 27). При этом образуются алканы, например:



Реакции присоединения алкенами водорода называются *реакциями гидрирования*. Они имеют большое практическое значение. Такие реакции хорошо идут только в присутствии катализаторов (платина, никель и др.). Модельная схема такой реакции представлена на рисунке 27.

2. Какой продукт образуется при гидрировании пропилена? Назовите катализатор, который применяется при этом. Составьте уравнение реакции.

Алкены могут вступать в реакции присоединения не только с простыми, но и со сложными веществами: с галогеноводородами, водой и др. Например:



В отличие от рассмотренных ранее реакций замещения, присоединение обычно происходит через образование ионов, а не свободных радикалов. Рассмотрим механизм реакции присоединения на примере вышеприведенной реакции.

Молекула бромоводорода полярна. Поэтому в условиях реакции связь легко разрушается и образуются ионы водорода (протоны) и брома. Протон атакует молекулу этилена и вступает во взаимодействие с электронами, образующими π -связь, которые находятся как бы снаружи молекулы. В процессе такого взаимодействия протон оттягивает эти электроны на себя, в результате чего возникает новая связь $C-H$ с одним из атомов углерода:

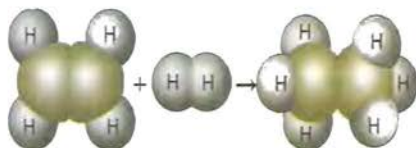


Рис. 27. Модельная схема реакции гидрирования этилена



Рис. 28. Модельная схема реакции присоединения бромоводорода к этилену

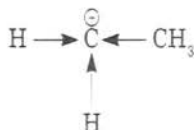


Второй атом углерода молекулы этилена вследствие оттока от него электронной плотности при разрыве π -связи становится заряженным положительно. Возникает органический катион (карбокатион), который является реакционноспособной, короткоживущей частицей. К положительно заряженному атому углерода (карбокатионному центру) притягивается отрицательный ион брома, что приводит к возникновению ковалентной связи $C-Br$ (рис. 28):



Следовательно, присоединение галогеноводородов к алкену происходит по ионному механизму.

Положительно заряженный атом углерода карбокатиона оттягивает электронную плотность связей $C-H$ и $C-CH_3$ на себя (обозначается стрелками $\rightarrow$):

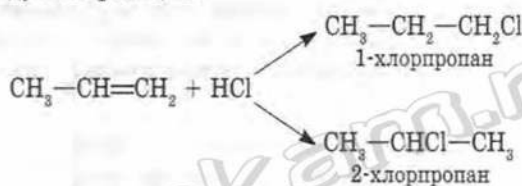


При этом положительный заряд на атоме углерода до некоторой степени нейтрализуется. Причём метильная или другая алкильная группа в большей степени подаёт электронную плотность на положительно заряженный атом, чем атом водорода. В результате положительный заряд атома углерода частично распределяется (делокализуется) на соседние атомы. Такое распределение положительного заряда делает образующуюся частицу более устойчивой.

Устойчивость карбокатиона тем выше, чем больше электронной плотности подаётся на карбокатионный центр от соседних групп. По мере замещения атомов водорода на алкильные группы (например, метильные) возрастает приток электронной плотности к карбокатионному центру, и тем самым усиливается делокализация положительного заряда по карбокатиону. При этом его устойчивость возрастает.

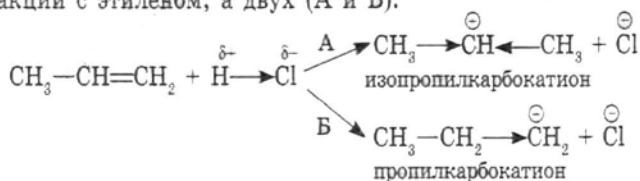


Правило Марковникова. Процесс присоединения сложных веществ к алкенам имеет важную особенность. Рассмотрим для примера реакцию хлороводорода с пропеном. Здесь возможны два пути присоединения и образования двух изомеров, различающихся разным положением атома галогена в продуктах реакции:

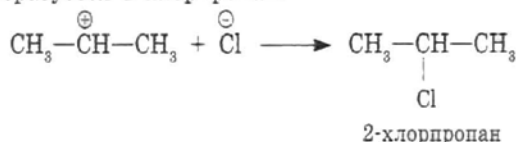


ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ МАРКОВНИКОВ (1838—1904). Профессор Казанского и Московского университетов, ученик Бутлерова и продолжатель его работ. Синтезировал несколько соединений, предсказанных теорией химического строения. Широко развил идеи Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах, установив ряд закономерностей в этой области. Много внимания уделял изучению природных богатств России, особенно исследованию нефтяных месторождений. Открыл в составе кавказских нефтей новый класс углеводородов — нафты (циклопарафины) и обстоятельно изучил эти соединения. Исследовал состав соляных озёр и минеральных источников России.

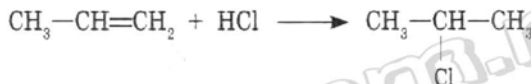
В. В. Марковников установил, что реакция идёт преимущественно по второму направлению. Это значит, что атом водорода присоединяется по двойной связи к тому атому углерода, с которым соединено больше атомов водорода (более гидрогенизированному), а атом галогена — к тому атому углерода, где их меньше (менее гидрогенизированному). Эта закономерность известна в химии под названием *правила Марковникова*. Возникает естественный вопрос: в чём причина такой закономерности? Рассмотрим одно из возможных объяснений. Первичный акт реакции заключается в присоединении протона к молекуле алкена, например пропилена. При этом можно ожидать образования не одного карбокатиона, как это было в случае реакции с этиленом, а двух (А и Б):



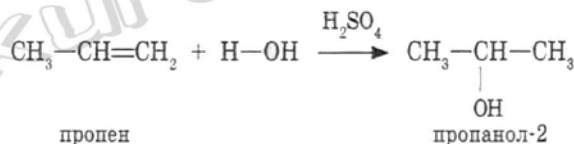
Они неодинаковы по устойчивости, так как в карбокатионе А положительный заряд частично нейтрализуется двумя алкильными группами, а в карбокатионе Б — только одной. Таким образом, частица А более устойчива, чем Б. Поэтому в реальности преимущественно образуются карбокатионы А. Ион хлора присоединяется к образовавшемуся карбокатиону. В результате образуется 2-хлорпропан:



Весь процесс можно выразить общим уравнением:



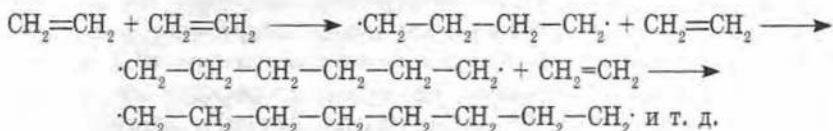
Кроме галогеноводородов, алкены могут присоединять другие вещества, например воду. И в этом случае реакция протекает за счёт разрушения π -связи и в соответствии с правилом Марковникова:



Такие реакции называют реакциями *гидратации*. Присоединение воды происходит в присутствии катализатора — серной кислоты.

Отметим ещё одну очень важную реакцию алкенов. В присутствии специальных катализаторов их молекулы могут соединяться друг с дру-

гом, образуя длинные цепи. Например, из этилена получают *полиэтилен*, хорошо известный нам по различным изделиям бытового и технического назначения. При этом соединяются друг с другом в длинные цепи сотни и тысячи молекул этилена, что схематично можно изобразить так:



Образуется высокомолекулярное вещество, состоящее из линейных макромолекул (греческое *makros* означает «большой», «длинный»), называемое *полиэтиленом*.

✓ Процесс соединения одинаковых молекул в более крупные называют полимеризацией, а продукты такой реакции — полимерами.

Полиэтилен — это полимер, молекулярная масса которого достигает нескольких сот тысяч. Более кратко полимеризацию этилена можно выразить в виде уравнения и модельной схемой (рис. 29):

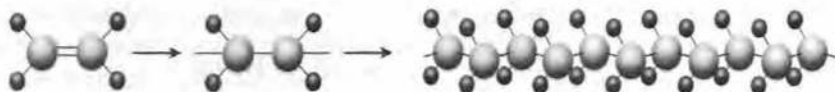


Рис. 29. Модельная схема полимеризации этилена

Аналогично полимеризируются другие органические соединения с двойной связью. Ещё раз подчеркнём, что двойная связь $\text{C}=\text{C}$ в алкенах является реакционным центром молекулы. Именно за счёт разрушения π -связи протекает подавляющее большинство реакций, характерных для алкенов.

Вопросы и задания

1. Сколько соединений получится при осуществлении полного гидрирования смеси *цис*- и *транс*-бутенов-2?
2. Каким образом можно очистить метан от примеси этилена? Как опытным путём определить, содержатся ли непредельные углеводороды в природном газе?
3. Сравните свойства бутенов и бутана. В чём их сходство и различие? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.
4. При пропускании этилена через бромную воду масса склянки с бромом увеличилась на 14 г. Какой объём этилена (в пересчёте на н. у.) поглотился при этом? Укажите массу образовавшегося дибромэтана.

- Смесь метана с пропиленом горит светящимся пламенем. После пропускания смеси через бромную воду яркость пламени уменьшается. Объясните это явление.
- Продукт взаимодействия алкена с хлором имеет относительную молекулярную массу 127. Найдите молекулярную формулу исходного алкена и приведите его возможные структуры. Составьте уравнения реакций гидрохлорирования изомеров алкена. Дайте названия продуктам реакций.
- Какой объём водорода (н. у.) могут присоединить: а) 110 мл пропена; б) 3,5 г пентена?
- Определите относительную молекулярную массу, эмпирическую и структурные формулы алкена, если известно, что 0,70 г его могут присоединить 1,60 г брома.
- Составьте уравнение реакции между гексеном-1 и хлороводородом. Назовите образующееся органическое вещество. Объясните механизм реакции.
- Сравните продукты реакций бромирования и гидробромирования бутена-1 и бутена-2. Назовите продукты этих реакций.
- Продуктами реакций присоединения бромоводорода к алкенам являются: а) 2-бромпентан; б) смесь 2-бромпентана и 3-бромпентана. Какие структуры имели исходные алкены в случаях а и б?

§ 10. Применение и получение алкенов

Применение. Благодаря высокой химической активности алкены являются ценным сырьём для синтеза многих органических веществ. Особенно широко с этой целью используют этилен. Так, при взаимодействии этилена с хлором получают 1,2-дихлорэтан, являющийся растворителем для полимеров:

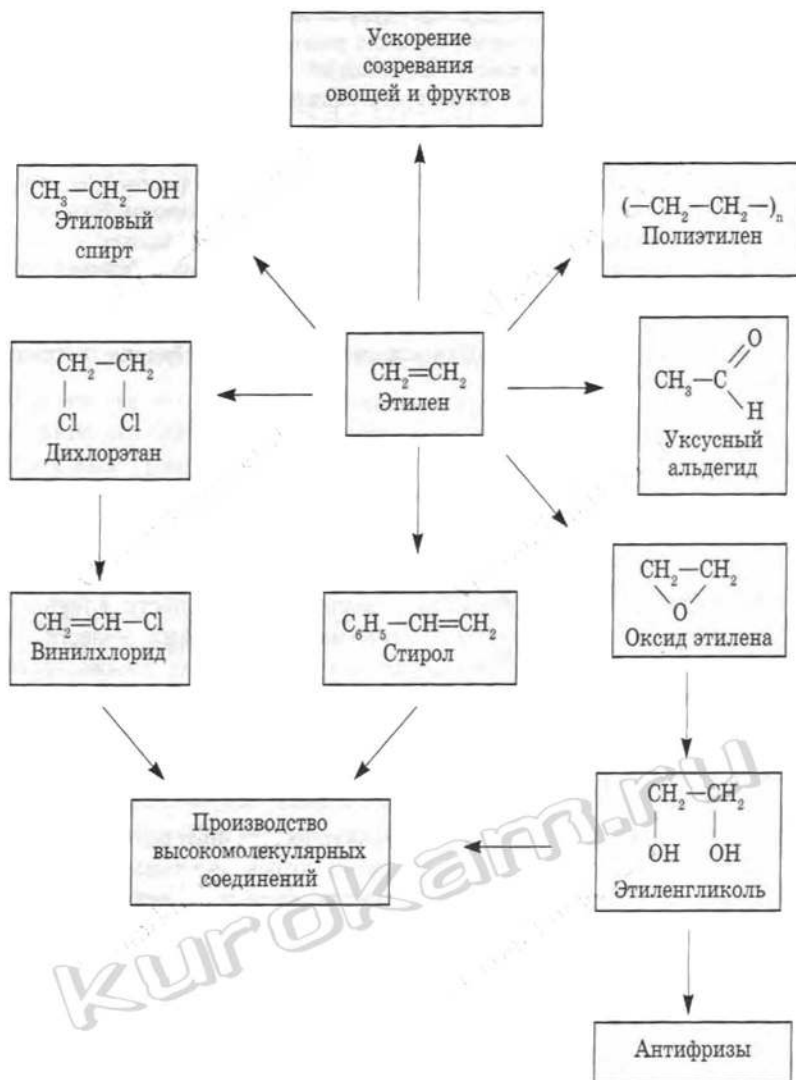


Некоторые алкены представляют практический интерес в биологических процессах. Так, этилен резко ускоряет созревание томатов. Поскольку его широкое использование в этих целях из-за горючести затруднено, учёные создали водорастворимые соединения, которые поступают в растения через корневую систему и там превращаются в этилен.

Алкены найдены среди феромонов. Это вещества, выделяемые животными во внешнюю среду для осуществления внутривидовой сигнализации: сигналы сбора, тревоги, пометка следов и др. В настоящее время феромоны используют в качестве экологически чистых средств борьбы с насекомыми — вредителями сельскохозяйственных культур. Их использование позволяет привлекать насекомых в специальные ловушки и затем уничтожать.

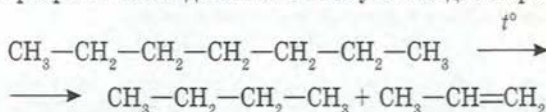
Наиболее часто в химической промышленности применяется этилен, многообразное применение которого представлено схемой 2.

Основные направления практического применения этилена



Получение. Природных источников с большим содержанием алкенов не существует, поэтому химики разработали удобные методы их синтеза. В промышленности эти углеводороды получают высокотемпературным разложением высших алканов, которое называется *крекинг*ом. Термин «кре-

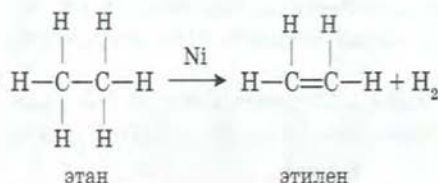
кинг» происходит от английского *crack*, что значит «расщепление». Он заключается в разрыве более длинной молекулы на две короткие:



Другим способом получения алкенов является реакция отщепления молекулы водорода от алканов. Она называется *дегидрированием* (приставка *де-* означает отделение чего-либо).

Дегидрирование протекает в присутствии катализаторов (никеля, платины, палладия и др.).

Например:



В лаборатории алкены можно синтезировать из органических соединений других классов, например из спиртов (рис. 30), о чём речь пойдёт далее.



Рис. 30. Получение этилена в лаборатории

Вопросы и задания

1. Составьте уравнения реакций гидрирования пропилена и дегидрирования пропана. Какие условия необходимо соблюдать при проведении этих процессов?
2. Составьте уравнение реакции дегидрирования 2-метилбутана. Какие изомерные продукты образуются при этом? Дайте им названия. Какие ещё изомеры соответствуют данному составу? Укажите виды изомерии, которые здесь проявляются. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров.
3. Какие углеводороды можно использовать для получения хлорэтана? Приведите соответствующие уравнения реакций.
4. Определите, какие алканы и алкены можно получить при крекинге: а) октана; б) 3-метилгептана; в) 2,4-диметилгексана.
5. Какая масса дихлорэтана может быть получена из смеси: а) 16,8 л этилена (н. у.) и 0,5 моль хлора (н. у.); б) 2 моль этилена и 106,5 г хлора; в) 53,25 г этилена и 16,8 л хлора?

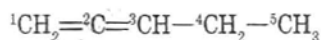
6. Смесь пропана и пропена объёмом 5 л (при н. у.) пропустили через бромную воду. В результате реакции образовалось 20,2 г дибромпропана. Определите объёмные доли пропана и пропена в исходной смеси.

§ 11. Алкадиены

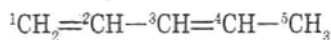
- ☑ **Алкадиены** — это углеводороды, в молекулах которых содержатся две двойные связи. Их называют также *диеновыми углеводородами*.

Строение и номенклатура. Поскольку наличие в молекуле одной двойной связи отмечают в названии вещества суффиксом *-ен*, то углеводороды с двумя двойными связями называют *алкадиенами* или *диеновыми*, например бутadiен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Общая формула этих соединений $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Взаимное расположение двойных связей в алкадиенах может быть различным. Например, для линейных диенов с пятью атомами углерода можно выделить такие структуры:



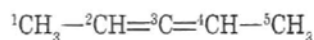
пентадиен-1,2



пентадиен-1,3



пентадиен-1,4



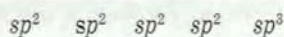
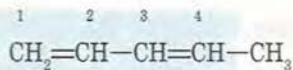
пентадиен-2,3

Как видно из приведённых формул, структурные различия пентадиенов заключаются в разном расположении в цепи двух двойных связей.

Названия алкадиенов составляются по общему принципу, рассмотренному ранее. Перед суффиксом *-ен* ставят частицу *-ди*, которая указывает на наличие двух двойных связей в углеродной цепи. Место положения двух двойных связей указано двумя цифрами в конце названия.

1. Возможны ли другие изомеры, соответствующие составу C_5H_8 ? Составьте их структурные формулы и дайте названия изомерам. Чем отличаются изомеры, структуры которых вы привели, от рассмотренных выше?

Большой практический интерес представляют диеновые углеводороды, в молекулах которых двойные $\text{C}=\text{C}$ связи разделены одной простой $\text{C}-\text{C}$ связью. Такие диены называют *сопряжёнными* или *диенами* с *сопряжёнными* двойными связями. Все четыре атома углерода, стоящие рядом в сопряжённой системе, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации:



Поэтому в выделенном фрагменте все атомы углерода и водорода находятся в одной плоскости, а p -орбитали атомов углерода располагаются перпендикулярно этой плоскости. Боковое перекрывание p -орбиталей при образовании π -связей происходит не только в положениях 1, 2 и 3, 4, но и частично в положении 2, 3. То есть π -связи в сопряженных диенах являются *делокализованными* и образуют единую π -систему (рис. 31). Делокализация π -связей в сопряженных диенах иногда изображается структурной формулой:

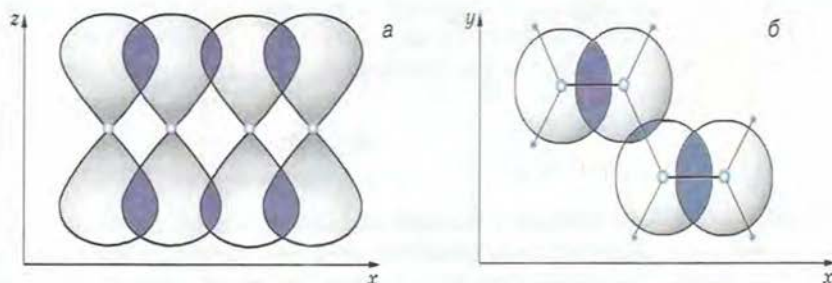
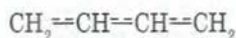


Рис. 31. Образование π -связей в сопряженных диенах:

а) модель бокового перекрывания p -орбиталей; б) проекция на плоскость σ -связей

Поэтому связь C_2-C_3 носит частично кратный характер. Это подтверждается экспериментальным определением длин связей. Показано, что в бутадиене длина связи C_2-C_3 (0,146 нм) несколько короче σ -связи в алканах (0,154 нм), однако длиннее двойной связи (0,133 нм) в алкенах. А вот длины двойных связей в положениях 1 и 3 в бутадиене благодаря делокализации оказались несколько больше (0,137 нм), чем в алкенах.

Описанные особенности образования σ - и π -связей и являются причиной своеобразия химических свойств сопряженных диеновых углеводородов.

Наиболее важными из алкадиенов являются бутадиен-1,3, или дивинил, и 2-метилбутадиен-1,3, или изопрен. Дивинил представляет собой газ, легко сжижающийся при температуре -5°C . Изопрен — это легко кипящая жидкость (температура кипения 35°C). Модель молекулы дивинила приведена на рисунке 32.

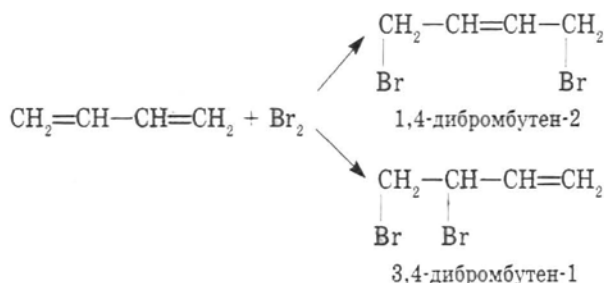
2. Составьте структурную формулу изопрена.



Рис. 32. Модель молекулы
бутадиена (дивинила)

Химические свойства сопряжённых алкадиенов. Благодаря наличию двойных связей в молекулах диеновые углеводороды вступают в различные реакции присоединения, например они обесцвечивают раствор перманганата калия, бромную воду, присоединяют галогеноводороды и т. п. Однако для сопряжённых диенов эти процессы могут иметь свои особенности. В реакции присоединения брома к бутадиену-1,3

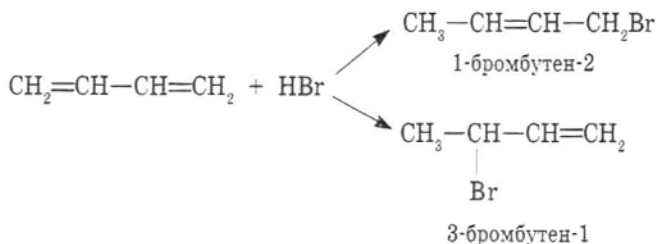
происходит разрыв либо одной, либо обеих π -связей. При этом возможны два процесса:



Преимущественно протекает первый процесс, когда атомы брома присоединяются к первому и четвёртому атомам углерода (1,4-присоединение). Освободившиеся электроны у второго и третьего атомов углерода формируют между ними π -связь.

3. Как будет протекать реакция в избытке брома? Какой конечный продукт можно получить? Составьте уравнение такой реакции. Дайте название продукту.

Таким образом, мы можем констатировать, что фрагменты двух сопряжённых двойных связей в рассмотренной реакции ведут себя как единое целое. Аналогичным образом для сопряжённых диенов протекают и другие реакции присоединения: гидрирование, гидрогалогенирование:



4. Составьте уравнение реакции гидрирования бутадиена при взаимодействии алкадиена и водорода в количественных соотношениях 1:1 и 1:2. Какие продукты образуются при этом? Дайте им названия.

Вследствие наличия активных двойных связей диеновые углеводороды довольно легко полимеризуются.



Продуктом полимеризации 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена) является природный каучук.

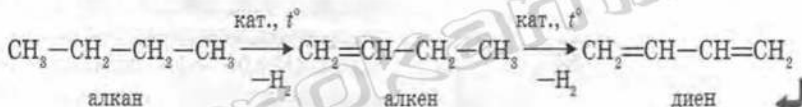
Если в молекуле диенового углеводорода двойные связи разделены несколькими одинарными связями, то такие углеводороды ведут себя, как типичные алкены.

Получение. Первый промышленный метод получения бутадиена-1,3 был разработан С. В. Лебедевым (1928) путём пропускания паров этилового спирта над специфическим катализатором — оксидами цинка и алюминия. При этом происходит отщепление молекул воды и водорода от двух молекул этилового спирта, т. е. одновременно протекают реакции дегидратации и дегидрирования:



На основе этого метода в Советском Союзе впервые в мире (1932) было налажено промышленное производство синтетических каучуков.

В настоящее время дивинил и изопропен получают главным образом дегидрированием соответствующих алканов. Вы уже знаете, что алканы при термической обработке в присутствии катализаторов дают алкены. Если создать условия для того, чтобы эта реакция повторилась ещё раз, то можно получить алкадиен:



СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛЕБЕДЕВ (1874—1934). Профессор Военно-медицинской академии в Ленинграде, академик. Известен своими классическими работами по полимеризации и гидрированию непредельных углеводов. Разработал способы получения бутадиена (дивинила) из спирта в одну стадию (на смеси дегидрирующего и дегидратирующего катализаторов), каучука из бутадиена полимеризации в присутствии металлического натрия. Под руководством С. В. Лебедева был построен и работал первый в нашей стране завод синтетического каучука.



Вопросы и задания

1. Составьте электронную формулу бутадиена-1,3.
2. Как получить бутадиен-1,3: а) из бутана; б) из бутена-1? Приведите уравнения реакций.
3. Какие вещества могут быть получены гидрированием 2,3-диметилбутадиена-1,3? Напишите уравнения реакций.
4. Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ называют ещё дивинилом. Почему?
5. Приведите структурные формулы возможных изомеров изопрена C_5H_8 .
6. Составьте уравнения реакций присоединения к молекуле бутадиена: а) молекулы хлора; б) одной молекулы хлороводорода; в) двух молекул хлора. Дайте названия образующимся продуктам.
7. Какая максимальная масса брома (в граммах) может вступить в реакцию присоединения с 2,24 л бутадиена (измеренного при н. у.)?

§ 12. Каучук и резина

Каучук в природе. Натуральный каучук получают из млечного сока некоторых растений, преимущественно из гевеи, родина которой Бразилия. Сначала на деревьях гевеи делают надрезы и собирают выделяющийся млечный сок (латекс), который представляет собой суспензию каучука, т. е. взвесь мельчайших твёрдых частиц каучука в воде. Затем каучук отделяют от растворителя действием раствора электролита либо нагреванием.

Состав, строение и свойства натурального каучука. Химический анализ показал, что природный каучук состоит из двух элементов — углерода

и водорода, т. е. этот продукт относится к классу углеводов. Дальнейшие исследования позволили установить его простейшую формулу $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ и определить молекулярную массу, достигающую нескольких сот тысяч (150 000—500 000). Следовательно, каучук — природный полимер.

Установить строение этого вещества можно с помощью термического разложения с последующим исследованием продукта. С этой целью каучук нагревают в пробирке с газоотводной трубкой (рис. 33). Вскоре становится заметным, что полимер разрушается и жидкие про-

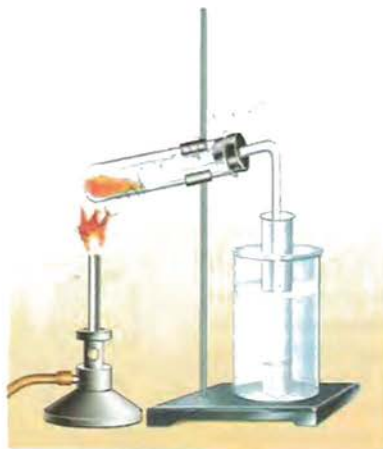
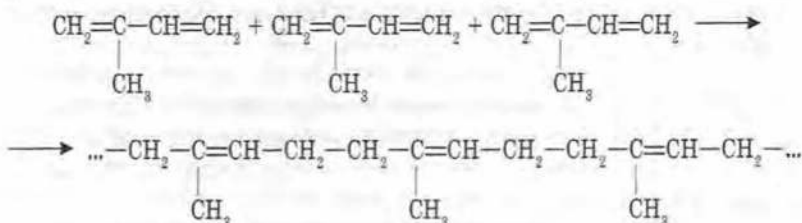


Рис. 33. Разложение каучука при нагревании

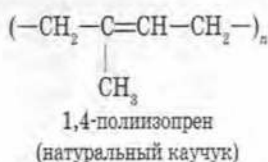
дукты разложения собираются в приёмнике. Если на полученный продукт подействовать бромной водой, то наблюдается обесцвечивание раствора брома, что свидетельствует о наличии в продукте π -связей.

Лабораторными исследованиями установлено, что основным продуктом разложения каучука является изопрен. Поэтому можно считать, что макромолекулы каучука построены из остатков изопрена — своеобразных «кирпичиков» гигантских молекул полимера.

Попытаемся представить себе этот процесс схематично. За счёт разрыва двойных связей происходит соединение молекул изопрена:



Нетрудно убедиться, что схема полимеризации изопрена аналогична схеме полимеризации бутадиена, рассмотренной выше. В конечном счёте образуется каучук, строение которого может быть представлено как результат 1,4-полимеризации изопрена и выражено формулой:



Подобный процесс соединения мономеров в макромолекулу каучука осуществляется в растительных организмах каучуконосов. Он происходит под влиянием специфических ферментов.

Мы уже встречались с полимерами, например с полиэтиленом, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи атомов. Однако они не проявляют такой эластичности и других ценных качеств, которые имеет каучук. Чем же объясняется его особое свойство?

Молекулы каучука, хотя и имеют линейное строение, но не вытянуты в прямую цепь, а многократно изогнуты, как бы свёрнуты в клубки. При растягивании каучука такие молекулы распрямляются, образец каучука от этого становится длиннее. При снятии нагрузки, вследствие внутреннего теплового движения звеньев, молекулы возвращаются в прежнее свёрнутое состояние. При этом размеры изучаемого образца каучука сокращаются. Это свойство называется *эластичностью*. В то же время каучук способен менять свою физическую форму под действием внешних нагрузок. Такое свойство называют *пластичностью*. Пластичность каучука

в реальных изделиях является недостатком, так как изделие не обладает прочностью. Кроме того, изделия из натурального каучука (например, непромокаемая одежда) без соответствующей обработки были хороши и удобны только при умеренных температурах, а в жаркое время они размягчались и становились липкими, на морозе делались жёсткими и хрупкими.

Недостатки каучука препятствовали его практическому применению в широких масштабах. Они были устранены добавлением в каучук серы. Это открыл американский изобретатель Чарльз Гудир в 1839 г. После этого применение каучука (в виде резины) стало быстро расти. Сейчас трудно указать такую область техники или быта, где бы не применялись резиновые изделия.

Каучук необходим в производстве автомобилей, самолётов, морских и речных судов, любых машин и механизмов, в быту. Военная техника также оснащается изделиями из каучука в больших количествах. Каждый школьник с раннего детства пользуется изделиями, полученными с применением каучука.

Назовите предметы обихода в быту и школьной жизни, при изготовлении которых используется каучук.

Природных ресурсов недостаточно для того, чтобы полностью удовлетворить быстро растущую потребность в каучуке. Поэтому возникла необходимость его производства синтетическим путем. Перед всеми странами мира встала задача получения каучука из соответствующих алкадиенов. Советский Союз был первой в мире страной, организовавшей крупное производство синтетического каучука. С начала 30-х годов начали работать заводы в Ярославле, Казани и некоторых других городах. В настоящее время синтетический каучук производят во всё возрастающих масштабах.



Рис. 34. Схема строения вулканизованного каучука (резины). (Красные кружки обозначают звенья макромолекул каучука, черные — мостики из атомов серы)

Вулканизация каучука. Натуральный и синтетический каучуки преимущественно используют после превращения их в резину, так как она обладает эластичностью, значительно более высокой прочностью, чем каучук, и рядом других ценных свойств. Для получения ре-

зины каучук подвергают специальной обработке, называемой *вулканизацией*.

Она заключается в том, что из смеси каучука с серой и наполнителями, такими, как сажа, мел, формуют нужные изделия и нагревают их. При нагревании сера вступает в химическое взаимодействие с линейными молекулами каучука по месту некоторых двойных связей и как бы «сшивает» их друг с другом сульфидными мостиками (рис. 34). При этом один атом серы разрушает одну π -связь в макроцепи полимера. В результате образуются гигантские объёмные молекулы нового вещества, называемого *резиной*. Соединению подвергается примерно каждое двадцатое мономерное звено полимера, что обеспечивает эластичность продукта.

Полученный продукт является, конечно, прочнее исходного. Меняется и его растворимость: каучук, хотя и медленно, растворяется в бензине, резина лишь набухает в нём.

Если к каучуку добавить серы больше, чем нужно для образования резины, то при вулканизации линейные молекулы окажутся «сшитыми» в очень многих местах, и материал утратит эластичность, станет твёрдым. Такой материал называют *эбонитом*. Эбонит является одним из лучших изоляторов.

Вопросы и задания

1. Какими особенностями строения объясняется эластичность каучука?
2. Как опытным путём доказать, что каучук является непредельным углеводородом?
3. Почему резина прочнее каучука и нерастворима в органических растворителях?
4. Составьте уравнение реакции получения изопрена из изопентана.
5. Исходя из этана, можно получить бутadiен. Напишите уравнения реакций получения бутadiена из этана. Дайте схему полимеризации бутadiена в бутadiеновый каучук. Как придать ему прочность?
6. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений: а) этилен $\longrightarrow$ этиловый спирт $\longrightarrow$ бутadiен $\longrightarrow$ бутadiеновый каучук; б) этан $\longrightarrow$ бутан $\longrightarrow$ бутadiен $\longrightarrow$ бутadiеновый каучук.
7. Один из видов синтетического каучука получают из 2-хлорбутadiена-1,3 (хлоропрена). Составьте структурную формулу хлоропрена. Почему хлоропреновый каучук при горении выделяет удушливый дым? Докажите это с помощью реакции горения хлоропрена.
8. Рассчитайте число звеньев изопрена в каучуке, которые связываются одним атомом серы, если при вулканизации к каучуку добавили 2% серы от массы каучука.
9. При сжигании 84 г резины, содержащей 97% бутadiенового каучука и 3% серы, получили смесь газов. Каковы объёмные доли каждого из них в общем объёме полученных газов (н. у.)?

§ 13. Алкины

В 1862 г. Ф. Вёлер попытался получить чистый кальций спеканием его оксида с углём. В результате получил серую массу, которая, по мнению Вёлера, ни на что не была пригодна. И он выбросил её на мусорную свалку. Каково же было его удивление, когда под дождём из мусорной кучи начал выделяться газ, сгорающий коптящим пламенем. Так было сделано открытие ацетилена, которое в истории химии именуют «открытием на мусорной куче».

Ацетилен является простейшим представителем ещё одного класса не-предельных углеводородов — алкинов.

1. Ацетилен, имеющий плотность по азоту 0,929 с массовой долей углерода 92,5%, полностью прореагировал с 4,8 г брома. Объём вступившего в реакцию ацетилена составил 336 мл (н. у.). Установите молекулярную и структурную формулу ацетилена. Какими связями образована его молекула?

Строение. Расчёт показал, что молекулярная формула ацетилена C_2H_2 . В его молекуле каждый атом углерода затрачивает по одному электрону на образование σ -связи с атомом водорода. Три оставшихся электрона образуют три связи между атомами углерода:



☒ Углеводороды, содержащие в своей структуре тройную связь $C\equiv C$, называют *ацетиленовыми* или *алкинами*.

Проведённые исследования строения молекулы ацетилена показывают, что атомы углерода и водорода в ней расположены линейно (рис. 35). Ато-

мы углерода соединены между собой одной σ -связью и двумя π -связями. Поскольку в данной молекуле каждый атом углерода имеет σ -связь только с двумя другими атомами (атомом углерода и атомом водорода), то в гибридизации здесь участвуют две орбитали: одна s -орбиталь и одна p -орбиталь. Такую гибридизацию называют *sp-гибридизацией*. Сформировавшиеся две гибридные орбитали максимально удаляются друг от друга и образуют две σ -связи с другими атомами под углом 180° .

Две другие p -орбитали, не участвующие в гибридизации, ориентированы перпендикулярно σ -связям и друг к другу. Как известно, при боковом перекрывании двух p -орбиталей образуется π -связь. Две пары взаимно параллельных

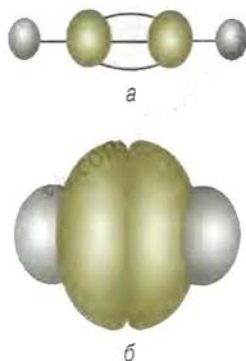


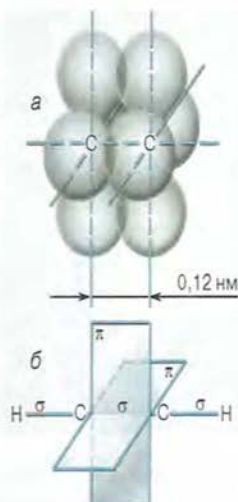
Рис. 35. Модели молекулы ацетилена: а — шаростержневая; б — масштабная

Рис. 36. Схема образования π -связей в молекуле ацетилен: а — попарное боковое перекрывание p -орбиталей; б — две взаимно перпендикулярные плоскости, в которых происходит образование π -связей

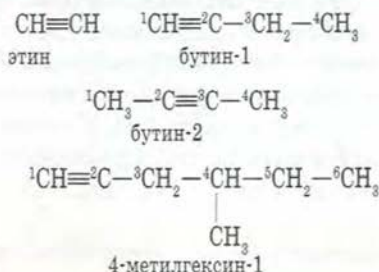
p -орбиталей двух атомов углерода, расположенных во взаимно перпендикулярных плоскостях, образуют две π -связи (рис. 36).

Образование двух π -связей вызывает дальнейшее сближение ядер атомов углерода. Как мы видели, межъядерное расстояние атомов углерода в этилене меньше, чем в этане, а в ацетилене меньше, чем в этилене.

Связь	CH_3-CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
Длина, нм	0,154	0,134	0,120



Ацетилен является родоначальником класса углеводородов, молекулы которого имеют одну тройную связь между атомами углерода. Эти углеводороды называют *алкинами*. Систематическая номенклатура алкинов строится по тем же принципам, что и номенклатура алкенов. Наличие тройной связи отражается суффиксом *-ин*:



2. Составьте эмпирические формулы для алкинов, структурные формулы которых приведены выше, и выведите общую формулу для этого класса.

Для алкинов характерна изомерия, обусловленная как разветвлением углеродного скелета, так и положением тройной связи.

3. Приведите все изомерные структуры алкинов состава C_5H_8 , обусловленных как изомерией скелета, так и положением тройной связи.

В отличие от алкенов, линейная структура ацетиленового фрагмента лишает алкины возможности иметь геометрические изомеры.

Свойства алкинов. Среди алкинов есть газы, жидкости и твёрдые углеводороды, в зависимости от молекулярной массы и структуры. Простейший



Рис. 37. Ацетилен используют при автогенной сварке и резке металлов

алкин — ацетилен — бесцветный газ, слабо растворимый в воде.

Химические свойства алкинов рассмотрим на примере ацетилена. Подобно другим углеводородам, ацетилен горит. Однако его пламя сильно коптит. Вспомним, что метан горит мало заметным голубым пламенем, этилен — ярким светлым пламенем, а пламя ацетилена яркое, но коптящее. Причиной этого является более высокое содержание углерода в молекулах углеводородов. С возрастанием массовой доли углерода углеводород не успевает полностью превратиться в конечные продукты (углекислый газ и воду). При этом образуется сажа, частички которой раскаляются и дают яркое свечение и копоть.

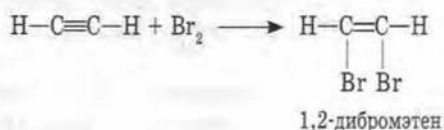
Возможно, вы наблюдали при сварочных работах яркое пламя горящего ацетилена без образования копоти. В лаборатории коптящее пламя ацетилена можно превратить в ослепительно яркое, если вдвухать через трубку дополнительное количество воздуха или кислорода. Температура горения ацетилена в струе кислорода достигает более 3000°C . Поэтому раскаленные частички углерода в средней части пламени придают ему яркость, а затем полностью сгорают, не образуя копоти. Именно на способности достигать столь высокой температуры пламени основано применение ацетилена для резки и сварки металлов (рис. 37). Смеси ацетилена с воздухом и кислородом, как и смеси других углеводородов, взрывоопасны. Это необходимо учитывать при работе с ацетиленом.

4. Напишите уравнения реакций горения этана, этилена и ацетилена. Подумайте, как можно объяснить экспериментальный факт, что горение ацетилена позволяет развивать наиболее высокую температуру пламени. Обратите внимание на количества и природу продуктов сгорания при сжигании равных объемов указанных углеводородов.

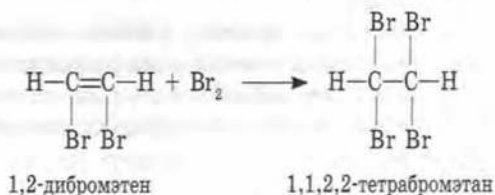
Зная электронную природу тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$, можно ожидать, что именно этот фрагмент должен выступать в роли реакционного центра молекулы. Большинство химических реакций алкинов протекает с участием π -связей. Это реакции окисления и присоединения, которые характерны и для алкенов.

Чтобы подтвердить неопределенный характер ацетилена, пропустим его струю через бромную воду. При этом раствор быстро обесцвечивается. Бром взаимодействует с ацетиленом. В этом заключается большое сходство

ацетилен с этиленом. Реакция идёт в две стадии. Сначала бром присоединяется по месту одной π -связи:



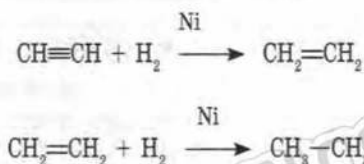
Затем аналогичным образом присоединяется вторая молекула брома:



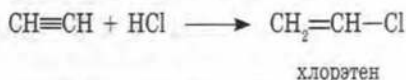
По такой же схеме ацетилен реагирует с хлором.

5. Составьте уравнения реакций получения из ацетилен 1,2-дихлорэтена и 1,1,2,2-тетрахлорэтана

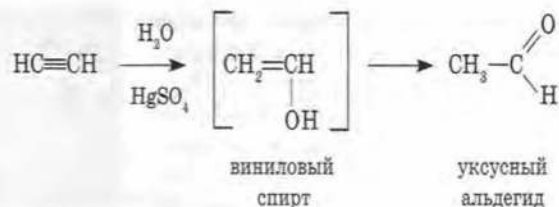
Также в две стадии алкины присоединяют водород. В присутствии катализатора (платины, никеля) ацетилен можно гидрировать. При этом он последовательно превращается в этилен и далее в этан:



Алкины способны присоединять и молекулы сложных веществ. Например, при присоединении хлороводорода к ацетилену по одной из π -связей образуется газообразное вещество хлорэтен. Эта реакция осуществляется в присутствии хлорида ртути (II) в качестве катализатора:

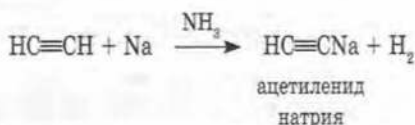


Для алкинов характерна реакция присоединения воды — гидратация. Катализатором в этом процессе является соль ртути. Процесс протекает сложно, через образование промежуточного неустойчивого винилового спирта, который изомеризуется в уксусный альдегид:



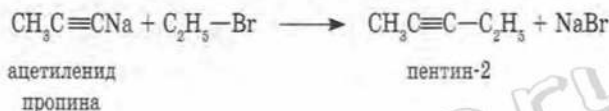
Эта реакция впервые была проведена русским химиком М. Г. Кучеровым (1881) и носит его имя.

Помимо тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$, молекулы алкинов, содержащие тройную связь в конце углеродной цепи, имеют ещё один реакционный центр. Этим центром является атом водорода, связанный с атомом углерода в *sp*-гибридизации при тройной связи. Такие алкины образуют металлические производные — ацетилениды.



В данной реакции ацетилен ведёт себя как кислота, а ацетиленид является солью этой кислоты.

Ацетилениды используют в реакциях введения алкильных групп в молекулу ацетилена. Подобные реакции называют *алкилированием*. Они применяются для синтеза гомологов ацетилена, например:



Как видим, в этих реакциях с ацетиленидами реагируют галогенопроизводные.

Получение ацетилена. В лаборатории и в промышленности ацетилен чаще всего получают карбидным способом. Если кусочки карбида кальция поместить в сосуд с водой, сразу начинается бурное выделение ацетилена:

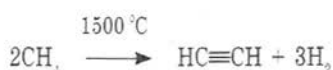


Через 30 лет после открытия этой реакции Ф. Вёлером был изобретён дешёвый способ получения карбида кальция. С тех пор эта реакция широко реализуется в промышленности. Несмотря на простоту процесса, метод не лишён недостатков. Реакция сопровождается образованием большого количества отходов в виде загрязнённой токсичными примесями

гашёной извести. Кроме того, исходный карбид кальция является дорогостоящим продуктом. Его получают в электропечах взаимодействием извести с углеродом (коксом, антрацитом) при температуре 2000 °С:



В последние десятилетия ацетилен стали получать из доступного химического сырья — природного газа (метана) (рис. 38). Для этого метан быстро нагревают до 1500 °С. При этом образуются различные продукты, в том числе ацетилен:



Полученные продукты сразу же охлаждают, чтобы ацетилен не подвергся дальнейшим превращениям. При длительном нагревании метан, ацетилен и другие продукты могут разлагаться до углерода (сажи) и водорода. Поэтому и производят быстрое нагревание и быстрое охлаждение. Этот процесс называют закалкой. Время пребывания реакционной смеси в зоне нагревания исчисляется тысячными долями секунды.

Применение ацетилена. Большое количество ацетилена применяется в горелках для автогенной резки и сварки металлов, так как ацетилен имеет высокую температуру горения.

Ацетилен применяют для получения многих органических веществ, которые затем используются для производства различных полимеров. Кроме того, значительное количество ацетилена вводят в реакцию Кучерова для получения уксусного альдегида и в дальнейшем уксусной кислоты. Основные направления применения ацетилена для промышленных синтезов представлены в схеме 3.

Большие синтетические возможности ацетилена и его хорошо налаженное производство предопределили его широкое применение в химической промышленности.

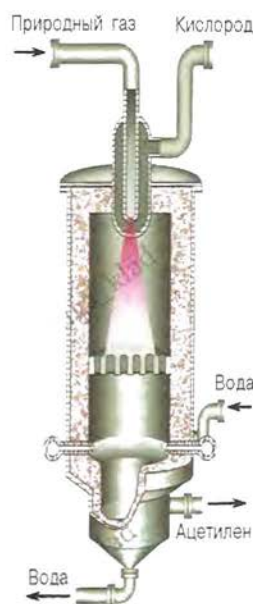
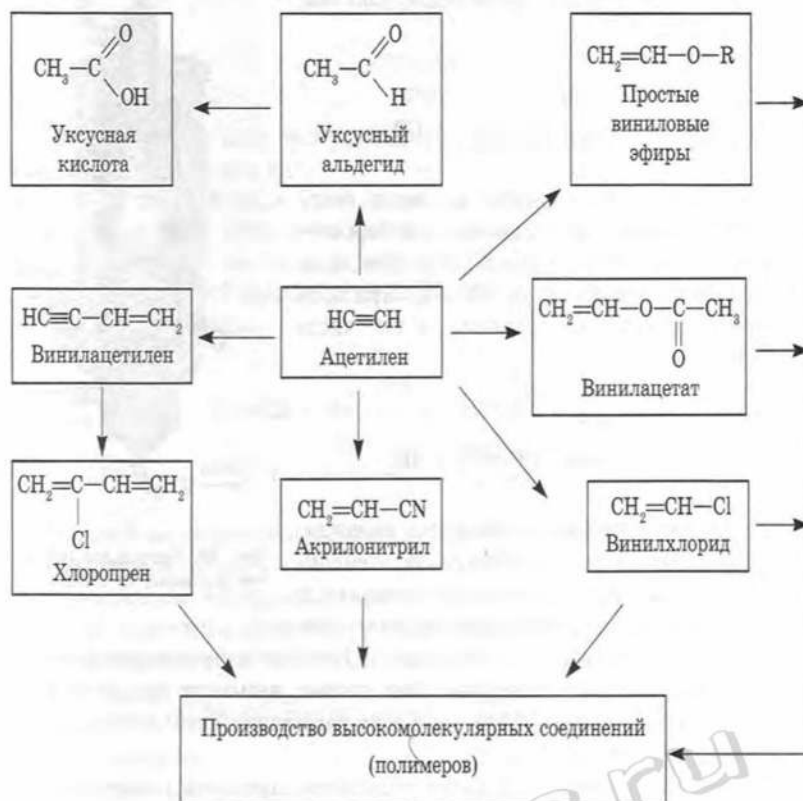


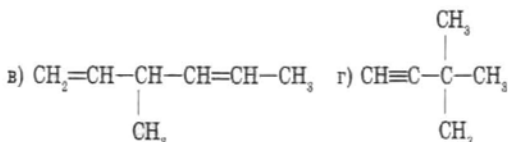
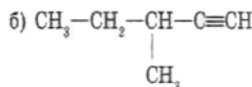
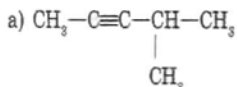
Рис. 38. Реактор для получения ацетилена из метана

Промышленные синтезы на основе ацетилена



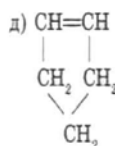
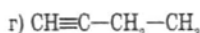
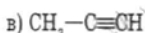
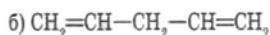
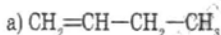
Вопросы и задания

1. Что следует сказать о сравнительной плотности пропана, пропена и пропина, не вычисляя их молекулярных масс?
2. Может ли существовать углеводород разветвлённого строения, содержащий в молекуле четыре атома углерода и тройную связь? Ответ поясните.
3. Приведите структурную формулу вещества, изомерного бутину, но принадлежащего другому классу углеводородов.
4. Дайте названия по систематической номенклатуре следующим веществам:



Найдите среди них изомерные соединения.

5. Какие из веществ, структуры которых указаны ниже, изомерны пентину?



Дайте названия углеводам, структуры которых приведены.

- Существуют ли *цис*- и *транс*-изомеры среди ацетиленовых углеводородов? Ответ поясните.
- Составьте уравнение первой стадии реакции присоединения хлороводорода к пропину, руководствуясь правилом Марковникова. Дайте пояснение. Назовите образующееся вещество.
- Напишите уравнение реакции полного сгорания ацетилена. Рассчитайте, какой объём ацетилена (в пересчёте на н. у.) расходуется, если при пропускании продуктов его сгорания через известковую воду выпало 76 г осадка.
- Какова максимальная масса хлора, который может вступить в реакцию присоединения с 29,12 л ацетилена (н. у.)?
- Приведите уравнения реакций получения из ацетилена 1,2-дибромэтана, хлорэтана и тетрахлорэтана. Будут ли полученные продукты иметь геометрические изомеры?
- Какую массу угля и оксида кальция необходимо взять для получения карбида кальция массой 172,8 г? Выход продукта равен 72%. Укажите объём ацетилена, который может быть получен из образовавшегося карбида кальция.
- В химической чистке одежды применяют негорючий полярный растворитель 1,1,2-трихлорэтен. Исходным веществом для его получения является ацетилен. Реакция проводится путём полного хлорирования ацетилена с последующим отщеплением хлороводорода в присутствии гидроксида кальция. Составьте схемы реакций получения заданного продукта.

§ 14. Ароматические углеводороды. Бензол

В XIX в. улицы Лондона освещали фонари, в которых сжигался так называемый светильный газ (рис. 39), получаемый путём пиролиза каменного угля. В прохладную погоду в резервуарах, из которых светильный газ подавался к фонарям, образовывался жидкий конденсат. Английский физик М. Фарадей обратил на конденсат внимание, проанализировал его и обнаружил, что жидкое вещество состоит из углерода и водорода в массовом соотношении примерно 12:1. Так был открыт бензол. К открытому веществу проявили внимание химики. Они определили его молекулярную массу, а по ней — состав бензола.

1. Рассчитайте состав бензола по приведённым данным и напишите его эмпирическую формулу, если молекулярная масса равна 78.

Несложный расчёт показал, что молекула бензола имеет состав C_6H_6 . Бензол — это простейший представитель класса углеводородов, получивших название *ароматических* или *аренов*. Термин «ароматические» сформировался исторически: первые представители этих веществ обладали приятным запахом. Позднее оказалось, что большинство веществ, которые по строению и химическим свойствам, бесспорно, принадлежат к той же группе, ароматного запаха не имеют. Однако первое название закрепилось в литературе.



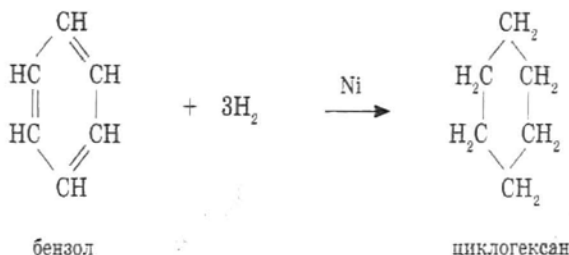
Рис. 39. Газовый фонарь, которым освещали улицы городов в XIX в.

Строение бензола. По соотношению углерода и водорода в молекуле бензола можно предположить, что он является сильно ненасыщенным соединением. Между тем традиционные тесты на кратные связи — взбалтывание с бромной водой или с раствором перманганата калия — дают отрицательные результаты. Объяснение этого надо искать, очевидно, в особенностях строения вещества.

Для выяснения строения бензола провели серию убедительных экспериментов. Так, было показано, что при пропускании смеси паров бензола с водородом через трубку, содержащую катализаторы гидрирования (платина, никель и др.), к каждой молекуле бензола присоединяются три молекулы водорода. В результате реакции образуется циклогексан, строение которого нам хорошо известно.

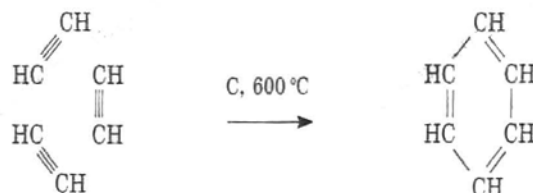
Факт присоединения к молекуле бензола трёх молекул водорода можно понять только в том

случае, если признать, что исходный продукт имеет циклическое строение:



Обратим внимание на количественную сторону реакции: если бы бензол имел незамкнутую цепь углеродных атомов, тогда молекула его до полного насыщения присоединила бы не три, а четыре молекулы водорода ($\text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$), что не соответствует эксперименту.

Циклическое строение бензола доказывает и другой эксперимент: синтез его из ацетилена. Три молекулы ацетилена соединяются в одну циклическую молекулу бензола:



Уже сама схема этой реакции как бы подтверждает гипотезу о регулярном чередовании в структуре бензола π - и σ -связей.

Приведённая структурная формула бензола была впервые предложена немецким учёным Ф. А. Кекуле (1865). Почти полтора столетия химики пользуются этой формулой, хотя она их не вполне удовлетворяет.

Экспериментально было установлено, что молекула бензола является плоской и что все атомы углерода в ней полностью равноценны. То же можно сказать и об атомах водорода. Этот результат соответствует структурной формуле бензола, предложенной Кекуле. В дальнейших исследованиях было

ФРИДРИХ АВГУСТ КЕКУЛЕ (1829—1896). Немецкий химик-органик. Основные работы выполнены в области теории органической химии и органического синтеза. Определил валентность элементов как целое число единиц сродства, которым обладает атом. Впервые высказал мысль о четырёхвалентности углерода. Считал, что атомы углерода могут соединяться друг с другом в цепи. Предложил формулу бензола.



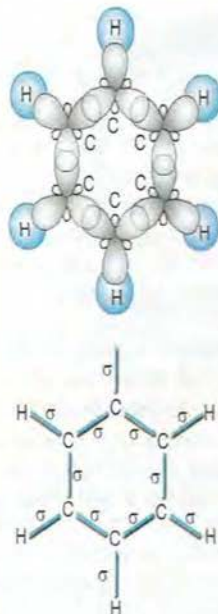


Рис. 40. Схема образования σ -связей в молекуле бензола

Поэтому в молекуле образуется не три отдельные π -связи, а единая симметричная π -электронная система из шести p -электронов, общая для всех атомов углерода (рис. 41, в). Такое равномерное распределение электронной плотности приводит к усреднению длин связей между атомами углерода. Модель молекулы бензола представлена на рисунке 42.

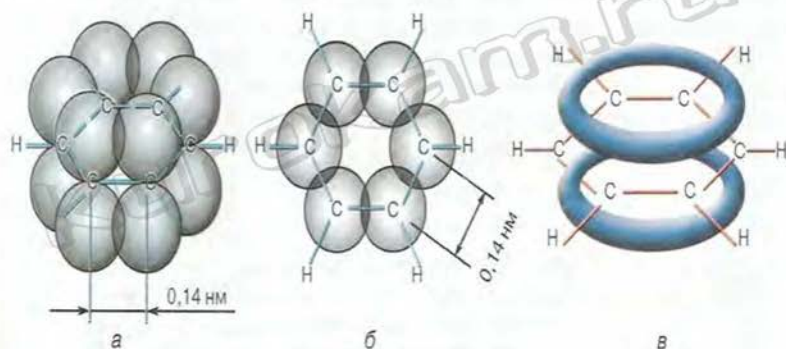
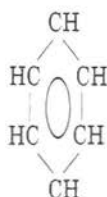


Рис. 41. Схема образования π -связей в молекуле бензола: а и б — боковое перекрывание орбиталей p -электронов в двух проекциях; в — распределение электронной плотности π -облака над и под плоскостью атомных ядер

показано, что молекула бензола является правильным шестиугольником с одинаковыми расстояниями между ядрами атомов углерода (0,140 нм). А это уже противоречит формуле Кекуле. Равенство межъядерных расстояний говорит о том, что в бензоле нет одинарных и двойных связей, так как в этом случае одни расстояния между центрами атомов углерода были бы примерно равны 0,154 нм, а другие — 0,134 нм.

Объяснение противоречивых экспериментальных фактов даёт электронная теория. Все атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. При этом гибридные электронные орбитали каждого атома углерода образуют в плоскости кольца две σ -связи с соседними атомами углерода и одну σ -связь с атомом водорода; очевидно, что углы между этими тремя связями равны 120° (рис. 40). Оставшиеся негибридные p -орбитали расположены перпендикулярно к плоскости бензольного кольца и параллельно друг другу. Каждая такая орбиталь взаимодействует путём бокового перекрывания с орбиталями обоих соседних с ним атомов углерода (рис. 41, а, б).

Чтобы показать равномерность распределения π -электронной плотности в молекуле бензола, структурную формулу его часто изображают в виде шестиугольника с окружностью внутри:



или



Рис. 42. Модель молекулы бензола

Но и сейчас нередко пользуются формулой Кекуле, учитывая при этом, что она лишь условно передаёт строение молекулы. Формула Кекуле сохранилась ещё как и своеобразный герб (символ) органической химии.

Физические и химические свойства. Бензол представляет собой бесцветную нерастворимую в воде жидкость, со своеобразным запахом. Он кипит при температуре 80°C . При охлаждении легко застывает в белую кристаллическую массу с температурой плавления $5,5^\circ\text{C}$.

Подобно всем углеводородам бензол горит, образуя много копоти, что легко объяснить.

2. Определите массовую долю углерода в ацетилене и бензоле. Какой вывод можно сделать из расчёта?

Как видно из расчёта, массовая доля углерода одинакова в ацетилене и бензоле, поэтому характер горения бензола и ацетилена во многом сходен.

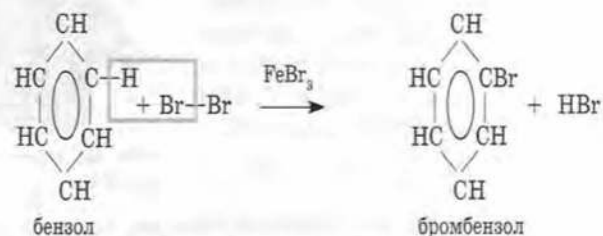
Бензол как непредельное соединение должен реагировать с бромом, растворённым в воде. Однако опыт показывает, что при приливании бромной воды к бензолу реакция не протекает. Бензол взаимодействует с бромом в других условиях. Рассмотрим такой эксперимент: в колбу с длинной вертикальной трубкой в качестве холодильника (рис. 43) поместим бензол с небольшим количеством брома и железными стружками (они необходимы для образования катализатора FeBr_3).

Вскоре мы заметим, что в колбе образуется бесцветная тяжёлая жидкость. Бурый цвет брома исчезает, что свидетельствует о его расходовании в реакции. Можно предположить, что бром вступил в реакцию либо замещения, либо присоединения.



Рис. 43. Бромирование бензола в лаборатории

Обратим внимание на то, что из трубки холодильника выделяется газ. Если его поглотить водой и к раствору добавить каплю раствора нитрата серебра, то выпадет желтоватый осадок бромида серебра. Это свидетельствует о том, что выделяющимся газом был бромоводород. Следовательно, произошла реакция замещения:

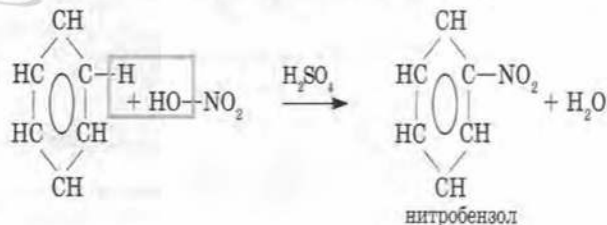


В колбе остаётся тяжёлая жидкость — бромбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Как видим, бром в этих условиях не присоединяется к бензолу, а вступает в реакцию замещения.

По своему механизму эта реакция отличается от реакций замещения водорода в алканах. Она не включает стадию образования свободных радикалов. Под влиянием катализатора FeBr_3 молекула брома поляризуется до $\text{Br}^{\delta+} : \text{Br}^{\delta-}$. Положительно заряженный атом брома поляризованной молекулы притягивается шестизлектронным облаком молекулы бензола. В результате образуется ковалентная связь между атомом брома и одним из атомов углерода. Следует отметить, что в этой реакции бром вытесняет водород в виде протона, который с отрицательно заряженным ионом брома $\text{Br}^{\ominus}$ образует молекулу бромоводорода. Таким образом, эта реакция имеет ионный характер.

Подобным образом протекает реакция бензола с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. Такую смесь концентрированных кислот называют *нитрующей смесью*. Если к нитрующей смеси прибавить бензол и смесь слегка подогреть, то происходит превращение, в результате которого образуется тяжёлая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля — нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$. Группа атомов $-\text{NO}_2$, называемая *нитрогруппой*, встаёт на место атома водорода в молекуле бензола, подобно атому брома в предыдущей реакции. Такая реакция называется *нитрованием*. Она может быть выражена следующим уравнением:

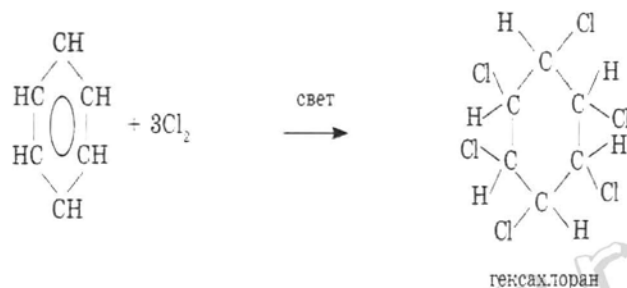


В этих реакциях основной структурный элемент молекулы бензола, состоящий из шести атомов углерода, связанных в шестичленный цикл, сохраняется неизменным. Данный цикл называют *бензольным кольцом* или *ароматическим ядром*.

Углеводороды, содержащие в своей структуре бензольное ядро, относятся к ароматическим углеводородам, или аренам.

Атомы водорода бензольного кольца могут замещаться и на другие атомы и группы. Например, в бензольное кольцо можно вводить алкильные группы, сульфогруппу и другие. Эти реакции также являются ионными. Они имеют большое практическое значение.

Все приведенные реакции относятся к реакциям замещения, но бензол может вступать и в реакции присоединения. Вы убедились в этом на примере реакции гидрирования. Такие реакции протекают при определенных условиях: при освещении солнечным светом, в присутствии некоторых катализаторов. Другим примером является присоединение хлора. Хлор может присоединяться к бензолу, если смесь этих веществ подвергнуть освещению. Так получается гексахлорциклогексан — кристаллическое вещество, известное под названием гексахлорана:



Присоединение водорода и хлора показывает, что бензол имеет некоторое сходство и с непредельными углеводородами.

Таким образом, по химическим свойствам бензол своеобразен: он занимает как бы промежуточное положение между предельными и непредельными углеводородами. Бензол вступает в реакции, характерные для тех и других углеводородов, однако реакции замещения преобладают.

Применение бензола. Бензол служит исходным веществом для синтеза разнообразных органических соединений. Реакцией нитрования получают нитробензол $C_6H_5NO_2$. Он является исходным веществом для производства множества важных продуктов: красителей, лекарств, взрывчатых веществ и т. д. Хлорированием бензола получают хлорбензол C_6H_5Cl (растворитель) и другие хлоропроизводные. Бензол используется как исходный продукт при синтезе лекарственных и душистых веществ, разнообразных красите-

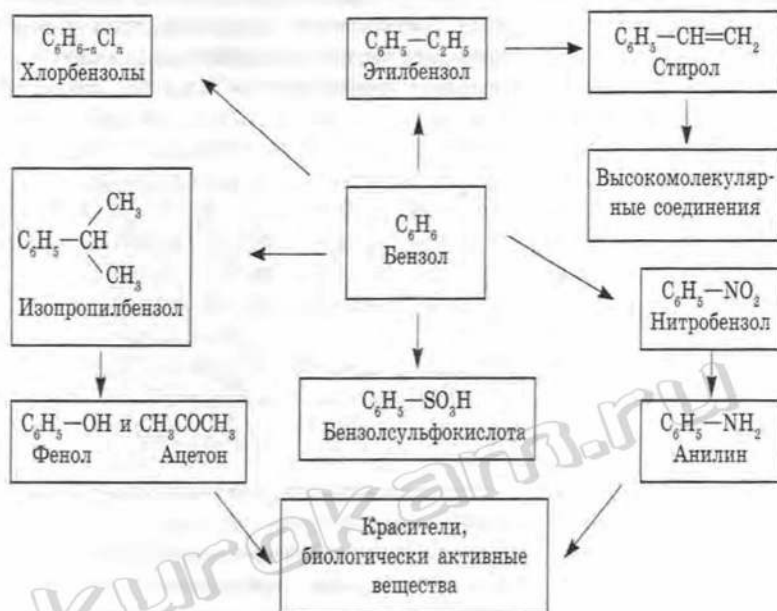
лей, мономеров для синтеза высокомолекулярных соединений и т. д. Он применяется также в качестве растворителя и как добавка к моторному топливу в целях улучшения его свойств.

Хлорпроизводные бензола и других углеводородов в ограниченных количествах используются в сельском хозяйстве в качестве химических средств защиты растений. Так, продукт замещения в бензоле атомов водорода хлором — гексахлорбензол C_6Cl_6 — применяется для сухого протравливания семян пшеницы и ржи против твёрдой головни, а также в санитарной практике. Дихлорбензол используют в качестве гербицида — вещества, уничтожающего сорняки.

Обобщённые сведения по применению бензола и его производных приведены в схеме 4.

Схема 4

Основные направления практического применения бензола



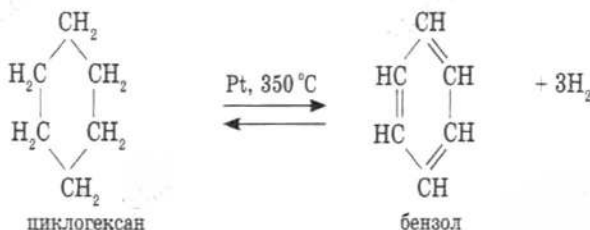
Получение бензола. Наиболее важный источник технического бензола — коксование каменного угля. В процессе коксования — сильного нагревания угля без доступа воздуха — образуется много летучих продуктов, из которых, наряду с другими веществами, извлекается бензол.

Советские учёные открыли способы получения бензола из алканов и циклоалканов. Н. Д. Зелинский показал, что бензол легко образуется из циклогексана при каталитическом воздействии платины или палладия.

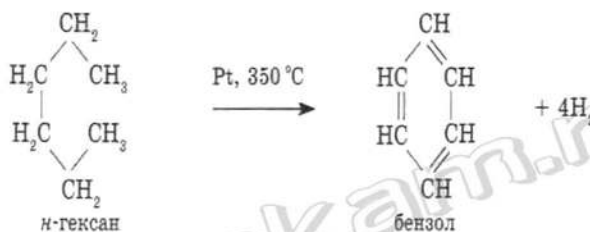
НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ ЗЕЛИНСКИЙ (1861—1953). Профессор Московского университета, академик. Основатель самой крупной в стране школы химиков-органиков. Синтезировал большое число углеводородов и других органических соединений. Открыл каталитическое превращение циклопарафинов в ароматические углеводороды, каталитический крекинг углеводородов нефти, синтез бензола из ацетилена на активированном угле. Один из создателей современной теории катализа. Много исследований провёл в области химии белка. Изобрёл универсальный противогаз.



Выделяющийся водород удаляется из сферы реакции, чтобы не происходил обратный процесс:



Было установлено также, что при использовании соответствующих катализаторов и нагревании *n*-гексан и другие высшие алканы могут превращаться в ароматические углеводороды, например:



Данные реакции получили название *дегидроциклизации* или *ароматизации*. Эта реакция является очень сложной по своему механизму и включает в себя много стадий.

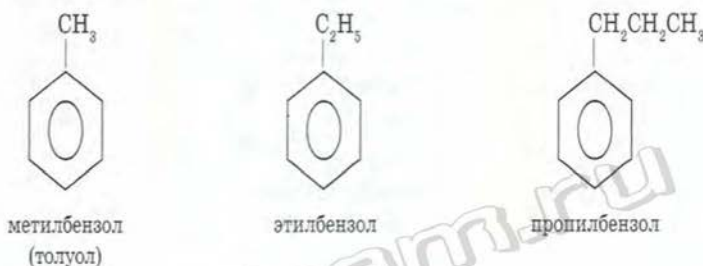
Вопросы и задания

1. Какое противоречие существует между структурной формулой Кекуле и свойствами бензола и как это противоречие объясняет электронная теория?
2. Структурную формулу бензола нередко представляют в виде шестиугольника с окружностью внутри. Что данная окружность выражает?
3. Как распознать на основании химических свойств три жидкости: бензол C_6H_6 , гексан C_6H_{14} и гексен C_6H_{12} ?

4. Каким образом можно получить бензол на основе метана? Приведите уравнения реакций и укажите условия, при которых они могут быть осуществлены.
5. Составьте уравнения следующих превращений: $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.
6. Известно, что бензол при нагревании может присоединять водород и превращаться в циклогексан. В то же время циклогексан также при нагревании превращается в бензол. Как повлияет изменение давления (уменьшение, увеличение) на смещение равновесия этой реакции?
7. При нитровании 48,75 г бензола масса азотной кислоты уменьшилась на 35,4 г. Определите массу полученного нитробензола и выход продукта.
8. Какую массу нитробензола можно получить, если исследователь имеет в своём распоряжении 78,4 г оксида кальция и 15,8 г угля, содержащего 91 % углерода? Выход продукта равен 55 %.

§ 15. Алкилбензолы

Строение. Номенклатура. К алкилбензолам относятся арены, которые могут рассматриваться как продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на различные углеводородные (алкильные) радикалы. Используя далее изображение общей π -электронной системы молекулы в виде окружности и не обозначая для простоты атомы углерода и водорода в бензольном ядре, приведём формулы и названия простейших моноалкилбензолов:

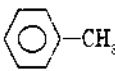
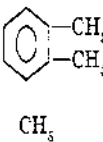
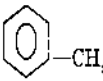
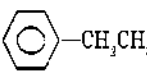
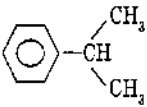
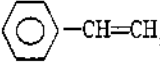


В алкилбензолах атомы углерода имеют разный характер гибридизации: sp^3 — в алкильном заместителе и sp^2 — в ароматическом ядре. На рисунке 44 приведена модель молекулы толуола.

Важнейшие представители алкилбензолов приведены в таблице 6.

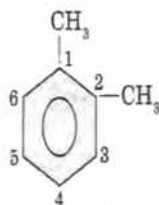
Рис. 44. Модель молекулы толуола

Некоторые представители ароматических углеводородов

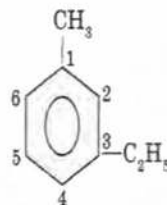
Эмпирическая формула	Структурная формула	Название	Температура кипения, °С
C_6H_6		Бензол	80
$C_6H_5-CH_3$		Толуол	110
$C_6H_4(CH_3)_2$		орто-Ксилол	144
$C_6H_4(CH_3)_2$		мета-Ксилол	139
$C_6H_4(CH_3)_2$		пара-Ксилол	138
$C_6H_5-C_2H_5$		Этилбензол	136
$C_6H_5-C_3H_7$ -изо		Изопропилбензол	152
$C_6H_5-CH=CH_2$		Стирол	145

Обратите внимание, что алкилбензолы можно рассматривать и как алканы, в молекулы которых введен радикал бензола. Он называется *фенилом*, C_6H_5- . Поэтому они могут называться и по-другому: фенилметан, фенилэтан и т. д. Названия, в которых за основу принято ароматическое ядро, являются предпочтительными.

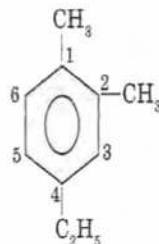
Для наименования веществ, в молекулах которых с бензольным ядром соединено несколько углеводородных радикалов, атомы углерода в формулах нумеруются. Нумерация производится от атома углерода, имеющего заместитель. В названии вещества указывается положение и природа замещающих групп, например:



1,2-диметилбензол



1-метил-3-этилбензол



1,2-диметил-4-этилбензол

Изомерия алкилбензолов может быть обусловлена как структурой заместителей (радикалов), так и их взаимным расположением относительно друг друга в бензольном ядре. Например, два метильных радикала могут располагаться, как показано в таблице 6, в виде трёх изомеров положения.

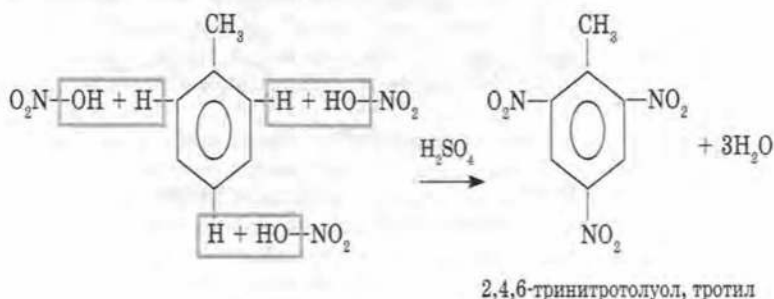
Если заместители расположены у соседних атомов углерода бензольного ядра (1,2), это будет *орто*-изомер. Если заместители располагаются через один атом (1,3), такой изомер называют *мета*-изомером. Тот изомер, в котором заместители занимают симметричное положение относительно ядра (1,4), называют *пара*-изомером.

Химические свойства. Алкилбензолы во многом сходны по свойствам с бензолом, но имеют и свои особенности. Убедимся в этом на некоторых примерах.

При нитровании в жёстких условиях в молекулу бензола и толуола $C_6H_5-CH_3$ можно ввести три нитрогруппы. Подобная реакция с толуолом идёт легче, чем с бензолом. Таким образом, мы видим, что метильная группа способствует замещению атомов водорода в ароматическом ядре. Отметим, что при этом образуется 2,4,6-тринитротолуол — взрывчатое вещество, известное под названием тола или *тротила*.

Нитрогруппы входят в бензольное ядро не хаотично, а в соответствии с определённым порядком — они располагаются в положениях 2, 4 и 6. Позиции замещения 2 и 6 соответственно называются *орто*- и *пара*-положениями. Результат реакции нитрования толуола зависит от взаимного

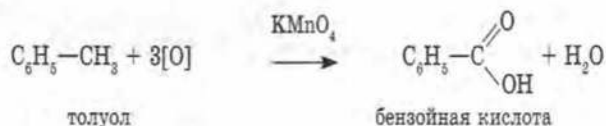
влияния атомов в молекуле. Здесь метильная группа не только облегчает замещение, но и ориентирует введение нитрогруппы в определённые положения ароматического ядра:



Кроме нитрования, алкилбензолы вступают и в другие реакции, свойственные бензолу. Они могут реагировать, например, с галогенами. При этом в зависимости от конкретных условий атомы водорода замещаются как в бензольном ядре, так и в боковой цепи.

Составьте уравнения реакций замещения при взаимодействии толуола с хлором в различных условиях: в присутствии катализатора AlCl_3 и при освещении. Какую роль играют условия, в которых протекают реакции?

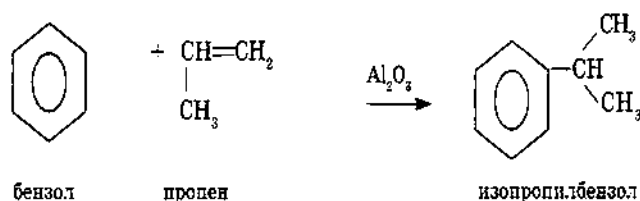
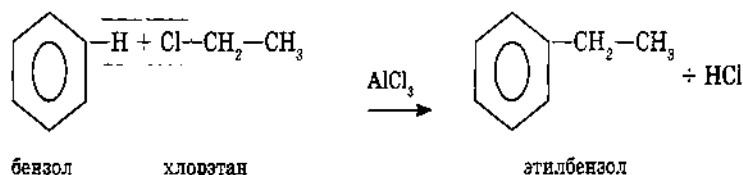
В молекуле толуола фенол-радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}$, в свою очередь, влияет на алкильную часть — метильную группу. Такое влияние выражается, в частности, в окислении толуола. Если раствор перманганата калия прилить к толуолу и смесь нагреть, то фиолетовая окраска раствора постепенно исчезает. Это происходит потому, что метильная группа окисляется в карбоксильную. Записывая условно окислитель в виде атомов кислорода, эту реакцию можно выразить таким уравнением:



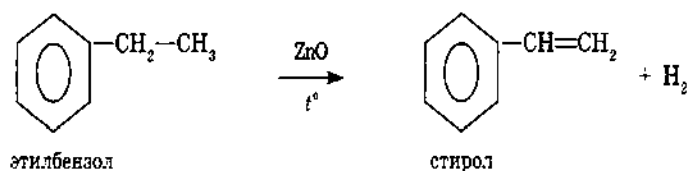
Таким образом, на опытах можно убедиться, что в толуоле метильная группа влияет на бензольное ядро, облегчая реакции замещения, а бензольное ядро влияет на метильную группу, обуславливая склонность её к окислению.

Получение и применение. В производстве толуол и ксилолы (диметилбензолы) выделяют из продуктов коксования каменного угля. Алкилбензолы с более длинными боковыми цепями получают реакциями *алкилирования* бензольного кольца, т. е. путём введения в бензольное кольцо

алкильной группы, содержащей два и более атома углерода. Такие реакции осуществляются при нагревании аренов с галогеноалканами или алкенами в присутствии катализаторов:



Бензол и его алкильные производные широко используются в качестве растворителей, добавок к топливу и как исходные вещества в разнообразных органических синтезах. В частности, дегидрированием этилбензола получают стирол:



При полимеризации стирола получают *полистирол*, а совместной полимеризацией (сополимеризацией) стирола с бутадиеном-1,3 — стирольный синтетический каучук (СКК).

Вопросы и задания

1. Можно ли представить себе существование гекса- и гептаметилбензолов?
2. Составьте уравнения цепи превращений: метан $\rightarrow$ ацетилен $\rightarrow$ бензол $\rightarrow$ этилбензол $\rightarrow$ стирол.
3. При бромировании 32,2 г толуола получили трибромтолуол с выходом продукта, равным 78%. Определите массу образовавшегося трибромтолуола.

4. Что может произойти при окислении этилбензола KMnO_4 ? Ответ обоснуйте.
5. Углеводород имеет формулу C_8H_8 . Он обесцвечивает бромную воду, присоединяет водород в количественном соотношении 1 : 4. При этом углеводород превращается в этилциклогексан. Напишите структурную формулу данного углеводорода и уравнения указанных реакций. Какой продукт получится при гидрировании исходного вещества в количественном отношении водорода и углеводорода 1 : 1?
6. Приведите структурные формулы ароматических углеводородов, изомерных пропилбензолу.
7. Какие продукты возникают в результате взаимодействия пара-ксилола с бромом в количественном соотношении 1 : 1 и 1 : 2 при освещении смеси веществ? В каком направлении пойдёт эта реакция в присутствии катализатора (FeBr_3)?
8. Укажите объём водорода (н. у.), который образуется при превращении гептана массой 200 г в толуол. Больше или меньше выделится водорода при превращении в бензол гексана такой же массы?
9. Составьте уравнения реакций дегидрирования метилциклогексана, 1,4-диметилциклогексана в ароматические углеводороды. Назовите продукты реакций.

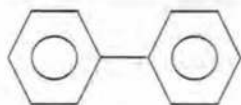
§ 16. Полициклические ароматические системы

Арены, которые мы изучили, характеризуются тем, что их молекулы содержат только одно ароматическое ядро. Но в природе встречаются углеводороды, в молекулах которых содержатся два и более ароматических ядра. Такие вещества носят названия **полициклических ароматических соединений**.

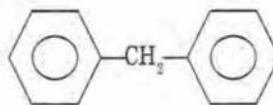
В зависимости от взаимного расположения ароматических ядер эти углеводороды можно разделить на две большие группы:

- 1) углеводороды с *неконденсированными* (изолированными) ароматическими ядрами;
- 2) углеводороды с *конденсированными* ароматическими ядрами.

К первой группе относят соединения, в молекулах которых ароматические ядра не имеют общих углеродных атомов. Примерами таких соединений являются дифенил и дифенилметан:



дифенил



дифенилметан

1. Являются ли дифенил и дифенилметан гомологами? Можно ли их состав представить общей формулой?

Как нетрудно убедиться при сопоставлении формул двух веществ, они отличаются друг от друга гомологической разностью CH_2 . Но представить

их состав общей эмпирической формулой не удаётся. Это значит, что однозначно ответить на поставленный вопрос нельзя. На этом примере ещё раз убеждаемся, что обнаруженные наукой закономерности применимы не для всех случаев.

В углеводородах второй группы ядра связываются между собой общими боковыми гранями. В качестве примеров ароматических соединений с конденсированными ядрами можно привести следующие углеводороды:



Молекулы этих полициклических соединений являются плоскими. Благодаря этому все p -электронные орбитали всех атомов углерода в циклах образуют единую π -систему. Например, для нафталина образуется π -система, объединяющая 10 p -электронов.

2. Сравните состав нафталина и антрацена, сопоставив их эмпирические формулы. Как меняется отношение числа атомов углерода и водорода с увеличением количества ароматических ядер?

Из полициклических ароматических углеводородов наиболее доступным является нафталин. Он составляет основную часть каменноугольной смолы и получил большое практическое применение. Рассмотрим его химические свойства.

Нафталин вступает во все реакции, характерные для ароматических углеводородов — галогенирования, нитрования, сульфирования и др. Причём эти реакции для нафталина протекают в более мягких условиях, чем в случае с бензолом.

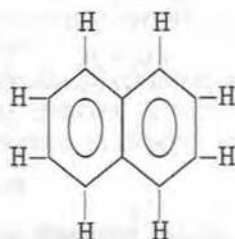
В реакциях замещения нафталин образует два монозамещённых производных.

3. Составьте структуры двух изомеров однохлорзамещённых нафталина.

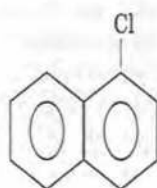
Два изомера монозамещённых нафталина можно объяснить неравноценностью атомов углерода в структуре молекулы нафталина.

Из структурной формулы можно видеть, что атомы углерода, общие для двух ядер, не связаны с атомами водорода и тем самым отличаются от

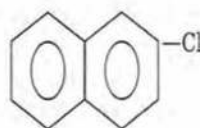
остальных. Положение углеродных атомов, соседних с общими, принято обозначать буквой α , а положение остальных атомов углерода — буквой β .



Атомы углерода и водорода в α - и β -положениях неэквивалентны. Поэтому при замещении одного атома водорода атомом хлора возможно образование двух изомеров:



α -хлорнафталин

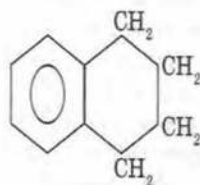


β -хлорнафталин

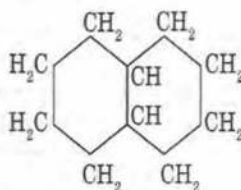
Структурная неравноценность α - и β -положений в молекуле нафталина отражается в процессах химических превращений. Более высокая реакционная способность α -положения приводит к преимущественному образованию продукта α -замещения и лишь небольшой примеси (4—5%) β -изомера.

Соединения, образующиеся в реакциях замещения, применяются в промышленности. Так, продукты сульфирования нафталина нашли применение в производстве красителей.

Из других процессов химической переработки нафталина следует указать на реакции гидрирования и окисления, которые также протекают легче, чем для бензола. При каталитическом гидрировании нафталина получают тетралин и декалин, которые используются в технике как высококипящие растворители:

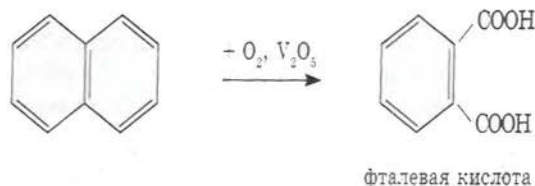


тетралин



декалин

Окисление нафталина в присутствии оксида ванадия является промышленным методом получения фталевой кислоты, производные которой нашли широкое применение в технике:



4. По эмпирическим формулам определите массовую долю водорода в бензоле, нафталине, антраcene. Как меняется массовая доля водорода с увеличением числа конденсированных ядер в молекулах полициклических ароматических соединений?

Чем больше конденсированных ядер в молекуле, тем больше углеродных атомов являются общими для нескольких ароматических ядер. Это приводит к снижению доли атомов водорода в соединении. Можно представить такую структуру, в которой все углеродные атомы являются общими для нескольких ароматических ядер. В таком веществе совсем отсутствуют атомы водорода.

5. Что собой представляет полициклическое вещество, в котором отсутствуют атомы водорода?

Японский учёный Эйджи Осава предсказал существование таких веществ ещё в начале 70-х гг. прошлого столетия, а в 1985 г. они были получены. Американские и английские учёные Гарольд Крото, Ричард Смоли, Роберт Керл облучали лазером пары графита и в продуктах обнаружили молекулы в виде сфер с 60 и 70 атомами углерода. Учёные назвали такие вещества *фуллеренами*. Они представляют собой новую аллотропную форму углерода. На рисунке 45 приведена модель молекулы фуллерена C_{60} . Как видим, она представляет собой сферу, на поверхности которой располагаются пяти- и шестичленные циклы.

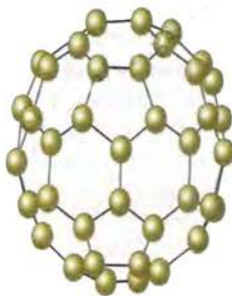


Рис. 45. Сферическая структура фуллерена напоминает футбольный мяч

На поверхности сферы в молекуле фуллерена не может быть плоских ароматических ядер. Поэтому *p*-орбитали углеродных атомов не параллельны друг другу. В результате π -система оказывается ослабленной по сравнению с π -системой бензола и полициклических соединений с плоской структурой. Это обуславливает высокую реакционную способность фуллеренов.

Фуллерены обладают ещё одним интересным свойством. В момент получения они могут захватывать атомы различных элементов и удерживать их в полости сферы. Так были получены необычные соединения, например HeC_{60} или K_3C_{60} . Эти конструкции образно можно назвать «птичка в клетке».

Новые вещества, например, содержащие в полости атомы щелочных металлов, могут проявлять свойства сверхпроводников или ферромагнетиков. Среди новых производных фуллеренов найдены ингибиторы некоторых ферментов.

Вопросы и задания

1. Приведите формулы всех изомеров ароматических углеводородов состава $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, содержащих два ароматических ядра, и назовите их.
2. Составьте уравнения реакций хлорирования и нитрования нафталина, протекающих с образованием продуктов α -замещения.
3. Молярная масса полициклического ароматического углеводорода равна 154. Массовая доля углерода в нём — 93,5%. Приведите эмпирическую и структурную формулы соединения, если известно, что оно содержит два конденсированных ароматических ядра. Дайте схему реакции этого вещества с бромной водой.
4. Определите структуру простейшего полициклического ароматического углеводорода, который содержал бы одновременно фрагменты структуры углеводорода с конденсированными ядрами и углеводорода с изолированными ядрами. Может ли этот углеводород иметь изомеры? Напишите их структурные формулы.



Многообразие углеводородов. Основы их промышленной переработки

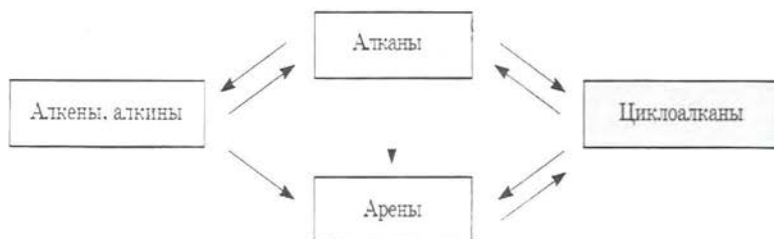
Мы познакомились с несколькими классами углеводородов: предельными, непредельными, ароматическими. Кроме рассмотренных, существуют и другие классы. Например, известный растворитель скипидар является смесью углеводородов класса терпенов. Провитамин А или каротин, который окрашивает овощи (морковь, помидоры) в яркий цвет, также относится к терпенам.

На примере углеводородов можно убедиться в том, что разнообразие органических соединений может быть безграничным. Причины этого явления заключаются прежде всего в свойстве атомов углерода соединяться в цепи (нормальные, разветвлённые), образовывать циклы различных типов. Многообразие углеводородов обуславливается и возможностью сочетания в их структуре σ - и π -связей, а также разными видами изомерии: структурной, геометрической, пространственной.

Все рассмотренные классы углеводородов не разобщены, а находятся в родстве и связаны друг с другом взаимными переходами. Изучая свойства углеводородов, обратим внимание на то, что из предельных углеводородов могут быть получены непредельные, из циклоалканов — ароматические, непредельные углеводороды можно превратить в предельные и т. д.

1. Составьте уравнения цепи превращений: метан $\rightarrow$ ацетилен $\rightarrow$ этилен $\rightarrow$ этан $\rightarrow$ этилен $\rightarrow$ ацетилен $\rightarrow$ бензол $\rightarrow$ циклогексан $\rightarrow$ бензол. Укажите условия протекания каждой реакции.

Взаимные переходы между классами углеводородов можно показать на следующей схеме:



Взаимопревращаемость классов углеводородов свидетельствует о единстве разнообразных по своим молекулярным углеводным «скелетам» орга-

нических соединений. Это убедительно подтверждает важное философское положение о единстве материального мира.

Углеводороды имеют большое народнохозяйственное значение, так как являются топливом, служат важнейшим видом сырья для получения почти всей продукции современной промышленности органического синтеза.

Наиболее важными источниками углеводородов являются природный и попутный нефтяной газы, нефть, каменный уголь.

§ 17. Нефть, природный и попутный газы. Перегонка нефти

Природный газ. О природном газе мы уже многое знаем, так как подробно изучали его компоненты — метан, этан, пропан, бутан. Чем больше молекулярная масса углеводорода, тем обычно меньше его содержится в природном газе. Состав природного газа различных месторождений неодинаков. Средний состав приведён в таблице 7.

Таблица 7

Средний состав природного газа

Компонент	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	Другие газы (N_2 , H_2S , CO_2 , CS_2)
% по объёму	80—97	0,5—4,0	0,2—1,5	0,1—1,0	0—1,0	0,6—5,1

В качестве горючего природный газ имеет большие преимущества перед твёрдым и жидким топливом. Его подачу в печь легко регулировать. Теплота сгорания газа значительно выше, чем у других видов топлива, при сжигании он не оставляет золы. Продукты его сгорания являются максимально чистыми в экологическом отношении. Природный газ сжигают в энергетических установках и различных промышленных печах: доменных, мартеновских, стекловаренных и др. Использование природного газа в доменных печах как топлива и одновременно восстановителя позволяет сократить расход кокса, снизить содержание серы в чугуне и существенно повысить эффективность производства.

Известно, какое большое значение приобрело использование природного газа в домашнем хозяйстве. В настоящее время всё в большей степени он начинает применяться в автотранспорте (в баллонах под высоким давлением).

Природный газ — важный источник сырья для химической промышленности, и роль его в этом отношении будет возрастать. Вам уже известно, что из метана получают водород, ацетилен, а также галогенопроизводные.

Дегидрированием этана получают этилен, на основе которого осуществляется много разнообразных синтезов.

1. Какую массу этилена можно получить дегидрированием этана, содержащегося в 1 м^3 природного газа (н. у.)? Количество этана в природном газе составляет 3,2% от объёма.

Попутный нефтяной газ. Попутный нефтяной газ по своему происхождению тоже является природным газом. Особое название он получил потому, что находится в залежах вместе с нефтью — он растворён в ней, а также находится над нефтью, образуя газовую «шапку». При извлечении нефти на поверхность он вследствие резкого падения давления отделяется от неё (выкипает).



Рис. 46. Транспортировка природного газа на большие расстояния осуществляется газопроводами

Попутный газ часто сжигается на промыслах. В настоящее время его пытаются улавливать, так как сжигание приводит к отрицательным экологическим последствиям: загрязнению атмосферы вредными газами, увеличению кислотности дождей. Между тем он представляет собой хорошее топливо и ценное химическое сырьё. Возможности использования попутного газа даже значительно шире, чем природного, так как наряду с метаном, в нём содержатся значительные количества этана, пропана, бутана, пентана. Поэтому путём химической переработки попутного газа из него можно получить большее количество веществ, чем из природного газа.

Выделенная из попутного газа смесь пропана и бутана в виде сжиженного газа применяется как вы-

сококалорийное топливо в быту (в местах, где нет подводки природного газа) и в автомобильном транспорте в качестве горючего, что позволяет экономить расход бензина. Природный и попутный газы транспортируются к потребителям через систему трубопроводов (рис. 46).

Нефть — маслянистая горючая жидкость тёмного цвета со своеобразным запахом; она немного легче воды и в ней не растворяется.

Нефть представляет собой в основном смесь углеводов, в чём легко убедиться на опыте. Если нагревать её в приборе, изображённом на рисунке 47, то можно заметить, что перегоняется она не при определённой

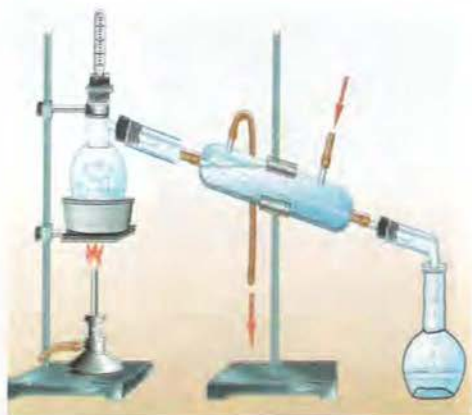


Рис. 47. Перегонка нефти в лаборатории



Рис. 48. Схема промышленной установки для непрерывной перегонки нефти: 1 — печь; 2 — ректификационная колонна; 3 — холодильник

температуре, как это характерно для индивидуальных веществ, а в широком интервале температур. Сначала при умеренном нагревании перегоняются преимущественно вещества с небольшой молекулярной массой, затем при более высокой температуре начинают перегоняться вещества с большей молекулярной массой.

Качественный и количественный состав нефти разных месторождений неодинаков. Но во всех её видах обычно содержатся алканы, циклоалканы и арены, хотя количественное соотношение этих углеводородов бывает разное. Например, нефть Западной Сибири богата алканами, бакинская нефть — их циклическими аналогами.

Помимо углеводородов в меньшем количестве нефть содержит органические соединения, в состав которых входят кислород, азот, сера и другие элементы. Имеются и высокомолекулярные соединения в виде смол и асфальтовых веществ. Всего нефть включает в себя сотни различных соединений.

Нефть служит сырьём для получения многих веществ и смесей — нефтепродуктов. Для этого она подвергается переработке. Сначала её предварительно освобождают от воды, песка, солей, растворённых газов (пропана, бутана, иногда пентана), далее перегоняют.

Перегонка нефти. Установка для перегонки нефти состоит из печи для нагревания и ректификационной колонны, где нефть разделяется на фракции — отдельные смеси углеводородов (рис. 48). Такие установки и определяют общий вид нефтеперегонного завода (рис. 50).

Печь обогревается горящим мазутом или газом. В змеевик непрерывно подается нефть, в нём она нагревается до $320\text{--}350^\circ\text{C}$ и в виде смеси жидкости и паров поступает в ректификационную колонну.



Рис. 49. Нефть добывают на суше, в море



Рис. 50. Общий вид нефтеперегонного завода

Ректификационная колонна представляет собой стальной цилиндрический аппарат высотой около 40 метров. Она имеет внутри несколько десятков горизонтальных перегородок с отверстиями, так называемых тарелок. Пары нефти, поступаая в колонну снизу, поднимаются вверх и проходят через отверстия в тарелках. Постепенно охлаждаясь при движении вверх, они частично сжижаются. Менее летучие углеводороды сжижаются уже на первых тарелках, образуя так называемую *газойлевую* фракцию. Более летучие углеводороды собираются выше и образуют *керосиновую* фракцию. Ещё выше собирается *лигроиновая* фракция. Наиболее летучие углеводороды поднимаются до последних тарелок и образуют *бензиновую* фракцию. Описанные процессы многократно повторяются, обеспечивая эффективное разделение продуктов.

После отгонки из нефти светлых продуктов остаётся вязкая чёрная жидкость — *мазут*. Из мазута путём дополнительной перегонки получают смазочные масла. Оставшаяся после перегонки масса представляет собой смесь твёрдых углеводородов и называется *гудроном*. Он используется в строительстве дорог. Кроме этого, мазут подвергается химической переработке для увеличения выхода бензиновой фракции. Он также применяется в качестве жидкого топлива в котельных установках.

Из некоторых сортов нефти выделяют смесь твёрдых углеводородов — *парафин*. Смешивая твёрдые и жидкие углеводороды, получают *вазелин*.

2. Вам, очевидно, встречались в быту такие продукты, как парафин и вазелин. Каково их применение?

В таблице 8 представлены основные фракции нефтеперегонки.

Основные фракции нефтеперегонки

Фракция	Интервал температур кипения, °C	Состав углеводородов
Бензин	40—200	$C_5 - C_{11}$
Лигроин	150—250	$C_8 - C_{14}$
Керосин	180—300	$C_{12} - C_{18}$
Дизельное топливо	140—320	$C_{10} - C_{20}$
Газойль	290—350	C_{16} и больше

Лёгкие фракции чаще всего используют в качестве горючего: бензин — как горючее для автомашин и самолетов с поршневыми двигателями, лигроин — как горючее для тракторов, керосин — для тракторов, реактивных самолетов (рис. 51) и ракет, газойль и дизельное топливо — для дизелей.

Бензин. С бензином каждый из нас сталкивается в жизни так или иначе. Если мы не зальём вовремя бак личной автомашины бензином, она не тронется с места. Бензином заправляют общественный автомобильный транспорт. Он широко применяется и в промышленности для растворения красок, масел, каучука.

Одной из важнейших характеристик бензина является его детонационная стойкость. Чтобы понять явление детонации, напомним, как работает автомобильный двигатель внутреннего сгорания. В цилиндр двигателя поступает смесь паров бензина с воздухом. Смесь сжимается поршнем и поджигается посредством электрической искры в момент максимального сжатия (поршень в этот момент проходит так называемую верхнюю мертвую точку). Образующиеся при сгорании углеводородов газы создают давление в цилиндре и поэтому совершают работу. Чем сильнее сжимается смесь паров бензина с воздухом, тем большую мощность развивает двигатель и тем относительно меньше он расходует горючего. Между тем не все сорта бензина выдерживают сильное сжатие. Некоторые углеводороды при сжатии воспламеняются преждевременно, не достигнув максимальной степени сжатия. Возникает противодействие работе двигателя, что



Рис. 51. Современная авиация — основной потребитель керосина

вызывает резкую потерю мощности и преждевременный износ. Такое взрывное сгорание бензина носит название *детонации*.

Наименьшей стойкостью к детонации обладают алканы нормального строения. Разветвлённые, а также непредельные и ароматические углеводороды весьма устойчивы к детонации; они допускают очень сильное сжатие горючей смеси и, следовательно, позволяют конструировать более мощные двигатели. Алкены имеют лучшие показатели, чем соответствующие алканы.

3. Составьте схему реакции превращения *n*-гептана в 2-метилгексан. Какой из углеводородов — исходный или продукт изомеризации — имеет более высокое октановое число?

Для количественной характеристики детонационной стойкости бензина выработана октановая шкала. Каждый сорт бензина характеризуется определённым октановым числом. Октановое число изооктана (2,2,4-триметилпентана), обладающего высокой детонационной стойкостью, принято за 100. Октановое число *n*-гептана, чрезвычайно легко детонирующего, принято за 0. Смеси гептана и изооктана имеют октановое число, равное содержанию в них изооктана (в процентах). Пользуясь такой шкалой, определяют октановое число соответствующего бензина. Если говорят, что бензин имеет октановое число 76, то это значит, что он допускает такое же сжатие в цилиндре без детонации, как смесь из 76% изооктана и 24% гептана.

Бензин, извлекаемый из нефти, имеет сравнительно низкое октановое число, особенно если он богат нормальными алканами. Применяя специальные способы переработки, с которыми мы далее познакомимся, получают бензин с более высоким октановым числом.

Вопросы и задания

1. Каков состав природного и попутных газов? Где они применяются?
2. Тепловые эффекты сгорания метана, этана, пропана, бутана, соответственно, равны: 882 кДж/моль, 1541 кДж/моль, 2202 кДж/моль, 2878 кДж/моль. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ природного газа (н. у.), содержащего 85,2% метана, 7,4% этана, 2% пропана, 0,6% бутана, 4,8% азота по объёму (н. у.)?
3. Можно ли состав нефти выразить одной молекулярной формулой? Ответ поясните. Что вы можете рассказать о составе нефти?
4. Какие физические явления лежат в основе разделения нефти на фракции? Укажите температурные интервалы, в которых кипят: а) бензин; б) лигроин; в) керосин.
5. Охарактеризуйте важнейшие нефтепродукты и назовите области их применения.
6. Что такое детонация топлива? Как строение углеводородов влияет на их детонационную стойкость? Каким числом определяется качество бензина? Составьте структурную формулу углеводорода, октановое число которого принято за 100.

7. На бензоколонках продают бензин марок АИ-98, АИ-95, А-92, А-76. Что обозначает число в марке? Какой бензин наиболее качественный, а какой — наименее?
8. В состав двух видов бензина (а, б) входят в равных количествах углеводороды: а) 2-метилбутан, 2,3-диметилпентан, 2,2,3,3-тетраметилпентан, 3,4,6-триметилпентан; б) 3-метилпентан, 3-этилпентан, *n*-гексан, 2,5-диметилпентан. Приведите структурные формулы углеводородов и укажите, какой из данных составов бензина имеет более высокое октановое число. Ответ обоснуйте.

§ 18. Переработка нефти

Прямая перегонка нефти не обеспечивает рационального её использования. Выход светлых нефтепродуктов низок, особенно наиболее ценной её части — бензиновой фракции. К тому же бензин, получаемый при перегонке нефти, характеризуется низким октановым числом. Перед нефтеперерабатывающей промышленностью встала серьёзная задача — найти дополнительные источники получения бензина. Поэтому нефть кроме перегонки подвергается дополнительной переработке, т. е. химическим превращениям углеводородов. Способов переработки существует несколько.

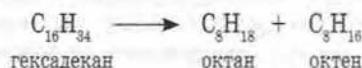
Крекинг нефтепродуктов. Проведём следующий эксперимент. В нагреваемую на сильном пламени железную трубку будем добавлять из воронки по каплям керосин или смазочное масло (рис. 52). Мы заметим, что вскоре в U-образной трубке будет собираться подвижная жидкость, а в цилиндре над водой — газ. Это признак того, что в железной трубке идёт химическая реакция. Такой вывод может быть подтверждён испытанием полученных продуктов.



Рис. 52. Крекинг керосина в лаборатории

И жидкость, и газ обесцвечивают бромную воду, тогда как исходный продукт, если он был достаточно очищен, не обесцвечивает её.

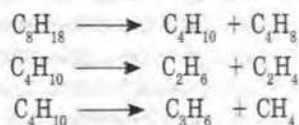
Результаты опыта объясняются тем, что при нагревании произошёл распад углеводородов, например:



✓ Процесс расщепления углеводородов нефти на более лёгкие углеводороды называют крекингом.

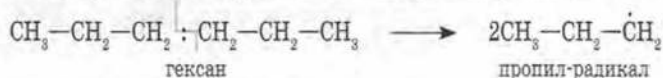
В результате крекинга образовались предельные и непредельные углеводороды с меньшей молекулярной массой. Смесь этих углеводородов соответствует бензину.

Получившиеся вещества частично могут разлагаться далее, например:



Подобные реакции приводят к образованию и газообразных веществ, которые также обнаружены в опыте.

Разложение углеводородов под действием высокой температуры идёт через образование свободных радикалов. Рассмотрим этот процесс на примере гексана. Под влиянием сильного нагревания усиливаются колебания атомов в молекулах, что приводит к значительным деформациям химических связей. В какой-то критический момент наиболее деформированная связь С—С разрывается с образованием свободных радикалов:



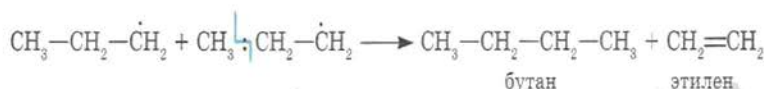
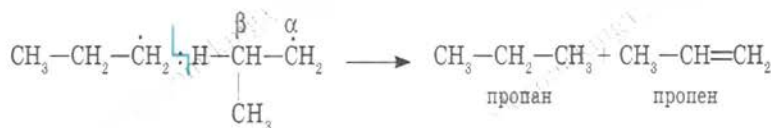
Гомолитическому распаду под влиянием высоких температур могут подвергаться любые С—С и даже С—Н-связи. Образование свободных радикалов является первичным актом процесса крекинга. Высокая реакционная способность свободных радикалов определяется как наличием неспаренного электрона, так и ослаблением связей у соседнего атома углерода с атомом, несущим неспаренный электрон. Положение этого атома углерода обозначают буквой β, в отличие от атома углерода с неспаренным электроном — α-положение. Неспаренный электрон оказывает влияние на связи соседнего атома углерода — как С—Н, так и С—С. Связи у β-атома углерода становятся ослабленными, поэтому подвергаются распаду в процессе крекинга.

Свободный радикал обладает высокой энергией, следовательно, малой устойчивостью. Поэтому он вступает в дальнейшие превращения. Какими же они могут быть для образовавшихся радикалов, например для пропила $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$? Возможно протекание следующих процессов.

Если радикал сталкивается с молекулой, то происходит гомолитическое разрушение С—Н-связи алкана с образованием нового углеводородного радикала. При этом пропи́л-радикал превращается в молекулу пропана:



Возможны случаи столкновения двух пропи́л-радикалов. В результате в одном из них происходит разрушение связей С—Н либо С—С — связей у β-атома углерода:



Таким образом, в результате крекинга образуется смесь алканов и алкенов с меньшей молекулярной массой, чем у исходного алкана, в данном случае гексана.

Промышленный крекинг-процесс был изобретён русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г. Практическое применение в России он получил лишь после 20-х гг. прошлого века.

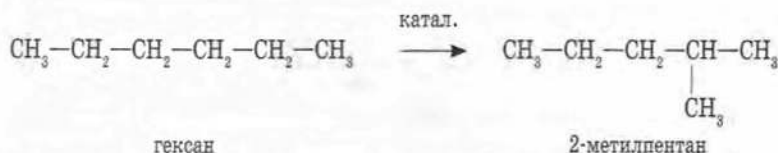
Крекинг даёт возможность значительно повысить выход бензина из нефти. Продукты крекинга являются важнейшим сырьём для получения многих органических продуктов. С помощью крекинга можно получить даже такие углеводороды, которых в природе практически нет (алкены).

Крекинг можно осуществить не только при высоких температурах, но и в присутствии катализаторов. Такой вид крекинга называют *каталитическим крекингом*. В условиях каталитического крекинга, наряду с реакциями расщепления, идут реакции изомеризации, т. е. превращения углеводородов нормального строения в углеводороды разветвлённые. Изомеризация происходит



Рис. 53. Нижнекамский нефтехимический комбинат

в присутствии алюмосиликатов, которые играют роль катализатора. Например:



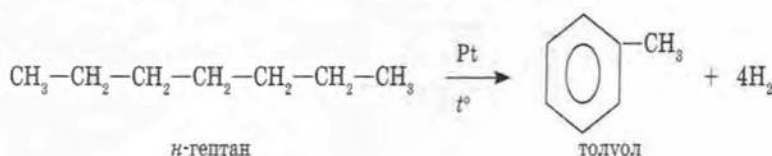
Это влияет на качество образующегося бензина, так как разветвлённые углеводороды сильно повышают октановое число.

Крекинг относится к так называемым вторичным процессам нефтепереработки, т. е. переработки не самой нефти, а фракций, полученных в результате её первичной переработки (перегонки). Комплексная переработка углеводородного сырья производится на крупных нефтехимических комбинатах (рис. 53).

Риформинг. К вторичным процессам нефтепереработки относится также риформинг.

В отличие от процессов крекинга, риформинг приводит в основном к изменению структуры молекул с целью превращения низкокачественных бензиновых фракций в высококачественное моторное топливо. Сущность риформинга составляют процессы изомеризации, алкилирования, циклизации и ароматизации.

Как уже упоминалось, присутствие ароматических углеводородов сильно повышает октановое число бензина, так как ароматические углеводороды имеют октановое число выше 100. В качестве катализатора используют благородные металлы, например платину. В этих условиях алканы в значительной мере превращаются в ароматические углеводороды:



В результате рассмотренного процесса n-гептан (октановое число равно 0) превращается в толуол с октановым числом, равным 115.

Вспомните, в каком разделе курса вы уже встречались с аналогичной схемой превращения алканов. Каким термином называлось такое превращение?

Гидроочистка — ещё один способ вторичной переработки нефтепродуктов. Гидроочистка заключается в обработке нефтепродуктов водородом при нагревании и давлении в присутствии специальных катализаторов. В этом процессе сернистые и некоторые азотистые производные

углеводородов, входящие в состав нефтепродуктов, превращаются в алканы и циклоалканы. При этом выделяются сероводород и аммиак, которые легко покидают реактор.

При использовании бензина, не подвергнутого гидроочистке, в двигателях внутреннего сгорания образуются оксиды серы и азота. Эти оксиды загрязняют атмосферу и способствуют появлению кислотных дождей, а также вызывают коррозию двигателей. Понятно, что при использовании бензина, прошедшего гидроочистку, удаётся избежать нежелательных явлений. Кроме того, побочные продукты гидроочистки используются в производстве, например для изготовления серной кислоты. Такой подход позволяет производить комплексную переработку нефти, что характерно для современного уровня развития химической технологии.

Вопросы и задания

1. С какими новыми химическими свойствами алканов мы ознакомились при изучении переработки нефти?
2. В чём сходство и различие между крекинг-процессом и перегонкой нефти? Каковы особенности каталитического крекинга? Для чего он предназначен?
3. Образование каких углеводородов следует ожидать при крекинге углеводорода $C_{10}H_{22}$? Составьте уравнения возможных реакций, протекающих при этом.
4. Сравните по составу и детонационной стойкости бензин прямой перегонки и крекинг-бензин. Как практически различить эти два сорта бензина?
5. Что такое ароматизация углеводородов? С какой целью она осуществляется? Приведите уравнения реакций ароматизации *n*-гексана, 2,3-диметилгексана, *n*-октана.
6. Напишите уравнение реакции динонилсульфида $C_9H_{19}-S-C_9H_{19}$ с водородом, происходящей с образованием нонана и сероводорода, и уравнения реакций получения серной кислоты из сероводорода.

Домашний эксперимент

Зажгите парафиновую свечу и внимательно наблюдайте за процессом её горения (рис. 54). Составьте итоговое уравнение горения парафина, условно приняв его состав $C_{18}H_{38}$. Какие процессы могут предшествовать превращению алкана в диоксид углерода и водяной пар? Охарактеризуйте эти превращения, используя изученный материал (крекинг-процесс), и приведите возможные схемы реакций.



Рис. 54. Горение парафиновой свечи

Другим источником углеводородов является каменный уголь, запасы которого на нашей планете огромны.

Каменные угли, как полагают, образовались из растительных остатков в результате физико-химических процессов превращения органических веществ. В земной коре образовавшиеся органические вещества подвергались метаморфозу, т. е. действию высоких давлений и высоких температур. Поэтому каменные угли состоят в основном из углерода. Его содержание колеблется от 80 до 90 % от массы. В составе угля можно обнаружить отдельные цепочки атомов углерода, а также функциональные группы, содержащие атомы кислорода, азота, серы. Содержание водорода в угле колеблется от 4 до 5,5 % от массы органической части угля. В таблице 9 приведён усреднённый состав каменных углей.

Таблица 9

Содержание наиболее распространённых элементов в каменных углях

Элемент	C	H	N	O + S
Содержание, %	80—91	4,0—5,5	1,0—1,8	4,0—12,7

Процессы превращения растительных остатков в твёрдую породу происходили в толще минералов, поэтому в составе каменного угля обнаруживаются Fe, Al, Si, Ti и даже драгоценные металлы (Au, Ag).

Для развития мировой экономики огромное значение имеет химическая переработка угля. Для этого его подвергают нагреванию без доступа воздуха. Этот процесс можно показать на опыте (рис. 55).



Рис. 55. Коксование каменного угля в лаборатории

Поместим каменный уголь в железную трубку и сильно нагреем без доступа воздуха. Через некоторое время будет наблюдаться выделение газов и паров. Жидкие продукты будут конденсироваться в U-образной трубке, в которой появляются смола, имеющая неприятный запах, а над ней вода, содержащая аммиак. Образующаяся смесь различных газов, которую называют *коксовым газом*, собирается в сосуде над водой. Коксовый газ содержит аммиак, водород, монооксид и диоксид углерода, метан, простейшие алкены и ароматические углеводороды.

Примерный состав коксового газа представлен на диаграмме (рис. 56). Понятно, что коксовый газ хорошо горит.

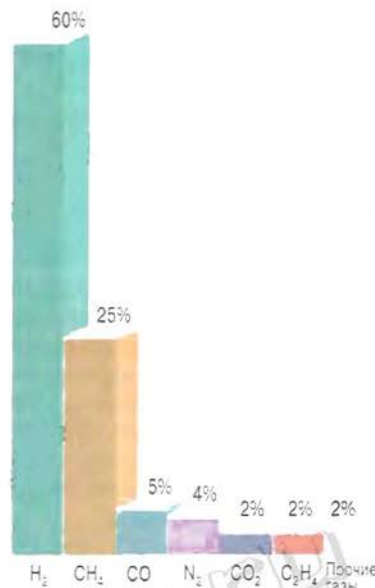


Рис. 56. Примерный состав коксового газа

1. Какие составляющие коксового газа горят? Приведите уравнения горения компонентов коксового газа.

В железной трубке после опыта остаётся кокс — твёрдый пористый остаток, состоящий на 96—98% из углерода.

Таким образом, при нагревании каменного угля без доступа воздуха образуются четыре основных продукта: кокс, каменноугольная смола, аммиачная вода, коксовый газ. Подобным образом каменный уголь претерпевает химическую переработку в промышленных масштабах. Этот процесс в производстве называют *коксованием угля*.

2. Основная задача коксования угля — это получение кокса. Вспомните, где используется кокс. Как его потребительские свойства улучшаются в процессе коксования?

В настоящее время химики-органики разрабатывают новые методы переработки угля. К примеру, большое внимание уделяется выделению из угля солей гуминовых кислот. Последние представляют собой высокомолекулярные ароматические соединения, в структуру которых включены фенольные, гидроксильные и карбоксильные группы. Соли гуминовых кислот используют как компоненты органоминеральных удобрений, стимуля-

торов роста растений, антисептиков, жидкостей для бурения нефтяных газовых скважин, наполнителей при изготовлении аккумуляторов и т. д.

С учётом огромных запасов каменного угля его рациональная комплексная переработка рассматривается как одно из перспективных направлений развития индустрии будущего.

Вопросы и задания

1. Зная состав коксового газа (рис. 56), укажите, для получения каких органических и неорганических веществ он может быть использован.
2. Зависит ли качество кокса и летучих продуктов углехимического производства от вида сырья? Как вы это поясните?
3. Кокс является почти чистым углеродом. Почему в доменном процессе применяют кокс, а не каменный уголь, добытый непосредственно из шахты?
4. Каким образом можно эффективно превратить уголь в алканы?
5. Возможно ли в доменном производстве заменить кокс на другой восстановитель?
6. Назовите научные принципы, которые лежат в основе коксохимического производства.
7. Охарактеризуйте все известные вам промышленные способы получения ароматических углеводородов.
8. Обобщите известные вам сведения о составе и возможном использовании:
а) природного газа; б) попутного нефтяного газа; в) газов каталитического крекинга; г) коксового газа.



Скелетную основу любого органического соединения составляют соответствующие углеводороды, рассмотренные в предыдущих главах. Любые органические соединения, которые нельзя отнести к углеводородам из-за наличия в их составе других элементов, можно рассматривать как производные углеводородов.

Продукты замещения атомов водорода в углеводородах на атомы галогенов относят к галогенопроизводным углеводородов.

Галогенопроизводные углеводородов играют огромную роль в органическом синтезе. Атомы галогенов сравнительно легко вводятся в органическую молекулу и также легко замещаются на другие атомы и функциональные группы. Таким образом, галогенопроизводные являются промежуточными продуктами между углеводородами и многими органическими соединениями других классов. При этом введение галогена в молекулу органического соединения может отразиться на свойствах других функциональных групп, содержащихся в данном соединении. Кроме того, наличие атома галогена в соединении сообщает ему ряд практически полезных свойств. Так, при введении двух атомов хлора в молекулу этана получают широко известный растворитель дихлорэтан.

Многообразие галогенопроизводных зависит от:

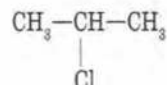
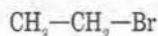
- природы исходных углеводородов (алканы, циклоалканы, алкены, диены, алкины, арены);
- возможности введения атома галогена в самые различные положения исходной структуры;
- возможности введения разного количества атомов галогенов в молекулу, включая продукты полного замещения всех атомов водорода (например, тетрахлорметан);
- введения в молекулу разных галогенов (фтор, хлор, бром, йод) и в различных сочетаниях.

Приведите все возможные продукты хлорирования этана. Дайте им систематические названия и найдите среди них изомеры.

Далее рассмотрим примеры, наиболее ярко характеризующие роль галогенопроизводных в синтетической органической химии и в производстве практически важных соединений.

Галогеноалканы можно представить в виде углеводородного радикала (алкила), связанного с каким-либо атомом галогена.

Простейшие галогеноалканы называют по соответствующим радикалам (радикальная номенклатура):

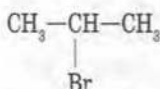


иодистый метил

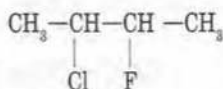
бромистый этил

хлористый изопропил

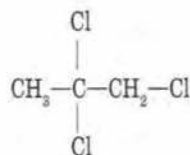
В основе систематической номенклатуры галогеноалканов лежит название соответствующего углеводорода с указанием природы галогена и его положения в главной цепи:



2-бромпропан



2-хлор-3-фторбутан



1,2,2-трихлорпропан

Химические свойства. Галогеноалканы могут вступать в различные реакции:

- замещения;
- отщепления;
- горения.

Реакции замещения. Атомы галогенов могут замещаться на гидроксильную, аминную, алкильную группы, на металл. Так, в реакции хлорпропана со щёлочью атом хлора замещается на гидроксильную группу и образуется спирт:



В реакции с аммиаком атом галогена замещается на аминогруппу и образуются амины:



Рассмотрим механизм реакций замещения. Он связан со свойством связи C—X (X — галоген).

Двухэлектронная связь углерод—галоген образуется за счёт осевого перекрывания sp^3 -гибридной орбитали атома углерода и p -орбитали атома галогена.

Так как атомы галогенов имеют более высокую электроотрицательность по сравнению с атомом углерода, электронная плотность σ -связи C—X несколько смещена в сторону атома галогена.



Все химические превращения галогеноалкинов связаны с гетеролитическим разрывом полярной ковалентной связи C—X. Природа конкретного атома галогена определяет физические параметры этой связи и её реакционную способность. В таблице 10 приведены физические характеристики связей углерод—галоген на примерах соответствующих галогенометанов.

Таблица 10

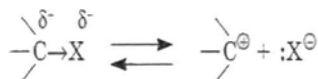
Характеристики связей C—X в галогенометанах

Связь	Длина связи, нм	Энергия, кДж/моль
C—F	0,141	447
C—Cl	0,176	278
C—Br	0,191	226
C—I	0,212	194

Из данных таблицы видно, что длина связи C—X в ряду C—F < C—Cl < C—Br < C—I увеличивается, а её энергия (прочность) снижается. Соответственно, в таком же порядке повышается химическая активность галогеноалканов. Например, при обработке смеси хлорбутана, бромбутана и иодбутана щёлочью в первую очередь реагирует иодбутан, затем бромбутан и, наконец, хлорбутан.

1. На смесь, содержащую один моль хлорпропана и один моль бромпропана, действовали одним молем щёлочи. Какие вещества и в каких количествах находятся в колбе после окончания реакции?

При гетеролитическом разрыве полярной ковалентной связи C—X более электроотрицательный атом галогена принимает общую пару электронов, превращаясь при этом в анион. Углеводородная часть молекулы становится катионом:

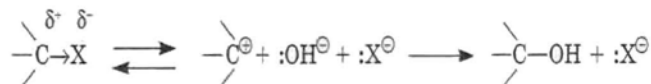


Гетеролитический разрыв связи происходит, как правило, под влиянием полярного растворителя, например воды.

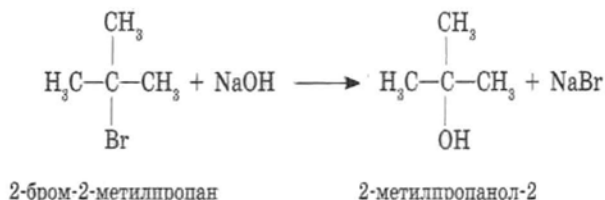
Реакции галогенопроизводных, протекающие с гетеролитическим разрывом связи C—X, имеют ионный характер.

При разрыве полярной связи C—X место отрицательно поляризованного атома галогена может занять частица, имеющая анионную природу. Положительно поляризованный атом углерода может быть атакован анионом или нейтральной молекулой, содержащей атомы с неподелёнными электронными парами. Такие частицы являются донорами электронных пар и получили название *нуклеофильных*. Реакции галогенопроизводных с нуклеофильными реагентами (нуклеофилами) называют реакциями *нуклеофильного замещения*. Они могут протекать по двум механизмам.

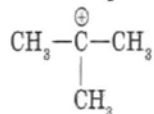
Первым элементарным актом реакции является расщепление связи C—X с образованием карбокатиона. Затем происходит атака карбокатиона нуклеофильной частицей, например гидроксид-ионом OH^- :



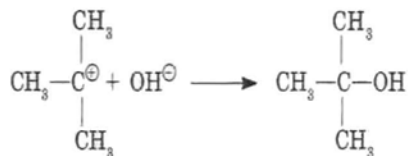
Этот механизм осуществляется, например, в реакции 2-бром-2-метилпропана с водным раствором щёлочи:



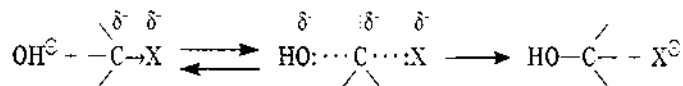
В этой реакции на первом этапе гетеролитический разрыв связи C—Br приводит к образованию стабильного *трет*-бутилкарбокатиона:



Далее карбокатион атакуется гидроксид-ионом, что приводит к конечному продукту реакции — спирту (2-метилпропанолу-2):



Разрыв связи C—X и образование новой связи C—OH может протекать одновременно через промежуточное переходное состояние (активированный комплекс):

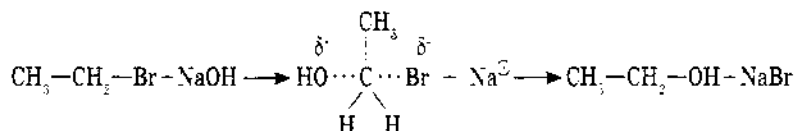


исходные соединения

переходные состояния

продукты реакции

Такую реакцию можно наблюдать в следующем опыте. К бромэтану добавим водный раствор щёлочи и смесь нагреем. Через некоторое время обнаруживается новое вещество — этиловый спирт:

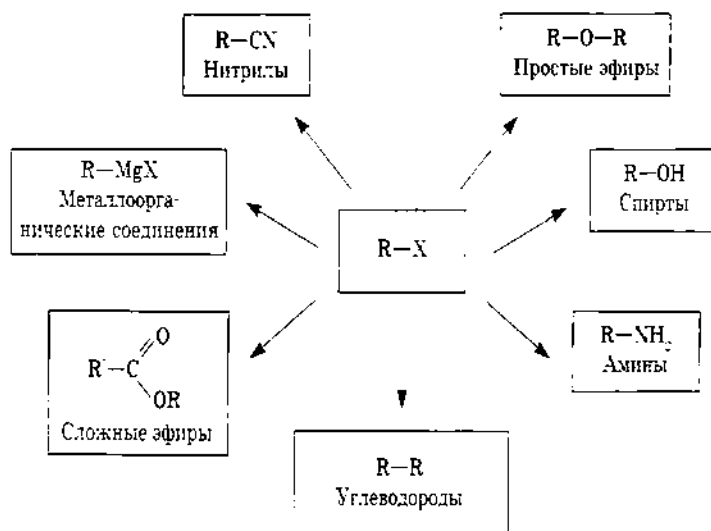


В этой реакции нуклеофильной частицей является гидроксид-ион, который образует переходный комплекс с молекулой бромэтана и «вытаскивает» ион брома.

Аналогично галогеноалканы вступают в реакции с другими нуклеофилами. Химические превращения галогеноалканов в обобщённом виде представлены в схеме 5.

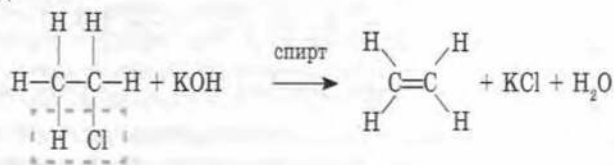
Схема 5

Направления химических превращений галогеноалканов



Реакции отщепления. По другому пути протекают реакции галогеноалканов, если на них подействовать спиртовым раствором щёлочи. При этом происходит отщепление галогеноводорода. В результате образуются алкены.

Например,



Эта реакция является удобным методом получения алкенов в лаборатории.

2. Составьте уравнение реакции превращения 2-бромбутана в алкен при взаимодействии его со спиртовым раствором щёлочи. Дайте название продукту реакции.

Реакции такого направления носят общее название реакций отщепления, а с учётом того, что отщепляющимся фрагментом является галогеноводород, — реакции *дегидрогалогенирования*.

Реакции горения. При горении галогеноалканов, наряду с диоксидом углерода и водой, образуются галогеноводороды, например:



Это определяет кислотность и удушливый характер продуктов горения галогеноалканов. Поэтому пожары в химических лабораториях, на химических заводах, связанных с производством галогеноалканов, опасны не только пламенем, но и образованием удушливого дыма. То же можно сказать о пожарах в жилых домах, где применяются хлоросодержащие материалы (ковролин, линолеум, полихлорвиниловые обои и т. д.).

Получение и применение галогеноалканов. Получение галогеноалканов ранее уже рассматривалось. Однако в реакциях галогенирования алканов образуется смесь продуктов. При получении отдельных галогеноалканов используются другие способы. Можно назвать два основных метода.

а) Реакции присоединения алкенами галогеноводородов по двойной связи:



3. Пропилен пропустили через соляную кислоту. Составьте уравнение реакции. Дайте название продукту.

б) Реакции замещения гидроксильной группы спиртов при взаимодействии их с галогеноводородными кислотами:



4. Какой продукт будет получен в реакции, если 1-бромбутан обработать спиртовым раствором щёлочи, а затем образующийся алкен ввести в реакцию с бромистоводородной кислотой? Вспомните правило, которое соблюдается в реакциях присоединения галогеноводородов к несимметричным алкенам.

Способность галогенопроизводных замещать атомы галогенов на различные функциональные группы определяет их широкое применение в синтетической органической химии. Галогенопроизводные, таким образом, являются связующим звеном между природными углеводородами и разнообразными классами органических соединений с различными функциональными группами.

Следует отметить, что в природе органических галогенопроизводных практически нет. И это неслучайно: они слишком токсичны для живых организмов. Однако в химическом производстве они незаменимы как промежуточные продукты в процессах взаимного превращения органических соединений.

Галогеноалканы, в молекулах которых присутствует несколько атомов галогенов, в качестве промежуточных продуктов применяются редко. Они используются в основном как растворители и хладагенты. Такие вещества, как дихлорметан, трихлорметан (хлороформ), тетрахлорметан (четырёххлористый углерод), дихлорэтан, являются хорошими растворителями в химической промышленности и в быту.

Дихлорэтан — летучая жидкость. Он является хорошим растворителем, широко используется для растворения смол, очистки текстильных материалов. Дихлорэтан поражает микроорганизмы, в связи с чем применяется в сельском хозяйстве для обеззараживания зернохранилищ и в борьбе с такой вирусной болезнью винограда, как филлоксеры.

Группа галогеноалканов с атомами хлора и фтора (например, CF_2Cl_2 — фреон) используется в качестве хладагентов в холодильных установках и бытовых холодильниках (рис. 57). Она



Рис. 57. Фреон является хладагентом в бытовых холодильниках и холодильных установках



Рис. 58. Продукция заводов бытовой химии часто представлена в аэрозольной упаковке

применяется также в аэрозольных упаковках товаров бытовой химии и парфюмерии (рис. 58).

Вы уже знаете, что бытует мнение о разрушительном действии фреонов на озоновый слой атмосферы. В связи с этим мировым сообществом проводится политика ограничения применения фреонов.

Вопросы и задания

1. В хлоралкане C_3H_7Cl есть третичный атом углерода. Приведите возможные его структуры и назовите их.
2. В хлоралкане состава C_4H_9Cl все атомы водорода являются эквивалентными. Напишите структурную формулу данного соединения. Что получится, если его обработать спиртовым раствором КОН?
3. Осуществите превращение по схеме: метан $\rightarrow$ бутан. Какую роль играют в этом превращении галогеноалканы?
4. При сжигании 7,85 г монохлоралкана и пропускании продуктов горения через воду получили 73 г 5%-ного раствора соляной кислоты. Определите состав и структурные формулы исходного хлоралкана.
5. Один из видов синтетического каучука получают из 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена). Составьте структурную формулу хлоропрена. Почему хлоропреновый каучук при горении выделяет удушливый дым? Докажите это с помощью реакции горения хлоропрена.

§ 21. Галогенопроизводные алкенов и аренов

Как и галогеноалканы, галогенопроизводные алкенов и аренов применяются в промышленном получении множества продуктов: мономеров для производства полимеров, инсектицидов, полупродуктов для органического синтеза.

Химические свойства галогенопроизводных алкенов и аренов обусловлены их составом и структурой. С одной стороны, они обладают свойствами алкенов или аренов. С другой стороны, атомы галогенов могут замещаться на другие атомы и группы, т. е. галогенопроизводные вступают в реакции замещения.

На химические свойства галогенозамещенных алкенов и аренов большое влияние оказывает положение атома галогена. Если атом галогена связан с атомом углерода, участвующим в образовании двойной связи $C=C$, или с ароматическим ядром, то он характеризуется крайне низкой химической активностью и не способен вступать в реакции, характерные для галогеноалканов. Например, замещение атома галогена в ароматическом ядре на гидроксил возможно в исключительно жестких условиях (температура около $300^\circ C$ и давление в несколько десятков МПа). Причиной

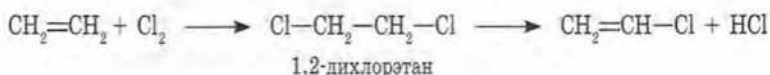
этого является взаимодействие неподелённых электронных пар атома галогена с π -системой связи $C\equiv C$ или ароматического ядра. В результате этого связь углерод—галоген становится короче и прочнее.

Отметим те галогенопроизводные алкенов и аренов, которые получили широкое практическое применение.

Винилхлорид, или хлорэтен $CH_2=CH-Cl$, по объёмам мирового производства галогенопроизводных уверенно занимает первую позицию. Он используется в производстве *поливинилхлорида* (ПВХ). Вы часто сталкиваетесь с этим полимером. Из него изготовлен линолеум для полов, оконные переплёты, двери, натяжные потолки, телефонные трубки, бутылки и т. д.

1. Приведите схему полимеризации винилхлорида с образованием ПВХ. Дайте сравнительную оценку активности хлора в исходном соединении и продукте его полимеризации.

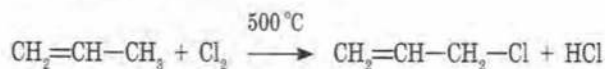
Для производства винилхлорида в настоящее время разработано несколько технологических схем, базирующихся на использовании в качестве исходных ацетилена или этилена:



Этилен является более дешёвым сырьём. Однако процесс более труден в реализации. Промежуточный продукт 1,2-дихлорэтан подвергают действию щёлочи или разложению при высокой температуре — пиролизу. Выход продукта и в том и другом варианте не превышает 90%. Это создаёт ряд трудностей экологического характера, так как параллельно образуются ядовитые побочные продукты.

2. Составьте уравнения реакций винилхлорида с хлором, хлороводородом, водородом. Какие продукты образуются в этих реакциях?

Хлористый аллил, или 3-хлоропрен, является продуктом хлорирования пропилена при высокой температуре. При температуре 500 °C реакция пропилена с хлором протекает не так, как можно было бы ожидать — вместо реакции присоединения происходит реакция замещения в метильной группе на хлор:



Хлористый аллил является высокореакционным соединением и используется в многочисленных синтезах, в том числе глицерина — продукта,



Рис. 59. Тефлон широко применяется не только в технике, но и в быту

который применяется в производстве взрывчатых веществ, в парфюмерии, медицине, книгопечатании и т. д.

Тефлон. Исключительный интерес представляют ди-, три- и тетрафторэтилены. Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, называемый также перфторэтиленом, при полимеризации образует полимер тефлон. Полимер является наиболее устойчивым из всех известных полимерных материалов. По устойчивости к агрессивной среде (кислоты, окислители) он превосходит даже благородные металлы. Несмотря на относительную доро-

говизну этого полимера, его используют при изготовлении химической аппаратуры (нанесение тонкой тефлоновой плёнки) и в быту (рис. 59).

Галогенопроизводные аренов получают прямым галогенированием аренов в присутствии катализаторов (см. § 14).

Несмотря на пониженную активность галогенов, связанных с ароматическим ядром, их применяют в органическом синтезе, хотя эти реакции и протекают в жёстких условиях.

Пониженная активность галогена в ядре создаёт ряд проблем экологического характера. Например, применение некоторых арилгалогенидов в качестве средств борьбы с вредителями сельского хозяйства и сорняками пришлось ограничить из-за их токсичности и чрезвычайно медленной разлагаемости в естественных условиях.

Вопросы и задания

1. Составьте схему реакции полимеризации тетрафторэтилена подобно тому, как это было дано выше для этилена.
2. Назовите галогенопроизводные углеводородов, применяющиеся в качестве: а) растворителей; б) хладагентов.
3. Сколько существует изомеров — монохлорзамещённых толуола состава $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$? Какой из представленных изомеров может легко вступать в реакции, характерные для моногалогеноаднанов?
4. Определите количество изомеров, которое имеет дигалогенид состава $\text{C}_2\text{H}_2\text{FCl}$. Приведите все изомеры и укажите виды изомерии.
5. Винилхлорид и хлорпрен ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$) содержат малоподвижный атом хлора.

Cl

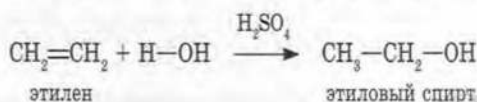
Изменится ли подвижность атомов хлора в продуктах их полимеризации? Напомним, что хлорпрен полимеризуется по схеме 1,4-полимеризации (см. § 12).

**§ 22. Спирты. Состав, строение
и классификация спиртов**

Действуя на алканы или алкены галогенами, мы вводили в углеродную цепь атомы хлора или брома. С помощью других химических реакций можно замещать атомы водорода в молекулах углеводородов на любые функциональные группы.

1. Перечислите известные вам функциональные группы. Укажите, к каким классам относятся органические соединения, содержащие эти функциональные группы.

Исходя из углеводородов, через цепочку реакций можно синтезировать органическое соединение любого класса. Так, при пропускании этилена через воду в присутствии серной кислоты происходит уже знакомая реакция. Молекула этилена присоединяет молекулу воды вследствие разрыва π -связи. К одному атому углерода присоединяется атом водорода, а к другому — гидроксильная группа. В результате образуется спирт:



☒ Спиртами называют производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы.

В случае несимметричных алкенов гидратация протекает в соответствии с правилом Марковникова.

2. При горении органического соединения массой 4,6 г образовалось 5,4 г воды и 4,48 л углекислого газа (н. у.). Рассчитайте формулу органического соединения, если плотность его паров по водороду равна 23. Какие структуры могут ему соответствовать?

Как показал расчёт, состав соединения выражается эмпирической формулой $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Можно предположить, что ему соответствуют следующие структуры:

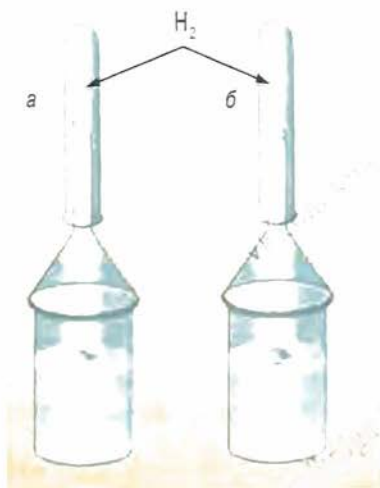


Рис. 60. Взаимодействие металлического натрия с водой (а) и этиловым спиртом (б)



Сопоставляя формулы, можно убедиться, что в веществе А все атомы водорода равноценны, так как связаны с атомами углерода. В веществе Б атомы водорода различны: один из них связан с атомом сильно электроотрицательного элемента кислорода, а остальные — с атомами углерода. Понятно, что связь О—Н более полярна по сравнению со связями С—Н. Поэтому в химических реакциях атом водорода в гидроксильной группе будет вести себя иначе, чем все остальные атомы. Если спирт рассматривать как продукт замещения атома водорода в молекуле воды на алкильный радикал,

то следует предположить, что спирт должен проявлять химические свойства, сходные со свойствами воды. Докажем это на опыте. Вспомним, что натрий вытесняет атом водорода из молекулы воды. Осуществим подобный опыт со спиртом (рис. 60).

Поместим в стакан со спиртом кусочек натрия. Мы заметим, что тотчас начинается реакция, сопровождающаяся выделением газа. Нетрудно установить, что это водород. Если на 0,1 моль этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ подействовать избытком натрия, то удаётся получить 1,12 л водорода (н. у.).

3. Определите количество водорода, которое вытеснилось натрием из этилового спирта. В каком соотношении находятся количество участвующего в реакции спирта и количество вытесненных атомов водорода?

Расчёт показал, что из 0,1 моль спирта натрий вытесняет 0,05 моль H_2 , т. е. 0,1 моль атомов Н. Иначе говоря, из каждой молекулы спирта натрием вытесняется только один атом водорода.

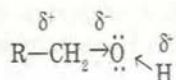
Итак, оба эксперимента — один качественно, а другой количественно — доказывают, что в молекуле спирта есть один атом водорода, отличный от других. Это возможно в том случае, если атом водорода связан с атомом кислорода, т. е. в молекуле присутствует гидроксильная группа.

Электронное строение молекул спиртов. Рассмотрим электронную структуру гидроксильной группы.

4. Составьте электронную схему валентной оболочки атома кислорода.

В валентном слое атома кислорода находятся шесть электронов, два из которых неспарены. Неспаренные электроны позволяют атому кислорода образовать две ковалентные связи. В валентной оболочке атома кислорода остаются две неподелённые электронные пары. Две связывающие и две несвязывающие электронные пары тетраэдрически ориентированы в пространстве благодаря взаимному отталкиванию. Это соответствует sp^3 -гибридизации валентных орбиталей атома кислорода. Валентный угол связи $C-O-H$ близок к тетраэдрическому (рис. 61).

Высокая электроотрицательность атома кислорода обуславливает полярность связей $C-O$ и $O-H$. Поляризация их в направлении атома кислорода создаёт дефицит электронной плотности на атоме водорода и атоме углерода. Они получают частичные положительные заряды. Атом кислорода характеризуется повышенной электронной плотностью и частичным отрицательным зарядом:



Полярность связи $O-H$ и образование на атоме водорода частичного положительного заряда существенно отличают его по свойствам от атомов водорода, связанных с атомами углерода $C-H$. Это и делает атом водорода в гидроксильной группе более подвижным, а значит, и более реакционно-способным. Проведённые опыты доказали повышенную подвижность атома водорода в гидроксильной группе.

5. Составьте уравнение реакции этилового спирта C_2H_5-OH с натрием.

Классификация спиртов. Спирты классифицируют по нескольким структурным признакам. Прежде всего, спирты различают по числу гидроксильных групп в молекуле. Их общее число определяет *атомность* спиртов. Так, если в молекуле спирта содержится одна гидроксильная группа, то такой спирт относят к *одноатомным*, если две — *двухатомным* и т. д. Простейшими представителями одно-, двух- и трёхатомных спиртов являются соответственно метанол, этиленгликоль, глицерин:

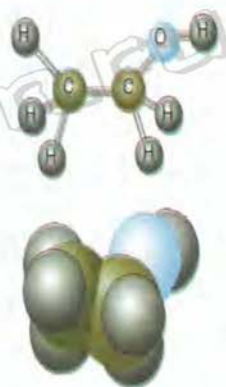
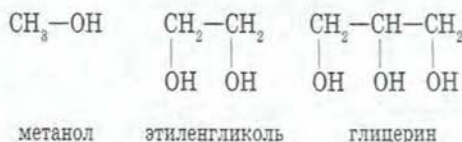
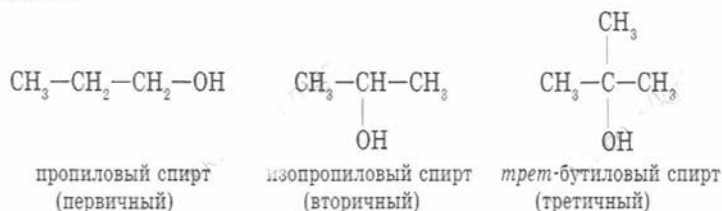


Рис. 61. Модели молекулы этилового спирта

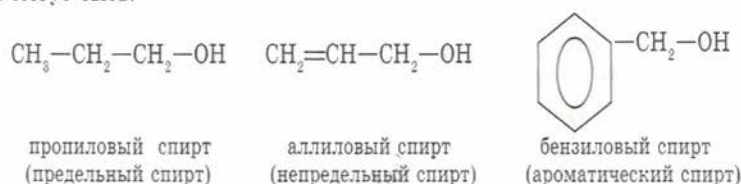
По характеру атома углерода, с которым непосредственно связана гидроксильная группа, спирты классифицируют на *первичные, вторичные, третичные*:



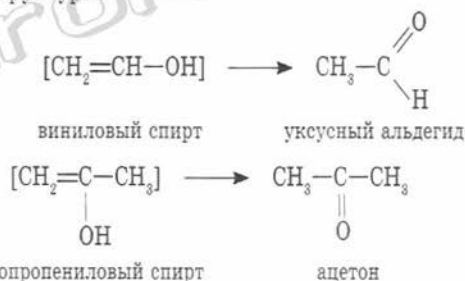
В приведённых спиртах гидроксильная группа связана соответственно с первичным, вторичным и третичным атомами углерода.

6. Составьте структурные формулы первичного и вторичного бутиловых спиртов. Почему не может быть четвертичного спирта? Какие спирты могут содержать скелет молекулы 2,2-диметилпропана?

Гидроксильная группа может быть связана с остатками предельных, непредельных и ароматических углеводородов. Соответственно существуют предельные, непредельные и ароматические спирты. Примерами таких спиртов могут быть:



Следует отметить, что не все непредельные спирты, структуры которых можно себе представить, исходя из теории химического строения, реально существуют. Спирты, в которых гидроксильная группа находится у атома углерода, связанного с соседним атомом двойной связью, как правило, неустойчивы и самопроизвольно изомеризуются в энергетически более выгодные структуры:



В квадратные скобки взяты формулы неустойчивых спиртов.

Если гидроксильная группа непосредственно связана с атомом углерода ароматического ядра, то такие соединения имеют особое название — **фенолы**.

Фенильный радикал $-\text{C}_6\text{H}_5$, обладая π -системой, в большей степени влияет на гидроксильную группу, чем алкильный радикал. Атом водорода гидроксильной группы становится ещё более подвижным. Поэтому такие соединения характеризуются рядом специфических свойств и выделяются в отдельный подкласс (см. § 28).

Фенолы не следует путать с ароматическими спиртами. В последних гидроксильная группа всегда находится в боковой цепи. Таким образом, можно сделать следующее обобщение: у всех спиртов, независимо от природы радикала, гидроксильная группа всегда связана с насыщенным sp^3 -гибридизованным атомом углерода.

Всё сказанное можно выразить схемой 6, отражающей классификацию гидроксильных соединений.

Схема 6

Классификация гидроксильных соединений



1. Составьте структурную формулу 2,3-диметилпентана. Какое количество спиртов можно получить из этого углеводорода, заменяя атомы водорода при различных атомах углерода на одну гидроксильную группу? Сколько из них относятся к первичным, вторичным и третичным спиртам?
2. Почему атом водорода гидроксильной группы может вытесняться из спирта активным металлом, а атомы водорода при углеродных атомах — нет?
3. На 3,1 г спирта подействовали натрием и получили 1,12 л водорода (н. у.). Молярная масса спирта равна 62. Определите формулу исследованного спирта. К каким спиртам его следует отнести: по характеру атома углерода, связанного с гидроксильной группой, по характеру углеводородного радикала, по числу гидроксильных групп?
4. При сгорании 2,35 г органического вещества, содержащего одну гидроксильную группу, образовались 3,36 л углекислого газа (н. у.) и вода, количество которой было вдвое меньше, чем углекислого газа. Выведите формулу вещества, если известно, что все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. К какому классу следует отнести это вещество?
5. Спирт имеет состав, который можно выразить формулой C_4H_8O . Составьте структурные формулы всех возможных изомеров. Какие из изомеров существовать не могут? Ответ обоснуйте.

§ 23. Кислотно-основные свойства органических соединений

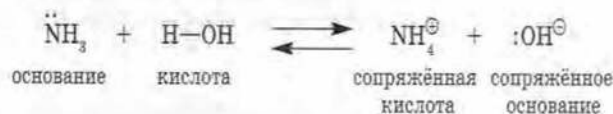
Органические соединения, в том числе и спирты, во многих случаях проявляют кислотно-основные свойства. Однако, для того чтобы понять эти свойства, нам потребуется расширить понятия кислот и оснований. Нужно отметить, что деление органических соединений на кислоты и основания носит весьма относительный характер.

Датский учёный И. Брёнстед предложил протонную теорию кислот и оснований.

- ☒ Кислоты представляют собой вещества, способные отдавать протон H^+ (доноры протонов).
- ☒ Основания — вещества, присоединяющие протон (акцепторы протонов).

Кислота потерявшая протон, становится акцептором протонов, т. е. превращается в основание, соответствующее этой кислоте — *сопряжённое основание*. Вещество, присоединившее протон, имеет возможность его отдать, т. е. стать донором протона. Поэтому оно превращается в *сопряжен-*

ную данному основанию *кислоту*. Иными словами, после передачи протона кислота и основание меняются ролями. Рассмотрим это на примерах растворения в воде аммиака и уксусной кислоты:



1. Составьте уравнение взаимодействия аммиака с хлороводородом. Какое из веществ проявляет кислотные, а какое — основные свойства?

В приведённых примерах одно и то же вещество — вода — с разными партнёрами ведёт себя двояко: с уксусной кислотой проявляет свойства основания, а с аммиаком — свойства кислоты. Вам известно, что такое явление называют *амфотерностью*, а вещества, проявляющие амфотерные свойства, — *амфотерными*.

Практически все органические соединения содержат водород и поэтому могут выступать в роли потенциальных кислот. К органическим основаниям относят вещества, содержащие электронную пару, способную связать протон с образованием ковалентной связи. Это могут быть соединения, содержащие неподелённые электронные пары на атомах сильноэлектроотрицательных элементов (азота, кислорода, серы и др.), или соединения с π -связью, также способной связывать протон. Примерами таких оснований являются амины, спирты, алкены, бензол. Кислотными свойствами обладают органические вещества, содержащие в своём составе гидроксил HO— (карбоновые кислоты, спирты, фенолы), группы HS— (тиолы), HN— (амины, амиды), HC— (углеводороды и их производные). Именно от этих групп отщепляется атом водорода. Поэтому их называют *кислотным центром молекулы*.

Кислотность конкретного соединения будет определяться характером связи в кислотном центре Э—H (где Э = O, S, N, C) с учётом её полярности и прочности. Чем полярнее связь между атомом водорода и атомом элемента, тем больше возможность передачи протона, и кислотность соединения возрастает. Поэтому соединения, содержащие гидроксильную группу, являются более сильными кислотами, чем соединения, содержащие аминогруппу NH₂. Однако необходимо учитывать прочность связи в кислотном центре. Прочность связи, как известно, зависит от электронной плотности, создаваемой

обобщённой электронной парой. С увеличением радиуса атомов электронная плотность ковалентной связи уменьшается. Например, атом серы имеет радиус больше, чем атом кислорода. Поэтому соединения, содержащие группу S—H, будут проявлять более кислотные свойства, чем соединения с гидроксильной группой O—H, несмотря на то, что полярность связи в гидроксильной группе выше.

2. Сопоставьте кислотность соединений $\text{CH}_3\text{—OH}$, $\text{CH}_3\text{—SH}$, $\text{CH}_3\text{—NH}_2$. От каких факторов зависит кислотность этих соединений?

Значительными основными свойствами обладают вещества, в составе которых есть атом с неподелённой электронной парой. Среди органических соединений это главным образом амины, содержащие функциональную группу —NH_2 , например анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$.

Нужно иметь в виду, что кислотные и основные свойства проявляются в конкретных реакциях. В зависимости от реагента многие вещества, подобно воде, проявляют амфотерные свойства: с более сильной кислотой — основные свойства, а с более сильным основанием — кислотные.

Вопросы и задания

1. Какие вещества, с точки зрения теории Брёнстеда, могут проявлять кислотные, а какие — основные свойства? Выберите кислоты и основания из ряда веществ, формулы которых приведены: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$, HCl , $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$, H_2S . В каком порядке их можно расположить по убыванию кислотности? Ответ обоснуйте.
2. Хлороводород, растворяясь в воде, взаимодействует с ней. В результате происходит диссоциация HCl . Составьте уравнение диссоциации и укажите, какую роль в этом процессе играет вода, а какую — хлороводород.
3. Как известно, уксусная кислота CH_3COOH является слабой кислотой. Какие свойства она будет проявлять в реакции с сильной азотной кислотой? Приведите уравнение реакции. Напишите уравнение реакции уксусной кислоты с аммиаком. Укажите кислоту и основание по Брёнстеду.
4. Составьте структурные формулы хлорзамещённых спиртов: 2,2-дихлорэтанол-1 и 2-хлорэтанол-1. Укажите с помощью стрелок смещение электронной плотности связей с учётом электроотрицательностей атомов. Какой из спиртов обладает более выраженным кислотным характером? Дайте обоснование. Сравните кислотность данных спиртов с кислотностью этанола. Расположите все три спирта по возрастанию кислотности.
5. Приведите уравнение реакции анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ с соляной кислотой. Какую роль в этой реакции играет анилин? Ответ обоснуйте.
6. Сопоставьте кислотные свойства этанола и 2-хлорэтанол. Какой из спиртов будет более энергично реагировать с щелочными металлами? Дайте обоснование.

7. В смесь двух изомерных спиртов, состоящую из 0,5 моль пропанола-1 и 0,5 моль пропанола-2, поместили кусочек металлического натрия массой 2,3 г. Одинаковы ли кислотные свойства указанных спиртов? Изменится ли количественное отношение спиртов, после того как натрий прореагирует? Ответ обоснуйте, учитывая, что кислотность спирта снижается в ряду: первичный — вторичный — третичный.

§ 24. Предельные одноатомные спирты

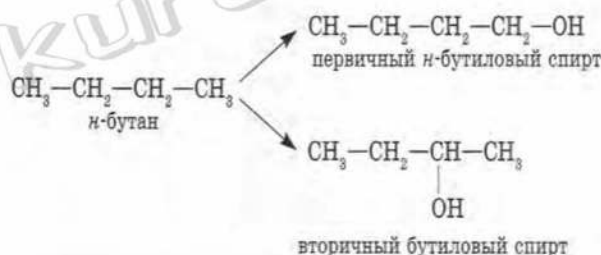
Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов начинается простейшим — метиловым.

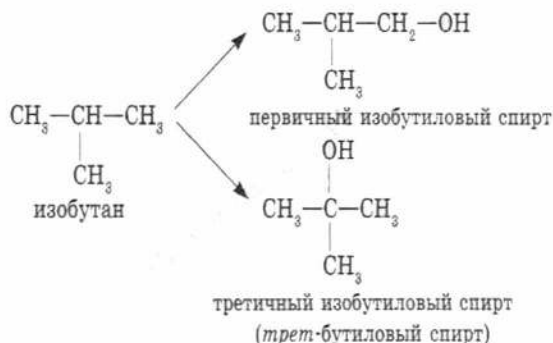
1. Составьте формулу метилового спирта, заменив один атом водорода в метане на гидроксильную группу.

От любого алкана можно получить столько различных спиртов, сколько неравноценных положений атомов водорода содержит алкан. Так, в этане атомы углерода первичны и все атомы водорода равноценны. В пропане содержатся два первичных и один вторичный атомы углерода. Следовательно, атомы водорода неравноценны. Поэтому пропану могут соответствовать первичный и вторичный спирты.

2. Приведите структурные формулы первичного и вторичного спиртов, полученных от пропана. Какой вид изомерии представляют эти спирты?

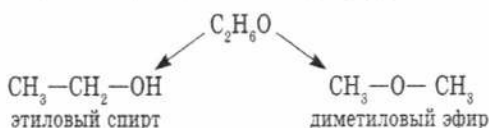
Оба спирта — и первичный и вторичный — имеют один и тот же состав, выражаемый эмпирической формулой C_3H_7OH . Иными словами, они изомерны друг другу. Таким образом, изомерия спиртов обусловлена не только структурой углеродного скелета, но и положением гидроксильной группы. Например, составу C_4H_9OH соответствуют следующие изомерные спирты:





Как видим, спирты, являющиеся производными *n*-бутана, отличаются от спиртов, соответствующих изобутану, структурой углеродного скелета. Два спирта, происходящие от бутана, как и два спирта, имеющие скелет изобутана, отличаются между собой положением гидроксильной группы.

Ещё один вид изомерии спиртов связан с положением атома кислорода. Так, этиловый спирт изомерен диметиловому эфиру:



Это межклассовая изомерия. Межклассовая изомерия всегда приводит к наиболее существенным различиям в свойствах изомеров.

Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов имеет общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. Их простейшие представители приведены в таблице 11.

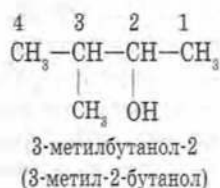
Таблица 11
Основные представители предельных одноатомных спиртов

Название спирта	Формула	Температура кипения, °C
Метиловый (метанол)	CH_3OH	64,7
Этиловый (этанол)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,3
Пропиловый (пропанол-1)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97,2
Бутиловый (бутанол-1)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	117,7
Амиловый (пентанол-1)	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	137,8
Гексиловый (гексанол-1)	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	157,2
Гептиловый (гептанол-1)	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	176,3

Номенклатура одноатомных спиртов. Простейшие спирты обычно называют по названию радикала, связанного с гидроксильной группой. При-

меры такой номенклатуры приводились выше в названиях спиртов: метиловый, этиловый, пропиловый и др.

Согласно систематической номенклатуре, названия спиртов производятся от названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса -ол. Цифрой в конце названия (или перед названием главной цепи) указывается атом углерода, при котором находится гидроксильная группа. Нумерацию атомов начинают с того конца, ближе к которому расположена функциональная группа. Например:



3. Дайте названия по систематической номенклатуре спиртам, содержащим скелет бутана.

Физические свойства одноатомных спиртов. Низшие спирты — лёгкие подвижные жидкости с характерным запахом. С повышением молекулярной массы температуры кипения спиртов плавно повышаются. На температуры кипения спиртов влияет и разветвлённость углеродной цепи, как мы это видели на примере алканов.

Сравним некоторые физические характеристики спиртов и других органических соединений (табл. 12), имеющих близкие молекулярные массы.

Таблица 12

Сравнительная характеристика физических свойств спиртов, алканов и галогенозамещенных углеводородов

Название соединения	Формула	M,	Температура кипения, °C	Агрегатное состояние
Метанол	CH_3-OH	32	65	Жидкость
Этан	C_2H_6	30	-89	Газ
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$	46	78,3	Жидкость
Пропан	C_3H_8	44	-42	Газ
Бутан	C_4H_{10}	58	-0,5	Газ
Хлорметан	CH_3-Cl	50,5	-23,8	Газ

Из приведённых данных следует, что спирты отличаются от других органических веществ повышенной температурой кипения, даже если эти

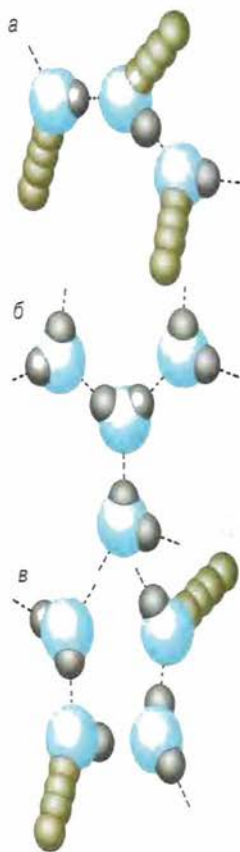


Рис. 62. Образование водородных связей между молекулами: а — спирта; б — воды; в — воды и спирта

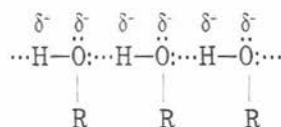
приобрело летучесть. Это и является причиной более высокой температуры кипения спиртов по сравнению с другими соединениями, имеющими близкие молекулярные массы.

Молекулы спирта могут образовывать водородные связи не только между собой. Такие связи возникают также между молекулами спирта и молекулами воды. Именно этим объясняется растворимость в воде некоторых спиртов. Как известно, углеводороды не могут растворяться в воде из-за малой полярности связей С—Н.

Растворимость спиртов в воде неодинакова. Это можно проверить на опыте. Прильём по 5 мл метанола, этанола, пропанола, бутанола-1 и пентанола-1 к воде объёмом 25 мл. Первые три спирта растворяются полностью,

вещества имеют большую молекулярную массу. При обычных условиях предельные одноатомные спирты являются жидкостями.

Какие же силы удерживают молекулы спиртов в жидком состоянии? Как известно, связь О—Н полярна, и атом водорода имеет частичный положительный заряд. Атом кислорода имеет частичный отрицательный заряд и две неподелённые пары электронов. Такое распределение электронной плотности в гидроксильной группе создаёт возможность для образования водородной связи: положительно заряженный атом водорода гидроксильной группы одной молекулы взаимодействует с неподелёнными электронными парами атома кислорода другой молекулы. Водород становится своеобразным мостиком между двумя атомами кислорода различных молекул. С одним из них он связан ковалентной, с другим водородной связью:



Прочность водородной связи обычно в 10–20 раз меньше ковалентной связи. Тем не менее за счёт водородных связей молекулы спирта оказываются ассоциированными (от латинского *associare* — «присоединять»), как бы прилипшими друг к другу. Поэтому необходимо затратить дополнительную энергию на разрыв этих связей, чтобы молекулы стали свободными и вещество

а бутанол-1 и особенно пентанол-1 растворяются в меньшей степени. С увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале спирта растворимость в воде уменьшается. Громоздкость радикала ослабляет возможность удерживать крупные молекулы за счёт водородных связей.

Вопросы и задания

1. Составьте структурные формулы всех изомерных спиртов, соответствующих формуле $C_5H_{11}OH$.
2. Приведите структурные формулы следующих спиртов: а) 2-метилбутанол-1; б) 3,3-диметилпентанол-2; в) 2-метил-3-этилгексанол-1; г) 2,2-диметилпропанол-1; д) 3-этилпентанол-2; е) 2,3,4-триметилгексанол-3. Какие из них являются изомерами? Выберите из ряда спиртов первичные, вторичные, третичные.
3. Температуры кипения некоторых спиртов даны в таблице 13. Сравните структурные формулы указанных спиртов и их температуры кипения. Охарактеризуйте эти закономерности. Определите молекулярные массы приведённых спиртов. Объясните влияние на температуры кипения молекулярных масс и строение молекул.

Таблица 13

Название спирта	Эмпирическая формула	M_r	Температура кипения, °C
Метанол			64,5
Этанол			78,4
Пропанол-1			97,2
Пропанол-2			82,4
Бутанол-1			117,2
Бутанол-2			99,5
2-Метилпропанол-1			108,4
2-Метилпропанол-2			82,2
Пентанол-1			138
Пентанол-2			119,9
3-Метилбутанол-1			132
2-Метилбутанол-2			102

4. В таблице 14 помещены данные по растворимости спиртов. Впишите в таблицу молекулярные массы приведённых спиртов. Составьте структурные формулы. Какие факторы влияют на растворимость спиртов? Ответ обоснуйте.

Название спирта	M_r	Растворимость в воде, г/100 г H_2O
Метанол		Неограниченно
Этанол		Неограниченно
Пропанол-1		Неограниченно
Бутанол-1		9
2-Метил-пропанол-1		9,5
2-Метил-пропанол-2		Неограниченно
Пентанол-1		2,7
Пентанол-2		5,3
2-Метилбутанол-2		12,5

- Плотность паров одноатомного предельного спирта по метану равна 4,625. Используя общую формулу одноатомных предельных спиртов, определите эмпирическую формулу спирта. Напишите структурные формулы изомеров, имеющих в своей структуре один третичный атом углерода. Дайте названия этим изомерам.
- Какую структуру имеет спирт состава $C_6H_{14}OH$, если известно, что он является третичным спиртом? Приведите структуры возможных изомеров без изменения углеродного скелета. Назовите все спирты.
- При гидратации алкена А получился спирт В, а при гидратации алкена Б, являющегося изомером А, — два спирта: В и Д. Определите структуры алкенов и спиртов А, Б, В и Д, учитывая, что массовая доля углерода в спиртах В и Д равна 68,2%. Приведите уравнения реакций гидратации алкенов А и Б.

§ 25. Химические свойства одноатомных спиртов

Как мы уже знаем, состав и строение вещества определяют его физические и химические свойства. Химические свойства спиртов зависят главным образом от наличия в составе их молекул гидроксильной группы. Именно она является реакционным центром молекулы. В составе гидроксильной группы можно отметить два реакционных центра — кислотный и основной. Кислотный центр — это атом водорода, который отщепляется в виде протона. Основным центром является атом кислорода с его неподелёнными электронными парами, способный присоединять протон:



Таким образом, спирты можно рассматривать как амфотерные соединения, которые, в зависимости от природы реагента, могут вести себя и как кислоты, и как основания. Естественно, что и кислотные и основные свойства спиртов выражены слабо.

Рассмотрим наиболее характерные реакции спиртов.

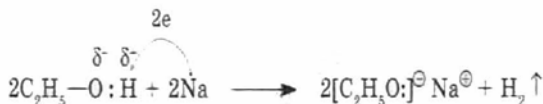
Взаимодействие спиртов со щелочными металлами. Мы уже отмечали, что спирты по структуре, а следовательно, и по химическим свойствам аналогичны воде. В этом мы убедились на опыте, наблюдая, как спирт взаимодействует с кусочком натрия. Реакцию спирта с металлическим натрием можно представить уравнением:



Продукт замещения водорода в этиловом спирте называется *этилатом натрия*. Он может быть выделен в твёрдом виде после отгонки избыточного спирта. Подобным образом реагируют со щелочными металлами и другие спирты. Продукты замещения атома водорода гидроксильной группы в молекуле спирта на металл носят названия *алкоголятов* (от арабского al-kuhl — «алкоголь»).

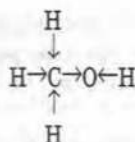
1. Составьте уравнения реакций первичного и вторичного пропиловых спиртов с натрием. Как вы назовёте продукты этих реакций?

Взаимодействие спиртов с металлами протекает с гетеролитическим расщеплением полярной связи O—H:

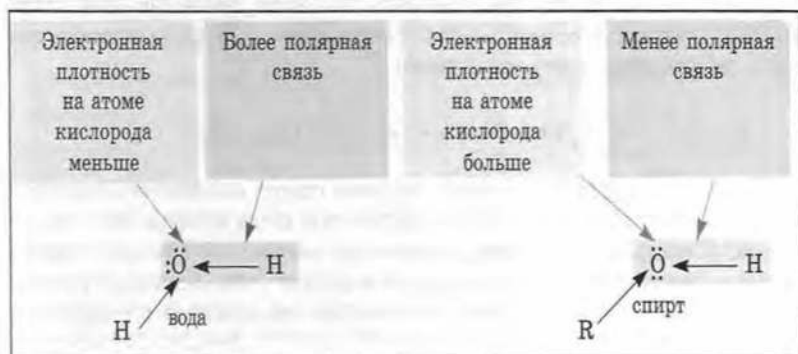


Можно сказать, что в этих реакциях спирты проявляют кислотные свойства. Алкоголяты — производные спиртов как слабых кислот — по существу являются ионными солеобразными веществами. Молекулы алкоголятов образованы катионами щелочного металла и анионами $\text{RO}^\ominus$, которые называют *алкоксиданионами*.

Отметим, что реакция натрия со спиртом протекает менее энергично, чем в случае реакции с водой. Так как в спиртах гидроксильная группа связана с углеводородным радикалом R, это можно объяснить смещением электронной плотности связей в радикале. Например, в метильной группе молекулы метилового спирта три связи C—H поляризованы в сторону атома углерода. В результате на атоме углерода повышается электронная плотность. Она частично перетекает к атому кислорода, тем самым понижая полярность связи C—O. Тогда связь O—H испытывает влияние избыточной электронной плотности со стороны атома кислорода и её полярность понижается:



В результате отмеченных электронных смещений кислотные свойства спирта понижаются по сравнению с кислотностью воды.



Кислотные свойства спиртов должны проявляться и в реакциях со щёлочами:



Эта реакция обратима и смещается в сторону исходных соединений, так как более сильная кислота (вода) вытесняет более слабую кислоту (спирт) из её соли (алкоголята). Но если щёлочь взять в твёрдом состоянии, то равновесие смещается в сторону прямой реакции. Это используется в промышленности при получении алкоголятов.

2. Составьте структурную формулу этилового спирта. Далее замените один атом водорода в концевой метильной группе радикала на атом галогена. Как изменится полярность связи в гидроксильной группе, если в углеводородный радикал спирта ввести атом хлора? Что произойдёт с кислотностью такого спирта по сравнению со спиртом, не содержащим атома галогена?

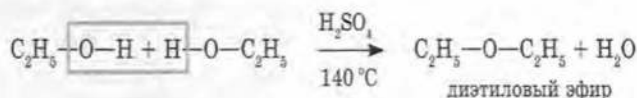
При введении атома хлора в углеводородный радикал этилового спирта кислотные свойства возрастают по сравнению с этиловым спиртом. Это объясняется смещением электронной плотности от атома углерода к атому хлора в связи C—Cl. Такое смещение передаётся по цепи углеродных атомов. В результате электронная плотность на атоме кислорода снижается. Это усиливает полярность связи O—H, следовательно, кислотные свойства возрастают.



The diagram illustrates the laboratory preparation of ethyl bromide. A round-bottom flask containing a mixture of ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), sodium bromide (NaBr), and concentrated sulfuric acid (H_2SO_4) is heated by a Bunsen burner. The vapors of the mixture pass through a delivery tube into a Liebig condenser, which is cooled by a water jacket. The condensed liquid then flows into a collection flask.

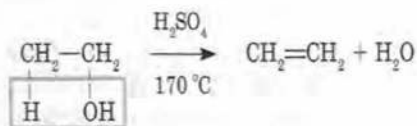
Рис. 63. Получение бромэтана из этилового спирта в лаборатории

как водоотнимающего средства. Такие реакции носят общее название *реакций дегидратации*. В зависимости от структуры спирта и условий дегидратации может протекать в разных направлениях. При температуре 140 °C молекула воды отщепляется от двух молекул этилового спирта. В результате реакции образуются *простые эфиры*:



Такой процесс носит название *межмолекулярной дегидратации*.

При более высокой температуре (160—170 °C) молекула воды отщепляется от одной молекулы спирта: гидроксильная группа от одного атома углерода и атом водорода от соседнего углеродного атома. Такую реакцию называют *внутримолекулярной дегидратацией*. В результате реакции образуется алкен:



3. Составьте уравнения реакций внутри- и межмолекулярной дегидратации первичного пропилового спирта.

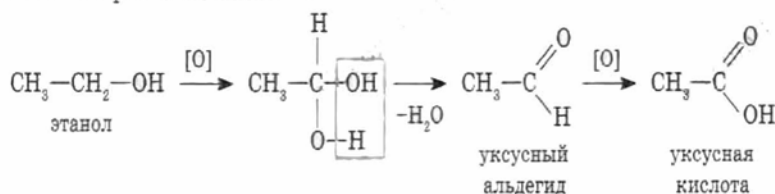
Необходимо отметить, что дегидратация протекает одновременно по обоим направлениям. Преимущественное направление процесса определяют условия. Структура спирта также оказывает влияние на то, каким образом будет осуществляться реакция. Третичные спирты не вступают в реакцию межмолекулярной дегидратации. Первичные и вторичные спирты подвергаются дегидратации в том и другом направлении. Для вторичных спиртов более характерной является внутримолекулярная дегидратация, а для первичных — межмолекулярная.

4. Два изомерных спирта — пропанол-1 и пропанол-2 — нагревают в присутствии серной кислоты. Какие направления реакций возможны? Запишите схемы протекающих реакций.

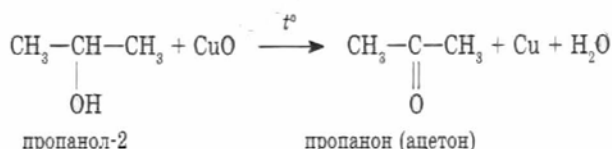
Окисление спиртов. Как уже говорилось, под окислением органических соединений понимают образование новых или дополнительных связей с атомами кислорода. При этом в структуре возникают связи C—O или C=O. Спирты изначально можно рассматривать как частично окисленные соединения, так как они уже содержат одну или несколько связей C—O. Процесс окисления развивается там, где он уже начал. Поэтому действие окислителя

направляется на атом углерода, связанный с гидроксильной группой, т. е. являющийся частично окисленным.

При действии окислителей (оксид меди(II), перманганат калия в кислой среде и др.) на спирты в зависимости от их структуры и условий реакции образуются продукты более глубокого окисления. Если окислять первичные спирты, то первоначально образуются альдегиды, которые далее окисляются в карбоновые кислоты:

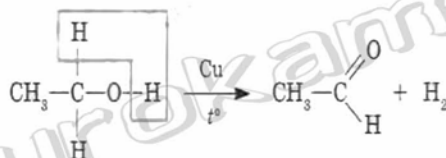


Продуктами окисления вторичных спиртов являются кетоны, в которых карбонильная группа, в отличие от альдегидов, находится внутри углеродной цепи:



Третичные спирты не содержат атомов водорода при углероде, связанном с гидроксильной группой, и в этих условиях не окисляются. Они могут окисляться в более жестких условиях с разрушением углеродного скелета.

В присутствии катализатора первичные и вторичные спирты дегидрируются с отщеплением атомов водорода от гидроксильной группы и соседнего атома углерода. При этом образуются те же продукты, что и в реакциях с окислителем:



В этом случае более глубокая степень окисления достигается за счёт кислорода, содержащегося в исходном спирте.

Процесс полного окисления спиртов происходит при горении на воздухе:



Как видим, при этом выделяется большое количество теплоты.

1. Сделайте сравнительную оценку кислотности трёх спиртов: метилового, этилового и изопропилового. Сравните поведение этих спиртов в реакциях дегидратации.
2. Определите объём водорода (н. у.), который может быть вытеснен натрием из 230 г этилового спирта. Какой продукт и в каком количестве образуется в результате реакции при выходе продукта, равном 82%?
3. В три колбочки, содержащие одинаковые количества пропилового спирта, поместили по кусочку лития, натрия и калия. Запишите уравнения протекающих реакций. Назовите полученные продукты. В какой колбочке реакция будет протекать наиболее бурно, а в какой — наименее энергично? Ответ обоснуйте.
4. Взяли 15,2 г третичного бутилового спирта и дегидратировали при взаимодействии с серной кислотой. Определите структуру образующегося продукта. Какова его масса при выходе продукта, равном 90%?
5. Какие продукты могут быть получены при нагревании смеси этилового и пропилового спиртов с серной кислотой? Приведите схемы всех реакций. Назовите продукты.
6. Составьте уравнения реакций следующих превращений:



7. Этиловый спирт сожгли, а образовавшийся диоксид углерода пропустили через известковую воду, взятую в избытке. Выпавший осадок растворили в 36%-ной соляной кислоте объёмом 429,6 мл ($\rho = 1,18$ г/мл). Вычислите массу сгоревшего спирта.
8. Установите объём воздуха (н. у.), который необходим для сжигания этилового спирта массой 23 г. Какое количество диоксида углерода и воды при этом образуется?
9. Смесь паров пропилового и изопропилового спиртов массой 30 г пропустили над нагретым оксидом меди(II). При этом получили 14,5 г ацетона. Каковы массовые доли спиртов в исходной смеси?
10. Через этанол и 2-хлорэтанол пропускают хлороводород. В каком из спиртов гидроксильная группа будет замещаться на хлор легче, а в каком — труднее? Дайте объяснение.
11. Какова структура спирта молекулярной формулы C_4H_9OH , если известно, что продукт дегидратации обесцвечивает бромную воду и имеет геометрические изомеры? Приведите его структуру, назовите спирт по систематической номенклатуре.
12. При внутримолекулярной дегидратации 30 г предельного одноатомного спирта выделилось 9 г воды. Определите молекулярную формулу и возможную структуру спирта.

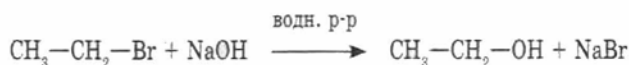
§ 26. Получение и применение одноатомных спиртов

Получение спиртов. Все известные методы получения спиртов условно можно разделить на две группы: общие, которые позволяют получить любой спирт всего гомологического ряда, и частные, специфические методы, пригодные для получения лишь отдельных спиртов.

Общими методами следует считать те, которые позволяют ввести в структуру молекулы функциональную гидроксильную группу. Так, можно использовать ранее рассмотренную реакцию гидролиза галогеноалканов, которая приводит к замещению галогена на гидроксильную группу. Например:

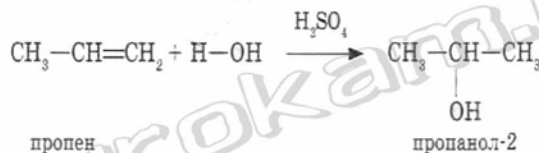


Эта реакция обратима, и при определённых условиях её равновесие можно сместить в обратную сторону. Для смещения равновесия реакцию обычно проводят в щёлочной среде. Тогда образующийся галогеноводород нейтрализуется щёлочью. Это и является причиной смещения равновесия в сторону прямой реакции:



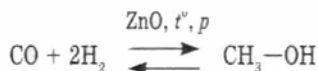
1. Составьте уравнение реакции получения бутанола-2 из соответствующего галогенопроизводного взаимодействием с раствором щёлочи.

Другим способом получения спиртов является гидратация алкенов. Вы уже знаете, что двойная связь $\text{C}=\text{C}$ может присоединять воду в кислой среде. Эта реакция протекает по правилу Марковникова:



Из специфических методов отметим получение метилового и этилового спиртов.

Получение метилового спирта. Метиловый спирт получают взаимодействием монооксида углерода с водородом в присутствии катализаторов и при повышенных температуре и давлении:



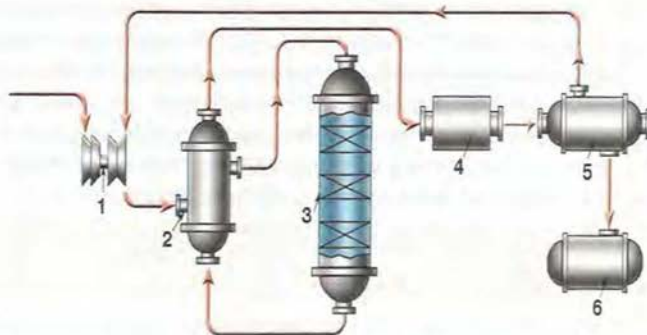


Рис. 64. Технологическая схема производства метанола: 1 — турбокомпрессор; 2 — теплообменник; 3 — колонна синтеза; 4 — холодильник-конденсатор; 5 — сепаратор; 6 — сборник метанола

спирт отделяется от непрореагировавших газов, которые циркуляционным компрессором возвращаются в технологический процесс.

Принципы циркуляции и теплообмена широко применяются в химической технологии, в частности при синтезе аммиака.

Получение этилового спирта. С древнейших времён известен метод изготовления вина путём брожения сахаристых веществ. Обычно для таких целей применялся виноградный сок. Вино — это продукт брожения виноградного сока, в результате которого образуется этиловый спирт. Поэтому старинное название данного спирта — винный спирт. И в настоящее время одним из основных методов получения этилового спирта является биохимический процесс — брожение глюкозы под влиянием ферментов, содержащихся в дрожжах:



Этиловый спирт можно получать из многих пищевых продуктов, например крахмала. Но можно применять и другие природные вещества. В промышленности освоено производство так называемого гидролизного этилового спирта. Брожению подвергается глюкоза, полученная из древесины. Этот спирт ещё называют древесным. Он используется для технических нужд.

Применение спиртов. Спирты применяют для синтеза многих органических веществ, из которых получают самые разнообразные продукты (лекарства, растворители, душистые вещества и т. д.). Их использование основано на стандартных химических реакциях, характерных для конкретных спиртов. Наиболее широко используются метиловый и этиловый спирты. Рассмотрим области их применения.

Метиловый спирт. Дешевизна и доступность метанола способствовали его широкому практическому применению. Разработано много технологических процессов, в которых метанол выступает как исходный продукт. Одно из наиболее крупных производств на базе метанола — получение формальдегида окислением или дегидрированием метанола. Метанол и его простой эфир с 2-метилпропанолом-2 используются как добавки к моторному топливу (повышение летучести и октанового числа бензинов).

5. Напишите уравнение реакции метанола с 2-метилпропанолом-2 и составьте структурную формулу простого эфира.

Можно указать ещё на одну область практического применения метанола — это транспортировка порошкообразного угля в виде пульпы. Пульпа — это взвесь порошкообразного угля в жидком метаноле. В таком виде уголь может транспортироваться по трубопроводам к потребителю.

Метанол очень ядовит. При попадании внутрь организма он биохимически окисляется в формальдегид и повреждает сетчатку глаза, вызывает гибель зрительного нерва. Попадание в организм 10 мл метанола может вызвать полную потерю зрения, а 30 мл метанола вызывает смерть. Поэтому необходимо соблюдать особую осторожность при работе с метанолом, его транспортировке и хранении.

Этиловый спирт по объёмам производства занимает одну из первых позиций среди продуктов технической органической химии. С водой он образует неразделимую смесь (95,5% спирта и 4,5% воды). Остатки воды можно удалить, используя специальные осушители, которые связывают воду химически (например, оксид кальция или безводные соли, способные образовывать кристаллогидраты). Таким путём получают безводный, или «абсолютный», спирт.



Рис. 65. Одним из потребителей этилового спирта является производство парфюмерных средств

Этанол широко используется в промышленности — для синтеза простых и сложных эфиров, производства синтетического каучука, пищевой уксусной кислоты, лекарственных препаратов, он входит в состав лаков и красок, парфюмерных средств (рис. 65), его применяют как консервант биологических препаратов.

Значительное количество этилового спирта расходуется на производство алкогольных напитков. Этиловый спирт — наркотик. При приёме внутрь он вследствие высокой растворимости быстро всасывается в кровь и возбуждающе действует на организм. Под влиянием спиртного у человека ослабевает внимание, затормаживается реакция, нарушается координация движений. При частом употреблении спиртного появляется

привыкание, пагубное пристрастие к нему и в конце концов тяжелое заболевание — алкоголизм. Спиртом поражаются слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта, что может вести к возникновению гастрита, язвенной болезни желудка, двенадцатиперстной кишки. Печень, где должно происходить разрушение спирта, не справляется с нагрузкой, что приводит к страшной болезни — циррозу (разложению). Проникая в головной мозг, спирт, действуя на нервные клетки, нарушает сознание, речь, умственные способности. В конечном итоге развиваются психические расстройства, приводящие к деградации личности.

Другие спирты имеют ещё более высокую токсичность по отношению к живым организмам.

Вопросы и задания

1. Как пропанол-1 можно превратить в пропанол-2?
2. На основе метана получите двумя методами метанол и этанол. Какие из предлагаемых методов имеют практическую значимость?
3. Укажите реакции, которые следует провести, чтобы из бутанола-2 образовался бутан. Какой из двух изомерных спиртов — бутанол-1 или бутанол-2 — легче превратить в бутан? Ответ обоснуйте.
4. Объясните, как серией реакций превратить 3-метилпентен-1 в 3-метилпентанол-3. Составьте уравнения реакций.
5. Используя неорганические соединения, получите: а) циклогексанол; б) простой эфир метанола и циклогексанола.
6. Назовите общие технологические принципы химического производства метанола.
7. Раствор с массовой долей глюкозы 8% подвергли спиртовому брожению. Изменится ли масса раствора после окончания брожения (выход считать равным 100%)? Определите массовую долю спирта в оставшемся растворе, если масса первоначального раствора составляла 405 г.

§ 27. Многоатомные спирты

- ☒ Многоатомными называют спирты, в молекулах которых содержится две и более гидроксильные группы.

Структура многоатомных спиртов характеризуется тем, что каждая из нескольких гидроксильных групп находится у отдельного атома углерода. Положение двух гидроксильных групп при одном углеродном атоме оказывается энергетически невыгодным. Такая структура самопроизвольно внутримолекулярно дегидратируется. При этом образуются соединения, содержащие карбонильные группы, — альдегиды или кетоны.

1. Учитывая, что один атом углерода в молекуле многоатомного спирта удерживает только одну гидроксильную группу, составьте формулу простейших двухатомного и трёхатомного спиртов.

Минимальное число атомов углерода в многоатомном спирте не может быть меньше числа гидроксильных групп. Поэтому, как выше уже отмечалось, простейшим двухатомным спиртом является этиленгликоль, а простейшим трёхатомным спиртом является глицерин.

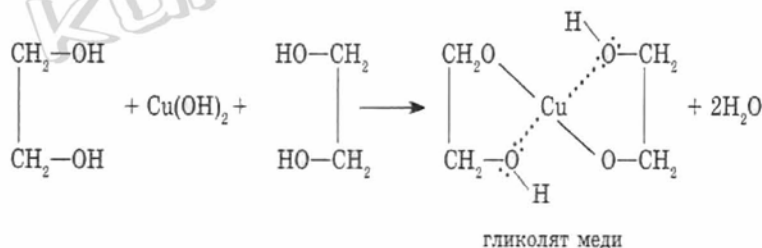
Систематические названия многоатомных спиртов имеют суффикс *-ол*, перед которым ставится приставка, соответствующая числу гидроксильных групп. Цифрами в конце названия указывают положение гидроксильных групп в углеродной цепи. Так, этиленгликоль называется этандиол-1,2, а глицерин — пропантриол-1,2,3. Если число углеродных атомов и гидроксильных групп равно, то цифры в этих названиях опускают.

2. Составьте структурную формулу бутандиола-2,3. К каким спиртам его относят? Может ли он иметь изомеры? Приведите их структурные формулы и дайте названия.

Ограничимся рассмотрением двух простейших представителей многоатомных спиртов, получивших наибольшее практическое применение.

Этиленгликоль (температура кипения 198°C) и **глицерин** (температура кипения 290°C) — бесцветные сиропообразные жидкости, неограниченно растворимые в воде, свойства которых хорошо согласуются со структурами их молекул. Чем больше гидроксильных групп в спирте, тем больше водородных связей он образует, что отражается на резком росте температур кипения. Взаимное влияние гидроксильных групп приводит к существенному повышению кислотности этих соединений по сравнению с одноатомными спиртами.

Этиленгликоль и глицерин по кислотности превосходят воду. Возросшую кислотность многоатомных спиртов можно проиллюстрировать следующим экспериментом. Если к свежесажённому осадку гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ прилить этиленгликоль или глицерин, то образуется прозрачный раствор гликолята или глицерата меди (аналоги алкоголятов) ярко-синего цвета:



В полученном гликоляте атом меди связан четырьмя ковалентными связями с атомами кислорода. Две из них образованы по обычному обменному механизму, а две другие (обозначенные пунктиром) — по донорно-акцепторному.

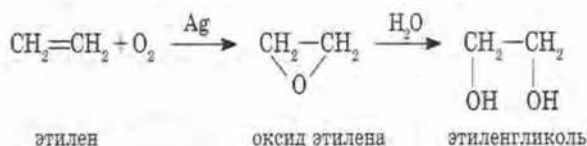
Подобную реакцию даёт и глицерин с образованием ярко-синего глицерата меди. Яркое окрашивание продукта позволяет использовать эту реакцию как качественную на многоатомные спирты.

На примере многоатомных спиртов ещё раз подтверждается всеобщий закон природы — количество переходит в качество: накопление гидроксильных групп в молекуле приводит к изменениям качественного характера.

Многоатомные спирты обладают всеми свойствами спиртов, обусловленными присутствием гидроксильных групп.

3. Составьте уравнение реакции взаимодействия глицерина с натрием. Какой объём водорода (н. у.) можно получить при взаимодействии 0,1 моль глицерина с 0,1 моль, 0,2 моль, 0,3 моль натрия?

Получают многоатомные спирты мягким окислением алкенов. Так, этиленгликоль получают окислением этилена кислородом воздуха на серебряном катализаторе с последующим разложением оксида этилена водой:

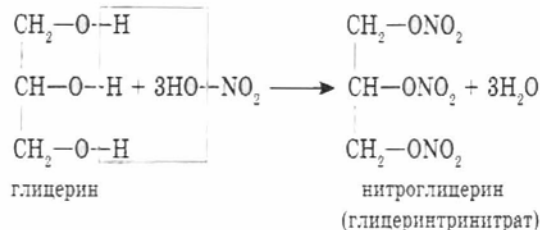


Глицерин традиционно получают гидролизом жиров и масел — сложных эфиров глицерина.

Этиленгликоль применяется при производстве синтетического полиэфирного волокна *лавсана*. В значительных количествах этиленгликоль используется для приготовления антифризов — низкотемпературных жидкостей, используемых для охлаждения двигателей внутреннего сгорания. Раствор, содержащий 25 % этиленгликоля, замерзает при -12°C , а содержащий 55 % этиленгликоля — только при -40°C . Этиленгликоль образует простые эфиры, которые применяются в косметике и парфюмерии.

Применение глицерина часто основано на его гигроскопичности. В медицине и косметике он используется для смягчения кожи рук и приготовления мазей, в текстильной промышленности — для отделки тканей, предохранения печатных красок от высыхания. Глицерин служит сырьём при получении синтетических смол (глифталевые смолы идут на приготовление лаков) и взрывчатых веществ. Пожалуй, последнее принесло ему всеобщую известность.

Сложный эфир глицерина и азотной кислоты, называемый нитроглицерином, является мощным взрывчатым веществом:



Промышленное производство нитроглицерина организовал в 60—70-е гг. XIX в. шведский инженер-химик Альфред Нобель. Он же изобрёл динамит (взрывчатое вещество на основе нитроглицерина) и указал пути его использования в военном деле и строительстве. На средства, заработанные при производстве динамита, А. Б. Нобель создал фонд для награждения выдающихся учёных, литераторов и борцов за мир. Нобелевские премии этого фонда, присуждаемые ежегодно, имеют высший ранг общественного признания.

Вопросы и задания

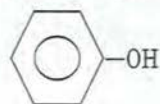
1. Как структура этиленгликоля и глицерина отражается на их физических свойствах?
2. В этиленгликоль поместили кусочек кальция. В результате выделился бесцветный газ. Напишите уравнение реакции.
3. Каким образом из этанола получить этиленгликоль? Приведите уравнения реакций.
4. Осуществите превращение: 3-бромпропен-1 → пропен-2-ол-1 → глицерин. Составьте уравнения реакций и укажите условия их протекания.
5. Назовите продукт, образовавшийся в результате взаимодействия 8,7 г этиленгликоля с 3,22 г натрия. Определите объём водорода (н. у.), который получен при этом.
6. Как химическим способом наглядно отличить глицерин от гексанола?
7. При сгорании 3,68 г многоатомного спирта образовалось 2,88 л углекислого газа (при 20 °С) и 2,89 г воды. В процессе взаимодействия 0,1 моль данного спирта с избытком натрия выделяется 3,6 л водорода (при 20 °С). Приведите структурную формулу многоатомного спирта.

§ 28. Фенолы

Особый класс гидроксильных производных углеводородов составляют **фенолы**. Они представляют собой соединения, в которых гидроксил связан с атомом углерода ароматического ядра. Если гидроксильная группа находится у насыщенного атома углерода боковой цепи, такие гидроксилпроизводные называют *ароматическими спиртами*. Как по химическим свойствам, так и по методам синтеза они являются аналогами гидроксильных производных алканов. Фенолы существенно отличаются по свойствам от ароматических спиртов.

- ✓ **Фенолы** — гидроксильные производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксильную группу непосредственно в ароматическом ядре.

Приведём примеры типичных представителей класса фенолов:



фенол



пара-крезол



гидрохинон

Простейшим из фенолов является одноатомное гидроксильное производное бензола C_6H_5-OH — *фенол*, за которым и сохранилось название всего класса. Он — самый распространённый среди фенолов. На его примере рассмотрим специфику данного класса.

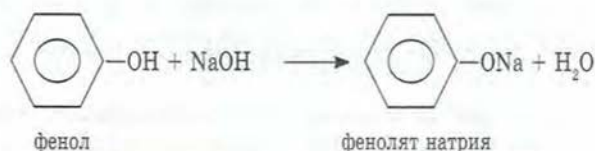
Физические свойства фенола. Фенол представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с резким запахом (рис. 66). При контакте с кислородом воздуха приобретает розовую окраску. Фенол плавится при достаточно низкой температуре $+42^\circ C$. Если пробирку с кристаллами фенола поместить в стакан с тёплой водой, то можно наблюдать плавление кристаллов. Радикал фенил C_6H_5- по сравнению с алкильными радикалами от метила до бутила громоздкий, поэтому растворимость фенола гораздо меньше, чем низших одноатомных спиртов.



Рис. 66. Образцы фенола

Структура фенола. Молекулу фенола можно представить в виде двух фрагментов — ароматического ядра и гидроксильной группы, строение которых мы изучили. Свойства гидроксильной группы обсуждались при изучении спиртов, а свойства ароматического ядра — при изучении аренов. Свойства отдельных групп не являются постоянными из-за взаимного влияния атомов в молекулах. В феноле, например, гидроксильная группа оказывает влияние на ароматическое ядро, и наоборот.

Химические свойства. Сравним свойства фенольного гидроксила со свойствами гидроксильных групп воды и спиртов. В отличие от спиртов, фенолы образуют металлические производные — *феноляты* — при взаимодействии не только со щелочными металлами, но и с водными растворами щелочей:



1. Составьте уравнение реакции получения фенолята натрия взаимодействием фенола со щелочным металлом.

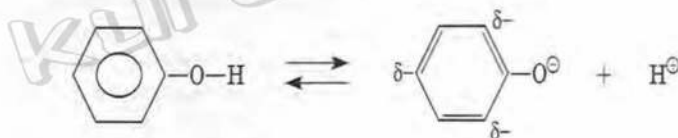
Фенолят не разлагается водой, так как она по сравнению с фенолом является более слабой кислотой. Вспомните, что алкоголяты нельзя получить действием на спирт водного раствора щёлочи. Таким образом, фенолы от спиртов отличаются более выраженным кислотным характером. Неслучайно фенол раньше называли *карболовой кислотой*.

В чем же причина кислотности фенола? Она заключается во влиянии ароматического ядра (радикала фенила) на гидроксильную группу.



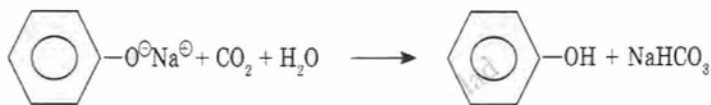
Это влияние объясняется взаимодействием неподелённой электронной пары атома кислорода с π -системой ароматического ядра. В результате электронная плотность от атома кислорода частично оттягивается ароматическим ядром. В свою очередь, атом кислорода сильнее оттягивает электронную плотность связи $O-H$. Поэтому атом водорода становится более подвижным и может легче переходить к акцепторам протонов. Иными словами, кислотные свойства фенола по сравнению с предельным спиртом выражены сильнее.

С другой стороны, разрыв связи $O-H$ приводит к образованию стабильного аниона $C_6H_5-O^-$. Эта стабильность объясняется тем, что отрицательный заряд аниона не локализуется только на атоме кислорода, а распределяется между атомом кислорода и ароматическим ядром:



Образование стабильного аниона также оказывает влияние на кислотность фенола.

Таким образом, фенолы являются слабыми кислотами. Их соли (феноляты) разлагаются даже такой слабой кислотой, как угольная:

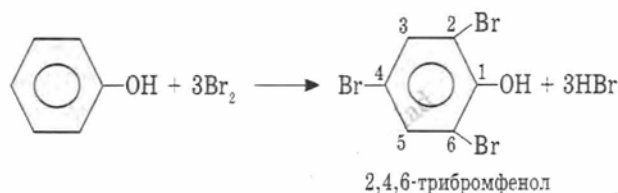


Взаимодействие неподелённой электронной пары атома кислорода и π -системы ароматического ядра приводит к повышению прочности связи гидроксильной группы с ядром. Поэтому фенолы не способны замещать гидроксил на галоген при обработке их галогеноводородом.

В то же время, фенолы вступают во все реакции, характерные для ароматического ядра. Причём с фенолами эти реакции протекают значительно активнее из-за влияния гидроксильной группы на бензольное ядро.

2. С какими веществами вступает в реакции фенол за счёт ароматического ядра? Приведите примеры.

Так, фенол реагирует с бромной водой. Вспомним, что бензол с бромной водой не реагирует. Если же бромную воду прилить к раствору фенола, то образуется белый осадок трибромфенола, причём атомы брома становятся в 2,4,6-положения:



3. Напишите уравнение реакции нитрования фенола с образованием симметричного тринитрофенола. Как изменится кислотность фенольного гидроксила с введением в ядро трёх нитрогрупп?

Фенол выделяют из каменноугольной смолы, значительные его количества получают синтетически. Фенол применяют для самых разнообразных целей — от использования его бактерицидных свойств до синтеза красителей, лекарственных средств и высокомолекулярных соединений.

И в заключение следует отметить, что сам фенол достаточно токсичный продукт и ещё более токсичными могут оказаться продукты его превращения в природе. Это требует при работе с фенолом особой аккуратности и строгого контроля за утилизацией фенолсодержащих отходов.

1. Кристаллическое состояние фенола обусловлено наличием водородных связей между его молекулами. Что можно сказать об относительной прочности этих связей в сравнении с водородными связями между молекулами одноатомных спиртов? Изобразите схематически водородные связи в феноле.
2. В четырёх пробирках находятся: раствор фенола, этанол, этиленгликоль, вода. Как распознать содержимое каждой пробирки? Напишите уравнения реакций.
3. Объясните взаимное влияние гидроксильной группы и ароматического ядра в фенолах. Как это сказывается на конкретных химических свойствах фенолов? Приведите примеры.
4. Расположите указанные вещества в порядке ослабления кислотных свойств: 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, этанол, фенол, вода, 2,4,6-трихлорфенол.
5. Почему мутнеет водный раствор фенолята калия при пропускании через него диоксида углерода? Приведите уравнение реакции.
6. У какого вещества — фенола или этилового спирта — кислотные свойства выражены сильнее? Укажите случай, когда произойдёт химическая реакция: при взаимодействии этилата натрия и фенола или фенолята натрия и этанола. Ответ обоснуйте и подтвердите уравнением реакции.
7. Составьте уравнения реакций гидроксибензилового спирта $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ с: а) водным раствором щёлочи; б) натрием; в) бромоводородом.



Рис. 67. Древесина не разрушается в течение длительного времени, если её обработать некоторыми производными фенолов

8. На смесь фенола и бутанола массой 5 г подействовали бромной водой. Образовался осадок массой 10,02 г. Определите массовые доли бутанола и фенола в смеси.

9. В музее русского деревянного зодчества в Кижах (рис. 67) заботятся о сохранности своих экспонатов. Так как дерево недолговечно, для защиты построек его пропитывают пентахлорфенолятом натрия. Напишите структурную формулу данного вещества. Какие реакции следует провести для получения этого соединения, если имеются фенол, гидроксид натрия, хлор?

10. К смеси фенола с пропанолом-2 добавили избыток натрия. При этом выделилось 672 мл водорода (н. у.). Дайте названия продуктам реакций и вычислите массу каждого из них, если при действии бромной водой на такую же порцию смеси получили 3,31 г осадка.

§ 29. Альдегиды и кетоны

Как вы уже убедились, спирты могут окисляться и превращаться в соединения, содержащие карбонильную группу, — альдегиды и кетоны.

Проведём такой опыт. Накалим в пламени спиртовки спираль из медной проволоки и опустим её в пробирку со спиртом. Заметим, что проволока, покрывающаяся при нагревании тёмным налётом оксида меди(II), в спирте вновь становится блестящей. Одновременно появляется резкий запах продукта реакции. Произошло окисление спирта оксидом меди(II):



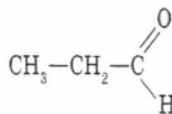
уксусный альдегид

В результате реакции возникает соединение, содержащее карбонильную группу. Атом углерода в карбонильной группе связан двойной связью с атомом кислорода. У него остаётся ещё две валентности:

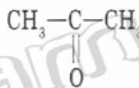


карбонильная группа

Таким образом, она может быть связана с двумя одновалентными заместителями: с углеводородным радикалом и атомом водорода или с двумя углеводородными радикалами. Карбонильная группа может находиться не только в конце углеродной цепи, но и внутри её:



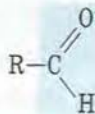
пропионовый альдегид



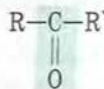
ацетон (кетон)

1. Какой спирт нужно окислить, чтобы карбонильная группа оказалась не в конце цепи? Приведите пример.

В зависимости от положения карбонильной группы в углеродной цепи образуются либо *альдегиды*, либо *кетоны*. Поэтому карбонильную группу в конце цепи, включая связанный с ней атом водорода, называют *альдегидной*. Карбонильную группу, в состав которой входит вторичный атом углерода, называют *кетонной*.



альдегидная группа

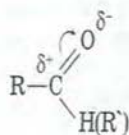


кетонная группа

- ✓ Альдегидами называются соединения, содержащие альдегидную группу. Кетоны — это соединения, в структуру которых входит кетонная группа.

Карбонильный атом углерода образует три σ -связи: с атомами кислорода, водорода и соседнего углерода в случае альдегидов или с атомами кислорода и двумя углеродными атомами в случае кетонов. Следовательно, можно сделать вывод, что валентные электроны этого атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Поэтому валентные углы у атома углерода карбонильной группы близки к 120° . Негибридизованная p -орбиталь атома углерода и p -орбиталь атома кислорода образуют путём бокового перекрытия π -связь. Так между атомами углерода и кислорода образуется двойная связь.

Поскольку кислород и углерод значительно отличаются друг от друга по электроотрицательности, то связь между ними сильно поляризована. Электронная плотность, особенно π -связи, как наиболее подвижной, оказывается смещённой от атома углерода к атому кислорода. Поэтому карбонильный атом углерода приобретает частичный положительный, а атом кислорода — частичный отрицательный заряды:



Изогнутая стрелка показывает поляризацию π -связи.



Рис. 68. Схема образования π -связи в карбонильной группе

Связь карбонильного атома углерода с атомом водорода близка к неполярной. Такое строение карбонильной группы, в отличие от гидроксильной, не способствует образованию водородных связей, так как в ней нет атома водорода, склонного притягиваться к атому кислорода.

Физические свойства альдегидов и кетонов. Большинство альдегидов при обычных условиях находятся в жидком состоянии. Исключение составляет простейший альдегид — муравьиный HCHO , который является газом. Простейшие альдегиды имеют резкий запах. Некоторые высшие альдегиды и кетоны обладают приятным запахом.

Поэтому они применяются в парфюмерии, пищевой промышленности. Например, альдегидом является ванилин.

Как результат отсутствия между молекулами альдегидов водородных связей температуры кипения альдегидов ниже, чем у спиртов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Этиловый спирт $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ кипит при температуре $78,4^\circ\text{C}$, а уксусный альдегид $\text{CH}_3\text{—CHO}$ — при $20,8^\circ\text{C}$. В таблице 15 приведены температуры кипения некоторых альдегидов и кетонов.

Таблица 15

Альдегиды и кетоны

Наименование альдегидов и кетонов	Формула	Температура кипения, $^\circ\text{C}$
Муравьиный (формальдегид)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H—C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-19
Уксусный (ацетальдегид)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	+21
Пропионовый	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	+50
Масляный	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	+75
Валериановый	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	+120
Ацетон	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \end{array}$	+56

А вот растворимость в воде первых членов класса альдегидов высока. Это можно объяснить возникновением водородных связей между атомами кислорода карбонильных групп и атомами водорода молекул воды.

Гомологический ряд альдегидов начинается простейшим альдегидом — муравьиным, или формальдегидом (от латинского слова *form* — «муравей»). Это бесцветный газ с резким запахом. Его концентрированный (40%-ный) водный раствор известен под названием *формалина*. Строение формальдегида отличается от других альдегидов тем, что его карбонильная группа связана с двумя атомами водорода:

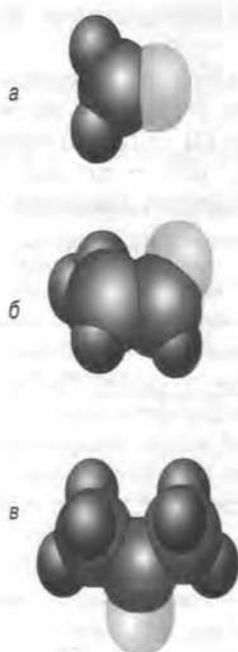
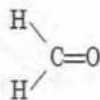
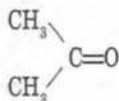


Рис. 69. Молекулярные модели простейших альдегидов и кетона: а — муравьиного альдегида; б — уксусного альдегида; в — ацетона

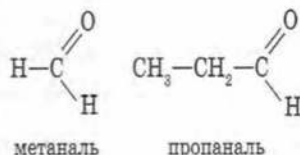


Простейшим представителем кетонов является ацетон. Его карбонильная группа связана с двумя наиболее простыми радикалами — метилами:



Это жидкость со своеобразным запахом, напоминающим фруктовый. Он известен в качестве хорошего растворителя.

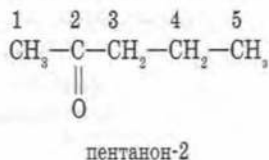
Номенклатура альдегидов и кетонов. Систематические названия альдегидов образуются путём прибавления суффикса *-аль* к названию алкана, производным которого их можно считать, например:



Нумерация углеродной цепи всегда начинается с карбонильного атома углерода. Часто альдегиды называют по наименованию кислот, в которые они легко превращаются при окислении. Так, метаналь называют муравьиным альдегидом, этаналь — уксусным альдегидом, или ацетальдегидом (от латинского *acetum* — «уксус») и т. д.

2. Дайте названия альдегидам, приведённым в таблице 15, по систематической номенклатуре.

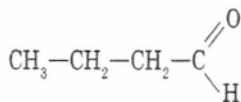
Названия кетонов образуются из названий соответствующих алканов с помощью суффикса *-он*, после которого указывают цифрой место положения карбонильной группы в углеродной цепи, например:



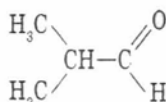
Нумерация углеродных атомов в цепи начинается с того конца, ближе к которому расположен карбонил.

3. Почему в названии кетонов указывают местоположение карбонильной группы, а в названиях альдегидов — нет?

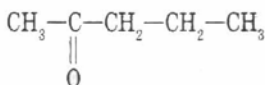
Изомерия альдегидов и кетонов. Изомерия альдегидов связана с изомерией углеводородного радикала, а изомерия кетонов ещё и с положением карбонильной группы. Например,



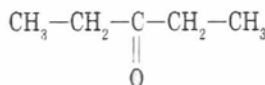
бутаналь



2-метилпропаналь



пентанон-2



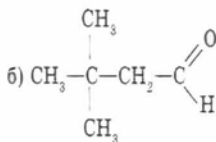
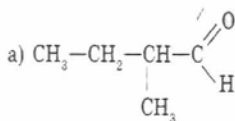
пентанон-3

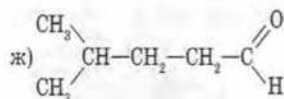
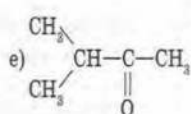
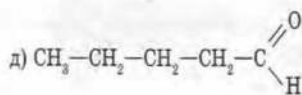
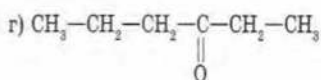
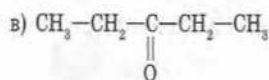
4. Составьте структурные формулы 2,3-диметилпентанала и 2,4-диметилпентанона-3. Приведите их эмпирические формулы и сделайте вывод.

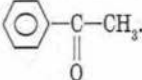
Как видим, 2,3-диметилпентаналь и 2,4-диметилпентанон-3 имеют один и тот же состав, выражаемый эмпирической формулой $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Пример показывает, что альдегиды и кетоны с равным числом углеродных атомов являются изомерами. Так, у пропаналя и ацетона общая молекулярная формула $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, т. е. они представляют собой межклассовые изомеры.

Вопросы и задания

1. Этанол, этаналь, этиламин $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ имеют температуры кипения 78,4 °C, 20,8 °C, 16,6 °C, соответственно. Составьте диаграмму зависимости температур кипения от молекулярных масс этих соединений, отложив на одной оси значения температур кипения, а на другой — молекулярных масс. Как вы объясните выявленное несоответствие?
2. Дайте систематические названия следующим соединениям:



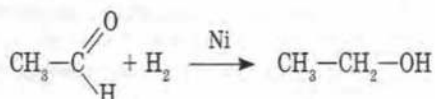


- Есть ли среди приведённых структур изомеры? Укажите виды изомерии.
- Напишите структурные формулы следующих соединений: 2,3-диметилпентаналь, 3-этилпентанона-2, 2-хлорпропаналя, 2,3-диметилбутаналь, 3,4-диметилпентанона-2.
 - Бутанол-1 массой 18,5 г окислили в бутаналь. Какую массу бутаналь получили при выходе продукта, равном 84%?
 - Формальдегид, образующийся при окислении 48 г метилового спирта, растворили в 120 г воды. Определите массовую долю формальдегида в этом растворе.
 - Спирты ароматического ряда могут превращаться в альдегиды, подобно обычным спиртам. Составьте уравнение реакции окисления бензинового спирта $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$ в бензойный альдегид. Назовите спирт, который надо окислить, чтобы получить простейший ароматический кетон — ацетофенон .

§ 30. Химические свойства альдегидов и кетонов

Химические свойства альдегидов и кетонов обуславливаются прежде всего наличием в их молекуле двойной связи (карбонильной группы). По месту данной связи могут осуществляться реакции присоединения, как это происходит у алкенов.

Например, если пары ацетальдегида вместе с водородом пропускать над нагретым никелевым катализатором, то произойдёт присоединение водорода и образуется этиловый спирт:

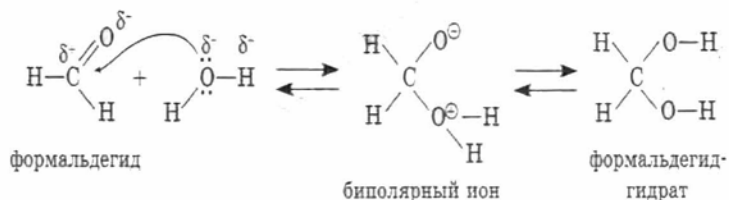


Аналогично и кетоны присоединяют водород.

- Составьте уравнение реакции присоединения водорода ацетоном. Дайте название полученному спирту.

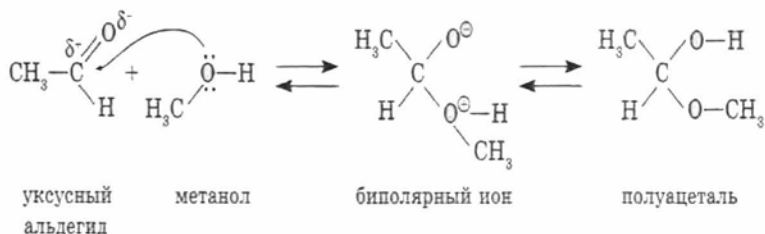
Как видим, при гидрировании альдегида образуется первичный спирт, а при гидрировании кетона — вторичный.

Другие свойства альдегидов и кетонов определяются полярным характером двойной связи. Например, формальдегид может присоединять воду. Поэтому в водном растворе он почти полностью гидратирован:



Реакцию можно представить так: положительно поляризованный углеродный атом карбонильной группы притягивает отрицательно поляризованный атом кислорода молекулы воды. В результате гетеролитически разрушается π -связь в карбонильной группе. Атом кислорода карбонила приобретает отрицательный заряд, а у атома углерода освобождается p -орбиталь. Атом кислорода молекулы воды, используя неподелённую пару, формирует σ -связь с освободившейся орбиталью атома углерода. В результате образовался продукт присоединения — биполярный ион. Он неустойчив и изомеризуется так, что атом углерода оказывается связанным с двумя гидроксильными группами. Как уже отмечалось, при одном атоме углерода не может быть двух гидроксильных групп. Поэтому формальдегид-гидрат неустойчив и обратимо превращается в негидратированную форму. Из всех альдегидов только формальдегид может находиться в гидратной форме. Равновесие в этой реакции сильно смещено в сторону образования гидрата. У других альдегидов способность присоединять воду резко снижается.

Карбонильная группа способна присоединять и другие вещества, по электронному строению родственные воде, например спирты.



Полученное соединение так же неустойчиво, как и гидрат альдегида. В присутствии избытка спирта и кислотного катализатора образуется устойчивое соединение — ацеталь.

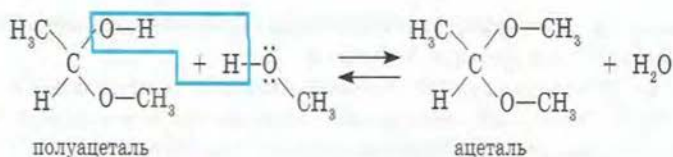
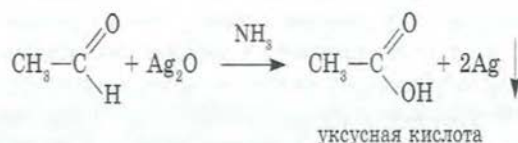


Рис. 70. Взаимодействие альдегида с аммиачным раствором оксида серебра — «реакция серебряного зеркала»

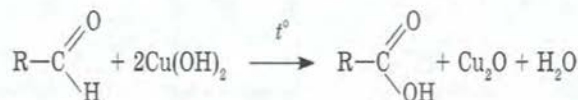
Такие продукты взаимодействия альдегида со спиртами носят название *ацеталей*.

Альдегиды очень легко окисляются. Это можно наблюдать на опыте (рис. 70). Налейм в чистую колбочку аммиачный раствор оксида серебра Ag_2O^* , являющегося окислителем. Затем прибавим к нему раствор альдегида. Смесь осторожно нагреем. Вскоре на стенках колбочки появляется блестящий налёт серебра. Окисление затрагивает связь $\text{C}-\text{H}$ альдегидной группы. При этом к атому углерода присоединяется атом кислорода. В этой окислительно-восстановительной реакции альдегид превращается в кислоту (точнее, в избытке аммиака образуется соль аммония), а серебро выделяется в свободном виде:



Эта реакция называется *реакцией серебряного зеркала*. Раньше её использовали для изготовления зеркал, ёлочных игрушек.

В качестве окислителя альдегидов может быть использован также гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Если к гидроксиду меди(II) прибавить раствор альдегида и смесь нагреть, то наблюдается образование красного осадка Cu_2O . Здесь гидроксид меди(II) окисляет альдегид в кислоту, а сам восстанавливается до оксида меди(I). Уравнение этой реакции выразим в общем виде:



Реакции с аммиачным раствором оксида серебра(I) и гидроксидом меди(II) могут служить для обнаружения альдегидов.

* В воде оксид серебра(I) не растворяется. С аммиаком он образует растворимое соединение $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$.

2. В трёх пробирках находятся глицерин, этиловый спирт и ацетальдегид. Какими реакциями их можно различить? Составьте уравнения этих реакций.

Применение. Из альдегидов наибольшую сферу применения имеют формальдегид и ацетальдегид (уксусный альдегид).

Формальдегид используется обычно в виде водного раствора — формалина. В быту формалин используется для дезинфекции. В сельском хозяйстве он необходим для протравливания семян. Широко применяется формалин в кожевенном производстве, так как оказывает «дубящее» действие на белки кожи, делая их более твёрдыми, не подверженными гниению. На этом же основано применение формалина для сохранения биологических препаратов. Взаимодействием формальдегида с аммиаком получают хорошо известное лекарственное вещество — уротропин.

Основное количество формальдегида идёт на производство фенолформальдегидных пластмасс, из которых изготавливают электротехнические изделия, детали машин и многое другое.

Ацетальдегид (уксусный альдегид) в больших количествах используется для производства уксусной кислоты и для разнообразных синтезов. При его тетрамеризации получается так называемый «сухой спирт» — твёрдое, легко загорающее вещество, которое применяется в школьных химических кабинетах или при приготовлении пищи в походных условиях.

Из кетонов наиболее широко применяется **ацетон**. Его применяют в качестве растворителя, для производства органических продуктов, например органического стекла.

Получение. Общим способом получения альдегидов служит окисление соответствующих первичных спиртов.

В промышленности формальдегид получают, пропуская через реактор с раскалённой металлической сеткой смесь паров метилового спирта с воздухом. Другим способом производства формальдегида является дегидрирование метанола на медном катализаторе.

3. Составьте уравнение реакции дегидрирования метанола с получением формальдегида.

При лабораторном получении альдегидов спирты могут быть окислены и другими окислителями, например перманганатом калия.

4. Обозначив для простоты окислитель в виде атома кислорода, взятого в квадратные скобки [O], приведите уравнение реакции получения уксусного альдегида из соответствующего спирта.

Ацетальдегид получают в промышленности преимущественно реакцией Кучерова (см. с. 76).

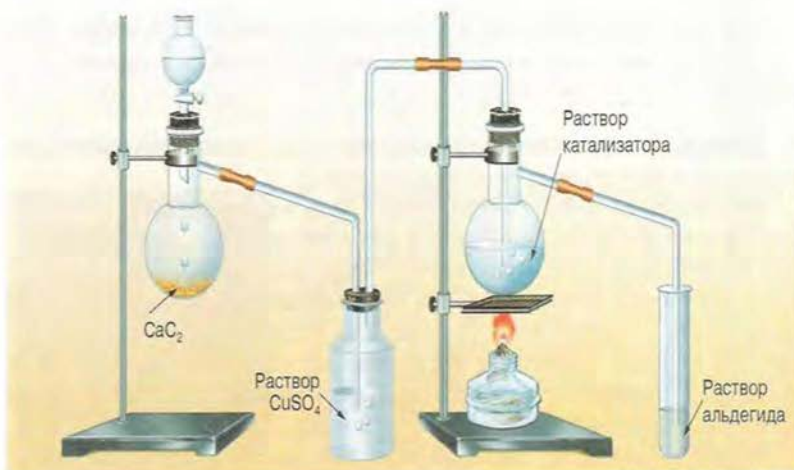
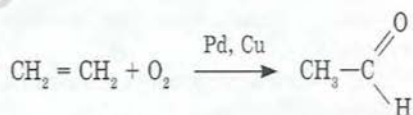


Рис. 71. Лабораторное получение уксусного альдегида по Кучерову (гидратацией ацетилена)

Промышленному производству ацетальдегида по этому способу свойственен тот недостаток, что приходится иметь дело с соединениями ртути, которые могут вызвать отравление людей. В последние годы разработан и внедряется способ получения ацетальдегида окислением этилена кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди. Механизм данной реакции пока точно не установлен:



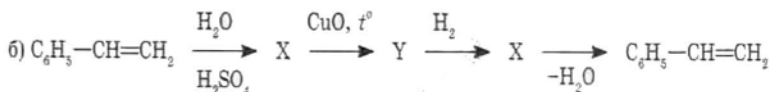
Такой способ считается более перспективным, так как этилен в настоящее время весьма доступен и значительно дешевле, чем ацетилен. К тому же из процесса исключаются очень токсичные соединения ртути.

Вопросы и задания

1. Как на основе уксусного альдегида получить в одну стадию уксусную кислоту и в две стадии — хлорэтан? Составьте уравнения реакций.
2. Определите массу пропаналя, окисленного в реакции серебряного зеркала, если восстановленное серебро полностью растворилось в 65 г азотной кислоты с массовой долей HNO_3 68%.
3. В двух склянках без подписи находятся глицерин и уксусный альдегид. Как распознать содержимое склянок, располагая только сульфатом меди и щёлочью?
4. Каким образом на основе пропина можно получить изопропиловый спирт? Приведите уравнения реакций и укажите условия их осуществления. Назовите карбонильное соединение, которое образуется при окислении этого спирта. Напишите уравнения реакций.

5. Составьте уравнения следующих превращений:

а) ацетилен $\rightarrow$ этилен $\rightarrow$ этиловый спирт $\rightarrow$ ацетальдегид $\rightarrow$ уксусная кислота;



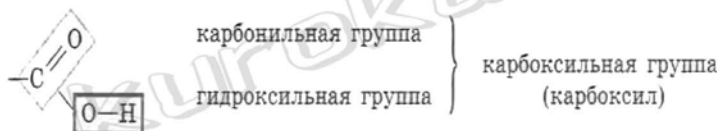
6. Продукт присоединения воды к 2,2,2-трихлорэтаналь, называемому также хлоралем, характеризуется большой устойчивостью: он существует в гидратированном кристаллическом состоянии. Приведите схему превращения хлорала в хлораль-гидрат. Объясните более высокую прочность хлораль-гидрата по сравнению с гидратом формальдегида.

§ 31. Карбоновые кислоты.

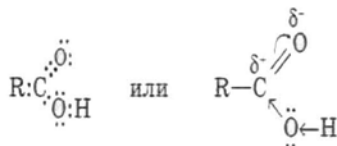
Строение, номенклатура, изомерия

Карбоновыми кислотами называют органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп $-\text{COOH}$, связанных с углеводородным радикалом.

Карбоксильная группа как бы объединяет в своей структуре две уже известные нам группы — карбонильную и гидроксильную:



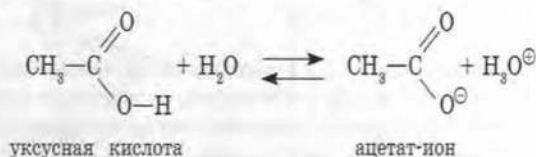
Рассмотрим электронное строение карбоксильной группы и характер смещения в ней электронной плотности. Атом кислорода, связанный двойной связью с углеродным атомом карбоксила, оттягивает электронную плотность на себя и заряжается отрицательно. Атом углерода получает частичный положительный заряд. Вследствие этого он оттягивает электронную плотность гидроксильной группы. Связь в гидроксильной группе становится более полярной, а атом водорода — более подвижным.



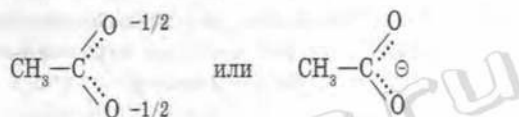
В этом заключается сущность взаимного влияния атомов в карбоксильной группе.

В результате описанного перераспределения электронной плотности у карбоновых кислот усиливается способность к более свободному отщепле-

нию протона, чем это имеет место у спиртов. Поэтому кислотные свойства у них выражены сильнее по сравнению со спиртами и фенолами. Так, кислоты диссоциируют в водном растворе с образованием иона водорода (гидроксония), что практически не наблюдается в растворах спиртов и фенолов:

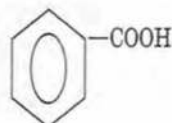
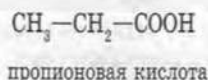


В образовавшемся карбоксилатном анионе (кислотном остатке) π -связь делокализуется между атомом углерода и двумя атомами кислорода. При этом равномерно распределяется электронная плотность (заряд на атомах кислорода). Это способствует стабилизации карбоксилатного аниона и смещению равновесия процесса диссоциации в сторону ионизированной формы:



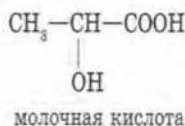
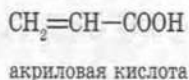
1. Приведите структуру карбоксилатного аниона, образующегося из муравьиной кислоты (формиат-аниона). Сравните его с ацетат-анионом. Какой анион будет более стабильным? Назовите кислоту, которая является более сильной — уксусная или муравьиная. Сделайте вывод об изменении кислотности в гомологическом ряду кислот.

Карбоновые кислоты отличаются большим разнообразием состава и структуры. Карбоксильная группа в них может быть присоединена к цепи углеродных атомов или к ароматическому ядру:

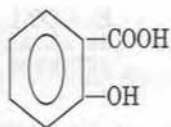


бензойная кислота

Углеводородный радикал бывает предельным или непредельным. В состав кислоты может входить несколько карбоксильных групп либо сочетаются различные функциональные группы:



$\text{HOOC}-\text{COOH}$
щавелевая кислота



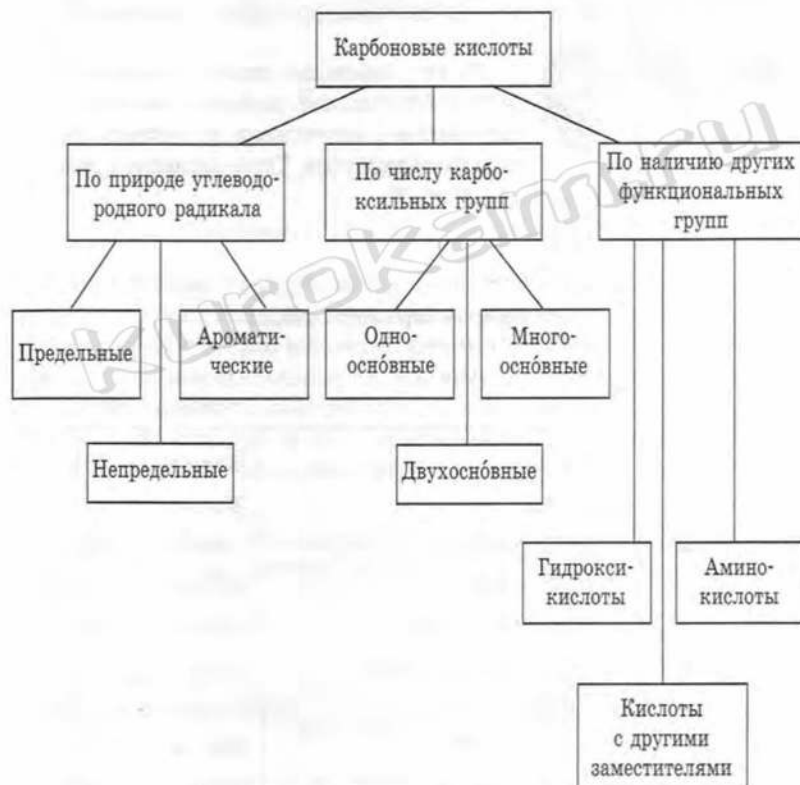
салициловая кислота

$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
аминокислота

Поэтому карбоновые кислоты классифицируют в основном по следующим признакам: по природе углеводородного радикала, числу карбоксильных групп, определяющих *основность* карбоновых кислот, по наличию других функциональных групп (схема 7).

Схема 7

Классификация карбоновых кислот



Номенклатура карбоновых кислот. Систематические названия кислот складываются из названия углеводородной цепи с прибавлением суффикса *-овая* и слова «кислота». Положение заместителей и кратных связей указывают цифрой:



Рис. 72. Модели молекул простейших карбоновых кислот: а — муравьиной; б — уксусной

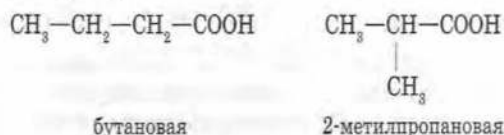
Таблица 16

Одноосновные карбоновые кислоты

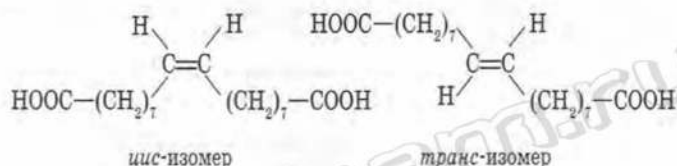
Название кислоты	Формула	Агрегатное состояние	Температура кипения, °С
Муравьиная	$\text{H}-\text{COOH}$	Жидкое	100,7
Уксусная	CH_3-COOH	Жидкое	118,1
Пропионовая	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Жидкое	141,1
Акриловая	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Жидкое	141,6
Масляная	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Жидкое	163,5
Валериановая	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Жидкое	186,0
Капроновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Жидкое	205,3
Энантовая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	Жидкое	223,0
Пальмитиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	Твёрдое	390,0
Маргариновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$	Твёрдое	363,8
Стеариновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Твёрдое	376,1
Олеиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Жидкое	286,0

3. Дайте названия карбоновым кислотам, приведённым в таблице (до энантовой включительно) по систематической номенклатуре.

Изомерия карбоновых кислот обуславливается изомерией углеводородного радикала, например:



Непредельные карбоновые кислоты имеют ещё один вид изомерии. Наличие двойной связи в углеводородном радикале обуславливает геометрическую изомерию. Например, олеиновая кислота имеет два геометрических изомера:



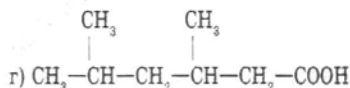
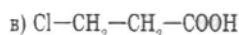
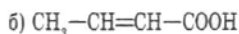
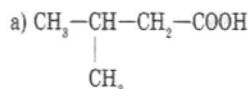
Геометрическая изомерия влияет на свойства вещества. Так, олеиновая кислота встречается в природе в виде *цис*-изомера. Форма молекул этого изомера такова, что силы взаимодействия между молекулами сравнительно невелики, и вещество оказывается жидким. Молекулы *транс*-изомера более вытянуты. Силы взаимодействия между ними больше, и они могут плотнее примыкать друг к другу. Поэтому вещество оказывается твёрдым. Этот изомер даже название имеет иное — элаидиновая кислота.

4. Могут ли быть геометрические изомеры у пропеновой, 2-метилпропеновой кислот? Ответ мотивируйте, подтвердив структурными формулами данных кислот.

Вопросы и задания

1. Какую функциональную группу можно превратить в карбоксильную? Приведите реакцию, которую необходимо провести для этого.
2. Отметьте сходство и различия уксусной и серной кислот.
3. Определите, какая из кислот имеет большую степень диссоциации: а) хлоруксусная или трихлоруксусная; б) трихлоруксусная или трифторуксусная. Ответ мотивируйте.

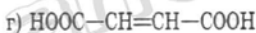
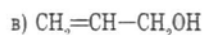
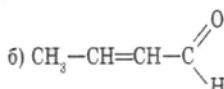
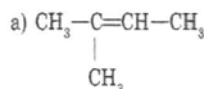
4. Дайте названия кислотам, структурные формулы которых приведены ниже:



К каким группам карбоновых кислот следует отнести каждую из них?

5. Карбоновая кислота имеет молекулярную массу 100. В её состав входят 60% углерода, 32% кислорода, 8% водорода. Определите эмпирическую формулу кислоты, напишите структурные формулы всех её изомеров. Укажите виды изомерии, характерные для этой кислоты. Возможна ли для неё межклассовая изомерия?

6. У каких веществ, структурные формулы которых даны ниже, возможна *цис*-, *транс*-изомерия?



Напишите формулы *цис*- и *транс*-изомеров.

§ 32. Свойства карбоновых кислот

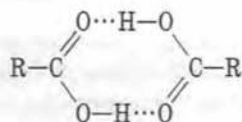
Свойства карбоновых кислот определяют строение карбоксильной группы, природа углеводородного радикала и их взаимное влияние.

Физические свойства. Низшие члены гомологического ряда карбоновых кислот представляют собой жидкости с острым запахом, хорошо растворимые в воде. Высшие кислоты — твёрдые вещества, без запаха, нерастворимы в воде.

Электронное строение карбоксильной группы, как мы убедились, таково, что O—H связь поляризуется в большей степени, чем в спиртах. Это обуславливает возникновение водородных связей, что в свою очередь влияет на свойства кислот.

Измерение молекулярной массы жидких кислот показывает, что их молекулы ассоциированы (связаны) в комплексы по две. Муравьиная кислота даже в парообразном состоянии состоит из таких ассоциатов (комплексов). Уксусная кислота в парах представляет собой смесь мономерных и димерных молекул.

Строение димеров карбоновых кислот можно представить следующим образом:



димер карбоновой кислоты

Между двумя молекулами здесь могут устанавливаться две водородные связи, что и обуславливает сравнительно большую прочность ассоциатов.

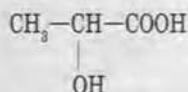
Образование водородных связей с молекулами воды объясняет и растворимость кислот в этом растворителе, причем растворимость понижается с возрастанием молекулярной массы веществ, т. е. с увеличением в его молекулах углеводородного радикала (гидрофобного фрагмента).

Химические свойства карбоновых кислот. Если пропустить электрический ток через растворы уксусной и серной кислот с одинаковой концентрацией, то окажется, что раствор уксусной кислоты проводит электричество гораздо слабее. Это показывает, что уксусная кислота относится к слабым кислотам. Карбоновые кислоты являются слабыми электролитами. Причём по мере повышения молекулярной массы степень их диссоциации понижается. Только муравьиная кислота относится к кислотам средней силы.



Рис. 73. Жидкая уксусная кислота при температуре 17 °C превращается в бесцветные кристаллы, похожие на лёд

1. Каким электролитом должна быть молочная кислота — сильным или слабым?



Охарактеризуйте взаимное влияние друг на друга карбоксильной и гидроксильной групп.

Кислотные свойства карбоновых кислот проявляются в тех же реакциях, в которые вступают неорганические кислоты: с металлами, основными оксидами и основаниями. Металл замещает атом водорода карбоксильной группы. При этом происходит выделение водорода и образование соли. Например:



Выделение водорода в этой реакции, естественно, идёт медленнее, чем при взаимодействии металла с сильными неорганическими кислотами — серной и соляной.

2. Составьте ионное уравнение приведённой реакции. Объясните, почему водород в этой реакции выделяется медленно.

Кислотные свойства карбоновых кислот также проявляются в реакциях с основаниями и основными оксидами:

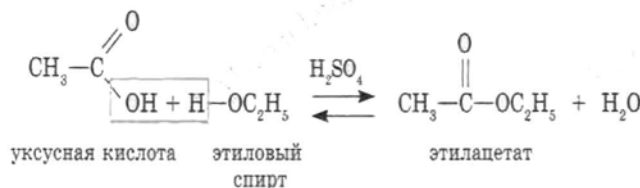


Карбоновые кислоты вытесняют более слабые и летучие кислоты из их солей.

3. Приведите уравнение реакции уксусной кислоты с карбонатом кальция. Какую кислоту вытесняет уксусная кислота?

Карбоновые кислоты вступают и в такие реакции, которые мы не рассматривали при изучении неорганических кислот. Это реакции кислот со спиртами.

Проведём такой опыт. В пробирке смешаем уксусную кислоту и этиловый спирт в равных объёмах. Сначала мы не заметим каких-либо изменений. Но если добавить немного серной кислоты и смесь подогреть, то вскоре можно уловить приятный запах нового вещества. Он свидетельствует о появлении этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата):



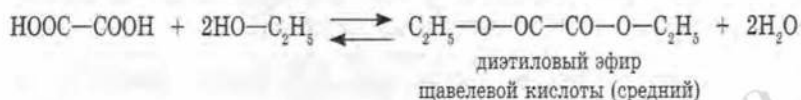
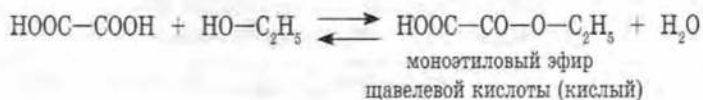
☑ Реакции кислот со спиртами называются реакциями этерификации (от латинского aether — «эфир»). Продукты реакций этерификации относятся к сложным эфирам.

Эти реакции напоминают образование простых эфиров: от молекул реагентов в присутствии серной кислоты отнимается молекула воды. Экспериментально доказано, что выделение воды происходит за счёт гидроксильной группы спирта.

4. Составьте уравнение реакции этерификации уксусной кислоты с пропиловым и изопропиловым спиртами.

Реакция этерификации обратима. Для смещения равновесия в сторону образования сложного эфира надо или удалить его из реакционной среды, или брать в значительном избытке одно из исходных соединений.

Двухосновные карбоновые кислоты могут образовывать два ряда эфиров: полные (средние) и кислые. Например, щавелевая кислота с этиловым спиртом образует следующие эфиры:



Все свойства кислот, с которыми мы уже познакомились, протекают с участием гидроксильной группы. Но карбоксильная группа, как известно, состоит из карбонила и гидроксила. Каков же вклад карбонила в свойства кислот? Благодаря наличию карбонила карбоновую кислоту можно гидрировать, как альдегид. Сначала образуется гликоль (двухатомный спирт) с двумя гидроксильными группами при одном атоме углерода. Далее происходит отщепление воды, потому что такое соединение неустойчиво. При этом образуется альдегид. Но альдегид из реакционной смеси выделить чрезвычайно сложно, так как он гидрируется легче, чем кислота. В результате конечным продуктом оказывается первичный спирт:



Карбонильная группа в карбоновых кислотах менее активна, чем в альдегидах и кетонах. Снижение её активности можно объяснить влиянием неподелённых электронных пар гидроксильного атома кислорода. Это взаимодействие сводится к уменьшению полярности связей C=O, что и приводит к снижению активности карбонильной группы.

Превращения карбоновых кислот в альдегиды и спирты доказывают, что различные классы органических веществ генетически связаны друг с другом. Спирты окисляются в альдегиды, альдегиды ещё легче превращаются в карбоновые кислоты. В то же время кислоты восстанавливаются в

спирты. Спирты могут превращаться в галогеноалканы и алкены и т. д. Всё это ещё раз свидетельствует о справедливости принципа единства материального мира.

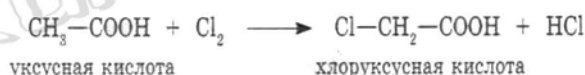
Следует отметить, что муравьиная кислота по активности карбонильной группы отличается от всех других кислот. Это соединение по своему химическому строению является и кислотой и альдегидом:



Действительно, муравьиная кислота, наряду с типичными свойствами карбоновых кислот, проявляет и свойства альдегидов. Например, она легко окисляется аммиачным раствором оксида серебра(I).

5. Приведите уравнение реакции серебряного зеркала с участием муравьиной кислоты. Какие продукты при этом образуются?

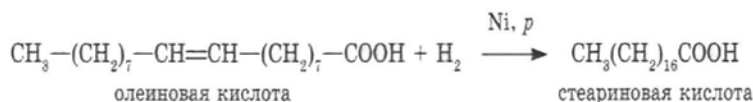
Химические реакции карбоновых кислот могут проходить также с участием углеводородного радикала. Это реакции, характерные для соответствующих углеводородов. Например, возможно осуществление реакции замещения водорода галогенами. При этом особенно легко замещение происходит в углеводородном звене, ближайшем к карбоксилу (α -положение):



6. Объясните, как влияет введённый атом хлора на перераспределение электронной плотности в кислотном остатке. Какой кислотный остаток — уксусной или хлоруксусной кислот — будет более стабильным? Назовите кислоту, которая имеет большую степень диссоциации.

Атомы галогена в молекуле кислоты изменяют её свойства. Степень диссоциации галогенированных кислот значительно повышается. Например, хлоруксусная кислота почти в 100 раз сильнее уксусной.

Карбоновые кислоты с непредельными радикалами могут вступать в реакции, характерные для алкенов. Так они способны гидрироваться в присутствии никелевого катализатора. Например, непредельная олеиновая кислота при гидрировании превращается в предельную стеариновую:



13. Напишите уравнение реакции между пропионовой кислотой и хлором. При каких условиях она осуществляется? Назовите продукт реакции. Как проявляются его кислотные свойства по сравнению с исходной кислотой — сильнее или слабее? Ответ мотивируйте.

Домашний эксперимент

Проделайте дома доступные опыты с уксусной кислотой: а) проверьте действие на мел, соду, некоторые металлы; б) установите, при каком разбавлении ещё ощущается кислый вкус уксуса. Изменяет ли уксусная кислота окраску некоторых растительных напитков: чая, кофе, апельсинового или других соков?

§ 33. Применение и получение карбоновых кислот

Применение. Карбоновые кислоты находят широкое использование в народном хозяйстве, причём сфера их применения всё время увеличивается. Наиболее широко из низших кислот используют муравьиную и уксусную кислоты.

Муравьиная кислота является эффективным бактерицидом. Большую перспективу имеет использование муравьиной кислоты как консерванта кормов для жвачных животных. Сено при хранении теряет свою питательную ценность, так как при этом разрушаются вещества, из которых синтезируется витамин А, необходимый животным. Кроме того, качество кормов ухудшается из-за развивающихся процессов гниения. Незначительные количества муравьиной кислоты предотвращают эти процессы. Установлено, что если в скошенную растительную массу добавить немного муравьиной кислоты, то она хорошо сохраняется и без сушки. Такой корм называют силосом. В этом случае гнилостные микроорганизмы подавляются кислотой.



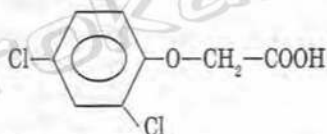
Рис. 74. Жалящие действия крапивы и укусы муравья не только вызывают сходные неприятные ощущения, но и имеют одинаковую природу: в первом и втором случае на тело (или в микроранку) попадает едкая жидкость — муравьиная кислота

Гниение подавляется и другими кислотами, но использование муравьиной кислоты предпочтительнее. Дело в том, что при хранении сено не только гниёт, но и окисляется кислородом воздуха. Муравьиная кислота, являясь уникальной среди других кислот, защищает его и от окисления. Это качество связано с её способностью окисляться, так как муравьиная кислота не только кислота, но и альдегид. А много ли надо добавлять муравьиной кислоты в зелёную массу? Совсем мало, всего доли процента. Однако эффективность использования корма при этом резко повышается.

Большое значение имеет и *уксусная кислота*. Она также является консервантом. Но благодаря меньшей кислотности и более приятному запаху, чем у муравьиной, она широко используется для приготовления пищи человека, например, при мариновании овощей. Соли уксусной кислоты (ацетаты Al, Fe, Cr и др.) служат протравами при крашении: они обеспечивают прочную связь красителя с тканью.

Производные уксусной кислоты применяются в сельском хозяйстве для борьбы с сорной растительностью. Вещества, используемые для борьбы с сорняками, носят название *гербицидов* (от лат. herba — «трава», caedo — «убиваю»).

Широкую известность имеют гербициды, получаемые на основе 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), следующего строения:



2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота

В качестве гербицидов используются соли и другие производные этой кислоты, например её натриевая соль.

1. Составьте схему реакции получения натриевой соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

Эти вещества чаще всего применяют для уничтожения двудольных сорняков в посевах зерновых культур (рис. 75). Однако они имеют значительную токсичность и очень медленно разлагаются в природных условиях. Поэтому в последнее время из экологических соображений использование гербицидов 2,4-Д ограничивается.



Рис. 75. Обработка полей гербицидами требует всестороннего учёта экологических последствий

Высшие карбоновые кислоты являются исходными веществами в синтезе разнообразных органических соединений с высшими алкильными радикалами. Например, из стеариновой кислоты получают октадециловый спирт $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}$, который применяется в производстве моющих средств. Другими способами его синтезировать трудно.

2. Приведите схему реакции получения октадецилового спирта гидрированием стеариновой кислоты. Какую ещё кислоту можно использовать в качестве исходного соединения?

Соли высших карбоновых кислот применяются при производстве бумаги высших сортов и для других технических нужд. Натриевые, а иногда и калиевые соли стеариновой и пальмитиновой кислот традиционно используют в быту в качестве мыла.

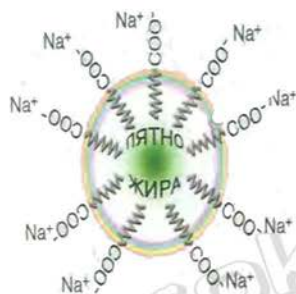


Рис. 76. Моющее действие мыла

При растворении мыла в воде соли диссоциируют. Анионы высших кислот имеют длинную углеводородную цепочку, которая обладает гидрофобными свойствами и отталкивает молекулы воды. Карбоксилатная анионная группа с полярными связями, напротив, обладает гидрофильностью (притягивает молекулы воды), т. е. гидратируется. Такие частично гидратированные анионы располагаются перпендикулярно поверхности воды, образуя своеобразный «частокол».

При этом снижается поверхностное натяжение воды. Это и определяет растворимость частичек мыла в воде.

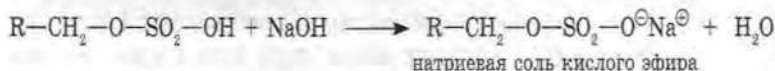
При стирке такой «частокол» образуется вокруг загрязнений обычно жирового характера. Гидрофобные фрагменты мыла повернуты к загрязнению, а гидрофильные — в воду. Подобные жировые загрязнения вовлекаются в центры водорастворимых частичек мыла и удаляются вместе с ними с водой (рис. 76).

Веками бытовое мыло получали из природных источников (жиров), содержащих химически связанные остатки стеариновой и пальмитиновой кислот. Сегодня эти источники не покрывают возросшие потребности. Поэтому мыло стали производить из синтетических высших карбоновых кислот.

Заметим, что в жёсткой воде мыло не обладает моющим действием, так как при взаимодействии с кальциевыми и магниевыми солями образуются нерастворимые стеараты кальция и магния. Этого недостатка лишены моющие средства новых типов.

3. Составьте уравнение реакции стеарата натрия с гидрокарбонатом кальция, находящимся в жёсткой воде.

Одним из видов синтетических моющих средств являются соли кислотных сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты. Схему их получения в общем виде можно представить так:



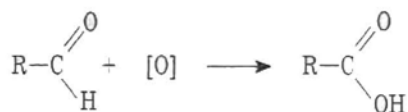
По строению такие соли сходны с обычным мылом. Они также состоят из нерастворимой в воде длинной углеводородной цепи (гидрофобный фрагмент) и гидрофильной сульфогруппы $\text{-SO}_2\text{-ONa}$. Поэтому они, как и мыло, поверхностно-активны и обладают хорошим моющим действием. В отличие от обычного мыла, данные вещества не утрачивают моющих свойств в жёсткой воде, так как образующиеся при этом кальциевые и магниевые соли оказываются растворимыми, и, следовательно, поверхностно-активное вещество остаётся в воде, а не выпадает в осадок. Синтетические моющие вещества входят в состав многих стиральных порошков. Производство синтетических моющих средств — одно из быстро развивающихся направлений современной промышленной органической химии.

Синтетические моющие средства в процессе их использования не подвергаются быстрому разрушению; поступая со сточными водами в водоёмы, они загрязняют окружающую среду. Поэтому, применяя перечисленные выше препараты, необходимо соблюдать осмотрительность, осознавая свою ответственность перед живой природой. Задачей же исследователей является создание препаратов, обеспечивающих не только высокие моющие свойства, но и биоразлагаемость этих веществ — последующее разложение их в природе некоторыми видами микроорганизмов в процессе их жизнедеятельности.

Определённое значение имеют и непредельные карбоновые кислоты. Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$ является мономером, с помощью которого получают полиакриловую кислоту. Эта полимерная кислота проявляет ионнообменные свойства, т. е. обладает способностью обменивать протоны карбоксильных групп на катионы металлов, находящихся в водных растворах. Данное свойство широко используется в практике.

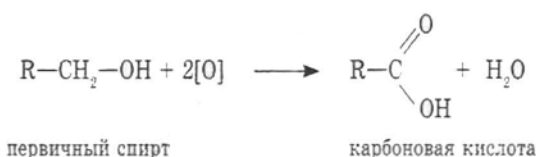
Высшие непредельные карбоновые кислоты, например олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, или $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, в виде сложных эфиров входят в состав растительных масел. Масла, содержащие остатки высших непредельных кислот, обладают высоким качеством как пищевые продукты.

Получение кислот. Общим способом получения карбоновых кислот может считаться окисление соответствующих альдегидов:

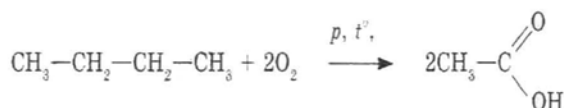


В качестве окислителя при этом могут быть использованы перманганат калия KMnO_4 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и более слабые окислители.

Поскольку альдегиды, в свою очередь, образуются при окислении спиртов и затем легко превращаются в кислоты, то практически кислоты могут быть получены непосредственно окислением первичных спиртов без выделения альдегида как промежуточного продукта. Такое окисление можно выразить следующим суммарным уравнением:



В связи с доступностью углеводородного сырья для получения кислот всё шире используют неполное окисление алканов. На рубеже XIX и XX вв. выдающиеся исследователи А. Н. Бах (в России) и Г. Энглер (в Германии) открыли возможность частичного окисления алканов, в том числе — получения из них карбоновых кислот. В настоящее время разработаны промышленные способы производства карбоновых кислот из алканов за счёт деструкции лишь одной углерод-углеродной связи. Так получают уксусную кислоту из бутана:



Реакция осуществляется в аппаратах, где при нагревании смешиваются бутан и воздух в присутствии катализаторов — обычно соединений марганца. Приведённое уравнение отражает только преобладающее направление процесса. В нём, наряду с уксусной, частично образуются пропионовая кислота и другие продукты.

4. Как вы думаете, почему происходит образование пропионовой кислоты? Напишите уравнение реакции. Какой ещё продукт образуется при этом?

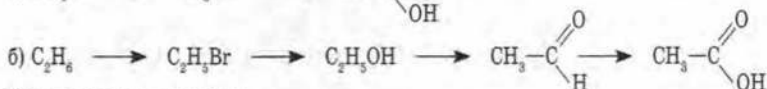
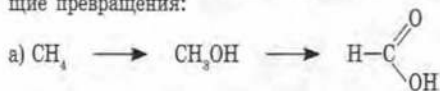
М. Бертло разработал способ получения простейшей карбоновой кислоты — муравьиной — из монооксида углерода и щёлочи:



В этой реакции скелет молекулы формируется путём присоединения молекулы щёлочи к молекуле монооксида углерода. Формиат натрия превращается в конечный продукт в результате обработки его минеральной кислотой. Здесь мы видим ещё один пример перехода неорганического вещества в органическое.

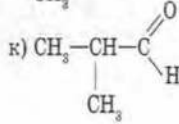
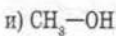
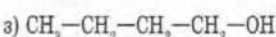
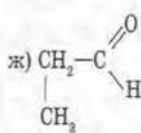
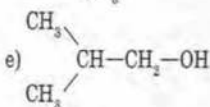
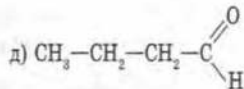
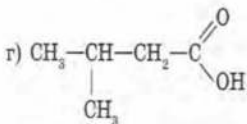
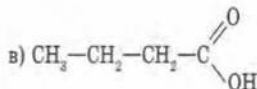
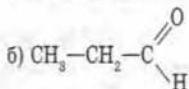
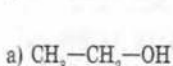
Вопросы и задания

1. Какое применение в сельском хозяйстве и пищевой промышленности нашли карбоновые кислоты?
2. Назовите химическую особенность муравьиной кислоты, которая делает её консервантом кормов для скота.
3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Все соединения назовите.

4. В лаборатории часто кислоты получают непосредственным окислением спиртов, минуя стадию выделения альдегида. Приведите уравнения реакций получения бутановой и пропионовой кислот окислением соответствующих спиртов.
5. Что произойдёт при отщеплении хлороводорода от β -хлорпропионовой кислоты $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$? Составьте уравнение реакции. Охарактеризуйте химические свойства образующегося продукта.
6. Из числа веществ, формулы которых приведены ниже, выпишите отдельно:
а) формулы представителей одинаковых классов; б) формулы изомерных веществ.
Дайте веществам систематические названия:



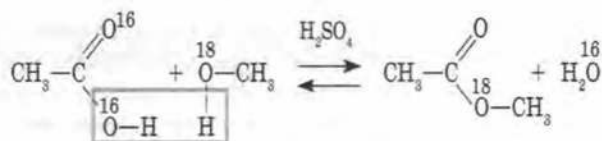
7. Какие реакции следует осуществить, чтобы, исходя из гептана, получить бензойную кислоту C_6H_5-COOH ? Приведите уравнения реакций и укажите условия их осуществления.
8. Как из ацетилена получить бромуксусную кислоту? Составьте уравнения реакций. Сравните её кислотные свойства с уксусной кислотой.
9. Для получения муравьиной кислоты по методу Бертелло израсходовали 25 г гидроксида натрия. Затем её окислили аммиачным раствором оксида серебра и получили 36,7 г металла. Определите выход муравьиной кислоты в первой реакции.

§ 34. Сложные эфиры

Сложные эфиры широко распространены в природе и имеют важное биологическое и техническое значение.

Получение и номенклатура сложных эфиров. Мы знаем, что сложные эфиры образуются при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами. Напомним, что эта реакция называется этерификацией. В ней реализуются свойства как спирта, так и карбоновой кислоты.

В реакции этерификации, помимо молекулы сложного эфира, образуется молекула воды. Механизм реакции сложный. Он установлен экспериментально с привлечением изотопа кислорода с массовым числом 18. В молекулы спирта вводят атомы именно этого изотопа. Затем проводят реакцию этерификации и специальными приборами определяют содержание изотопа кислород-18. Экспериментально установлено, что атом изотопа имеется в молекуле сложного эфира. Вода, образующаяся в реакции этерификации, изотоп кислород-18 не содержала. Поэтому формирование молекулы сложного эфира может быть представлено схемой:



Метод изучения веществ и химических реакций с привлечением изотопов носит название метода *меченых атомов*.

Для увеличения скорости реакции её проводят в присутствии катализатора — сильной кислоты, взятой в небольших количествах.

Полученный эфир является сложным, так как состоит из двух различных частей: кислотной и спиртовой. Это отражается в названиях сложных эфиров. Они образуются из названий соответствующей кислоты и спирта, например:



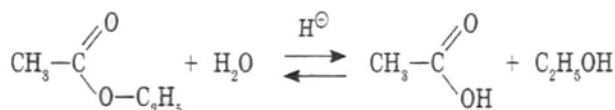
метиловый эфир уксусной кислоты или метилацетат



фениловый эфир муравьиной кислоты или фенолформат

Химические свойства. Как уже было сказано, реакция этерификации является обратимой. Обратная реакция называется *гидролизом* эфира.

Скорость обратного процесса при этерификации возрастает по мере того, как увеличивается количество эфира и воды в смеси. В какой-то момент скорости реакций этерификации и гидролиза становятся равными. Наступает химическое равновесие, и количество эфира в смеси практически более не увеличивается. Отсюда следует, что важнейшим химическим свойством сложных эфиров является взаимодействие их с водой. Если эфир нагревать с водой в присутствии сильной кислоты, то образуются исходные спирт и карбоновая кислота. Например, этилацетат гидролизует с образованием уксусной кислоты и этилового спирта:



Чтобы сместить равновесие этой реакции в сторону образования сложного эфира, надо помешать образующимся веществам реагировать друг с другом, например отгонять эфир из реакционной смеси или связывать образующуюся воду водоотнимающими веществами.

Если же, наоборот, требуется гидролизовать эфир, то реакцию следует проводить в избытке воды или использовать щёлочь. Она будет превращать кислоту в соль и тем самым устранять возможность её реакции со спиртом. Далее из соли легко получить нужную кислоту.

Составьте схему реакции гидролиза этилового эфира уксусной кислоты в щелочной среде.

Эфиры в природе. Применение. Сложные эфиры широко распространены в природе. Приятный запах многих цветов и плодов в значительной степени обусловлен присутствием в них тех или иных сложных эфиров. Так, этиловый эфир масляной кислоты определяет запах ананасов, а изамиловый эфир уксусной кислоты — запах груш.



Рис. 77. Лавандовое поле. Из цветов лаванды получают эфирное масло для парфюмерной промышленности

достигли те особи, которые лучше приспосабливаются к окружающей среде и эффективно обеспечивают развитие своего вида. В числе факторов сохранения вида для некоторых растений явилось привлечение летающих насекомых. В ориентационной системе насекомых имеются особые чувствительные участки, называемые рецепторами (от латинского слова *resipere* — «получать»), которые способны избирательно задерживать на своей поверхности молекулы пахучих веществ. Взаимодействие молекул пахучих веществ с рецепторами ориентирует насекомых в их полётах с цветка на цветок, в которых они находят пищу — нектар. При этом насекомые механически захватывают опушёнными лапками и брюшком пыльцу и тем самым передают её другим растениям для опыления.

Запах — это жизненно важная информация для животного мира о наличии пищи, о присутствии других животных (желательных или враждебных) и т. д. Пахучими могут быть спирты, альдегиды, кетоны и многие другие вещества. Простые и сложные эфиры в этом ряду занимают не последнее место.



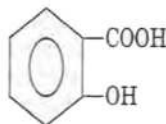
Рис. 78. Салициловая кислота. Препараты на её основе более 100 лет применяются в медицине как противовоспалительные и жаропонижающие средства, а также как консерванты

Благодаря аромату некоторые сложные эфиры нашли использование при изготовлении фруктовых вод, кондитерских изделий, духов и т. д. Эти приятно пахнущие природные вещества часто получают путём синтеза, а также выделяют из природных соединений — фруктов или цветов (рис. 77).

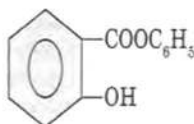
Почему многие цветы и плоды растений имеют сильно выраженные запахи? Вероятно, в процессе эволюции большей жизнестойкости достигли те особи, которые лучше приспосабливаются к окружающей среде и эффективно обеспечивают развитие своего вида. В числе факторов сохранения вида для некоторых растений явилось привлечение летающих насекомых. В ориентационной системе насекомых имеются особые чувствительные участки, называемые рецепторами (от латинского слова *resipere* — «получать»), которые способны избирательно задерживать на своей поверхности молекулы пахучих веществ. Взаимодействие молекул пахучих веществ с рецепторами ориентирует насекомых в их полётах с цветка на цветок, в которых они находят пищу — нектар. При этом насекомые механически захватывают опушёнными лапками и брюшком пыльцу и тем самым передают её другим растениям для опыления.

Запах — это жизненно важная информация для животного мира о наличии пищи, о присутствии других животных (желательных или враждебных) и т. д. Пахучими могут быть спирты, альдегиды, кетоны и многие другие вещества. Простые и сложные эфиры в этом ряду занимают не последнее место.

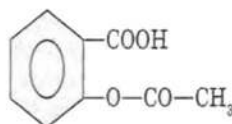
Сложными эфирами являются также некоторые лекарственные вещества, например салол, аспирин (рис. 78). Салол и аспирин — производные ароматической гидроксикислоты, называемой салициловой. Салол является её фениловым эфиром. Молекулы салициловой кислоты, кроме карбоксильной группы, имеют также гидроксильную группу. За счёт неё может образовываться сложный эфир с уксусной кислотой, который называют ацетилсалициловой кислотой, или аспирином.



салициловая кислота



салол

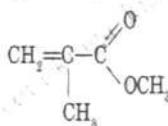


аспирин

Значительные количества некоторых сложных эфиров (например, этилацетат) находят применение в качестве растворителей.

Вопросы и задания

1. Дайте названия следующим эфирам: а) $C_2H_5-CO-O-CH_2-CH_2-CH_3$; б) $H-CO-O-CH_2-CH(CH_3)_2$; в) $CH_3-CO-O-C_6H_5$; г) $C_6H_5-CO-O-C_2H_5$; д) $CH_3-O-CO-CO-O-C_2H_5$.
2. Укажите кислоту, которая будет легче этерифицироваться спиртами — муравьиная или уксусная. Какая из этих кислот более сильная? Как этот фактор влияет на активность кислот в реакции этерификации?
3. Составьте уравнения реакций этерификации между: а) пропионовой кислотой и 3-метилбутанолом-1; б) масляной кислотой и пропанолом-2. Что можно сказать о свойствах образующихся эфиров? Приведите соответствующие уравнения реакций.
4. Приведите уравнения реакций получения: а) метилового эфира муравьиной кислоты, исходя из бромметана; б) этилового эфира уксусной кислоты, исходя из ацетилена.
5. При получении органического стекла используют в качестве мономера метиловый эфир метилакриловой (метакриловой) кислоты, имеющей строение



- Составьте: а) уравнение реакции получения данного эфира; б) уравнение реакции полимеризации эфира, зная, что полимеризация происходит по месту двойной связи между атомами углерода.
6. Напишите изомеры соединений, имеющих общую формулу $C_5H_{10}O_2$. К каким классам соединений они относятся? Есть ли среди них сложные эфиры?
 7. Вещество представляет собой бесцветную жидкость и имеет молекулярную формулу $C_4H_8O_2$. С металлическим натрием оно не реагирует, но при нагревании с раствором едкого натра даёт соль — ацетат натрия. К какому классу соединений относится это вещество? Составьте его структурную формулу и уравнение реакции получения из него ацетата натрия.
 8. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений:



9. Сложный эфир массой 13,2 г прокипятили с раствором щёлочи. При этом израсходовалось 24 г раствора с массовой долей NaOH, равной 25%. Получено 12,3 г натриевой соли предельной карбоновой кислоты. Выход продукта — 100%. Определите состав эфира, подвергшегося щелочному гидролизу, и его структурную формулу. Напишите уравнение реакции гидролиза сложного эфира.

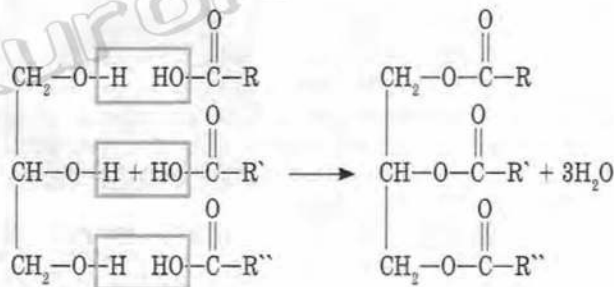
§ 35. Жиры

- ☑ Жиры являются сложными эфирами трёхатомного спирта глицерина и карбоновых кислот.

Жиры имеют в своём составе остатки высших предельных и непредельных карбоновых кислот, главным образом пальмитиновой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, стеариновой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, олеиновой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ и некоторых других. Реже в образовании жиров участвуют низшие кислоты. Например, в состав сливочного масла входит остаток масляной кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$. Кроме этого вида жиров существуют другие, очень важные для живой природы. Они имеют более сложное строение и поэтому в данном учебнике рассматриваться не будут.

Строение жиров и их физические свойства. Строение простейших видов жиров было установлено благодаря трудам французских химиков Шевреля и Бертло. При нагревании жиров с водой (в присутствии щёлочи) они получили глицерин и карбоновые кислоты — стеариновую, олеиновую. На основании этих опытов сделан вывод, что жиры образованы глицерином и названными кислотами. Позднее установлено, что в природных жирах присутствуют, как правило, остатки не одной, а нескольких кислот (смешанные эфиры). Доказано также, что в жирах присутствуют остатки только линейных изомеров высших кислот.

В дальнейшем удалось осуществить обратную реакцию: при нагревании смеси глицерина с кислотами были синтезированы сложные эфиры, аналогичные жирам. Пример образования жира можно представить следующей схемой:



МАРСЕЛЕН ПЬЕР ЭЖЕН БЕРТЛО (1827—1907). Один из крупнейших французских химиков-органиков. Синтезировал огромное число органических соединений, среди них: метан — реакцией сероводорода с сероуглеродом; ацетилен — непосредственным соединением углерода с водородом; бензол — из ацетилена; этиловый спирт — из этилена; муравьиную кислоту, точнее, её соль — взаимодействием едкого калия с оксидом углерода(II); жиры — нагреванием глицерина с соответствующими кислотами и др. Присоединением водорода к ацетилену получил этилен и затем этан. Много работ выполнил по термехимии, агрономии и истории химии.



1. Составьте схему реакции глицерина со стеариновой кислотой $C_{17}H_{35}COOH$, взятой в утроенном количестве по сравнению с глицерином.

В названиях жиров отражается их состав. Эти эфиры обычно называют глицеридами с добавлением названий остатков кислот. Например, сложный эфир глицерина и стеариновой кислоты называют глицерилтристеаратом.

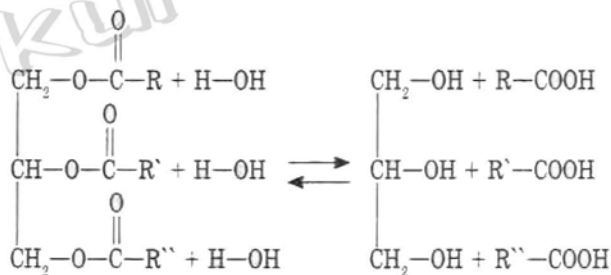
Жиры, образованные преимущественно предельными кислотами, находятся в твёрдом состоянии. Это, как правило, животные жиры (говяжий, бараний). Растительные жиры чаще бывают жидкими, их называют ещё *маслами*. В их образовании принимают участие также и непредельные кислоты.

Все жиры легче воды. В ней они нерастворимы, но хорошо растворяются во многих органических растворителях (дихлорэтаноле, бензине).

2. Объясните, почему жиры растворяются в органических растворителях и не растворяются в воде. При ответе учтите структуру жиров.

Чем больше число остатков непредельных кислот в составе жира, тем ниже его температура плавления, т. е. они становятся более легкоплавкими. Так, в жирах сливочного масла находится наряду с предельными и некоторое количество остатков непредельных кислот. Жидкие жиры образованы главным образом непредельными кислотами (льняное, подсолнечное и другие масла).

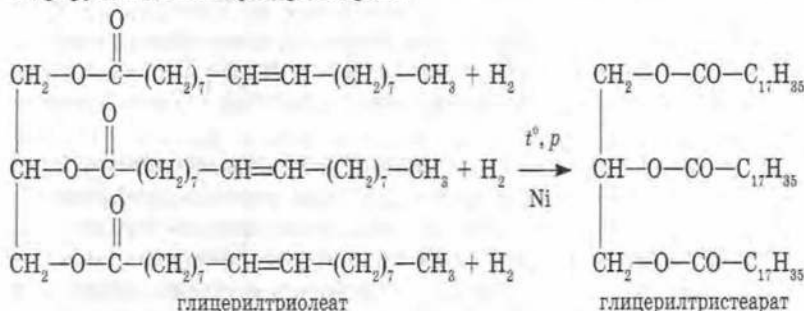
Химические свойства жиров определяются принадлежностью их к классу сложных эфиров. Поэтому наиболее характерная для них реакция — гидролиз:



3. Какие условия могут способствовать смещению равновесия в сторону образования глицерина и карбоновой кислоты?

Химические свойства жиров обусловлены не только их сложнэфирной природой, но и структурой кислотных остатков, входящих в состав жира. Если в состав жира входят остатки непредельных кислот, то такие жиры обладают свойствами алкенов. Они вступают в реакции присоединения водорода, галогенов, галогеноводородов.

Например, часто в практике используют гидрирование растительных масел, содержащих остатки непредельных кислот. Так, глицерилтриолеат при повышенной температуре и давлении в присутствии катализатора (Ni) гидрируется до глицерилтристеарата:



При взбалтывании этих жиров с бромной водой происходит её обесцвечивание.

4. Составьте схему реакции глицерилтриолеата с бромом.

Присутствие двойных связей обуславливает способность жиров к окислению. Поэтому подобные жиры при хранении быстро портятся (прогоркают). Для предотвращения окисления жиров к ним добавляют так называемые антиоксиданты, например аскорбиновую кислоту (витамин С). Но среди антиоксидантов встречаются и такие вещества, которые не безопасны для здоровья при длительном употреблении.

В то же время склонность жиров к окислению находит практическое применение. Из них готовят *олифу* — высыхающие масла. Для этого используют льняное масло. В присутствии катализаторов, называемых *сиккативами* (оксиды тяжёлых металлов), льняное масло подвергается кипячению. Продукт, получаемый после такой обработки, и есть олифа. Она окисляется на воздухе легче, чем исходный жир. При этом образуется плотная защитная плёнка. Олифой пропитывают деревянные изделия для их лучшей сохранности. Масляные краски, приготовленные на олифе, при высыхании образуют покрытия, обладающие эластичностью, прочностью, блеском.

Жиры как пищевые продукты. Жиры являются важной составной частью нашей пищи. При их окислении в организме выделяется в два раза больше энергии, чем при окислении белков и углеводов такой же массы. Как известно, энергия одних реакций в живом организме используется для осуществления других жизненно важных реакций и физиологически необходимых функций (дыхание, кровообращение, пищеварение, движение живого тела и т. д.).

Жиры наряду с белками и углеводами (о них речь пойдёт дальше) поставляют клеткам живого организма энергию и необходимые «строительные материалы». При этом они окисляются до диоксида углерода и воды, выделяемых из организма. Расход жиров восполняется в процессе питания организма.

Гидролиз жиров в промышленности. Гидролиз используется для получения из жиров глицерина, высших карбоновых кислот и мыла. Это достигается путём нагревания жира с водой в автоклавах. Для получения мыла раствор (гидролизат) нейтрализуют содой.

5. Составьте схему реакции гидролиза глицерилтристеарата в щелочном растворе.

Чтобы выделить образующийся продукт, в раствор добавляют хлорид натрия, при этом мыло всплывает наверх в виде плотного слоя — ядра. Его так и называют — ядровое. Это обычные сорта хозяйственного мыла.

Для получения туалетного мыла в ядровое мыло вводят специальные добавки, его окрашивают и ароматизируют.

Гидрирование жиров. Для варки мыла необходимы преимущественно твёрдые жиры. Но, поскольку они являются ценными продуктами питания, потребовалось заменить дорогие продукты дешёвыми, образующимися при гидрировании доступных растительных масел. Этот процесс в настоящее время широко освоен промышленностью.

Техническая сущность процесса заключается в том, что через нагретую смесь масла с тонко измельчённым катализатором (никелевым или медно-никелевым) пропускают под давлением водород. При этом жидкий жир гидрируется и превращается в твёрдый. Такой продукт подвергается гидролизу с получением мыла.

Заметим, что гидрированный жир является не только продуктом для производства мыла. При использовании определённых сортов масел он пригоден и для употребления в пищу, например, в составе маргарина. Маргарин представляет собой гидрированное масло с добавлением натуральных твёрдых жиров, витаминов, ароматизаторов и красителей.

Однако процесс гидрирования при высокой температуре может сопровождаться частичной изомеризацией кислотных фрагментов жира. При этом линейные углеводородные радикалы могут разветвляться. Разветвлённые углеводородные остатки являются чужеродными для живого организма,

следовательно, могут оказывать на него отрицательное влияние. Поэтому производители маргарина стараются очистить полученный жир от продуктов изомеризации.

Вопросы и задания

1. Что представляют собой жиры? Какими опытами был доказан их состав? Назовите вещества, полученные в этих опытах.
2. Бутановая кислота $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ имеет тривиальное название «масляная». Что определило это название?
3. Чем различаются составы твёрдых жиров и жидких масел? Ответ подтвердите примерами.
4. Напишите структурную формулу смешанного сложного эфира, образованного взаимодействием глицерина с масляной, олеиновой и стеариновой кислотами. Сколько вариантов структур (изомеров) может возникнуть из такого набора исходных соединений?
5. Приведите схему реакции глицерина с олеиновой кислотой. Каково агрегатное состояние данного эфира? Составьте схемы реакций, характерных как для сложного эфира, так и непредельного соединения.
6. Что такое маргарин? Из какого сырья и каким способом его производят?
7. Жир подвергли гидролизу и получили смесь равных количеств кислот с молекулярными массами 88, 256 и 284 общей массой 753,6 г. Выведите формулу жира, если он не реагирует с бромной водой. Рассчитайте массу образовавшегося при этом глицерина.

Домашний эксперимент

В эмалированную кружку поместите столовую ложку подсолнечного масла. Приготовьте раствор питьевой или стиральной соды. Для этого чайную ложку соды постепенно добавляйте в воду, помешивая до полного растворения. Смешайте раствор с приготовленным маслом. Поставьте кружку на водяную баню и при постоянном помешивании нагревайте смесь, пока не образуется однородная масса. Затем в реакционную смесь добавьте насыщенный раствор хлорида натрия. На поверхность полученной смеси всплывает серо-белая масса мыла. Запишите уравнения реакций, происходящих в проведённом опыте.

Исследуйте моющие свойства полученного мыла.



ГЛАВА VI



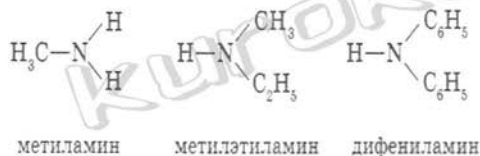
Азотсодержащие органические соединения

§ 36. Амины

В живой природе органические соединения, содержащие атомы азота, встречаются очень часто. Их роль в жизнедеятельности живых организмов чрезвычайно велика. С азотсодержащими соединениями мы уже встречались. Вспомните нитробензол $C_6H_5NO_2$, который является представителем нитросоединений. Их функциональная группа — нитрогруппа $-NO_2$. Другая азотсодержащая функциональная группа — аминогруппа $-NH_2$ характерна для класса аминов. Большая группа аминов участвует в реакциях живых организмов, регулируя их жизнедеятельность. Например, такой амин, как гистамин, регулирует расширение кровеносных сосудов, выделение желудочного сока, влияет на аллергические реакции. Аминную природу имеют регуляторы нервной деятельности человека. К ним относятся адреналин, дофамин, эфедрин.

✓ Амины являются производными аммиака, в молекулах которого один, два или три атома водорода заменены на углеводородные радикалы.

Радикалы у атома азота могут быть одинаковыми или разными. В названиях аминов указывают углеводородные радикалы и их число, например:

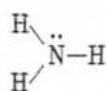


На рисунке 79 приведена модель молекулы простейшего амина — метиламина.

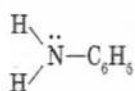
По числу атомов водорода, замещённых в аммиаке на углеводородные радикалы, амины подразделяются на *первичные, вторичные, третичные*:



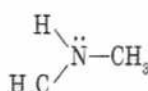
Рис. 79. Модель молекулы метиламина



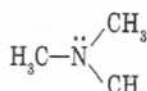
аммиак



фениламин
(первичный амин)



диметиламин
(вторичный амин)



триметиламин
(третичный амин)

Следует отметить, что наиболее распространены в природе первичные амины.

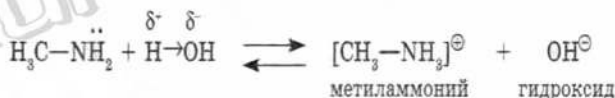
Амины, являясь производными аммиака, имеют с ним много общего в физических и химических свойствах. Например, низшие представители алкиламинов газообразны и обладают запахом аммиака, они хорошо растворяются в воде. Но главное сходство — это способность вступать в аналогичные химические реакции.

1. Напишите уравнение реакции метиламина с водой. Объясните, благодаря чему низшие амины хорошо растворяются в воде. Почему высшие и ароматические амины такой способностью не обладают?

Если какой-нибудь амин растворить в воде и раствор испытать лакмусом, то обнаружим щелочную реакцию, как и в случае с аммиаком. Следовательно, амины имеют характерные свойства оснований.

Сходство свойств аминов и аммиака находит объяснение в их электронном строении. В молекуле аммиака из пяти валентных электронов атома азота три участвуют в образовании ковалентных связей с атомами водорода; одна электронная пара остаётся свободной. Электронное строение аминов аналогично строению аммиака. У атома азота также имеется неподелённая пара электронов.

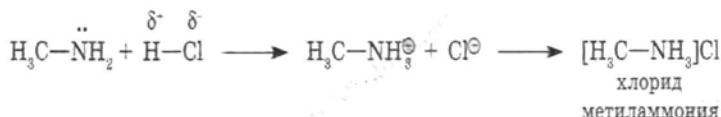
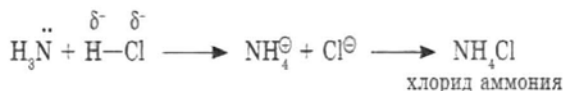
При взаимодействии с водой аммиак и амины присоединяют протон по месту неподелённой электронной пары, что ведёт к появлению в растворе гидроксид-ионов:



Растворение аммиака или метиламина в воде может рассматриваться как кислотно-основные взаимодействия, в которых аммиак и амин ведут себя как основания (акцепторы протонов), а вода выполняет роль кислоты (донора протонов). При этом образующиеся ионы могут взаимодействовать между собой, следовательно, эти реакции обратимы. Образовавшиеся ионы, по теории кислот и оснований, являются более сильными кислотами

и основаниями, чем исходные аммиак, амин и вода. Естественно, равновесия в этих реакциях сильно смещены в сторону образования исходных соединений — слабых оснований (аммиак и метиламин) и слабой кислоты (вода).

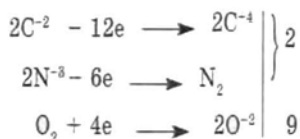
Как видим, в рассмотренном процессе аммиак и амин проявляют свои основные свойства за счёт неподелённой пары электронов атома азота. Поэтому амины взаимодействуют со многими кислотами, образуя соли. Эти реакции аналогичны реакциям, которые вам уже известны, например:



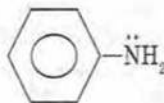
2. Составьте уравнение реакции метиламина и серной кислоты с получением кислой и средней соли.

При сравнении основных свойств метиламина и аммиака выясняется, что более сильным основанием является метиламин. Очевидно, что на его основные свойства оказывает влияние углеводородный радикал. Как мы уже упоминали, углеводородные радикалы способны влиять на распределение электронной плотности таким образом, что она смещается в сторону соседнего с радикалом атома. В данном случае атом азота получает дополнительную электронную плотность, так что его неподелённая электронная пара становится более подвижной и способной активно связывать протон кислоты.

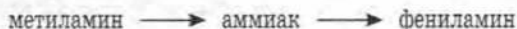
Кроме донорных амины проявляют восстановительные свойства, аналогичные свойствам аммиака. Это можно видеть на примере реакции горения аминов, в которой образуются диоксид углерода и вода, а азот выделяется в виде простого вещества. Составим уравнение реакции со схемой электронного баланса:



Мы рассмотрели свойства алкиламинов. Как было показано в начале параграфа, в качестве радикалов, замещающих атомы водорода в аммиаке, могут выступать не только алифатические, но и ароматические радикалы, например фенил. В результате образуются ароматические амины. Простейшим из них является фениламин, чаще называемый анилином:

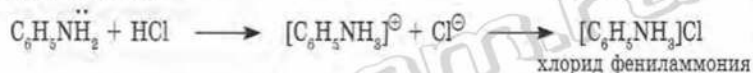


Это бесцветная маслянистая жидкость, малорастворимая в воде. В отличие от метиламина, основность анилина понижена даже по сравнению с аммиаком. Аммиак и эти амины можно расположить в ряд по убыванию основности:



Почему же анилин более слабое основание, чем алкиламины и аммиак? Очевидно, здесь сказывается влияние ароматического радикала фенила. Вспомните, что в молекуле фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ бензольное ядро оттягивает на себя электроны кислородного атома гидроксильной группы, что приводит к усилению кислотных свойств вещества и ослаблению основных. В случае с анилином π -система бензольного ядра аналогичным образом взаимодействует с неподелённой электронной парой азота аминогруппы, связывая её. Поэтому донорные свойства атома азота ослабевают, и он менее активно связывает ион водорода. Это значит, что основные свойства анилина проявляются в меньшей степени, чем у аммиака и алкиламанов.

Поэтому анилин взаимодействует только с сильными кислотами, например с соляной:

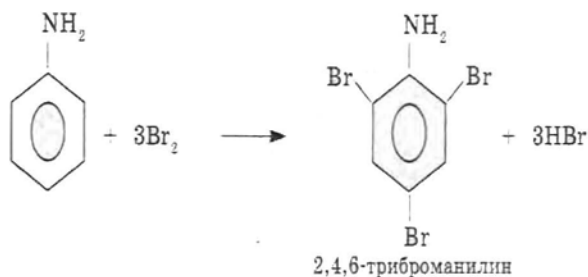


Со слабыми кислотами и водой он почти не реагирует (не изменяет окраску лакмуса).

В свою очередь, аминогруппа анилина оказывает активирующее влияние на бензольное ядро, подобно влиянию гидроксильной группы на бензольное ядро в феноле.

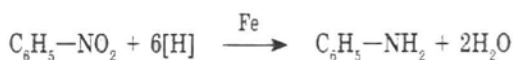
3. Приведите уравнение реакции бромирования анилина. Объясните, какое влияние оказала аминогруппа на получение продукта реакции.

Проведём эксперимент. Бром в водном растворе, как вы знаете, не реагирует с бензолом. Если же бромную воду прилить к раствору анилина, то образуется белый осадок триброманилина:



Анилин широко применяется в химической промышленности. Он является исходным веществом для получения анилиновых красителей, лекарственных веществ, например сульфаниламидных препаратов, используется при производстве взрывчатки.

Промышленный выпуск красителей стал возможен на основе синтеза анилина, разработанного профессором Казанского университета Н. Н. Зининым (1842). Сущность данной реакции заключается в том, что анилин образуется в результате восстановления нитробензола:



В промышленности эта реакция осуществляется в кислой среде либо с применением катализатора. Восстановление нитросоединений является общим способом получения первичных аминов.

Значительное количество аминов нашло применение в гидрометаллургии для извлечения металлов из руд и концентратов путём обработки водными растворами химических реагентов или их смесями.

Смысл этого извлечения заключается в следующем. Вы знаете, что к аминогруппе могут присоединяться ионы водорода. Аналогично к неподелённой паре электронов аминогруппы присоединяются катионы некоторых металлов. При обработке аминами водных растворов, полученных из руды, образуются соединения металла, напоминающие соли аммония. Если исходный амин обладает большими углеводородными радикалами (например, триоктиламин $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$), то новые соединения из-за их

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ ЗИНИН (1812—1880). Профессор Казанского университета, затем — Медико-хирургической академии в Петербурге. Был членом Петербургской академии наук. Открыл реакцию восстановления нитробензола в анилин. Синтезировал много новых органических веществ — продуктов восстановления нитросоединений. «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, — говорил один из его современников, — то и тогда имя его осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии». Основал Казанскую школу химиков-органиков. Его учеником и преемником по кафедре химии Казанского университета был А. М. Бутлеров.



гидрофобности не будут растворяться в воде. В процессе обработки таких солей керосином они могут легко растворяться, т. е. переходить из водной фазы в керосиновую. При определённых условиях можно добиться положения, когда из всех металлов руды только один перейдёт в керосин. В дальнейшем керосиновый раствор подщелачивают, а извлечённое соединение превращается в гидроксид или оксид металла, который выпадает в осадок и легко выделяется в чистом виде. Подобный способ революционизирует металлургию. Он, в частности, используется при получении некоторых металлов для ядерной энергетики.

Вопросы и задания

1. Составьте формулы всех изомеров пропиламина $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$.
2. Приведите формулы следующих аминов: диэтиламина, метилэтилпропиламина, метилфениламина, этилендиамина.
3. При горении первичного амина получили 4,05 г воды, 4,03 л углекислого газа, 0,336 л азота (н. у.). Определите состав амина и структуру возможных изомеров.
4. Как объяснить, что у диметиламина основные свойства выражены сильнее, чем у этиламина?
5. Расположите в ряд по возрастанию основных свойств данные вещества: диэтиламин, анилин, аммиак, этиламин, 4-нитроанилин.
6. Почему ароматические амины обладают более слабыми основными свойствами, чем алифатические амины? Сравните основные свойства фениламина и дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. Ответ обоснуйте.
7. Напишите уравнения кислотно-основных реакций этиламина, метилэтиламина, изопропиламина с хлороводородом. Какой из аминов наиболее сильно проявляет основные свойства?
8. Применяемый в фотографии пара-аминофенол имеет строение $\text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$. Охарактеризуйте его химические свойства. Приведите уравнения реакций.
9. Сколько литров азота (н. у.) образуется при сгорании 23,6 г метилэтиламина?
10. К 200 г раствора анилина в бензоле добавляли бромную воду до прекращения образования осадка. Выпало 39,6 г осадка. Определите массовую долю анилина в бензоле и массу израсходованного брома.
11. Какая масса анилина может быть получена из нитробензола массой 43,05 г при 75 %-ном выходе?
12. Составьте уравнения реакций восстановления: а) нитрометана; б) 4-нитротолуола $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NO}_2$ в соответствующие амины.
13. Укажите химические способы разделения следующих смесей: а) пропилового спирта и уксусной кислоты; б) амилового спирта и фенола; в) бензола и анилина.
14. 135 г смеси хлоридов аммония и этиламмония полностью прореагировали с 80 г гидроксида натрия. Определите объёмы (н. у.) и массы образовавшихся аммиака и этиламина.

§ 37. Гетероциклические соединения

При ознакомлении с общей классификацией органических соединений мы уже упоминали гетероциклические соединения. Основу их структуры составляет замкнутая цепь — цикл, включающий атомы не только углерода, но и других элементов, называемых *гетероатомами*. Наиболее часто в роли гетероатомов выступают кислород, азот и сера. Многообразие гетероциклических соединений может определяться размером цикла, природой гетероатомов, их числом, наличием заместителей в цикле и другими структурными особенностями. Структурное многообразие определяет и разнообразие свойств гетероциклических соединений. По этой причине они широко используются в практике. Значение данных соединений определяется и тем, что многие из них входят в состав живых организмов, где выполняют важные биологические функции.

Среди гетероциклических соединений наиболее распространёнными и изученными являются азотистые гетероциклические соединения. Рассмотрим важнейшие из них.

Пиридин — бесцветная жидкость с неприятным запахом, хорошо растворимая в воде. Молекула пиридина представляет собой шестичленный гетероцикл с одним гетероатомом. Его молекула напоминает молекулу бензола, в которой один углеродный атом в ядре замещён на атом азота:



или



Вспомним, что в молекуле бензола каждый атом углерода, находясь в состоянии sp^2 -гибридизации, расходует три электрона на образование σ -связей и один электрон — на образование общего для молекулы шестиелектронного π -облака. В молекуле пиридина два электрона атома азота образуют σ -связи с двумя соседними углеродными атомами, а один электрон участвует в образовании общего π -облака. В результате этого в молекуле пиридина, как и в молекуле бензола, образуется шестиелектронная π -система, делокализованная по всему шестичленному гетероциклу. У атома азота остаётся после образования связей с атомами углерода ещё неподелённая электронная пара.

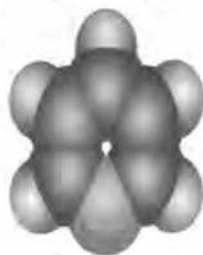


Рис. 80. Модель молекулы пиридина

На основании строения молекулы можно судить о свойствах пиридина. Наличие двойных связей в молекуле предполагает склонность к реакциям присоединения. Но, как и для бензола, для пиридина более характерными являются реакции замещения.

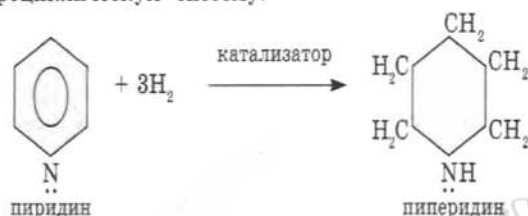
Имея неподделённую электронную пару, пиридин проявляет основные свойства — такие же, как и у аминов. Так, пиридин взаимодействует с водой при растворении, с хлороводородом и другими кислотными соединениями. Например:



Это свойство пиридина используется в органических синтезах для связывания нежелательной кислоты, чаще всего галогеноводородов.

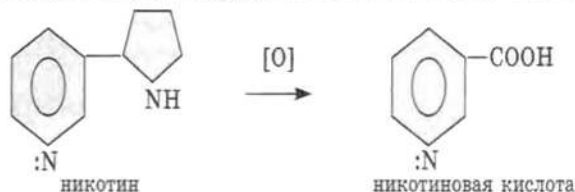
1. Как объяснить причину хорошей растворимости пиридина в воде? Почему неподелённая электронная пара азота в пиридиновом цикле обладает более высокими донорными свойствами, чем аминогруппа анилина?

Как и бензол, пиридин вступает в реакцию с водородом, образуя насыщенную гетероциклическую систему:



Производные пиридина широко распространены в растительном и животном мире.

Пиридиновый цикл может содержать различные заместители: аминогруппы, гидроксигруппы, карбоксильную группу и другие. Если с пиридиновым циклом связана карбоксильная группа, то образуются пиридин-карбоновые кислоты. Один из изомеров называется никотиновой кислотой (витамин PP). При недостатке в организме человека этой кислоты возникают нервно-психические расстройства, поражения кожи и слизистых оболочек. Никотиновая кислота образуется путём окисления никотина:

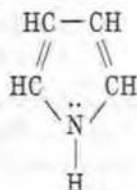


Несмотря на то что никотиновая кислота — жизненно важный для человека фермент (витамин), никотин, из которого она получается, является чрезвычайно ядовитым веществом. Попадание никотина в организм вызывает расстройство нервной системы, стенокардию, нарушает регуляцию кровеносных сосудов, что ведёт к повышению артериального давления, ухудшает зрение и половую функцию. Симптомами отравления никотином являются судороги, тошнота, рвота, усиленное сердцебиение. Особенно страдают от никотина дети курящих матерей. Доза никотина, равная 100—200 мг, смертельна для человека.

Пиридин и его алкильные производные в заметных количествах содержатся в каменноугольной смоле, из которой они и выделяются в промышленном масштабе. Кроме этого, пиридиновые производные получают из растений, в состав которых они входят.

Производные пиридина используются и для защиты металлов от коррозии, т. е. их разрушения под действием атмосферных факторов или активных реагентов. Основная же область применения пиридина и его различных производных — это синтез лекарств, красителей, пестицидов и т. д.

Пиррол — пятичленное гетероциклическое соединение, содержащее в цикле один атом азота:



Модель молекулы пирра приведена на рисунке 81. Исходя из строения молекулы, можно предположить, что для пиррола будут характерны свойства непредельных соединений. В действительности же он обладает, хотя и слабовыраженным, но ароматическим характером. Это объясняется электронным строением гетероцикла.

Атомы углерода гетероцикла предоставляют для образования общего π -электронного облака четыре p -электрона. С ними взаимодействует неподелённая электронная пара атома азота. Суммарно образуется система из шести p -электронов, подобная системе бензола и пиридина. Понятно, что в таком случае донорные свойства атома азота понижены. Поэтому пиррол обладает очень слабой основностью. В структурной формуле неподелённая электронная пара азота изображается внутри кольца, тем самым подчёркивается её участие в единой π -системе цикла.

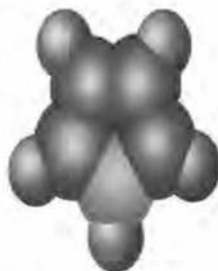
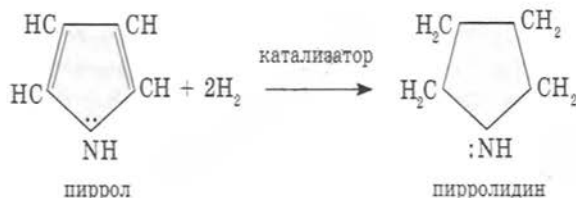
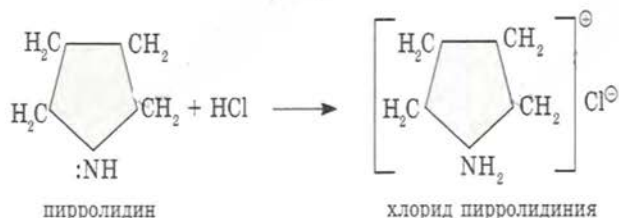


Рис. 81. Модель молекулы пиррола

Пиррол, обладая ароматичностью, в присутствии катализаторов присоединяет водород, подобно бензолу. При этом образуется насыщенное гетероциклическое соединение — *пирролидин*:



В результате реакции ароматическая π -система разрушилась. Поэтому неподелённая электронная пара пирролидина принадлежит только атому азота. Донорные свойства азота усилились, и пирролидин проявляет типичные свойства основания. Например:



Пиррол применяется для синтеза различных органических соединений, в том числе лекарственных средств. Наличие пиррольных структур характерно для молекул хлорофилла, гемоглобина и некоторых других важнейших природных соединений.

Пиримидин и **пурин** являются бесцветными кристаллическими веществами. Молекула пиримидина представляет собой шестичленный цикл, подобный пиридину, отличающийся от него наличием в молекуле двух гетероатомов азота. Пурин — бициклическое вещество. В его молекуле как бы соединены вместе циклические структуры шестичленного пиримидина и пятичленного пиррола, в котором присутствуют уже два атома азота. Их модели и структурные формулы выглядят так:

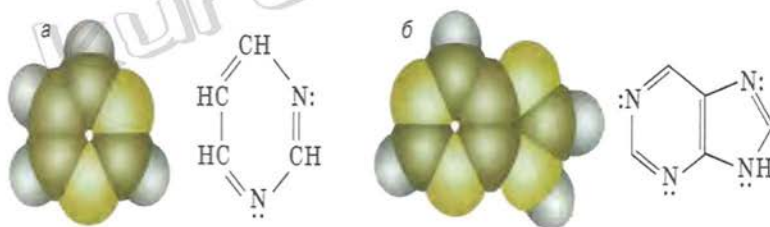


Рис. 82. Модели и структурные формулы молекул пиримидина (а) и пурина (б)

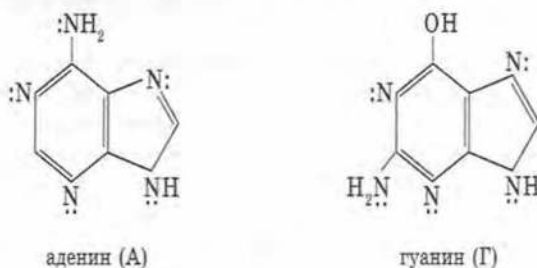
Пиримидин и пурин играют важную роль в живой природе. В ней распространены не столько сами пиримидин и пурин, сколько их производные, так называемые *пиримидиновые* и *пуриновые основания*. Такие основания входят в состав природных высокомолекулярных веществ — нуклеиновых кислот.

Пиримидиновые основания можно рассматривать как производные пиримидина. Они имеют скелет пиримидина и отличаются лишь различными заместителями в цикле. Среди них особое значение в природе приобрели цитозин, урацил, тимин:



На примере цитозина показано, что он существует в двух формах, переходящих друг в друга. Аналогичные превращения характерны и для других пиримидиновых оснований.

Пуриновые основания в своей основе имеют структуру пурина:



Свойства оснований, структурные формулы которых мы привели, определяются наличием неподелённых электронных пар на атомах азота, входящих в состав аденина, гуанина, цитозина, урацила, тимина — веществ, наиболее значимых для существования жизни на Земле.

Вопросы и задания

1. Рассмотренные гетероциклические соединения имеют много разного рода производных. Составьте структурные формулы метилпиримидинов. Сколько изомеров получилось? Назовите вид изомерии.

Обладают ли изомеры метилпиридинов свойствами: а) ароматических соединений; б) оснований? Докажите соответствующими уравнениями реакций.

2. Сравните основность пиридина и пиррола. Почему их основные свойства существенно отличаются? Какое соединение — пиррол или продукт его гидрирования — имеет более основные свойства?
3. Определите массу хлорида пиридиния, полученного при обработке 7,9 г пиридина хлороводородом объёмом 1,68 л (н. у.).
4. Каковы причины того, что пиридин хорошо растворяется в воде, а пиррол — плохо?
5. Пиррол проявляет слабые кислотные свойства (слабее фенола). С металлическим калием он образует соль — пиррол-калий. Назовите атом водорода, который при этом замещается. Благодаря чему он приобретает такое свойство? Составьте уравнение реакции.
6. Пиримидиновое основание содержит 47,6% углерода, 4,8% водорода, 25,4% кислорода и 22,2% азота. Установите формулу основания. Приведите его структурную формулу и дайте название.



Углеводы, или сахара, составляют один из больших классов природных соединений. Углеводы выполняют важные функции в процессах жизнедеятельности организмов. В настоящее время углеводы широко применяются в народном хозяйстве и медицине.

Наиболее известный представитель углеводов — тростниковый сахар — символ сладости. Он, по-видимому, является первым органическим соединением, выделенным человеком в чистом виде.

Название «углеводы» сложилось исторически. Изучение первых представителей этого класса соединений показало, что они состоят как бы из углерода и воды и отвечают общей формуле $C_n(H_2O)_m$. Позднее были найдены углеводы, не соответствующие этой формуле, но по химическим признакам явно относящиеся к ним.

Рассмотрим главнейших представителей углеводов.

§ 38. Моносахариды

Моносахариды — это простейшие углеводы. В природе они представлены преимущественно *пентозами* и *гексозами* (названия даны по числу атомов углерода в их составе).

Наиболее известным моносахаридом является *глюкоза*. Это бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус («glykys» — сладкий). Оно встречается почти во всех органах растений. Особенно много глюкозы в соке винограда и спелых фруктах. Глюкоза содержится и в животных организмах.

Состав глюкозы, как это установил Берцелиус, выражается формулой $C_6H_{12}O_6$. При её восстановлении в жёстких условиях может образоваться гексан. Значит, в основе скелета молекулы находится неразветвлённая цепочка из шести углеродных атомов. Какие же функциональные группы имеет глюкоза?

1. При сгорании 15 г углевода образовалось 11,2 л углекислого газа (н. у.) и 9 г воды. Установите эмпирическую формулу углевода, если его молекулярная масса равна 150. В каком количественном соотношении в состав углевода входят водород и кислород? Назовите функциональные группы, которые, на ваш взгляд, могут быть в составе данного углевода.

Опыт показывает, что глюкоза с гидроксидом меди(II) образует ярко-синий раствор. Это указывает на наличие в её структуре нескольких гидроксильных групп.

Проведём ещё один опыт. К аммиачному раствору оксида серебра осторожно прильём раствор глюкозы и подогреем. Вскоре можно будет заметить образование зеркального слоя на стенках пробирки.

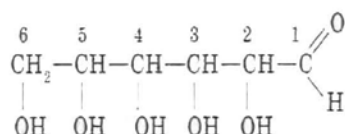
2. Какую функциональную группу обнаруживает проведённый опыт?

Реакция «серебряного зеркала» свидетельствует о принадлежности глюкозы к альдегидам. Следовательно, глюкоза является одновременно многоатомным спиртом и альдегидом — *альдегидоспиртом*.

Глюкоза взаимодействует с кислотами, образуя сложные эфиры. Так, с уксусной кислотой она вступает в реакцию в соотношении 1 : 5 и образует сложный эфир, в молекуле которого содержится пять остатков уксусной кислоты (пентаацетилглюкоза).

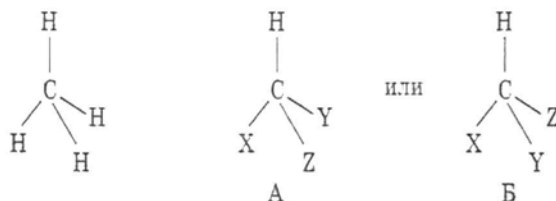
3. На какие функциональные группы указывает этот опыт? Определите число данных групп, входящих в молекулу глюкозы.

Опыт доказывает, что в составе глюкозы находятся пять гидроксильных групп. На основании приведённых опытных данных делаем вывод: в молекуле глюкозы содержится альдегидная группа и пять гидроксильных групп, которые связаны с разными атомами углерода. Химическое строение глюкозы можно выразить следующей формулой:

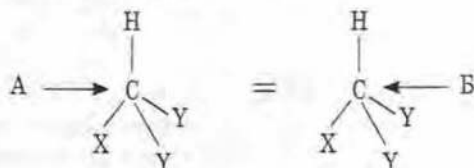


Учёные, изучающие углеводы, установили, что такой формуле химического строения соответствует несколько разных по свойствам моносахаридов. Значит, все они являются изомерами. Изомерия моносахаридов представляет собой изомерию особого типа. Рассмотрим её на простом примере.

Вспомним пространственное строение метана. Его молекулы являются тетраэдрами, в центре которых находятся атомы углерода, а в вершинах — атомы водорода. Тетраэдрические молекулы метана идентичны друг другу. Теперь мысленно заменим в метане три атома водорода на разные группы — X, Y и Z:

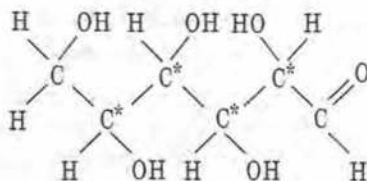


Два производных — А и Б — на первый взгляд, идентичны. Но если попробовать совместить структуры А и Б в пространстве, то легко убедиться, что сделать это невозможно. Заместитель Z молекулы А оказывается на месте Y в молекуле Б. И наоборот, заместитель Y в молекуле А попадает на место заместителя Z в молекуле Б. Две молекулы становятся несовместимыми, как кисти правой и левой руки, которые на первый взгляд кажутся одинаковыми. Различие молекул А и Б определяется их асимметрией. Асимметрия возникает в том случае, когда атом углерода окружён в пространстве четырьмя различными заместителями (в нашем случае это H, X, Y и Z). Такой атом называется *асимметрическим*. Если же хотя бы два заместителя у атома углерода будут одинаковыми, то асимметрия молекулы исчезает. Действительно, при замене в структурах А и Б заместителя Z на Y мы получим идентичные молекулы:



Асимметричные изомеры А и Б не отличаются друг от друга многими свойствами. Они обладают одинаковыми температурами кипения и плавления, растворимостью и другими свойствами. Различаются они только оптической характеристикой — способностью различным образом оказывать влияние на плоскополяризованный свет. Поэтому они называются *оптическими* изомерами. Оптические изомеры, как и ранее нами рассмотренные геометрические, относятся к пространственным изомерам — *стереоизомерам*.

В молекуле глюкозы есть несколько асимметрических атомов углерода (отмечены звёздочкой):

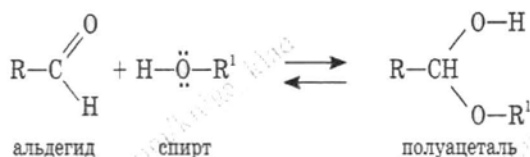


Около каждого из этих атомов заместители могут располагаться двояко, т. е. как в примерах А и Б. Это и объясняет существование нескольких оптических изомеров, имеющих одинаковое химическое строение. Глюкоза является одним из этих оптических изомеров.

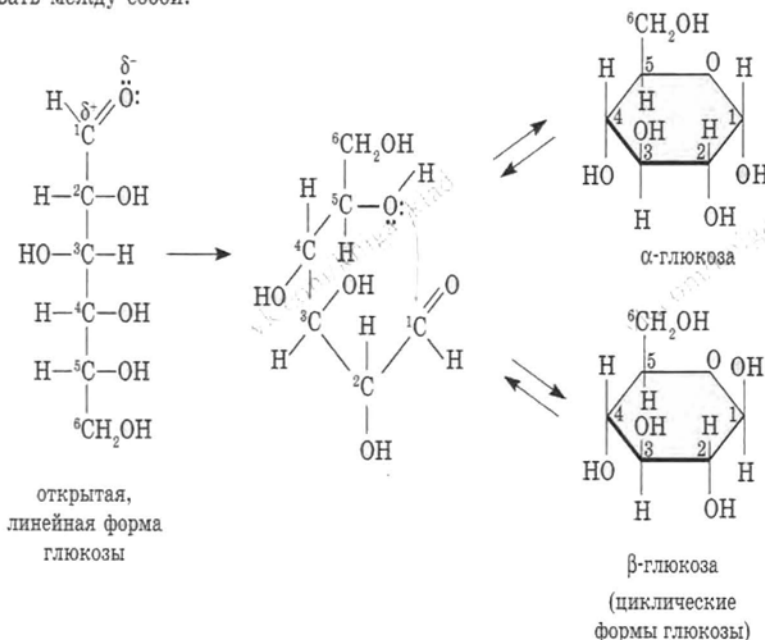
Дальнейшие исследования глюкозы показали, что её свойства не всегда соответствуют этому строению. Так, например, глюкоза не вступает в некоторые реакции, характерные для альдегидов. Это объясняется воз-

возможностью перехода линейной формы моносахарида в иную — циклическую, которая уже не обладает альдегидной функцией. Чтобы представить себе этот переход, вспомним, что линейные молекулы органических веществ могут принимать различные положения в пространстве вследствие свободного вращения атомов относительно σ -связей. Соответственно, и линейная молекула глюкозы располагается в пространстве так, что карбонильная группа сближается с гидроксильной, находящейся на противоположном конце молекулы. Гидроксил и карбонил взаимодействуют между собой.

Реакция идёт подобно взаимодействию альдегидов со спиртами с образованием полуацеталей:



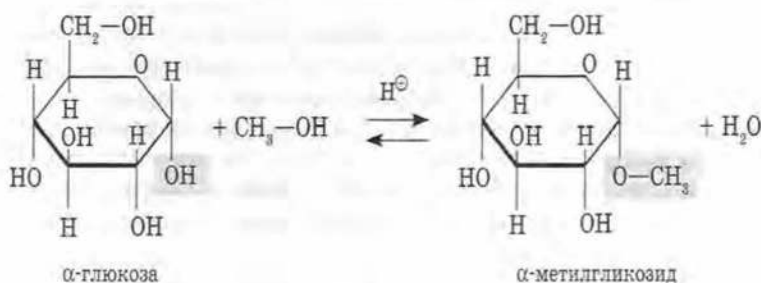
Гидроксильная и альдегидная группы в глюкозе являются частями одной молекулы, поэтому они могут легко сблизиться в пространстве и реагировать между собой:



В формулах циклических форм глюкозы для простоты не приведены символы атомов углерода.

Неподелённая электронная пара атома кислорода гидроксильной группы у пятого атома углерода атакует атом углерода карбонильной группы. На схеме это показано стрелочкой. При этом образуется полуацеталь. В результате возникает молекула в форме шестичленного гетероцикла. В данном гетероцикле атом кислорода оказывается связанным с двумя соседними атомами углерода — с первым и пятым. Карбонильный атом кислорода присоединяет водород гидроксильной группы, и возникает новая гидроксильная группа, которая отличается по свойствам от других. Она имеет особое название — *гликозидной* (в структурной формуле отмечена цветом). Карбонильная группа, являясь плоской, может быть атакована с обеих сторон плоскости. Поэтому возникают две циклические формы глюкозы — α и β , отличающиеся только положением гликозидного гидроксила относительно плоскости цикла. В одной форме гидроксил находится по одну сторону плоскости цикла, а в другой — по другую.

Характер гликозидного гидроксила несколько иной, чем других гидроксильных в этой структуре, так как связь в нём более полярна. Он в большей мере склонен к образованию эфирных производных. Так, при взаимодействии глюкозы с метиловым спиртом образуется эфир с участием гликозидного гидроксила:

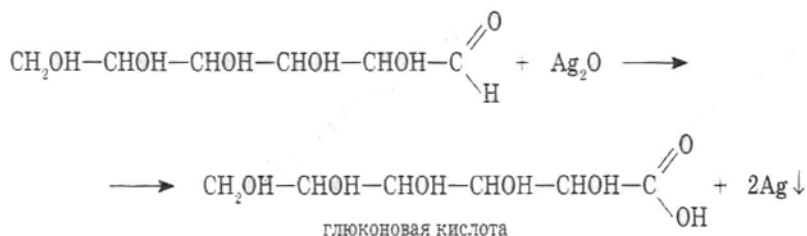


- ✓ Производные моносахаридов, образованные с участием гликозидного гидроксила, носят общее название *гликозидов*.

Мы рассмотрели внутримолекулярную циклизацию с участием гидроксильной группы при пятом атоме углерода. Однако аналогичный процесс может происходить и с участием гидроксильной группы при четвёртом атоме углерода. В этом случае возникает не шести-, а пятичленная гетероциклическая система. Конечно, и в данном случае образуются две циклические — α - и β -формы.

Процесс превращения альдегидной формы углевода в циклические обратим: в растворе существует подвижное равновесие между открытой и циклическими формами. Обычно равновесие сильно смещено в сторону циклических форм, и содержание альдегидной формы бывает незначительным. Этим и объясняется, почему глюкоза не вступает в некоторые реакции, свойственные альдегидам.

Химические свойства глюкозы. Поскольку глюкоза является альдегидом, то она вступает в реакции, характерные для данного класса соединений. Например, для глюкозы типична реакция «серебряного зеркала»:



При этом альдегидная группа окисляется до карбоксильной. Получается карбоновая кислота, молекулы которой также содержат гидроксилы, — гидроксикислота, называемая глюконовой. Понятно, что в реакцию «серебряного зеркала» может вступать только линейная форма глюкозы.

4. Как смещается равновесие перехода линейной формы в циклическую при взаимодействии глюкозы с оксидом серебра?

В процессе окисления оксидом серебра(I) альдегидная группа превращается в карбоксильную, и равновесие между циклической и открытой формами глюкозы смещается в сторону образования последней.

Глюкоза легко восстанавливается, подобно другим альдегидам, с образованием шестиатомного спирта — сорбита. Данный спирт заменяет сахар в пищевом рационе больных сахарным диабетом. При такой болезни нарушается расщепление сахара в организме, поэтому глюкозу и сахарозу из рациона питания следует исключать.

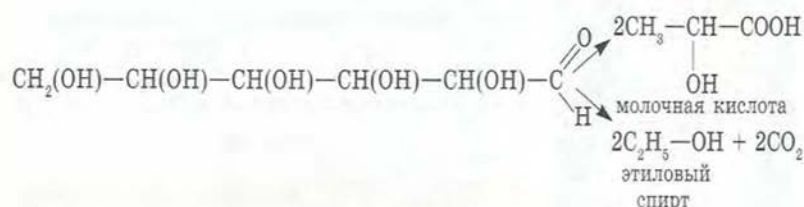
5. Для реакции гидрирования глюкозы водород получают при взаимодействии натрия со спиртом. Составьте уравнения реакций, конечным результатом которых будет продукт гидрирования глюкозы.

Являясь многоатомным спиртом, глюкоза может быть обнаружена той же качественной реакцией, что и многоатомные спирты (глицерин и др.).

6. Приведите уравнение качественной реакции глюкозы. Какой реактив для этого можно использовать?

Важное свойство глюкозы — её деструктивное превращение под действием ферментов (брожение). При этом глюкоза распадается на фрагменты и образуются новые вещества с меньшей молекулярной массой. Известно несколько видов брожения: спиртовое, уксуснокислое, молочнокислое и др. Название процесса определяется основным получаемым продуктом.

При молочнокислом брожении образуется 2-гидроксипропановая (молочная) кислота, а при спиртовом — этиловый спирт:



Первая реакция известна всем нам с детства, так как происходит при скисании молока. Она играет огромную роль в переработке сельскохозяйственных продуктов. С ней связано получение простокваши, творога, сметаны, сыра. Спиртовое брожение глюкозы знакомо человеку с глубокой древности (приготовление вина) и не потеряло своего значения до настоящего времени.

Применение и получение глюкозы. Глюкоза — ценное питательное вещество. Вам хорошо известно из курса биологии, что крахмал пищи в пищеварительном тракте превращается в глюкозу, которая в тканях окисляется, являясь энергетическим топливом для живого организма. Окисление, идущее через ряд стадий, сопровождается распадом глюкозы до диоксида углерода и воды. Как вещество, легко усваиваемое организмом, глюкоза находит применение в качестве укрепляющего лечебного средства. Сладкий вкус глюкозы используется в кондитерском производстве и фармацевтике.

Глюкоза применяется в синтезе витамина С, содержащегося в ягодах, фруктах и овощах (рис. 83), и некоторых других сложных веществ. В технике глюкозу получают гидролизом полисахаридов в присутствии катализаторов — минеральных кислот. Восстановлением глюкозы получают сорбит.



Рис. 83. Глюкоза, являющаяся исходным веществом в синтезе витамина С, содержится в ягодах, фруктах и овощах

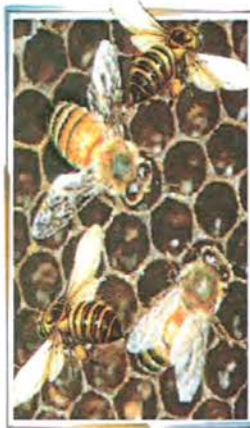
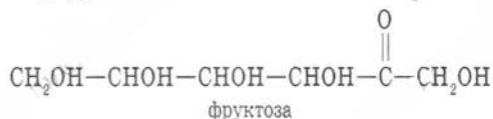


Рис. 84. Натуральный мёд в основном состоит из смеси глюкозы и фруктозы

Фруктоза является изомером глюкозы. Карбонильная группа в молекуле фруктозы находится внутри цепи, занимая 2-е положение. Поэтому фруктоза относится к **кетоноспиртам**:



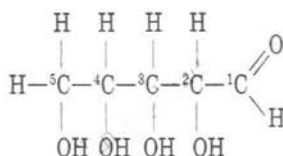
7. Укажите тип изомерии, который характерен для глюкозы и фруктозы.

В растворах фруктоза также существует в виде смеси открытой и циклических форм.

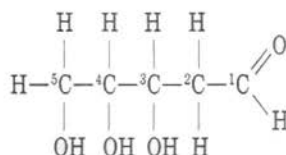
8. Составьте уравнение гидрирования фруктозы. Какой продукт образуется при этом?

Фруктоза содержится в мёде, сладких плодах, нектаре цветов, в клеточном соке некоторых растений. Она заметно слаще глюкозы и обычного сахара.

Рибоза и дезоксирибоза. Рибоза представляет собой моносахарид, который содержит цепочку из пяти углеродных атомов:

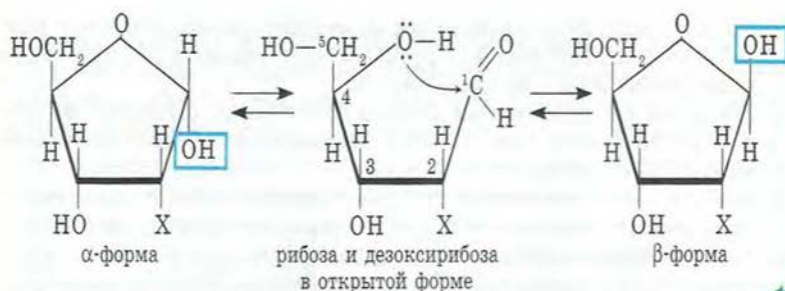


Если в молекуле рибозы заменить гидроксильную группу у второго атома углерода на атом водорода, то возникает другая пентоза — дезоксирибоза:



Приставка дез- (де-) обозначает отсутствие или удаление чего-либо, в данном случае — атома кислорода из гидроксила у второго атома углерода.

Рибоза и дезоксирибоза существуют как смеси открытых и циклических форм (где $\text{X} = \text{OH}$ — в рибозе; $\text{X} = \text{H}$ — в дезоксирибозе):



Эти моносахариды широко распространены в природе, где обычно существуют в виде своих производных, имеющих циклическую форму с пятичленным кольцом. Они входят, например, в состав нуклеиновых кислот.

Рибоза и дезоксирибоза имеют много общих химических свойств с глюкозой. Например, они сходным способом окисляются, восстанавливаются и дают сложные эфиры.

В природе моносахариды, в частности фруктоза и глюкоза, образуются в процессе *фотосинтеза*. Сущность фотосинтеза состоит в превращении диоксида углерода воздуха и воды в глюкозу и другие продукты. Реакция происходит в присутствии хлорофилла зелёных растений, который преобразует солнечную энергию в химическую (рис. 85):

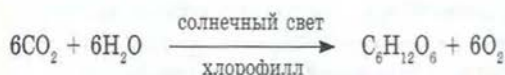


Рис. 85. Хлорофилл содержится в хлоропластах зелёного листа

Этот процесс имеет сложный механизм. Он лишь условно отражается уравнением реакции. В разных растениях он протекает по-разному. Интересно отметить, что сначала образуется фруктоза, которая затем изомеризуется в глюкозу.

Вопросы и задания

1. Глюкозу называют альдегидоспиртом. Какую атомность имеет этот спирт? Одинакова ли атомность линейной и циклических форм глюкозы? Укажите количественный метод, с помощью которого можно доказать многоатомность глюкозы.
2. Как объяснить, почему одноатомные спирты и одноосновные карбоновые кислоты, содержащие шесть атомов углерода в молекуле, не растворяются в воде, а глюкоза в воде растворяется хорошо?
3. Составьте уравнения реакций окисления глюкозы гидроксидом меди(II) и восстановления глюкозы в шестиатомный спирт.

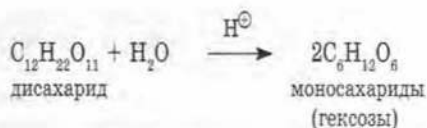
- Какой из гидроксильных групп в молекуле глюкозы называют гликозидным? Чем он отличается от других гидроксильных групп? Приведите уравнение реакции глюкозы в циклической форме с этиловым спиртом.
- При полном окислении глюкозы получили диоксид углерода, который пропустили через известковую воду. При этом образовалось 15 г осадка. Какая масса глюкозы была окислена?
- Назовите, с помощью каких реактивов можно распознать: а) глицерин; б) альдегид; в) уксусную кислоту; г) глюкозу. Ответ подтвердите уравнениями реакций.
- Составьте структурные формулы рибозы циклического строения (пяти- и шестичленные циклы). Можно ли отнести циклические формы моносахаридов к гетероциклическим соединениям? Ответ поясните.
- Существуют ли в виде оптических изомеров: а) 2-хлор-2-бромпропан; б) 2-хлор-2-бромбутан; в) 2-хлорбутан?
- Не вычисляя молекулярных масс веществ, определите разницу в молекулярной массе: а) глюкозы и рибозы; б) рибозы и дезоксирибозы.
- При окислении альдегидной формы рибозы может быть получена двухосновная кислота с тем же числом атомов углерода в молекуле. Составьте уравнение реакции. Будет ли кислота растворяться в воде? Почему?

Домашний эксперимент

Постройте из проволоки и пластилина модели двух оптических изомеров типа HCX_2Y . Убедитесь в их неидентичности. Покажите, что системы типа HCX_2Y не имеют оптических изомеров.

§ 39. Дисахариды

Дисахариды относятся к сложным углеводам. Как видно из самого названия, эти соединения построены из двух моносахаридных остатков, которые могут быть одинаковыми или разными. Это можно доказать путём гидролиза дисахарида. Дисахариды состава $C_{12}H_{22}O_{11}$ гидролизуются с получением двух молекул гексоз:



Если в результате гидролиза дисахарида образуется единственный моносахарид, значит, дисахарид возник путём соединения двух молекул одного моносахарида. В том случае, когда в результате гидролиза получают два моносахарида, это означает, что молекула данного дисахарида образована путём соединения молекул двух разных моносахаридов.

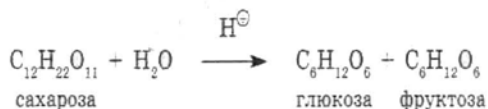
Каким же образом моносахаридные остатки связаны между собой в молекуле дисахарида? По своей химической природе дисахариды, как и другие сложные углеводы, являются *гликозидами*, т. е. соединениями, образованными двумя молекулами моносахаридов за счёт участия хотя бы одного гликозидного гидроксила. Если при получении дисахарида расходуются гликозидный гидроксил одной молекулы моносахарида и обычный гидроксил другой, то такие дисахариды называют сахарами с *моногогликозидной связью*. В том случае, когда образование дисахарида протекает с участием двух гликозидных гидроксильных групп (по одному от каждой молекулы моносахарида), такие дисахариды называют сахарами с *дигликозидной связью*.

Строение дисахаридов оказывает влияние на их химические свойства. Рассмотрим эти свойства на примере наиболее распространенных дисахаридов.

Сахароза. Сахароза нам хорошо известна в виде обычного сахара. Это бесцветные кристаллы с температурой плавления $184-185^{\circ}\text{C}$, хорошо растворимые в воде, сладкого вкуса. При застывании расплавленной сахарозы получается аморфная прозрачная масса — карамель.

1. При сжигании 3,42 г сахарозы образовалось 2,7 л диоксида углерода (н. у.) и 2 г воды. Определите формулу сахарозы, если её молекулярная масса равна 342.

Молекулярная формула сахарозы — $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Обратим внимание на эмпирическую формулу сахарозы. В ней атомов углерода в два раза больше, чем в глюкозе, т. е. её состав соответствует двум молекулам моносахарида $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ без молекулы воды. Такое предположение будет правильным. Это подтверждается исследованиями процесса гидролиза сахарозы. Оказалось, что при гидролизе сахарозы образуются равные количества глюкозы и фруктозы. Процесс ускоряется в присутствии неорганической кислоты:

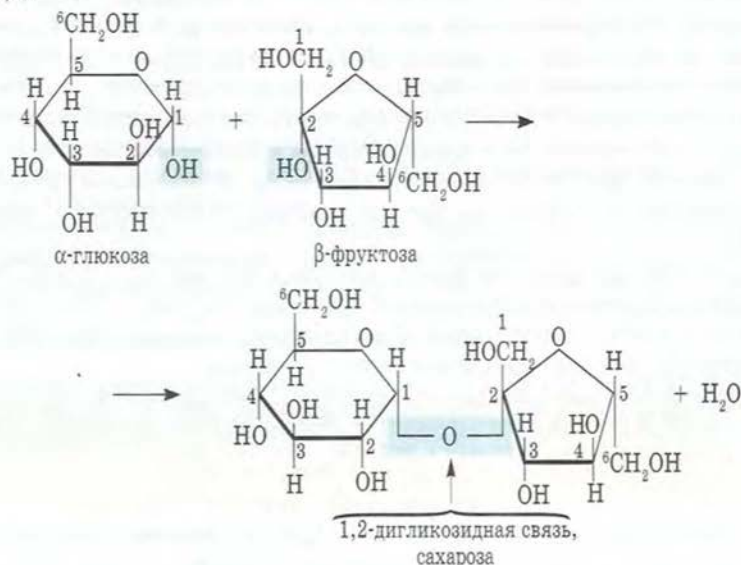


2. Как изменяется суммарная масса углеводов в процессе полного гидролиза сахарозы? Ответ обоснуйте.

Какое же химическое строение имеет сахароза? Эксперимент показал, что она не восстанавливает оксид серебра(I) и не даёт других реакций, характерных для альдегидов и кетонов. Следовательно, карбонильных групп в составе сахарозы нет. Это свидетельствует о том, что переход из циклической в открытую структуру остатков как глюкозы, так и фруктозы невозможен. Значит, оба гликозидных гидроксила израсходованы на образование связи в сахарозе. Дополнительными исследованиями установ-

лено, что фруктоза в составе сахарозы имеет β -форму пятичленного гетероцикла.

Таким образом, сахароза сформировалась за счёт взаимодействия двух гликозидных гидроксильных групп глюкозы и фруктозы с выделением молекулы воды:



В приведённом примере два моносахаридных остатка соединены дигликозидной связью, возникшей в результате взаимодействия двух гликозидных гидроксильных групп. Образование данной связи препятствует переходу циклических форм в открытые. Поэтому сахароза не может восстанавливать оксиды серебра(I) или меди(II). Такие сахара называют *невосстанавливающими*.



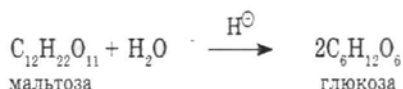
Рис. 86. Сахарный тростник и сахарная свёкла — исходное сырьё для получения сахарозы

3. Все дисахариды представляют собой гликозиды. Каким гликозидом является сахароза — фруктозы или глюкозы?

В природе сахароза образуется во многих растениях из глюкозы и фруктозы. Особенно большое её количество в сахарной свёкле и сахарном тростнике (рис. 86). Из этого сырья и выделяется сахароза на сахарных заводах. Продукты в зависимости от исходного сырья называют, соответственно, свекловичным или тростниковым сахаром.

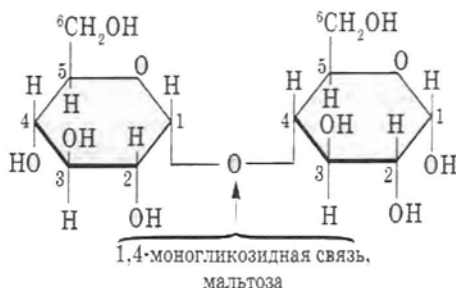
Мальтоза. Это дисахарид, изомерный сахарозе. Мальтоза представляет собой белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. По сладости она значительно уступает сахарозе. В природе в чистом виде встречается редко, но образуется при неполном гидролизе крахмала.

Мальтоза, в отличие от сахарозы, восстанавливает оксид серебра(I). Из этого мы можем сделать вывод, что по крайней мере в одном из её моносахаридных остатков имеется альдегидная группа. При кислотном гидролизе мальтозы получается только глюкоза:



Следовательно, молекула мальтозы состоит из двух остатков глюкозы.

Мальтоза сохраняет восстановительные свойства, значит, она образована двумя остатками глюкозы, которые соединены моногликозидной связью:



4. Приведите структурную формулу мальтозы в открытой форме. Переходить в такую форму может только остаток глюкозы, сохранивший гликозидный гидроксил.

В этой структуре два остатка глюкозы не являются равноценными, так как их вклад в образование гликозидной связи не одинаков. Остаток глюкозы, сохранивший гликозидный гидроксил (обозначен в структурной формуле цветом), может раскрывать циклическую структуру (подобно глюкозе) с образованием открытой карбонильной формы. Наличие карбонильной группы и придаёт дисахариду способность вступать во все реакции, характерные для открытой формы моносахаридов, в том числе в реакции окисления и восстановления. Поэтому мальтозу относят к *восстанавливающим* сахарам.

5. Напишите для открытой формы мальтозы уравнения реакций восстановления водородом и окисления аммиачным раствором оксида серебра(I). Являются ли продукты этих реакций гликозидами? Ответ обоснуйте.

Отметим ещё один дисахарид, чрезвычайно важный для человека. Это **лактоза** — первый в нашей жизни углевод, который каждый из нас получил с молоком матери. Лактоза представляет собой белый порошок. Она содержится в значительных количествах только в материнском молоке.

По химической природе этот дисахарид построен из двух разных моносахаридных остатков — глюкозы и галактозы (стереоизомера глюкозы). Он относится к восстанавливающим сахарам.

6. Как соединены остатки глюкозы и галактозы в лактозе — моно- или дигликозидной связью?

Лактозу благодаря её малой гигроскопичности широко применяют при изготовлении лекарственных таблеток. Она полезна организму, не влияет на качество лекарства, смягчает горький вкус некоторых лекарств.

Вопросы и задания

1. Как распознать растворы глюкозы и сахарозы, находящиеся в разных пробирках?
2. Подвергается ли сахароза гидролизу в стакане сладкого чая с лимоном и без него? Поясните, как это можно проверить.
3. Какое количество глюкозы получится при полном гидролизе 6 моль сахарозы? Укажите массу глюкозы, которая будет получена. Что следует сказать о количестве образующейся при этом фруктозы?
4. Напишите уравнение реакции мальтозы с гидроксидом меди(II).
5. Составьте уравнения реакций кислотного гидролиза сахарозы с последующим спиртовым брожением продуктов гидролиза. Фруктоза подвергается спиртовому брожению по той же схеме, что и глюкоза. Определите объём углекислого газа (н. у.), который получится из сахарозы массой 102,6 г. Каков объём спирта, образующегося при этом (плотность этилового спирта равна 0,8 г/мл)?
6. Объясните, почему сахаристость винограда и сахарной свёклы зависит от числа солнечных дней за период вегетации.

Домашний эксперимент

1. Определите растворимость сахара в воде при комнатной температуре и при нагревании. Налейте в стакан 100 мл воды. Растворите в ней одну чайную ложку сахара. Затем при перемешивании добавляйте небольшими порциями дополнительные количества сахара до образования насыщенного раствора (сахар перестанет растворяться). Заметьте, сколько ложек сахара растворилось полностью. Рассчитайте растворимость сахара при обычной температуре, имея в виду, что в чайной ложке помещается 5 г сахара. Напомним, что растворимость показывает массу растворённого вещества в 100 г воды. Опыт

повторите с горячей водой. Если нет термометра, которым можно измерять температуру воды, определите её на ощупь: если рука терпит стакан с горячей водой, то это соответствует примерно 60 °С.

2. Приготовьте насыщенный раствор сахара при температуре 60 °С. Дайте ему медленно остыть при комнатной температуре. На дне образуются кристаллы. Возьмите один кристалл, приклейте его к нитке или волосу и опустите в насыщенный при комнатной температуре раствор сахара. Накройте стакан бумажной салфеткой и поставьте его в такое место, где температура остается постоянной. Кристалл будет расти, если процесс вести медленно, т. е. без перепада температуры. Если вы хотите вырастить крупный кристалл, то придётся раствор менять несколько раз. Каждый раз вы должны готовить насыщенный раствор.

§ 40. Полисахариды

Полисахариды, например крахмал и целлюлоза, являются природными полимерами, состоящими из сотен и тысяч моносахаридных звеньев, объединённых в одной макромолекуле. Так же как и моно- и дисахариды, они образуются и накапливаются в природе за счёт фотосинтеза.

Фотосинтез — один из самых распространённых на Земле химических процессов. Он определяет материальную и энергетическую основу жизни на нашей планете. За счёт фотосинтеза растения образуют примерно $2 \cdot 10^{11}$ тонн сухих полисахаридов в год; приблизительно столько же этих продуктов ежегодно накапливается в Мировом океане. Для человека очень важно ещё, что фотосинтез позволяет поддерживать постоянную концентрацию кислорода в атмосфере. Образование сложных углеводов — дисахаридов и полисахаридов — является результатом процессов поликонденсации моносахаридов, протекающих в мягких условиях под влиянием природных катализаторов.

Полисахариды — это пища, источники энергии и некоторые вещества, определяющие весьма важные стороны жизнедеятельности организмов. От них зависит групповая принадлежность крови, они влияют на формирование тканей из отдельных клеток и т. д.

В связи со сложностью строения полисахаридов их химический синтез стал активно исследоваться только в последние десятилетия, причём в этом больших успехов добились отечественные исследователи. Первые в мире направленные химические синтезы биологически важных полисахаридов осуществили академик Н. К. Кочетков и его ученики.

Крахмал. Крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ представляет собой белый порошок, не растворимый в воде. В горячей воде он набухает и даёт коллоидный раствор — клейстер, который в быту используется как клей. Крахмал чрезвычайно распространён в растительном мире. Клубни картофеля содержат около 20 % крахмала, зёрна пшеницы и кукурузы — 70 %, а риса — 80 %.

Крахмал не является индивидуальным веществом. Он состоит из двух полисахаридов — макромолекулы одного из них линейны (а), а второго — разветвлены (б) (рис. 87.1). Молекулярные массы этих полисахаридов варьируют от нескольких сотен тысяч до миллионов. Однако для их макромолекул характерна общность структуры. Они состоят из одинаковых «кирпичиков» — остатков глюкозы. Макромолекулы крахмала гидролизуются постепенно. Сначала образуются крупные «осколки» с молекулярной массой в десятки тысяч — декстрины, потом — меньшие «осколки», затем — дисахарид мальтоза. Конечным продуктом гидролиза крахмала является глюкоза. Схематически образование глюкозы можно представить так ($n > x > y$):



Эта реакция открыта в 1811 г. русским учёным К. Кирхгофом, который показал, что гидролиз крахмала катализируется сильными кислотами. Реакция до сегодняшнего дня используется в промышленности.

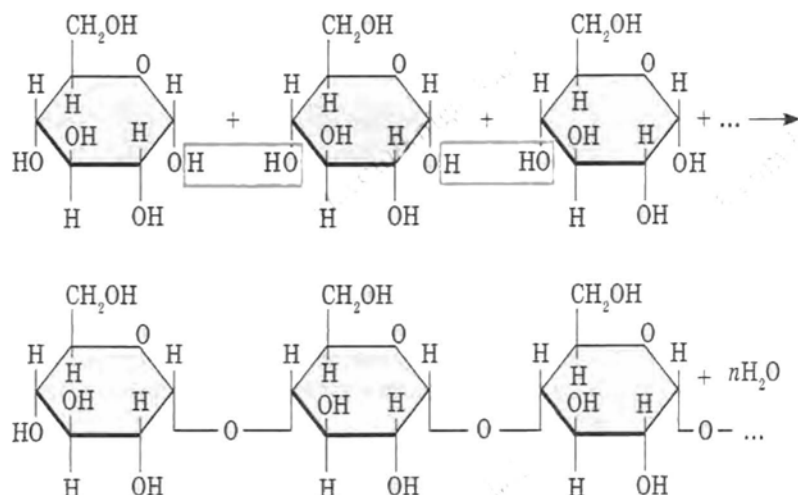
1. Как можно объяснить следующие экспериментальные факты: а) если долго жевать кусочек хлеба, то во рту появляется сладкий привкус; б) подмороженный картофель и проросшее зерно также имеют сладкий вкус?



Рис. 87. Крахмал: 1 — линейное (а) и разветвлённое (б) строение; 2 — продукты, богатые крахмалом

При жевании хлеба выделяется слюна, содержащая фермент пتيالин. Он способствует гидролизу крахмала, в результате которого появляются дисахариды и моносахариды, характеризующиеся сладким вкусом. Низкие температуры способствуют протеканию гидролиза, что и вызывает сладкий привкус подмороженного картофеля. Гидролиз крахмала происходит и в процессе прорастания зерна.

Остатки глюкозы входят в состав крахмала в шестичленной циклической форме. Связаны они между собой аналогично тому, как связаны два остатка глюкозы в дисахариде мальтозе.



Так построена водорастворимая часть крахмала, называемая *амилозой*. Крахмал разветвлённого строения называют *амилопектином*. Разветвления в амилопектине образуются за счёт того, что гликозидный гидроксил одного звена взаимодействует с гидроксилом при шестом атоме углерода второго звена.

2. Приведите фрагмент молекулы крахмала, включающий три звена α -глюкозы и приходящийся на участок разветвления.

Поскольку циклические звенья крахмала не содержат свободных альдегидных групп, он не восстанавливает оксиды серебра(I) и меди(II).

Крахмал при взаимодействии с иодом способен образовывать продукты, окрашенные в синий цвет. Окраску легко наблюдать, если поместить каплю раствора иода на срез картофелины или ломтик белого хлеба. Эта реакция на крахмал является качественной. Так как крахмал представляет собой высокомолекулярный полиатомный спирт, он вступает в реакции, характерные для этих соединений, например, образует сложные эфиры.

Крахмал как питательное вещество. В нашем питании мы широко используем крахмал в составе разных плодов и кулинарных изделий. Непосредственно сам крахмал не усваивается организмом. Подобно жирам, он сначала подвергается гидролизу. Этот процесс начинается уже при пережёвывании пищи во рту под действием фермента, содержащегося в слюне, и продолжается в желудке и кишечнике. Образующаяся глюкоза всасывается через стенки кишечника в кровь и обеспечивает питание всех тканей организма. Избыток глюкозы накапливается в печени в виде полисахарида — *гликогена*, отличающегося от крахмала большей молекулярной массой и разветвлённостью. Гликоген между приёмами пищи превращается в глюкозу по мере расходования её в клетках организма, являясь резервным питательным веществом.

3. Углеводы — продукты фотосинтеза, протекающего в растительных организмах. В организме человека и животных образуется полисахарид — животный крахмал гликоген. Нет ли здесь противоречия? Ответ обоснуйте.

Промежуточные продукты гидролиза крахмала (*декстрины*) легче усваиваются организмом, чем сам крахмал, так как состоят из меньших по размерам молекул и лучше растворяются в воде. Превращение крахмала в декстрины происходит при приготовлении пищи. Частичный гидролиз крахмала имеет место, например, при варке картофеля, выпечке хлеба. Образованием клейких декстринов объясняется, в частности, появление корки на хлебе и жареном картофеле.

Получаемая при гидролизе крахмала смесь декстринов и глюкозы, называемая патокой, широко используется в пищевой промышленности для изготовления конфет, мармелада, пряников и т. д. Крахмал применяется также при приготовлении клея, для улучшения качества белья (накрахмаливание), для производства полимерных покрытий, используемых в пищевой промышленности, и т. д.



Рис. 88. Хлопок и лён характеризуются наиболее высоким содержанием целлюлозы (клетчатки)

Целлюлоза. Целлюлоза, или клетчатка, входит в состав растений, из неё построены оболочки клеток. Целлюлоза придаёт растениям необходимую прочность и эластичность и как бы составляет совместно с другими природными полимерами остоу растения.

Волокна хлопка содержат до 98% целлюлозы; в древесине она составляет около 50% (в расчёте на сухое вещество).

Бумага, хлопчатобумажные ткани — это изделия из целлюлозы. Особенно чистыми образцами целлюлозы являются вата, полученная из очищенного хлопка, и фильтровальная (непроклеенная) бумага.

Выделенная из природных материалов целлюлоза представляет собой твёрдое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях.

Целлюлоза, как и крахмал, является природным полимером. Оказалось, что эти вещества имеют даже одинаковые по составу структурные звенья — остатки молекул глюкозы и, следовательно, одну и ту же молекулярную формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$. Но тогда возникает вопрос: от чего же зависит различие свойств этих двух, несомненно, разных веществ?

Основное различие между крахмалом и целлюлозой заключается в структуре их молекул. Молекулы крахмала, как мы видели, имеют линейную и разветвлённую структуру, молекулы же целлюлозы — только линейную. Этим объясняется то, что целлюлоза является основой волокон хлопка, льна и т. д., из которых производят ткани, а также бумагу. В природных волокнах макромолекулы целлюлозы располагаются как бы в одном направлении: они, как говорят, ориентированы вдоль оси волокна (рис. 89). Возникающие при этом многочисленные водородные связи между гидроксильными группами макромолекул обуславливают высокую прочность данных волокон. В процессе прядения хлопка, льна и т. д. эти элементарные волокна сплетаются в более длинные нити.

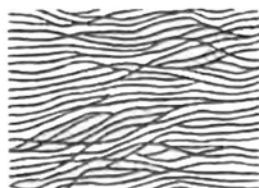
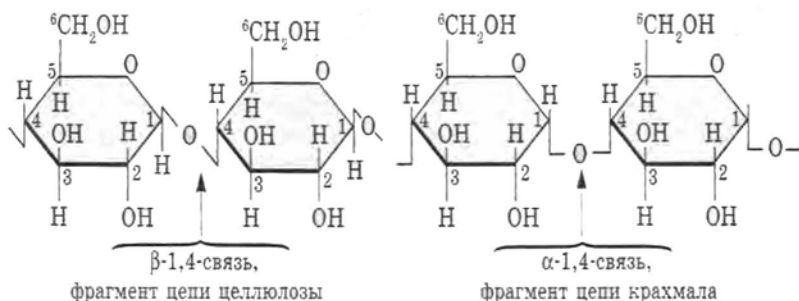


Рис. 89. Расположение макромолекул целлюлозы в природных волокнах

Целлюлоза отличается от крахмала и ещё одним важным структурным параметром: она построена из β -формы глюкозных звеньев, а крахмал — из α -формы. В первом случае считают, что между глюкозными звеньями имеется β -связь, а во втором — α -связь.



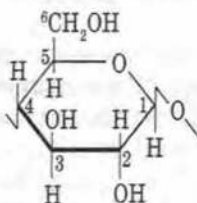
Наличие α - и β -связей между моносахаридными звеньями существенно отличает крахмал и целлюлозу как продукты питания. Целлюлоза не усваивается человеком, так как имеющийся у нас фермент, который расщепляет α -связи между глюкозными фрагментами, не затрагивает β -связей. Ферменты, способные гидролизовать β -связи, продуцируются

микроорганизмами, находящимися в пищеварительном аппарате жвачных животных, поэтому они целлюлозу усваивают.

Химические свойства целлюлозы, её применение. Целлюлоза легко горит с образованием диоксида углерода и воды. Поэтому природные объекты с её высоким содержанием, например древесина, используются как топливо.

Подобно крахмалу, хотя и с меньшей скоростью, целлюлоза гидролизуется в присутствии минеральных кислот. Разотрём в фарфоровой ступке кусочек фильтровальной бумаги (целлюлозу), смоченной концентрированной серной кислотой. Разбавим полученную кашу водой, нейтрализуем её и испытаем раствор на реакцию с гидроксидом меди(II); в результате обнаружим появление оксида меди(I). Значит, в гидролизате содержится глюкоза. Заметим, что кислотный гидролиз целлюлозы является важным промышленным процессом. Из технической глюкозы производят этиловый спирт (его обычно называют *гидролизным*) и диоксид углерода. В последнее время в крупном масштабе используется и ферментативный гидролиз целлюлозы, например соломы. В этом случае получают «осколочные» полисахариды, которые служат очень ценным кормом для сельскохозяйственных животных.

Мономерное звено целлюлозы имеет такую структуру:

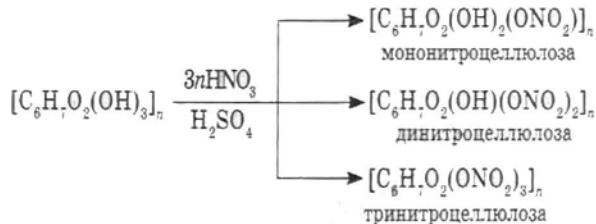


Как видим, структурные звенья целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$ содержат по три гидроксильные группы. В формуле их обозначают следующим образом: $[(C_6H_7O_2(OH)_3)]_n$.

Три гидроксильные группы находятся, соответственно, у второго и третьего атомов углерода, входящих в состав шестичленного гетероцикла, и шестого атома углерода, занимающего внециклическое положение.

За счёт этих групп целлюлоза может давать простые и сложные эфиры и другие производные, характерные для многоатомных спиртов.

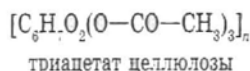
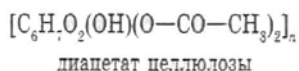
Рассмотрим азотнокислые эфиры целлюлозы. Они получают при действии на целлюлозу смеси азотной и серной кислот. В зависимости от концентрации азотной кислоты и от других условий в реакцию вступают одна, две или все три гидроксильные группы каждого звена молекулы целлюлозы, например:



4. Приведите структурное изображение мономерного фрагмента тринитроцеллюлозы. В производстве полноту нитрования целлюлозы определяют по содержанию азота в нитроцеллюлозе. Рассчитайте, какое количество азота (в процентах) должно соответствовать моно-, ди- и тринитроцеллюлозе.

Общее свойство нитратов целлюлозы — их чрезвычайная горючесть. Тринитрат целлюлозы, называемый *пироксилином*, — взрывчатое вещество. Он применяется для производства бездымного пороха. Другие виды нитроцеллюлозы с меньшим содержанием азота используются для приготовления лаков и плёнок.

Очень важными являются также уксуснокислые эфиры целлюлозы — диацетат и триацетат целлюлозы, получаемые взаимодействием целлюлозы с уксусным ангидридом.



5. Сколько вариантов структуры диацетата целлюлозы можно представить применительно к отдельному звену макроцепи полимера?

Диацетат и триацетат целлюлозы по внешнему виду сходны с целлюлозой. Они используются для производства искусственного ацетатного волокна, напоминающего шёлк.

С давних времён человек широко применяет природные волокнистые материалы для изготовления одежды и различных изделий домашнего обихода. Одни из них имеют растительное происхождение и состоят из целлюлозы, например лён, хлопок. Другие — это продукты животного происхождения и состоят из белков — шерсть, шёлк.

Получение ацетатного волокна. По мере возрастания потребностей населения и развивающейся техники в тканях остро стал ощущаться недостаток волокнистых материалов. Возникла необходимость получать волокна искусственным путём. Как исходное сырьё при производстве искусственных волокон можно использовать целлюлозу, выделенную из древесины, или хлопковый пух, остающийся на семенах хлопчатника.

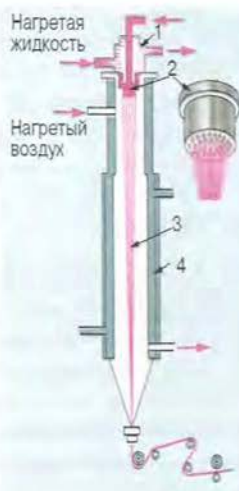


Рис. 90. Схема формирования ацетатного волокна: 1 — прядильная головка; 2 — фильера; 3 — образующиеся волокна; 4 — шахта



Рис. 91. Производство бумаги — основной потребитель целлюлозы

Чтобы линейные молекулы полимера расположить вдоль оси образуемого волокна, надо прежде всего их разобщить, сделать способными к перемещению, что можно достичь расплавлением полимера или его растворением. Расплавить целлюлозу невозможно: при нагревании она разрушается. Следовательно, нужно искать возможность растворения целлюлозы, для чего используют систему её химической обработки. Ацетаты целлюлозы хорошо растворяются в некоторых органических растворителях. Такие растворы применяют при получении искусственного целлюлозного волокна. На практике для растворения триацетата целлюлозы используют смесь дихлорметана CH_2Cl_2 и этилового спирта. Образуется вязкий раствор, в котором молекулы полимера уже могут перемещаться независимо друг от друга.

С целью получения волокон раствор полимера продавливают через фильеры, представляющие собой металлические колпачки с многочисленными отверстиями (рис. 90). Образующиеся тонкие струи раствора опускаются в вертикальную шахту высотой примерно 3 м, через которую проходит нагретый воздух.

Под действием теплоты растворитель испаряется, и триацетат целлюлозы образует тонкие длинные волокна, которые скручиваются затем в нити и идут на дальнейшую переработку. При прохождении через отверстия фильеры макромолекулы начинают выстраиваться вдоль струи раствора. В процессе дальнейшей обработки расположение макромолекул в них становится ещё более упорядоченным. Это приводит к большой прочности волоконца и образуемых ими нитей.

Часто искусственные волокна используют не в форме длинных нитей (шёлка), а в виде штапеля — резаных некручёных волокон длиной в несколько сантиметров. Штапель может применяться для совместного прядения с другими волокнами, например с шерстью.

Ацетатное волокно сохраняет прочность во влажном состоянии. Вследствие низкой тепло-

проводности оно хорошо «держит тепло». Кроме того, данное волокно отличается мягкостью, менее садится при стирке, обладает приятным блеском. Всё это делает его ценным текстильным материалом.

Однако по гигиеническим свойствам ацетатное волокно уступает хлопковому. Поскольку большинство гидроксильных групп в нём этерифицировано, у него меньше возможностей для взаимодействия за счёт водородных связей с молекулами воды, поэтому оно менее гигроскопично, хуже впитывает влагу. Работы по созданию новых искусственных волокон на основе целлюлозы в настоящее время продолжаются.

Несмотря на то что значительные количества целлюлозы подвергаются химической переработке, всё же главным потребителем целлюлозы является производство бумаги (рис. 91).

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте крахмал как высокомолекулярное соединение.
2. Провели полный гидролиз крахмала с образованием глюкозы. Масса какого вещества — крахмала или глюкозы — будет больше? Ответ обоснуйте.
3. Чем обусловлено клеящее действие варёного картофеля?
4. Сок незрелого яблока даёт реакцию с иодом (сильнее окрашивание). Сок спелого яблока восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. Как объяснить эти явления?
5. В чём сходство и различия строения целлюлозы и крахмала?
6. Сколько звеньев $C_6H_{10}O_5$ содержится в молекуле целлюлозы: а) льняного волокна ($M_r = 5\,900\,000$); б) хлопкового волокна ($M_r = 1\,750\,000$)?
7. Какое общее химическое свойство присуще сахарозе, крахмалу и целлюлозе? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
8. Составьте уравнения реакций получения: а) динитрата целлюлозы; б) триацетата целлюлозы.
9. Картофель на 20% состоит из крахмала. Определите массу глюкозы, которая может образоваться при полном гидролизе крахмала, содержащегося в 81 кг такого картофеля. Полученная глюкоза подвергнута спиртовому брожению с выходом конечного продукта, равным 75%. Назовите его и рассчитайте массу.

Домашний эксперимент

а) Разбавьте водой в 10 раз немного иодной настойки и полученным раствором испытайте, содержится ли крахмал в варёном картофеле, белом хлебе, картофельной муке, измельчённом рисе, пудре, зубном порошке и т. д.;

б) приготовьте крахмальный клейстер и проследите за изменением его окраски при взаимодействии с иодом в процессе нагревания и охлаждения;

в) накрахмальте кусочек ткани.



ГЛАВА VIII



Аминокислоты. Белки. Нуклеиновые кислоты

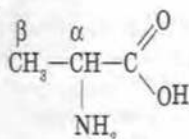
Наиболее важной составной частью организмов являются белки. Они содержатся в ядре, цитоплазме и стенках клетки, где выполняют разнообразные функции жизнедеятельности организмов. Белковую природу имеют ферменты, катализирующие многочисленные реакции и гормоны, обеспечивающие согласованную работу наших органов и регулирующие передвижение веществ в организмах, и т. д. В виде антител, вырабатываемых организмом, белки служат защитой от инфекции. Философским обобщением научных данных о роли белков является выдвинутое Ф. Энгельсом положение — «жизнь есть способ существования белковых тел». Большинство белков относятся к высокомолекулярным соединениям. Основные «кирпичики», из которых построены макромолекулы белков, представляют собой остатки аминокислот. Поэтому, прежде чем приступить к изучению химических особенностей белков, мы должны познакомиться с аминокислотами.

§ 41. Аминокислоты

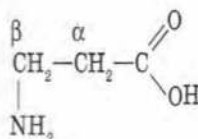
Строение и номенклатура. Строение этих соединений отражено в названии.

✓ Аминокислоты являются карбоновыми кислотами, в углеводородном радикале которых имеется аминогруппа.

Две функциональные группы могут по-разному располагаться относительно друг друга. Положение углерода, соседнее с главной функциональной группой, принято обозначать греческой буквой α , далее β , γ и т. д., например:



α -аминопропионовая кислота β -аминопропионовая кислота
(α -аланин) (β -аланин)



Для того чтобы аминокислоту назвать по систематической номенклатуре, достаточно к систематическому названию соответствующей карбоновой

кислоты добавить приставку «амино», указав цифрой место аминогруппы в главной цепи. Так, систематическими названиями α -аланина и β -аланина, соответственно, будут: 2-аминопропановая и 3-аминопропановая кислоты. Названия аминокислот, образующих белковые молекулы, даны в таблице 17. На рисунке 92 приведена модель простейшей из них — глицина.

Таблица 17

Строение некоторых аминокислот, выделенных из белков

Название кислоты	Формула
Глицин (аминоуксусная)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Аланин (α -аминопропионовая)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Валин*	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Цистеин	$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Серин	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Треонин*	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Глутаминовая кислота	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Лизин*	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Фенилаланин*	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Тирозин	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$

*Незаменимые аминокислоты.

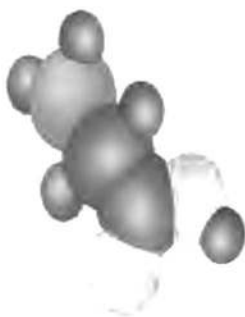


Рис. 92. Модель молекулы аминокислоты

В таблице 17 представлена примерно половина важнейших α -аминокислот, образующих молекулы белков. Из приведённых структур видно, что аминокислоты различаются как характером углеродного скелета, так и набором функциональных групп. Среди последних находятся не только обязательные для аминокислот группы —COOH и —NH₂, но и ряд других (—OH, —SH).

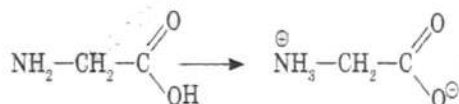
Заметим, что в белках содержатся в основном остатки α -аминокислот.

Химические свойства. Какое же суждение о химических свойствах аминокислот следует высказать на основании их строения? Поскольку

в состав молекул рассматриваемых веществ входят функциональные группы —COOH и —NH₂, свойства которых нам известны, можно предположить, что аминокислоты будут проявлять свойства кислот и оснований. Одновременное присутствие в молекуле функциональных групп противоположного характера должно приводить к их взаимной нейтрализации.

Опыт показывает, что растворы аминокислот нейтральны. Это подтверждают индикаторы среды, в частности лакмус. Кислотность глицина, например, не чувствуется и органолептически (на вкус).

Это объясняется тем, что функциональные группы аминокислоты проявляют противоположные свойства. Они могут взаимодействовать друг с другом так, что ион водорода от карбоксильной группы переходит к атому азота аминогруппы, т. е. протекает внутримолекулярная нейтрализация. В результате на одном конце молекулы аминокислоты возникает положительный заряд, а на другом — отрицательный. При этом образуется биполярный ион:



Формулы аминокислот чаще изображают с функциональными группами, хотя реально они находятся в виде биполярных ионов.

1. Все ли аминокислоты являются нейтральными соединениями? Какой характер (кислотный, основной или нейтральный) будут иметь растворы глутаминовой кислоты и лизина (см. табл. 17)?

Нейтральный характер аминокислот достигается лишь в тех случаях, когда число карбоксильных групп равно числу аминогрупп, т. е. когда обеспечиваются условия полной нейтрализации. Раствор глутаминовой кислоты обладает выраженными кислотными свойствами, так как одна аминогруппа

не в состоянии нейтрализовать два карбоксила. Оценивая количество и характер функциональных групп в лизине, можно утверждать, что раствор этой кислоты будет основным.

Химические свойства аминокислот определяются двойным характером функциональных групп. Так, аминокислоты реагируют с основаниями и с кислотами, образуя соли:



Эти реакции свидетельствуют об амфотерности аминокислот.

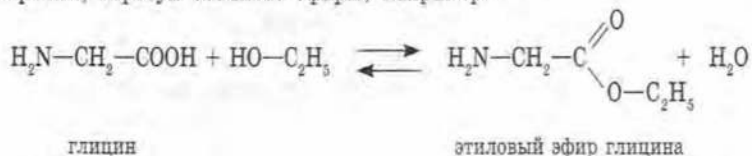
2. Сравните кислотные свойства уксусной кислоты и гидрохлорида глицина.

При нейтрализации аминокислоты неорганической кислотой аминогруппа присоединяет протон кислоты, превращаясь в катион. Образовавшийся катион присоединяет анион неорганической кислоты. Возникает солеобразное вещество — гидрохлорид глицина.

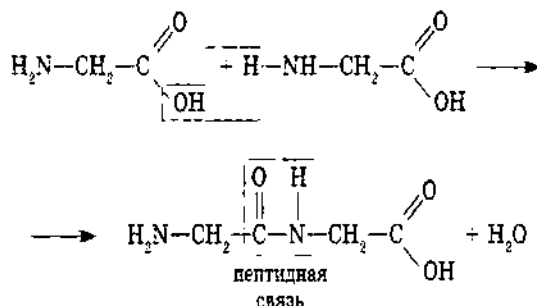
Положительный заряд на атоме азота способствует смещению электронной плотности от карбоксильной группы, тем самым усиливая её кислотные свойства. В полученном солеобразном продукте появляются два кислотных центра: аминогруппа, удерживающая протон кислоты, и карбоксильная группа. Поэтому нейтрализация солеобразного продукта проходит в две стадии:



Подобно карбоновым кислотам, аминокислоты взаимодействуют со спиртами, образуя сложные эфиры, например:



Молекулы аминокислот как бифункциональные соединения могут реагировать друг с другом по аналогии с реакцией этерификации. От двух молекул аминокислоты отщепляется молекула воды:



Образующаяся молекула по аналогичной схеме может реагировать со следующей молекулой аминокислоты и т. д. В результате такой реакции появляются крупные молекулы, включающие в себя различное число аминокислотных звеньев. Продукты этих реакций α-аминокислот называются *пептидами*. По числу аминокислотных остатков в их составе различают *дипептиды*, *трипептиды*, *полипептиды*. Структурную группу —CO—NH—, посредством которой аминокислотные остатки связываются между собой, называют *пептидной связью*.

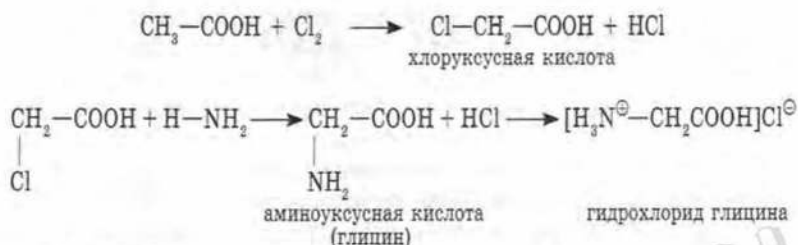
Применение и получение аминокислот. Аминокислоты — важнейший компонент питания. Обычно человек получает их в виде традиционных пищевых белков, которые в организме гидролизуются в присутствии ферментов до аминокислот. Последние расходуются на построение белков, необходимых организму, или выводятся из него (после разложения до CO₂ и NH₃ в виде мочевины). Не все аминокислоты пищевых белков физиологически равноценны. Они подразделяются на две группы — *заменимые* и *незаменимые*. Первые могут быть синтезированы организмом человека и животных из продуктов распада других азотсодержащих компонентов пищи. А вот незаменимые аминокислоты, например лизин, должны поступать в организм с белками пищи.

Многие аминокислоты применяются в качестве лекарственных веществ либо входят в их состав (например, глицин, глутаминовая кислота). Их назначают больным в виде инъекций при сильном истощении, после тяжёлых операций. Аминокислоты используются как лечебное средство при некоторых болезнях (например, глутаминовая кислота — при нервных заболеваниях, гистидин — при язве желудка). Немало лекарственных препаратов являются производными γ-аминомасляной кислоты.

Незаменимые аминокислоты часто добавляют к пищевым продуктам для повышения их питательной ценности. Некоторые аминокислоты применяются для подкормки животных и птиц, что положительно влияет на их рост и продуктивность.

Аминокислоты имеют и промышленное значение, участвуя в синтезе высокомолекулярных соединений: так, аминокaproновая кислота образует синтетическое волокно, известное под названием *капрон*.

Биологически важные аминокислоты могут быть получены путём гидролиза белков, подобно тому как глюкоза получается при гидролизе высокомолекулярных углеводов. Известны также разнообразные синтетические методы получения аминокислот, подтверждающие их генетическую связь с уже знакомыми нам классами соединений. В качестве примера приведём схему реакций синтеза простейшей аминокислоты — глицина — из уксусной кислоты. Сначала уксусную кислоту хлорируют, при этом образуется хлоруксусная кислота. Затем атом хлора замещается на аминогруппу действием аммиака.



В настоящее время в синтетической органической химии известно много методов получения аминокислот. Они, как правило, сочетают методы получения карбоновых кислот и аминов.

Вопросы и задания

1. Какие органические соединения со смешанными химическими функциями вам известны? Укажите их структурные формулы и дайте краткую характеристику свойств.
2. Приведите структурные формулы всех изомерных кислот: а) аминокислот; б) аминотерпеновых.
3. Как получить этиловый эфир α-аминокислоты? Напишите уравнение реакции.
4. Составьте формулы для двух типов солей аминокислоты.
5. Как из этана получить аминокислоту? Приведите уравнения реакций.
6. Объясните, как получить α-аминопропионовую кислоту из пропилового спирта (пропанола-1). Составьте уравнения реакций.
7. Две изомерные аминокислоты содержат 15,73% азота. Определите структуры и назовите их. Укажите вид изомерии, который иллюстрируют эти кислоты.

§ 42. Белки

Состав и строение. Установлено, что при гидролизе любого белка получается смесь α-аминокислот, причём наиболее часто встречаются в составе белков лишь 20 аминокислот. Состав и строение некоторых α-аминокислот, образующих белки, представлены в таблице 17.

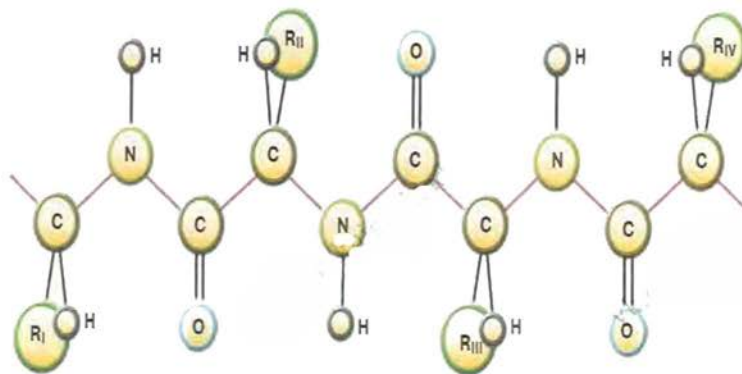


Рис. 93. Первичная структура белка

Известно, что аминокислоты могут взаимодействовать друг с другом, образуя пептиды. Однако не всякие пептиды являются биологически важными белками. К таковым относятся лишь определённые вещества, обладающие особой структурой.

Чрезвычайно важна для живых организмов последовательность чередования аминокислотных звеньев в полипептидной цепи. Это чередование составляет *первичную структуру белка*. В общем виде она представлена на рисунке 93.

Полипептидную теорию строения белков выдвинул и обосновал ещё в начале XX в. немецкий учёный Э. Фишер. Ему удалось синтезировать полипептиды, в молекулы которых входило около 20 аминокислотных остатков. Эти полипептиды по некоторым свойствам, например по способности расщепляться ферментами, напоминали белки. Работы Фишера легли в основу дальнейшего изучения белков.

Не менее важной оказывается пространственная форма полипептидной цепи, свойственная конкретному белку. Она может иметь форму вытянутой нити или спирали. Укладка белка в спираль встречается в большинстве случаев. Такая форма удерживается благодаря многочисленным водородным



ЭМИЛЬ ГЕРМАН ФИШЕР (1852—1919). Немецкий химик-органик и биохимик. Исследовал состав и структуру углеводов и белков. Автор полипептидной теории строения белков, впервые синтезировал полипептиды, разработал методы разделения смесей аминокислот. За фундаментальные исследования в области углеводов ему была присуждена Нобелевская премия (1902). Своими трудами внёс значительный вклад в химию дубильных веществ и пуриновых оснований.

связям между группами: $-\text{CO}$ и $-\text{NH}$, расположенными на соседних витках спирали (рис. 94). Данная форма молекулярной цепи белка называется его *вторичной структурой*.

Белковые спирали могут по-разному располагаться в пространстве, так как радикалы и функциональные группы аминокислотных звеньев не одинаково притягиваются друг к другу. Конфигурация, которую принимает в пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь (рис. 95), называется *третичной структурой* белка. Третичная структура в виде определённой пространственной конфигурации с выступами и впадинами, с обращёнными наружу функциональными группами обуславливает специфическую биологическую активность белковой молекулы.

Наконец, следует отметить, что многие представители белков содержат в своём составе дополнительные группы, например, остатки фосфорных кислот, атомы металлов, полисахариды и др. Из-за наличия разнообразных дополнительных групп в белках объединяются признаки разных классов, и в своём сочетании они создают совершенно новое качество, характерное для отдельных белков. Белок — высшая форма развития органических веществ.

Свойства белков. Благодаря сложному строению белков их молекулы обладают разнообразными свойствами. Белки куриного яйца, молока, крови растворяются в воде, образуя коллоидные растворы. Другие растворяются в разбавленных растворах солей или спиртов, многие белки совсем не растворимы.

Наличие в молекулах белков функциональных групп $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ служит причиной их амфотерности.

Для питания человека и животных чрезвычайно важным является свойство белков подвергаться гидролизу. Белки пищи подвергаются гидролизу в желудочно-кишечном тракте под воздействием ферментов. Гидролиз можно осуществить путём нагревания белка с раствором кислоты или щёлочи. Для примера рассмотрим полный гидролиз одного трипептида. Процесс протекает с разрывом пептидных связей и образованием индивидуальных аминокислот:

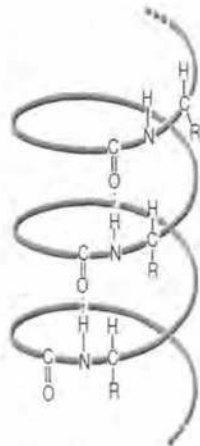
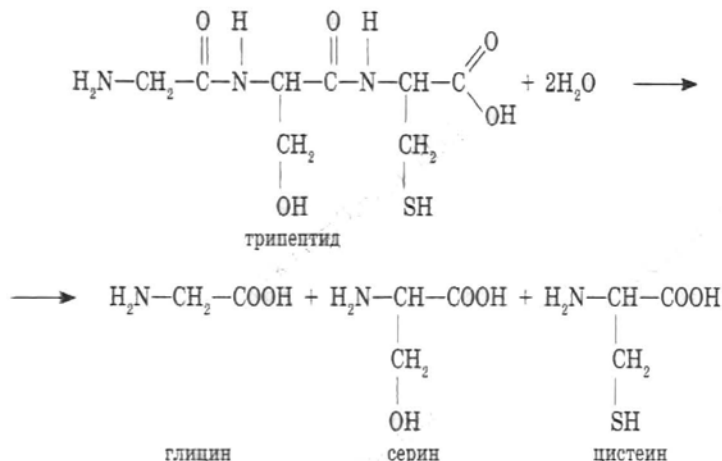


Рис. 94. Вторичная (спиралевидная) структура белка, поддерживаемая водородными связями. (Для простоты на каждом витке спирали обозначена лишь одна пептидная группа атомов.)



Рис. 95. Модель молекулы белка миоглобина (третичная структура)



1. При гидролизе трипептида получена смесь аминокислот — глицина, аланина и валина (структуру см. в табл. 17). Какие структуры мог иметь исходный трипептид? Составьте структурные формулы.

Под влиянием ряда факторов (нагревание, действие химических реагентов, радиация и т. д.) может нарушиться конфигурация молекулы белка — её вторичная и третичная структуры. Этот процесс называется *денатурацией*. Сущность её состоит в разрушении водородных и иных связей, поддерживающих вторичную и третичную структуры молекулы, вследствие чего она теряет специфическую структуру и утрачивает свойственное ей биологическое действие (рис. 96). С денатурацией белка мы имеем дело при варке яиц и во многих других процессах приготовления пищи.

Сильное нагревание может вызывать не только денатурацию белков, но и их глубокое разложение, сопровождающееся выделением летучих продуктов. Обычно при этом появляется специфический запах, например, жжёных перьев. Эта особенность белков используется для их обнаружения.

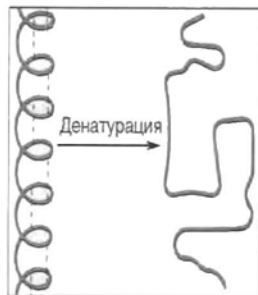


Рис. 96. Нарушение конфигурации белковой молекулы при денатурации

Белки дают ряд характерных цветных реакций, по которым их распознают среди других природных веществ. Например, если к раствору белка прилить концентрированный раствор азотной кислоты, то появляется жёлтое окрашивание (происходит нитрование бензольных колец). Эту реакцию, называемую *ксантопротеиновой*, можно наблюдать на коже рук при неосторожном обращении в лаборатории с азотной кислотой.

2. На присутствие каких аминокислотных остатков в белках (см. табл. 17) указывает ксантопротеиновая реакция?

Фиолетовое окрашивание, наблюдаемое при действии на все белки раствора солей меди(II) в щелочной среде, называют *биуретовой реакцией*. Она указывает на наличие в белках пептидных связей.

Превращения белков в организме. Организмы человека и животных строят свои белки в первую очередь из аминокислот тех белков, которые они получают с пищей. Поэтому, наряду с жирами и углеводами, белки — обязательный компонент нашей пищи (рис. 97).

В желудке белки расщепляются на более или менее крупные «осколки», которые далее в кишечнике гидролизуются до низкомолекулярных пептидов и аминокислот. Образующиеся аминокислоты всасываются в кишечником и с кровью поступают во все ткани и клетки организма. В отличие от углеводов и жиров, аминокислоты в запас не откладываются.

Судьба аминокислот в организме различна. Основная масса их расходуется на синтез собственных белков. Аминокислоты используются в организме и для синтеза сложных небелковых органических соединений. Синтез белков идёт с поглощением энергии, которая выделяется в других биохимических процессах, например с участием жиров.

Часть аминокислот подвергается постепенному распаду и окислению. При этом азот отщепляется в виде аммиака, который превращается в мочевину и выводится из организма с мочой. Углерод и водород окисляются до диоксида углерода и воды. Данные процессы сопровождаются выделением энергии. Однако в качестве источника энергии белки имеют второстепенное значение, существенно уступая в этом углеводам и жирам. Главное назначение белков пищевых продуктов — быть строительным материалом клеток живого организма.

Синтез белка. Проблема получения белков путём химического синтеза давно стоит перед химиками. Но только в последнее время здесь наметились



Рис. 97. Продукты, содержащие белки

определённые успехи. Трудность этой синтетической задачи обусловлена чрезвычайной сложностью белковых молекул. Чтобы синтезировать заданный белок, надо выяснить его аминокислотный состав, установить первичную структуру, т. е. порядок чередования аминокислот, определить пространственную конфигурацию белковой молекулы, а затем искусственно её воспроизвести.

Одним из белков, для которого удалось расшифровать первичную структуру, стал инсулин (1953), регулирующий содержание сахара в крови. На расшифровку его первичной структуры было затрачено почти десять лет. Оказалось, что молекула инсулина состоит из двух полипептидных цепочек: одна из них содержит 21, а другая — 30 аминокислотных остатков, общая молекулярная масса которых 5807; цепочки соединены между собой двумя дисульфидными мостиками ($-S-S-$).

В настоящее время расшифрована первичная структура значительного числа белков. Направленный синтез веществ белковой природы впервые осуществлён на примере двух гормонов гипофиза — вазопрессина и окситоцина. Это полипептиды небольшой молекулярной массы, состоящие каждый из 9 аминокислот. За выполнение данной работы её автор американец Дю Виньо получил Нобелевскую премию (1955). В дальнейшем был осуществлён химический синтез более сложных белков, например фермента рибонуклеазы А. Молекулы этого белка содержат остатки 124 аминокислот, поэтому для его синтеза потребовалось провести сотни реакций.

В анализе и синтезе белков используются эффективные автоматические приборы. К ним, например, относятся синтезаторы — установки для синтеза, круглосуточно работающие без человека по заданной программе. Это одно из применений компьютерной техники в химии.

Создание таких автоматов стало возможным только после появления нового принципа — синтеза на полимерном носителе. Он заключается в использовании в качестве реагента полимера, обладающего определёнными функциональными группами.

В процессе синтеза белка полимер обрабатывается избытком аминокислоты, являющейся крайней в цепи синтезируемого белка. Аминокислота, взятая в избытке, при определённых условиях связывается с полимерным носителем и тем самым оказывается в твёрдой фазе. Избыток реагента и появившиеся побочные продукты находятся в растворе. Далее раствор фильтруют, а полимер подвергают действию другой аминокислоты. При этом первая аминокислота связывает остаток второй. На полимере образуется дипептид, к которому на следующей стадии присоединяется третья молекула кислоты и т. д. В конечном счёте на полимерном носителе вырастают полимерные цепи — «белковые усы». Их снимают с носителя, применяя реакции, затрагивающие только то место, в котором первая молекула аминокислоты связана с полимером.

Такой способ исключает необходимость выделения промежуточных продуктов на каждой стадии синтеза. Стадий же обычно бывает несколько сотен: создание пептидных связей, активация функциональных групп, некоторые другие вспомогательные реакции. Вместо очень сложных и, можно сказать, разорительных для химика процедур выделения многочисленных промежуточных продуктов здесь используются только фильтрация и промывка. А эти операции, равно как и дозировка реагентов, легко поддаются автоматизации. За эту работу её автор — американский учёный Р. Мерифилд — был удостоен Нобелевской премии (1984).

Изыскивая пути искусственного получения белка, учёные параллельно изучают механизм его синтеза в организмах, где он происходит в «мягких» условиях, удивительно чётко и с большой скоростью (молекула белка в клетке образуется всего за 2—3 секунды). Выяснено, что синтез белков в организме осуществляется с участием других высокомолекулярных веществ — нуклеиновых кислот.

В настоящее время химики уже глубоко познали механизм биосинтеза белка и приступили к искусственному получению важнейших белков на основе тех же принципов, которые столь совершенно отработаны в процессе развития органического мира.

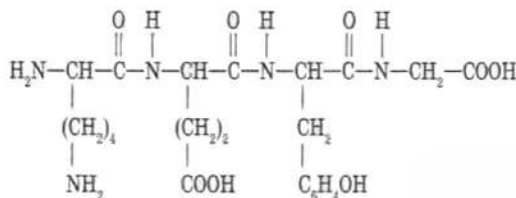
Промышленное производство белков осуществляется посредством микробиологического синтеза. Оказалось, что, размножаясь в соответствующей питательной среде, некоторые микроорганизмы могут создавать обильную белковую массу. На отходах производства гидролизного спирта из древесины, например, выращиваются кормовые дрожжи для животноводства. Быстро развивается микробиологический синтез белков на основе применения парафинов нефти. Использование продуктов микробиологического синтеза в животноводстве позволяет значительно повышать его продуктивность.

В современных условиях продукты микробиологического синтеза начинают рассматриваться и как сырьё в приготовлении полноценных белковых изделий для питания человека. Однако пока такие разработки не вышли за пределы лабораторных опытов.

Если реально оценивать успехи науки в синтезе белка, то их следует признать весьма скромными. Но начало положено, а это главное. Прогресс науки превращает в действительность самые смелые прогнозы.

Вопросы и задания

1. Чем отличаются и что имеют общего «пептид» и «белок»? Опишите виды пространственной организации белка.
2. Рассчитайте, какая примерно молекулярная масса будет у белка, содержащего 0,32% серы (предположить, что в его молекуле есть только один остаток аминокислоты цистеина).
3. Используя таблицу 17, напишите формулы и назовите вещества, образующиеся при гидролизе тетрапептида:



- Сколько трипептидов будет получено путём различного сочетания трёх аминокислотных остатков? Выберите из таблицы 17 три аминокислоты и составьте формулы всех образуемых ими трипептидов.
- Какую роль играют водородные связи в построении белковой молекулы? Приведите ещё известные вам примеры зависимости свойств веществ от наличия у них водородных связей.
- Что такое денатурация белков? Чем она может быть вызвана? Имеет ли денатурация практическое значение? Где в быту мы постоянно с ней встречаемся?
- Почему пища должна включать в себя полноценные белки?
- В молоке представлены все три основные группы питательных веществ — белки, жиры и углеводы. Назовите другие пищевые продукты, содержащие эти компоненты.

§ 43. Нуклеиновые кислоты

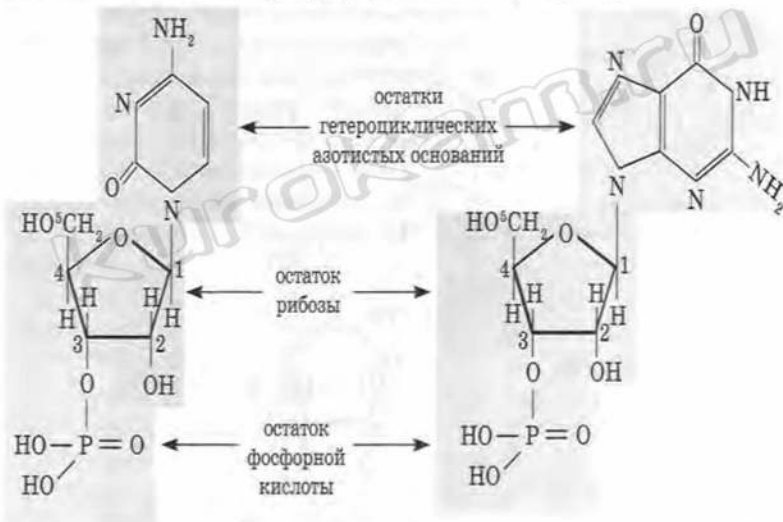
Первые представители этих веществ были выделены в 1869 г. из ядер клеток (лат. *nucleus* означает «ядро»). Долгое время их строение, а также биологические функции оставались неизвестными. Данные вопросы стали активно изучаться только несколько десятилетий назад. Было установлено, что нуклеиновые кислоты, как и полисахариды и белки, являются биополимерами. Они обеспечивают синтез белков в клетке и играют главную роль в хранении и передаче наследственной информации. Изучение роли нуклеиновых кислот в существовании живых организмов явилось выдающимся достижением науки, которое по своему значению не уступает освоению атомной энергетики и успехам космонавтики.

Состав и строение нуклеиновых кислот. Вы уже знаете, что в изучении строения полисахаридов и белков важную роль играет гидролиз. Гидролитическое расщепление полисахаридов приводит в конечном счёте к появлению моносахаридов, а расщепление белков — к образованию аминокислот. При гидролизе нуклеиновых кислот была получена более сложная картина — образовалась разнородная смесь веществ: а) азотистые гетероциклические основания — производные пиримидина и пурина; б) ортофосфорная кислота; в) углеводы — рибоза или дезоксирибоза. Нуклеиновые кислоты, при гидролизе которых образуется рибоза, называются *рибонуклеиновыми кислотами* (РНК), а нуклеиновые кислоты, при гидролизе которых образуется дезоксирибоза, — *дезоксирибонуклеиновыми кислотами* (ДНК).

Обратимся к химической характеристике гетероциклических оснований. В РНК и ДНК входят по четыре азотистых основания — два пуриновых и два пиримидиновых (см. § 37). Оба пуриновые основания — аденин (А) и гуанин (Г) и одно из пиримидиновых — цитозин (Ц) встречаются как в РНК, так и в ДНК. Четвёртое же основание (второе из группы пиримидинов) в нуклеиновых кислотах разное: в РНК это урацил (У), а в ДНК — тимин (Т).

Как же соединены между собой компоненты нуклеиновых кислот? Ответ на такой вопрос дают результаты мягкого расщепления биополимеров химическими реагентами или специфическими ферментами. В этом случае РНК и ДНК распадаются на так называемые *нуклеотиды*.

Нуклеотиды являются повторяющимися структурными звеньями полимерной цепи нуклеиновых кислот, как аминокислоты — полимерной цепи белков. Но нуклеотиды, в отличие от аминокислот, оказались структурно более сложными. В основе их молекул находится рибоза или дезоксирибоза в виде пятичленного цикла, соединённого с азотистым гетероциклическим основанием и с остатком ортофосфорной кислоты, например:

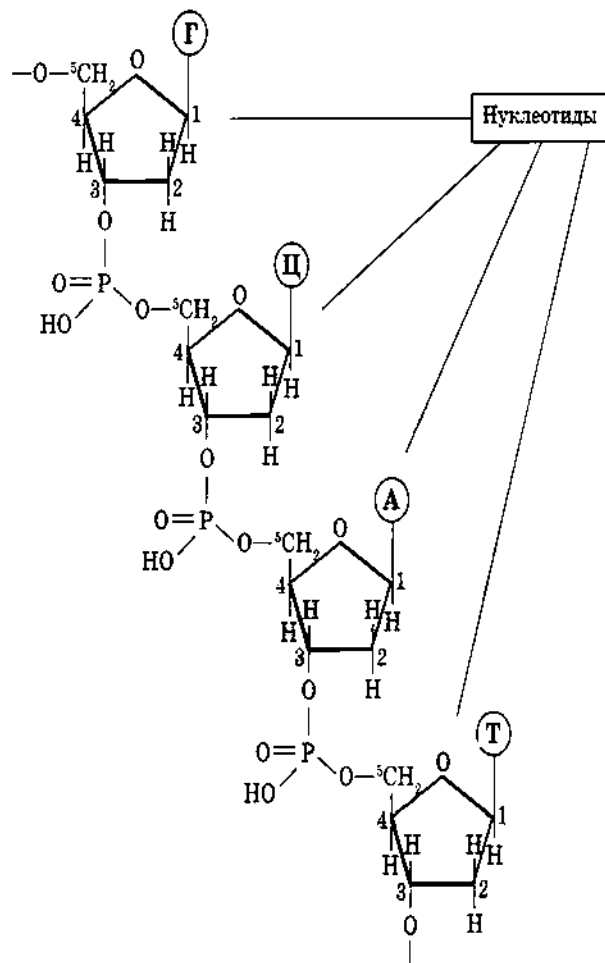


В структуру одного нуклеотида (слева) входит остаток молекулы цитозина, а в структуру другого — остаток молекулы гуанина (справа). Представленные здесь нуклеотиды — это рибонуклеотиды, т. е. производные сахара рибозы.

Какие изменения в формулах следует произвести, чтобы они отразили строение дезоксирибонуклеотидов?

Нуклеотиды соединяются между собой в макромолекулы через остаток ортофосфорной кислоты, который связывает третий и пятый атомы углерода

двух остатков углевода. Это можно видеть на примере строения фрагмента ДНК (азотистые основания обозначены начальными буквами их названий):



Следовательно, нуклеиновые кислоты являются высокомолекулярными эфирами фосфорной кислоты и моносахарида. Молекулярная масса РНК обычно составляет десятки или сотни тысяч, а ДНК — несколько миллионов.

Таким образом, молекулы нуклеиновых кислот — это весьма крупные и сложные образования. Чтобы более наглядно оценить картину, можно вычислить их длину. Оказалось, что некоторые молекулы нуклеиновых кислот, если цепочку вытянуть в линию, могли бы достигать 20 сантиметров!

В этой макромолекулярной цепи изменяющимся элементом являются азотистые основания. Нуклеотиды связываются друг с другом в определённой последовательности. Такая последовательность называется *первичной структурой* нуклеиновых кислот. Первичная структура нуклеиновых кислот связана с их биологической функцией в клетке.

Двойная спираль ДНК. Две ветви макромолекулы ДНК как бы выстраиваются параллельно и закручиваются в двойную спираль, имеющую общую ось. Это их *вторичная структура*. Вторичная структура в ДНК, как и в белках, фиксируется посредством водородных связей (рис. 98), которые образуются за счёт взаимодействия функциональных групп азотистых оснований. Водородные связи, направленные внутрь спирали, возникают между атомами водорода групп NH_2 и NH , имеющими частичный положительный заряд и сближенными с ними атомами кислорода и азота. Эти атомы, как известно, имеют неподелённые пары электронов и частичные отрицательные заряды. Приведём примеры образования водородных связей между азотистыми основаниями разных цепей макромолекулы:

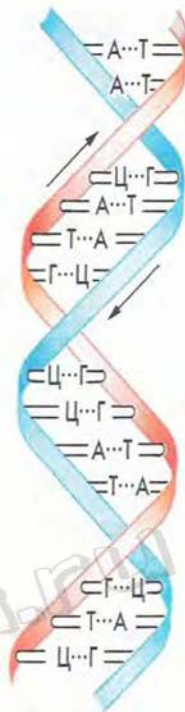
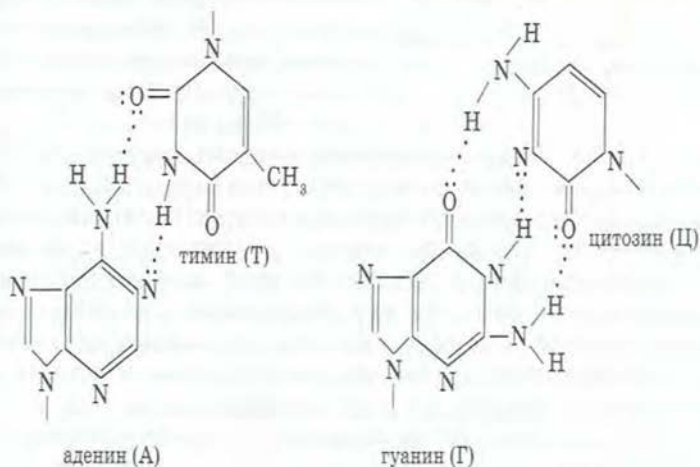


Рис. 98. Вторичная (спиралевидная) структура ДНК



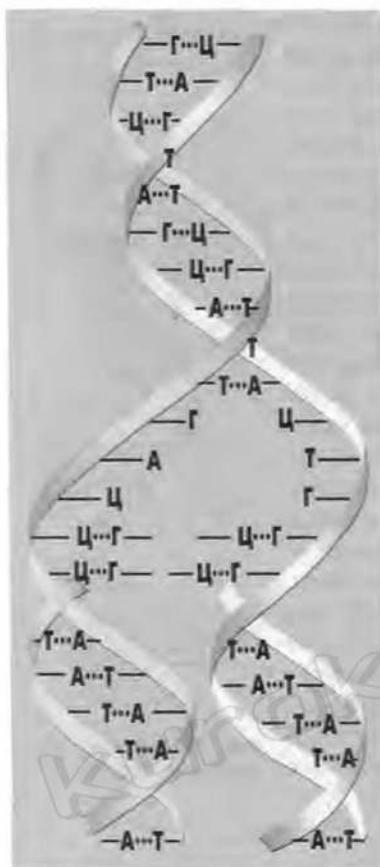


Рис. 99. Схема репликации (воспроизводства) ДНК. Сверху — старая ДНК, снизу — две новые молекулы ДНК

Азотистые основания, соединяясь между собой, как бы дополняют друг друга, или, иными словами, проявляют *комплементарность*. При этом осуществляются определённые принципы: пиримидиновые основания связываются с пуриновыми так, что между цепями макромолекул образуются подобные ступеньки из трёх ядер гетероциклов (а не из двух или четырёх). Тем самым обеспечивается геометрическая равномерность в построении двойной спирали ДНК.

Пространственная структура ДНК в виде двойной спирали установлена в 1953 г. молодыми исследователями Д. Уотсоном и Ф. Криком. Это открытие, отмеченное Нобелевской премией (1962), помогло решить главнейшие задачи биологической функции клетки, и в то же время знаменовало собой появление новой научной дисциплины — молекулярной биологии.

Биологическая роль нуклеиновых кислот. Функции нуклеиновых кислот в организме рассматриваются в курсе общей биологии. Здесь же мы коснёмся двух вопросов: молекулярных основ деления клеток и биосинтеза белков.

Молекулы ДНК обладают уникальным свойством воспроизводить себе подобных при размножении клеток и развитии организма. Перед тем как происходит деление клетки, двойная спираль под влиянием соответствующего фермента начинает раскручиваться с одного конца, и на каждой её цепи строится вторая цепь из имеющихся в данной среде свободных нуклеотидов. При этом они располагаются не беспорядочно, а по принципу комплементарности: аденин против тимина, гуанин против цитозина и наоборот. В результате происходит удвоение двойной спирали, и новые клетки получают тот же набор ДНК, что был в материнской клетке.

В молекулах дезоксирибонуклеиновых кислот хранится информация о том, какие белки должны синтезироваться в клетке. Эта информация за-

кодирована в последовательности нуклеотидов вдоль цепи макромолекулы ДНК. Каждая аминокислота синтезируемого белка «записана» в молекуле ДНК с определённой последовательностью трёх соседних нуклеотидов (триплетом). Так, например, триплет нуклеотидов с последовательностью оснований цитозин — гуанин — аденин (сокращённо ЦГА) кодирует аминокислоту цистеин. Это значит, что в какой последовательности в молекуле ДНК расположены те или иные триплеты, в такой же последовательности будут соединены в молекулу белка соответствующие им аминокислоты.

Участок молекулы ДНК, содержащий в последовательности своих нуклеотидов информацию о последовательности аминокислотных звеньев в синтезируемом белке, называется *геном*. В макромолекулу ДНК входит большое число генов. Совокупность генов, включённых в набор хромосом конкретного организма, называется *геномом*.

Отметим один важный факт. Молекулы ДНК находятся в ядре клеток, а синтез белка осуществляется в цитоплазме на рибосомах. Как же такой процесс может происходить? Оказывается, информация о первичной структуре синтезируемого белка, закодированная в ДНК, передаётся к рибосомам посредством других нуклеиновых кислот — так называемых информационных РНК. К месту синтеза белковой молекулы аминокислоты доставляются из цитоплазмы транспортными РНК.

Успехи в изучении строения нуклеиновых кислот и их функций способствовали развитию новой ветви биологии — геной и клеточной инженерии, позволяющей управлять внутриклеточными процессами. Учёные овладели методами создания искусственных генов и их «встраивания» в макромолекулы ДНК. Это открыло исключительные перспективы в решении проблем медицины (предупреждение и лечение болезней), сельского хозяйства (создание высококачественных культур), промышленности (в частности, биотехнологии на основе использования микроорганизмов, которые благодаря наличию в них новых генов синтезируют нужные для человека соединения) и др. Велико и мировоззренческое значение этих научных достижений. Они подтверждают познаваемость самых таинствен-

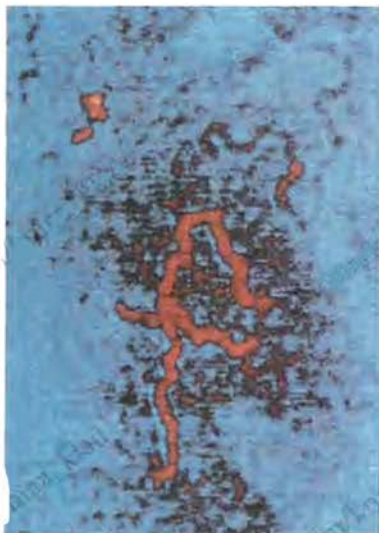


Рис. 100. Молекула ДНК, увиденная с помощью сканирующего зондового микроскопа (разрешение до 0,1 нм)

ных загадок природы — явлений жизни, раскрывают их материальную сущность, показывают, что в основе процессов жизнедеятельности организмов лежат реальные химические процессы, протекающие в клетках на молекулярном уровне.

Вопросы и задания

1. Что такое биополимеры? Какие типы биополимеров вы знаете?
2. Напишите структурную формулу одного из нуклеотидов с полным обозначением атомов всех элементов и укажите комплементарный ему нуклеотид.
3. Как объяснить, почему в молекуле ДНК число пуриновых и пиримидиновых звеньев одинаково?
4. Сравните и назовите признаки известных вам природных высокомолекулярных соединений.

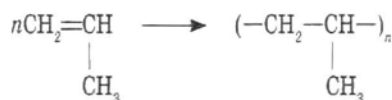
kurokam.ru

Синтетические
высокомолекулярные вещества

Вам уже известны высокомолекулярные вещества природного происхождения — каучук, полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты, а также синтетические высокомолекулярные вещества, рассмотренные очень кратко и только в связи с изучением низкомолекулярных веществ, из которых их получают. Между тем синтетические высокомолекулярные вещества и образованные на их основе полимерные материалы — многочисленные пластмассы, волокна, синтетические эластомеры, плёнки — приобретают всё большее значение в развитии всех отраслей экономики. Познакомимся с химией синтетических высокомолекулярных веществ и со свойствами важнейших полимерных материалов, используемых в народном хозяйстве и быту.

§ 44. Общая характеристика синтетических
высокомолекулярных веществ

Строение полимеров. Мы уже имеем представление о строении синтетических высокомолекулярных соединений и о таких понятиях, как *полимеризация*, *полимер*, *макромолекула*. Нам известно, как в краткой форме записать уравнение реакции полимеризации, например, реакции получения полипропилена из пропилена:



Познакомимся с некоторыми новыми понятиями.

- ☒ Низкомолекулярные вещества, способные в результате химических реакций превращаться в высокомолекулярные соединения (полимеры), называются *мономерами*.
- ☒ Многократно повторяющиеся в макромолекуле полимера одинаковые группы атомов называются *структурными звеньями*.

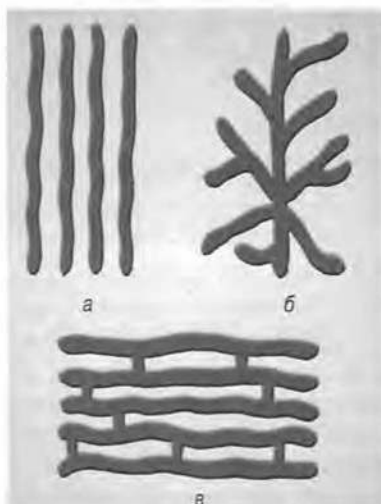


Рис. 101. Геометрические формы макромолекул полимеров: а — линейная, б — разветвлённая, в — пространственная (трёхмерная)



Рис. 102. Аморфное и кристаллическое строение полимеров

Молекула мономера и структурное звено макромолекулы, получаемой в реакции полимеризации, являются одинаковыми по составу, но различными по строению. В приведённом выше примере в молекуле пропилена имеется двойная связь, в структурном звене полипропилена она отсутствует. Число n , показывающее в формуле полимера, сколько молекул мономера соединяется в макромолекулу, называется *степенью полимеризации*.

Макромолекулы полимеров могут иметь различную *геометрическую форму* (рис. 101): а) *линейную*, когда структурные звенья соединены в длинные цепи последовательно одно за другим (именно такую структуру имеют в основном известные нам полиэтилен и полипропилен*); б) *разветвлённую* (с ней мы встречались на примере крахмала); в) *пространственную*, когда линейные молекулы соединены между собой химическими связями (как, например, сшитые цепи в вулканизированном каучуке — резине). Геометрическая форма полимеров существенно влияет на их свойства.

Свойства полимеров. Полимеры могут быть кристаллическими и аморфными (рис. 102). Под *кристаллическостью* полимеров понимается упорядоченное (обычно параллельное) расположение макромолекул. *Аморфное* строение ха-

рактеризуется отсутствием упорядоченности. Не надо думать, что молекулы полимера целиком находятся в том или другом состоянии. В одной

* Линейная структура макромолекул не означает, что атомы углерода находятся в них на одной прямой линии. В соответствии с тетраэдрическим направлением σ -связей они образуют зигзаг, как это имеет место в предельных углеводородах.

и той же макромолекуле встречаются кристаллические и аморфные области (рис. 102). Степень кристалличности может меняться у одного и того же образца полимера. Например, вытягивание полимера способствует параллельному расположению макромолекул, и кристалличность его при этом возрастает.

Понятие *молекулярная масса* для полимеров имеет некоторые особенности. В процессе полимеризации в макромолекулы соединяется не строго постоянное число молекул мономера: в одних цепях оказывается таких частиц больше, а в других — меньше. Вследствие этого образуются макромолекулы разной длины и, следовательно, неодинаковой массы. Поэтому обычно указываемая для определённого вещества молекулярная масса — это лишь средняя величина, от которой масса отдельных молекул существенно отклоняется в ту или другую сторону. Например, если средняя молекулярная масса полимера 36 000, то в нём могут быть молекулы с относительной массой 20 000, 28 000, 40 000 и т. д.

Таким образом, молекулярная масса для полимеров является величиной усреднённой. Чем меньше разброс молекулярных масс отдельных макромолекул, составляющих полимер, тем выше его однородность по молекулярной массе. Этот показатель иногда играет существенную роль при практическом применении полимеров.

Для низкомолекулярных веществ обычно присущи чёткие параметры, например температуры плавления, кипения, плотность. Если мы будем нагревать полимер линейной структуры, заметим, что сначала он размягчается, затем, по мере дальнейшего повышения температуры, может начать плавиться, образуя вязкотекучую жидкость. Нагревая полимер с целью его перегонки, обнаружим, что это вещество не перегоняется, а подвергается разложению. Полимеры пространственной структуры (их иногда называют трёхмерными) при нагревании разлагаются, даже не переходя в вязкотекучее состояние.

Чтобы вещество расплавилось, надо преодолеть силы взаимного притяжения между его молекулами. У высокомолекулярных веществ взаимодействие между молекулами значительно сильнее, чем у низкомолекулярных, так как молекулы притягиваются друг к другу огромным количеством звеньев. Когда мы нагреваем полимер и он начинает размягчаться, это означает, что силы взаимодействия между некоторыми макромолекулами уже ослаблены настолько, что вследствие теплового движения они могут перемещаться относительно друг друга. Более крупные макромолекулы вещества взаимодействуют между собой сильнее, и, чтобы они приобрели такую подвижность, требуется дальнейшее нагревание. В этом причина того, что полимеры не имеют определённой точки плавления. Чтобы осуществить перегонку, нужно нагреть вещество до ещё более высокой температуры. Очевидно, большие молекулы полимеров могли бы стать летучими лишь при очень сильном нагревании. Но они не выдерживают подобного нагревания: химические связи между атомами начинают

разрушаться, и разложение вещества наступает прежде, чем осуществится его перегонка.

Многие полимеры характеризуются плохой растворимостью. Вещества линейной структуры всё же могут, хотя и с трудом, растворяться в тех или иных растворителях, образуя весьма вязкие растворы. Пространственные полимеры совершенно нерастворимы; некоторые из них — как, например, резина — только набухают в растворителях.

Одним из немногих полимеров, имеющих удовлетворительную растворимость в воде, является поливиниловый спирт, получаемый гидролизом поливинилацетата. Напишите реакции полимеризации винилацетата $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}=\text{CH}_2$ и последующего гидролиза продукта полимеризации по сложноэфирной группе. Объясните, почему поливиниловый спирт растворим в воде.

Важное свойство полимеров — высокая механическая прочность, что в сочетании с другими свойствами (лёгкость, химическая стойкость и т. д.) и обуславливает их широкое применение. Механические свойства полимеров определяются не только их составом и молекулярной массой, но и характером расположения макромолекул относительно друг друга.

Прочность нити обычного полиэтилена невелика. Нить, имеющая в сечении площадь 1 мм^2 , рвётся при нагрузке 2–3 кг (заметим, что равная по толщине стальная нить рвётся при усилии 200 кг/мм^2). Между тем созданы образцы полиэтилена, разрывающиеся лишь при усилии 400 кг/мм^2 . В чём здесь дело? Молекулы обычного полиэтилена располагаются в нити хаотично, формируя молекулярные клубки и другие неупорядоченные образования. В то же время молекулы «прочного» полиэтилена в своей нити имеют упорядоченное параллельное расположение макромолекул — они как бы создают пучки макромолекул. Каждая из них располагается близко по отношению к другим макромолекулам, образуя так называемые надмолекулярные структуры. При этом многие звенья CH_2 разных макромолекул притягиваются друг к другу. Данное притяжение, отнесённое к одному звену, весьма слабое, но при суммировании всех проявлений притяжения мы получаем силы, обеспечивающие высокую прочность изделия. Конечно, в обычном полиэтилене такие надмолекулярные структуры представлены в незначительной степени.

Повышенная механическая прочность пространственных полимеров объясняется дополнительным межмолекулярным связыванием макроцепей полимеров. Это приводит к увеличению жёсткости структуры и прочности соответствующего материала.

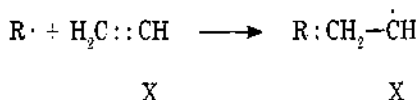
Синтез полимеров. Высокомолекулярные вещества синтезируют двумя способами — полимеризацией и поликонденсацией низкомолекулярных веществ.

Полимеризацией называют процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём соединения молекул исходного низкомолекулярного вещества (мономера).

Образно этот процесс ещё называют «химическим умножением». С данной реакцией вы уже познакомились при изучении алкенов и диенов.

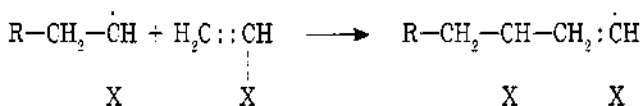
Как известно, реакция полимеризации происходит за счёт разрыва π -связей. При этом процесс идёт постепенно с образованием промежуточных активных частиц, например свободных радикалов.

Чтобы началось формирование указанных частичек, к мономеру добавляют очень небольшое количество *инициатора* — неустойчивого соединения, способного распасться с образованием свободных радикалов $\cdot R$. Когда такой радикал сталкивается с ненасыщенной молекулой мономера, происходит их взаимодействие, в результате которого возникает новая ковалентная связь за счёт электрона радикала $R\cdot$ и одного из электронов π -связи мономера. Полученная частица благодаря неспаренному электрону также имеет природу свободного радикала:



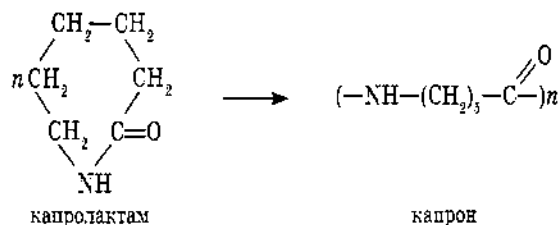
$X = H$, углеводородный радикал, галоген и т. д.

Новый, более сложный радикал подобным же способом действует на следующую молекулу мономера, присоединяя её к себе аналогичным образом:



Такое последовательное присоединение мономеров в ходе цепной реакции продолжается до тех пор, пока не произойдёт обрыв цепи (например, при соединении друг с другом растущих радикалов). В результате реакции получается полимер с молекулярной массой в несколько десятков и сотен тысяч.

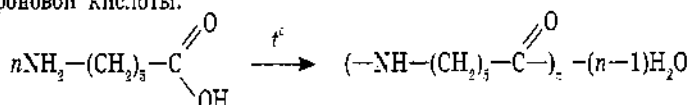
В некоторых случаях мономеры могут не иметь в своей структуре кратных углерод-углеродных связей. Подобные мономеры обладают циклическим строением и их связывание происходит за счёт раскрытия цикла. Примером циклических мономеров является производное аминокaproновой кислоты — так называемый *капролакта́м*. Его молекулы — это семичленные азотсодержащие гетероциклы. Продукт полимеризации капролактама — известный полимер *капрон*.



Другим процессом, ведущим к образованию высокомолекулярных веществ, является *поликонденсация*.

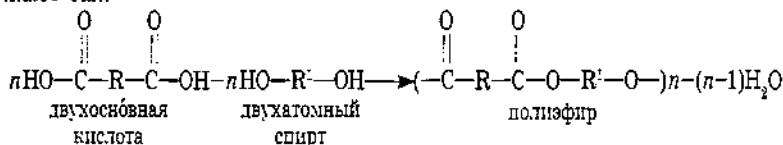
Поликонденсация — это синтез высокомолекулярных соединений, протекающий за счёт взаимодействия функциональных групп исходных соединений и сопровождающийся отщеплением молекул воды или других низкомолекулярных веществ.

Для поликонденсации можно использовать мономеры, обладающие двумя функциональными группами, способными взаимодействовать друг с другом. Примером поликонденсации является ещё один метод получения капрола. Он основан на использовании линейного мономера — ϵ -аминокапроновой кислоты:



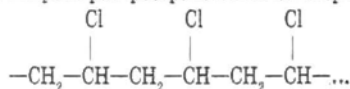
Напомним, что другие примеры поликонденсации вы уже встречали при изучении природных соединений (белки, полисахариды).

Поликонденсация может протекать и между двумя мономерами, в молекулах которых содержатся по две одинаковые функциональные группы (например, у одного мономера — два гидроксила, у другого — два карбоксила). При нагревании эквимолекулярных количеств этих мономеров происходит этерификация, и возникает полимерный сложный эфир (полиэфир). В общем виде данную реакцию (получение полиэфиров) выражают так:



Обратим внимание на то, что в процессе поликонденсации из реакционной смеси необходимо удалять выделяющуюся воду (или другой низкомолекулярный побочный продукт). В противном случае полимер может гидролизаться до исходных веществ с образованием равновесных систем. В полимерах, получаемых поликонденсацией, *мономерное звено* не соответствует тому определению, которое было дано выше для продуктов реакции полимеризации.

1. Почему структурным звеном полиэтилена принято считать $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, а не $-\text{CH}_2-$?
2. Что общего и в чём различие между молекулой мономера и структурным звеном образуемого им полимера?
3. Широко распространённый полимер полихлорвинил имеет строение



Найдите структурное звено полимера и определите структурную формулу мономера.

4. Полиэтилен с молекулярной массой около 28 000 представляет собой вязкую жидкость. Вычислите степень полимеризации такого полиэтилена.
5. В чём особенность понятия «молекулярная масса» для полимеров и низкомолекулярных веществ?
6. Как объяснить неудачи при перегонке высокомолекулярных соединений?
7. Охарактеризуйте зависимость свойств линейных полимеров от длины их макромолекул.
8. Поясните, могут ли полимерные нити быть более прочными по сравнению со стальными при соответствующей технике обработки.
9. Определите роль инициатора в процессе полимеризации. В чём различие между инициатором и катализатором?
10. Какими структурными признаками должны характеризоваться вещества, вступающие в реакцию: а) полимеризации; б) поликонденсации?
11. Можно ли полимеры одного и того же типа получать методами и полимеризации, и поликонденсации?

§ 45. Пластические массы (пластмассы)

- ☒ **Материалы, содержащие полимеры и способные в процессе переработки приобретать заданную форму и сохранять её при эксплуатации, называют пластмассами.**

По масштабу производства пластмассы занимают первое место среди полимерных материалов. В них сочетаются большая механическая прочность, относительно малая плотность, высокая химическая стойкость, хорошие тепло- и электроизоляционные свойства и т. д. Обычно пластмассы производятся из доступного сырья, они легко поддаются механической переработке. Всё это обусловило их широкое применение.

При получении пластмасс, наряду с полимерами, используют также и другие компоненты, для которых полимерное вещество является *связующим*. *Наполнители* (древесная мука, ткань, асбест, стекловолокно и др.) улучшают механические свойства пластмасс, снижают стоимость материала.



Рис. 103. Корпуса бытовых приборов, изготовленные из пластмасс

ческую характеристику образующих их полимеров. Термопластичные полимеры (например, полиэтилен) при нагревании размягчаются; в этом состоянии легко изменить их форму. При охлаждении они снова затвердевают, сохраняя приданную форму. При повторном нагревании опять размягчаются, принимая новую форму. Из термопластичных полимеров посредством нагревания и давления можно формовать различные изделия и при необходимости повторно подвергать их переработке.

Термореактивные полимеры, в отличие от термопластичных, при нагревании претерпевают химические превращения, в результате которых теряют пластичность, становятся неплавкими и нерастворимыми, потому что их макромолекулы представляют собой сложные пространственные структуры (подобно тем структурам, которые возникают при превращении каучука в резину). Следовательно, повторно переработать такой материал в новое изделие уже невозможно.



Рис. 104. Полиэтилен в гранулах поступает на перерабатывающие предприятия для изготовления товаров народного потребления

Для повышения пластичности при температуре переработки, устранения хрупкости к полимеру добавляют *пластификаторы*. Обычно это высококипящие сложные эфиры. При использовании пластмасс в них происходят деструктивные процессы (разрушение) под воздействием света, кислорода воздуха, других внешних воздействий. Для замедления этих процессов добавляют *стабилизаторы*. Если пластмассе требуется придать окраску, добавляют *красители*.

Для правильного обращения с пластмассами важно знать терми-

Рассмотрим некоторые наиболее распространённые полимеры, широко используемые в производстве пластмасс.

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ — твёрдый, бесцветный, термопластичный материал — получают полимеризацией этилена (рис. 104).

С учётом его химической природы (углеводород) можно сделать предположение о горючести полиэтилена и его химической стойкости по отношению к кислотам и щелочам. Действительно, полиэтилен

горит голубоватым, слабо светящимся пламенем. Растворы кислот, щелочей, окислителей (перманганата калия) на него не действуют.

Полиэтилен — хороший диэлектрик, его широко применяют для изоляции электропроводов и кабелей. Значительная водо- и газонепроницаемость плёнок полиэтилена, его нетоксичность позволяют использовать их как упаковочный материал для продуктов питания и различных изделий, а также как плёнки сельскохозяйственного назначения, например, при изготовлении теплиц и разного укрывного материала. Полиэтилен имеет преимущество перед стеклом, так как не поглощает необходимые растениям ультрафиолетовые лучи и не является хрупким.

Химическая стойкость полиэтилена предопределяет его широкое применение для изготовления разного рода труб, ёмкостей и деталей в химическом аппаратостроении.

Производят полиэтилен двух разновидностей — *полиэтилен высокого давления* (ПВД) и *полиэтилен низкого давления* (ПНД).

Полиэтилен, полученный при высоком давлении (120—320 МПа) и температуре 300 °С, имеет разветвлённое строение и низкую плотность. Полимеризация этилена при низком давлении (до 1 МПа) и температуре 60—70 °С в присутствии катализатора позволяет получать полиэтилен почти линейной структуры и высокой плотности. Полиэтилен низкого давления более прочный и жёсткий, так как имеет высокую степень кристалличности. Недостаток полиэтилена — сравнительно низкая теплостойкость (60—100 °С).



Полипропилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$)_n имеет много общего с полиэтиленом, однако в отличие от последнего, он размягчается при более высокой температуре (160—170 °С) и обладает повышенной прочностью. Это свойство объясняется тем, что в пачках молекул полипропилена метильные группы отдельных макромолекул как бы зацепляются друг за друга.

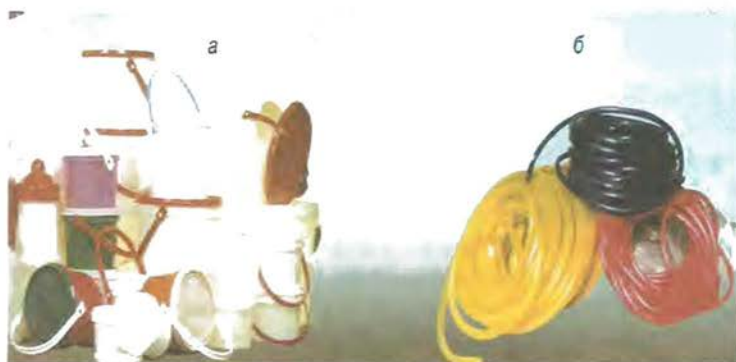


Рис. 105. Изделия из полиэтилена (а) и поливинилхлорида (б)

Полипропилен идёт на изготовление высокопрочной изоляции, трус деталей машин, химической аппаратуры. Высокая устойчивость к многократным изгибам и истиранию позволяет получать из него очень прочные нити, а из них — канаты, сети, технические ткани, а также ковры.

Недостаток полипропилена — невысокая морозостойкость.

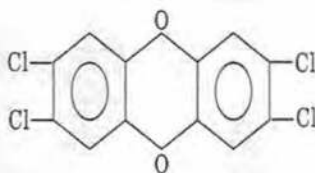
Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$, сокращённое название ПВХ, — термопластичный полимер, линейные макромолекулы которого построены по типу: «голова — хвост», т. е. углерод звена $-\text{CHCl}-$ соединяется только с углеродом звена $-\text{CH}_2-$. Получают его радикальной полимеризацией хлорэтилена (хлористого винила) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ в присутствии химических инициаторов.

По составу и строению поливинилхлорид можно рассматривать как хлорпроизводное полиэтилена. Он практически не горит, но сравнительно легко разлагается при нагревании, выделяя хлороводород. На основе поливинилхлорида, добавляя стабилизаторы и пластификаторы, получают различные негорючие пластмассы.

На основе ПВХ выпускают пластмассы двух типов: жёсткий продукт — *винипласт* и мягкий продукт — *пластикат*.

Из поливинилхлорида готовят химически стойкие детали химической аппаратуры, аккумуляторные банки и многое другое. Пластичный продукт идёт на изготовление линолеума, искусственной кожи, клеёнок непроемляемых плащей, используется для изоляции проводов, в том числе подводных кабелей и т. д.

К сожалению, поливинилхлорид не лишён недостатков. В настоящее время доказано, что широкое использование его нежелательно по экологическим соображениям. Изделия из поливинилхлорида, которые вышли из употребления, обычно сжигают в печах для уничтожения мусора. При этом образуется заметное количество так называемого диоксина, являющегося исключительно токсичным веществом.



диоксин

Диоксины очень медленно разлагаются в природных условиях и по этому накапливаются в окружающей среде, создавая большую опасность для человека.

Недостатком поливинилхлорида является также его термическая неустойчивость — при температуре выше 120°C он разлагается с выделением хлороводорода.

1. Приведите химизм возможной термической деструкции поливинилхлорида.

Полистирол $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$. Полимер имеет линейную структуру.

$$\begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

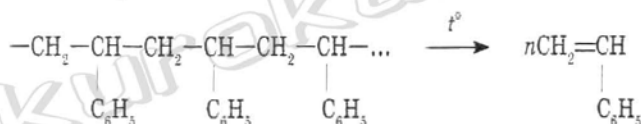
Молекулярная масса его от 50 000 до 350 000. Получают полистирол радикальной полимеризацией стирола.

2. Составьте уравнение этой реакции, осуществляемой по принципу «голова — хвост».

Зная строение полистирола, можно высказать предположения о его свойствах. Полистирол — термопластичный материал, обладающий высокими диэлектрическими свойствами, химически стойкий по отношению к кислотам и щелочам. Однако он заметно изменяется при контакте с азотной кислотой.

3. Какая реакция может протекать при контакте полистирола с азотной кислотой? Приведите её схему.

В отличие от ранее рассмотренных полимеров, полистирол при нагревании довольно легко *деполимеризуется*, т. е. разлагается с образованием исходного мономера:



Стирол является ядовитым веществом, поэтому деполимеризация полистирола — процесс нежелательный.

Наличие двойной связи в стироле легко проверить экспериментально.

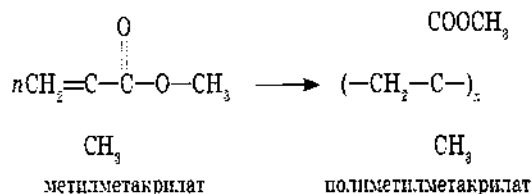
4. Напишите качественные реакции, подтверждающие непереломный характер продукта деполимеризации полистирола.

Как материал термопластичный полистирол легко поддается формованию. Из него готовят широкий ассортимент изделий. В качестве хорошего диэлектрика полистирол идет на производство деталей электро- и радиоаппаратуры, кабельной изоляции. Он плохой проводник тепла и поэтому применяется при производстве холодильников, осветительной аппаратуры и т. д.

Недостатками полистирола являются выше отмеченная низкая теплоустойчивость (не превышает 80 °C) и сравнительно высокая хрупкость, что ограничивает возможности его использования. В связи с этим в настоящее время предложен очень ценный материал, родственник полистиролу, который обладает хорошими механическими качествами. Этот материал пред-

ставляет собой как бы гибрид полистирола и каучука. Его получают способом полимеризации стирола, в котором предварительно растворён каучук. Готовят также композиционный материал, содержащий 30—40% наполнителя и до 10% каучука.

Полиметилметакрилат. Химическое название полимера определяется названием его мономера — метилового эфира метилакриловой (сокращённо — метакриловой) кислоты.



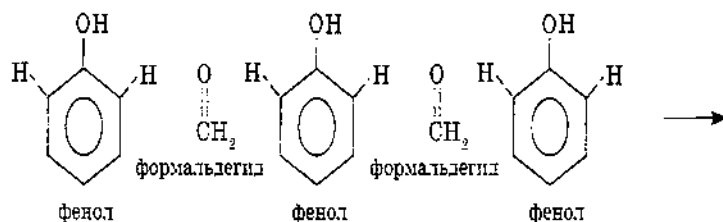
Этот полимер имеет линейную структуру, термопластичен, получаю его радикальной полимеризацией мономера в присутствии химического инициатора. Он растворим в большинстве органических растворителей.

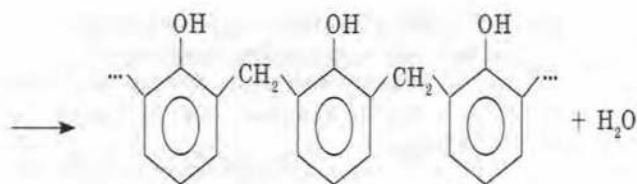
Полиметилметакрилат — твёрдое, бесцветное и светостойкое вещество, разбивающееся при ударе. Из-за своей прозрачности он получил название *органического стекла*. В отличие от обычного силикатного, органическое стекло легко обрабатывается механическими способами и подвергается склеиванию.

Полимер используют в качестве высокопрочных стёкол для остекления салонов самолётов, изготовления часовых и оптических стёкол, линз и призм, а также в стоматологии.

Фенолформальдегидные пластмассы. Эти пластмассы получают из высокомолекулярных веществ — фенолформальдегидных смол. Их синтезируют поликонденсацией фенолов с формальдегидом в присутствии небольших количеств кислот или щелочей. При эквимолекулярном соотношении реагентов или некотором избытке фенола образуются преимущественно линейные полимеры — *новолаки*.

Основным моментом реакции является замещение в фенольном ядре атомов водорода. При проведении реакции в условиях избытка формальдегида и при нагревании поликонденсация происходит глубже. Линейные молекулы, указанные на схеме, как бы сшиваются группами CH_2 , образуя высокомолекулярное соединение пространственной структуры — *резолы*.





фенолформальдегидная смола

Резолы являются уже термореактивным полимером, который обычно используют при изготовлении композиционных материалов, в том числе стеклопластиков. Стеклопластики применяют в авиационной технике, судостроении, строительстве, производстве мебели и тары.

Вопросы и задания

1. Назовите известные вам материалы, пластичные при нагревании.
2. В чём сходство полиэтилена и полипропилена по строению и свойствам с предельными углеводородами?
3. Полимеризацией изобутилена получают высокомолекулярное вещество — полиизобутилен. Укажите структурное звено полимера.
4. Каким образом проявляется различие свойств полиэтилена высокого и низкого давления? Чем это различие объясняется?
5. При полимеризации несимметричных алкенов (например пропилена) молекулы мономера могут соединяться между собой по-разному («голова — хвост», «голова — голова» и смешанный порядок соединения). Приведите структуру полипропилена, образованного по характеру связи мономеров «голова — голова» и «голова — хвост».
6. Вычислите степень полимеризации полипропилена, приняв его среднюю молекулярную массу, равной 100 000.
7. Полимеризацией тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ получают политетрафторэтилен, превосходящий по химической стойкости все другие полимеры и такие благородные металлы, как золото и платина. Составьте уравнение реакции полимеризации тетрафторэтилена, укажите его структурное звено. Чем можно объяснить исключительную химическую стойкость полимера? Обладает ли он горючестью?
8. Определите массовую долю хлора в поливинилхлориде (не вычисляя молекулярной массы полимера).
9. Как опытным путём подтвердить, что имеющийся образец пластмассы является поливинилхлоридом?
10. Что собой представляет диоксин? Почему лишь в последние десятилетия он стал накапливаться в окружающей среде? Вследствие чего он крайне медленно разлагается в природе?
11. Вы познакомились с полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты. Сопоставьте этот процесс с полимеризацией метилового эфира акриловой кислоты.
12. Сравните химические свойства полипропилена и полистирола.
13. В чём заключается важное различие поликонденсации формальдегида с фенолом и 4-метилфенолом?

14. При нагревании выше 200°C полиметилметакрилат деполимеризуется, подобно полистиролу. Составьте уравнение реакции деполимеризации.
15. Зная химическое строение полиметилметакрилата, объясните меньшую стойкость его к растворам кислот и щелочей (при нагревании) по сравнению с другими рассмотренными полимерами.
16. Охарактеризуйте полимерные материалы, получаемые на основе фенолформальдегидной смолы с применением различных наполнителей.
17. Назовите органические полимеры, с которыми люди постоянно встречаются в быту. Оцените их потребительские свойства.
18. Предложите способы использования отработавших изделий из полиэтилена.

§ 46. Синтетические волокна

Изготовление волокон и тканей на их основе тоже составляет обширную область народнохозяйственного применения синтетических высокомолекулярных веществ. Современные люди знают, что, кроме природных волокон (льна, хлопка, шерсти), в промышленности получают так называемые *искусственные* волокна. Примером их является ацетатное волокно. Но производят его из природного полимера — целлюлозы. Вспомним, что целлюлозу сначала подвергают химической обработке, чтобы сделать растворимой, а затем из раствора формуют нити.

1. Каким химическим превращениям подвергается целлюлоза при получении ацетатного волокна?

Производство искусственных волокон, основывающееся на переработке природных полимеров, не может покрыть всё возрастающую

потребность в волокнистых материалах. Возникла необходимость изготовления волокна из синтетических высокомолекулярных соединений. В отличие от искусственных, волокна, получаемые из синтетических полимеров, называют *синтетическими*. Искусственные и синтетические волокна объединяют в одну группу *химических волокон* (рис. 106), так как при производстве тех и других (в отличие от природных волокон, которые называют *натуральными*) используются химические методы.



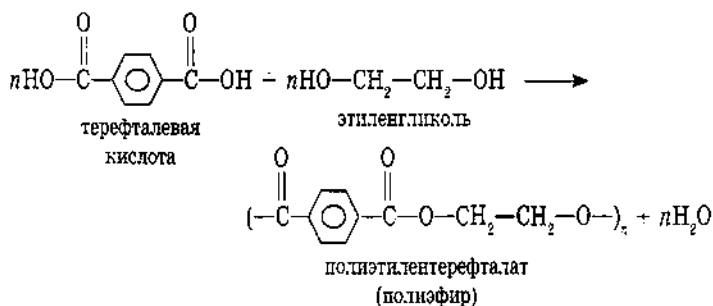
Рис. 106. Химические волокна и красители для них — продукция химических заводов

В настоящее время в больших количествах выпускают следующие виды синтетических волокон: *полиамидные* (капрон, анид), *полиэфирные* (лавсан), *полиакрилонитрильные* (нитрон), *поливинилхлоридные* (хлорин). В незначительных объёмах производят синтетические волокна, обладающие рядом специальных свойств — негорючестью, термостойкостью, биологической активностью.

Синтетические волокна отличаются высокой прочностью, эластичностью, не мнутся. В то же время они имеют недостатки гигиенического характера: малая гигроскопичность (плохо впитывают влагу), способность накапливать статическое электричество. Производство комбинированных тканей из смеси натуральных и синтетических волокон позволяет использовать преимущества первых и свести к минимуму недостатки вторых.

Рассмотрим синтетические волокна, получившие наибольшее распространение.

*Волокно лавсан** (*терилен*) является представителем полиэфирных волокон. Полимер, применяемый для производства волокна, — продукт поликонденсации двухатомного спирта этиленгликоля с двухосновной карбоновой кислотой, называемой терефталевой. В данном случае процесс этерификации (получение сложного эфира) по своей сути есть поликонденсация и приводит к образованию полиэфира — полиэтилентерефталата (лавсана):



Полимер получается в виде смолы. Макромолекулы в нём расположены беспорядочно; в волокне же они должны быть ориентированы вдоль его оси, чтобы волокно приобрело необходимую прочность. С этой целью синтезированную смолу плавят и пропускают через фильеры.

Волокно лавсан обладает большой прочностью, износостойкостью, свето- и термостойкостью, оно является хорошим диэлектриком, устойчиво к действию кислот и щелочей средней концентрации. Концентрированные кислоты действуют на него разрушающе.

* Название волокна составлено из первых букв названия лаборатории, где оно было разработано, — лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук СССР.

2. Какая реакция может протекать при взаимодействии лавсана с концентрированными кислотами и щелочами? Напишите схемы реакций.

Изделия из нитей лавсана широко известны. Это ткани для изготовления различных видов одежды, трикотажные изделия, тюль, обивочные материалы и т. д. Поскольку лавсан, как можно видеть по химическому строению, не гигроскопичен, то при производстве тканей его используют преимущественно в смеси с природными волокнами. В таком случае лавсан обеспечивает прочность, износостойкость изделия, а другие волокна — его гигиеничность. Ткани с лавсаном почти не мнутся — это повышает их потребительские качества.

Высокая прочность лавсана позволяет готовить из него также изделия технического назначения — канаты, транспортёрные ленты, рыболовные сети, фильтровальные ткани, пожарные рукава и др. Большие объёмы производства можно организовать на крупных предприятиях (рис. 107).

Волокно капрон. Его синтез уже рассмотрен в § 44. Кэпрон является важным представителем полиамидных волокон. Такое название определяется наличием в макромолекулах амидных связей.

Капроновые волокна отличаются высокой прочностью и устойчивостью к истиранию. Они не впитывают влагу, поэтому не теряют прочности во влажном состоянии, после стирки быстро сохнут и легко принимают прежний вид. У капронового волокна есть и недостатки. Оно гидролизруется при действии кислот по месту амидных связей.

3. По химической устойчивости капрон уступает лавсану. Приведите схему гидролиза. Что является продуктом полного гидролиза капрона?

Сравнительно невелика и термостойкость капронового волокна: при нагревании прочность его снижается, а при 215°C происходит плавление полимера. Вот почему нельзя гладить вещи из капрона горячим утюгом.

Одежда и иные изделия, получаемые из капрона в сочетании с другими типами волокон, стали уже обычными в нашем быту. Это искусственный мех, ковровые изделия, обивочные материалы и т. д. Капроновое волокно идёт на изготовление рыболовных сетей, фильтровальных материалов, каркасов авто- и авиапокрышек. Кроме этого, капроновая смола используется для изготовления деталей машин и



Рис. 107. Предприятие по производству синтетического волокна из лавсана

механизмов — зубчатых колёс, втулок, подшипников и т. п., отличающихся большой прочностью и износостойкостью.

Волокно нитрон (другое название — **акрилан**) получают из полиакрилонитрила — продукта полимеризации акрилонитрила:



Волокно нитрон выпускают, главным образом, в виде штапельного волокна. По внешнему виду оно напоминает натуральную шерсть. Устойчиво ко многим химическим реагентам. Применяется для производства верхнего трикотажа, ковров, меха, обивочных и фильтровальных тканей.

Вопросы и задания

1. Почему одни волокна формируются из раствора, а другие — из расплава полимера? Сравните технологические процессы. Что в них общего и чем они различаются?
2. Вы познакомились с полиэфиром — лавсаном. Составьте структуру полимера, который можно получить, если терефталевую кислоту (пара-изомер) заменить на изомеры — *орто*-фталевую или *мета*-фталевую кислоты. Объясните, почему для синтеза волокна употребляется только терефталевая кислота.
3. При полном гидрировании бензольных ядер в лавсане будет ли новый полимер отличаться своими свойствами от исходного?
4. Упрочнённое волокно из капрона для кордной ткани (каркас автопокрышек) готовится особенно сильным вытяжением. С какой целью это делают?
5. Волокно анид (нейлон) получают из продукта поликонденсации гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. Приведите схему этой реакции.

Домашнее задание

Изучите этикетки покупаемой в вашей семье одежды. Какая информация о природе тканей содержится в этикетках?

С развитием промышленности и транспорта возрастает потребность в материалах, сочетающих достаточную прочность с *эластичностью*, т. е. способностью возвращаться к исходной форме после снятия нагрузки. Материалы такого типа получили общее название *эластомеров*. Сто лет резина на основе натурального каучука оставалась практически единственным эластомером, удовлетворяющим потребности производства. И когда стала ощущаться острая нехватка натурального сырья, химия, как это происходило уже неоднократно, предложила свой путь решения важной технической проблемы. Мы уже рассмотрели (§ 12) структуру натурального каучука и сущность процесса вулканизации, превращающего каучук в резину.

В настоящее время значительная часть потребностей в эластомерах покрывается за счёт хорошо налаженного производства синтетических каучуков (СК).



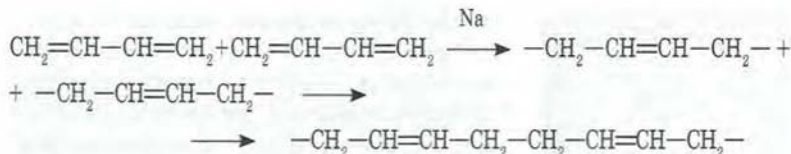
Рис. 108. Волжский завод синтетического каучука — одно из крупнейших предприятий нефтехимического комплекса России

Впервые в мире их промышленный выпуск организован в Советском Союзе в 1932 г. по технологии, разработанной академиком С. В. Лебедевым. За 70 лет развития отрасли освоены десятки видов эластомеров. Первым в этом перечне является синтетический бутадиеновый каучук. Ниже приводится краткая характеристика основных марок синтетических каучуков, получивших наибольшее распространение.

Синтетические каучуки производят на крупных предприятиях (рис. 108) полимеризацией мономеров, имеющих природу сопряжённых диенов (каучукогены). Поэтому и названия синтетическим каучукам дают по исходным мономерам.

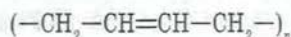
Бутадиеновый каучук (СКБ) — продукт полимеризации бутадиена, или дивинила.

Полимеризация бутадиена по способу С. В. Лебедева проводится в присутствии катализатора — металлического натрия. Упрощённо процесс можно представить следующим образом:



и т. д.

Схема полимеризации бутадиена аналогична процессу получения полиизопрена (§ 12). Химическое строение бутадиенового каучука выражается формулой:



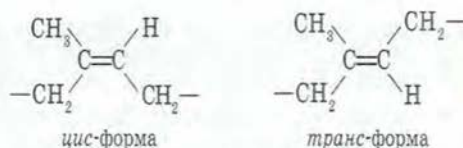
Для придания эксплуатационных качеств его, как и натуральный каучук, подвергают вулканизации. Резина на основе бутадиенового каучука обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью, высокой износ- и морозостойкостью. Его применяют в производстве шин, резинотехнических изделий, для изоляции кабелей и др.

➤ **Стереорегулярные каучуки.** Синтетические каучуки первого поколения уступают натуральному по эластичности и механической прочности резины на их основе. Данные свойства часто являются решающими при изготовлении изделий, испытывающих во время эксплуатации многократные деформации, например автомобильных шин. Натуральный каучук — это полиизопрен. Поэтому была поставлена задача получить синтетический изопреновый каучук.

В результате длительных исследований эту задачу решили. Но свойств натурального каучука в полной мере достичь не удалось. Прогресс был достигнут только после завершения исследовательских работ, которые показали, что различия в свойствах природного и синтетического изопренового каучуков определяются особенностями пространственной организации их элементарных звеньев.

Приведите структурное звено изопренового каучука.

Оказалось, что цепи полимера могут располагаться в пространстве относительно кратной связи по-разному:



Для природного каучука характерна *цис*-форма. Благодаря этому макромолекулы похожи на пружину, что и обуславливает высокую эластичность каучука. Синтетические каучуки с большим содержанием *цис*-формы называют *стереорегулярными* каучуками. В случае *транс*-строения



Рис. 109. Производство автомобильных шин — наиболее крупный потребитель синтетических каучуков

звеньев макромолекулы оказываются более вытянутыми, и такой полимер обладает меньшей эластичностью. Подобный полимер существует в природе и называется *гуттаперча*. Он значительно уступает по физико-механическим свойствам натуральному каучуку.

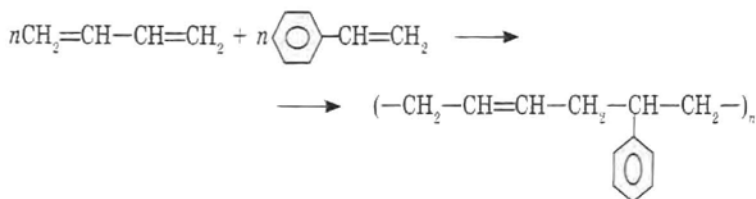
На первых этапах химического синтеза каучука в макромолекуле образовывались звенья как *цис*-, так и *транс*-конфигурации. Это отражалось на свойствах полимера.

Но проблему синтеза стереорегулярного изопренового каучука всё же удалось решить. Были найдены катализаторы, которые обеспечивали направленный синтез *цис*-формы (стереорегулярный процесс). Открытие этих катализаторов стало поворотным пунктом в производстве стереорегулярных полимеров, а учёные К. Циглер

и Д. Натта, разработавшие научные основы данного катализа, были удостоены Нобелевской премии. В настоящее время такой каучук в больших масштабах выпускается нашей промышленностью. Количество *цис*-формы мономерных звеньев достигает 95—98%, лишь незначительно уступая натуральному каучуку. Изопреновые стереорегулярные каучуки (СКИ) — лучший заменитель натурального каучука. Применяют в производстве шин, резинотехнических изделий, электроизоляционных покрытий.

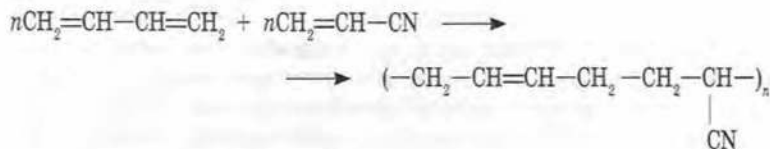
Стереорегулярную полимеризацию используют и в производстве других каучуков, в частности бутадиенового. Содержание *цис*-формы удалось довести до 90%, что позволило существенно повысить эксплуатационные качества резин на его основе.

Бутадиен-стирольный каучук (СКС) — продукт совместной полимеризации (сополимеризации) бутадиена и стирола:



Содержание мономерных звеньев в полимерной цепи регулируют в ходе реакции полимеризации, доля стирола составляет около 30%. Резина на основе СКС обладает высокой износостойкостью. Главные её потребители — производство шин (рис. 109) и резиновой обуви.

Бутадиен-нитрильный каучук (СКН) получают сополимеризацией бутадиена с акрилонитрилом:



Резина на основе СКН обладает масло-, бензо- и теплостойкостью.

Несмотря на то что перечень известных в настоящее время синтетических каучуков весьма обширный, ни один из них по всему комплексу полезных свойств пока не достиг уровня натурального каучука. Однако по отдельным показателям — механической прочности, химической стойкости (особенно к действию окислителей), термо- и огнестойкости — многие синтетические каучуки превосходят натуральный. Каждый из них находит применение в соответствии со своими свойствами.

Вопросы и задания

1. В чём различие между эластичностью и пластичностью?
2. Назовите структурный фактор, различающий макромолекулы каучуков и волокон. Как это сказывается на их свойствах?
3. Что происходит при полном гидрировании бутадиенового каучука? Каким образом изменятся свойства полимеров?
4. Полимеризацией мономера хлоропрена $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}_2$

получают хлоропреновый каучук, характеризующийся высокой устойчивостью к действию света, теплоты и растворителей, слабой набухаемостью в бензине (это очень важное свойство). Составьте уравнение полимеризации хлоропрена и формулу структурного звена полимера.

5. Постарайтесь установить причину высокой устойчивости резин на основе СКН в углеводородной (неполярной) среде. Определите, где могут найти практическое применение такие резины.

Домашнее задание

Изготовьте из пластилина модель части макромолекулы бутадиенового каучука стереорегулярного строения.

Мы заканчиваем изучение курса органической химии, который познакомил старшеклассников с основным теоретическим материалом, а также с важнейшими типами и классами органических соединений. Курс имел и другую задачу — подготовить молодых людей к тому, что общество будет усиливать внимание к созданию новых органических соединений и расширять их практическое использование без нарушения гармонических отношений человека и природы.

Наконец, ещё одно положение проходило через содержание учебника — это единство материального мира: неорганическая и органическая химия — две ветви единой науки о веществах и их превращениях.

Настало время проверить свои знания, вспомнить изученное и сделать некоторые обобщения.

Строение и свойства органических веществ. В основе теоретических представлений органической химии лежат взгляды А. Кекуле, А. Купера и, особенно, учение А. М. Бутлерова о химическом строении веществ и о взаимном влиянии атомов в молекулах. Его взгляды в дальнейшем были дополнены стереохимическими и электронными представлениями, которые объяснили пространственное расположение атомов в молекуле, природу химической связи и электронные взаимодействия в молекуле. Таким образом, была создана современная теория реакционной способности органических соединений, имеющая большую предсказательную силу.

В основе структуры органических веществ лежат связанные между собой атомы углерода, образующие скелет молекул. Известны различные типы этих скелетов — открытые цепи и замкнутые в циклы, при этом открытые цепи бывают неразветвлённые и разветвлённые. Циклические структуры могут включать и иные, кроме углерода, атомы, которые называются гетероциклическими. Уже при рассмотрении характера углеродных цепей простейших соединений мы встречаемся с зависимостью свойств веществ от порядка соединения атомов. Вещества могут иметь один и тот же молекулярный состав, но при неодинаковом строении углеродной цепи — различные свойства. Вспомните отличия в свойствах изомеров предельных углеводородов.

Мы познакомились с функциональными группами:

галогенами ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$), гидроксильной $-\text{OH}$, альдегидной $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$,

кетонной $-\text{C}(=\text{O})-$, карбоксильной $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, аминогруппой $-\text{NH}_2$,

атомными группировками простых эфиров $R-O-R'$,

сложных эфиров $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'$, кратными связями $C=C$ и $C\equiv C$.

Функциональные группы обуславливают характерные свойства веществ и определяют принадлежность их к тем или иным классам соединений. С учётом знания особенностей этих групп мы более полно, чем в начале курса, понимаем, какое значение имеет порядок соединения атомов в молекулах и влияние этого фактора на свойства веществ.

Очень важными явились представления о гомологии и изомерии. Наряду со свойством атомов углерода соединяться в цепи, они показывали причины многообразия органических соединений. На протяжении курса мы знакомились с разными видами *структурной изомерии*: изомерией углеродного скелета, изомерией положения связи, заместителей в углеродной цепи, взаимного положения функциональных групп. Встречали изомерные вещества, принадлежащие разным классам органических соединений. Пространственное расположение атомов и групп атомов относительно двойных связей и плоскостей пиклов определило такой вид изомерии, как геометрическая, или *цис*-, *транс*-изомерия. Геометрическая изомерия позволяет объяснить строение натурального каучука, причину его высокой эластичности и почему учёным так долго не удавалось получить синтетический каучук, равноценный по свойствам натуральному. Мы видели, каким сложным является пространственное строение белковых молекул и что представляет собой двойная спираль ДНК.

Электронная теория вооружает нас наиболее глубокими знаниями о строении веществ и сущности химических превращений. Представления о гибридизации электронных орбиталей позволили понять, почему четыре σ -связи в случае sp^3 -гибридизации имеют тетраэдрическую направленность (например, в молекуле метана), три σ -связи в случае sp^2 -гибридизации направлены под углом 120° друг к другу и расположены в одной плоскости (в молекуле этилена), две σ -связи при sp -гибридизации лежат на одной прямой (в молекуле ацетилен). Мы знаем также, что не участвующие в гибридизации p -орбитали при боковом их перекрывании образуют в молекулах π -связи: одну — в случае sp^2 -гибридизации и две — при sp -гибридизации.

Исходя из строения атомов и природы химических связей, электронная теория объясняет многое из того, что оставалось непонятным в рамках предшествовавших воззрений. Почему порядок соединения атомов влияет на свойства веществ? В чём сущность взаимного влияния атомов? Почему кратные связи реакционноспособнее одинарных? Почему в бензоле при его высокой неопределённости сочетаются свойства предельных и непредельных углеводородов? Почему ароматическими свойствами обладают некоторые азотсодержащие гетероциклические соединения? Постарайтесь дать ответы на эти вопросы.

На основе электронных представлений о природе химической связи мы узнали сущность взаимного влияния атомов в молекулах. На примере простейших галогенопроизводных углеводородов мы видели, как включение атома галогена в молекулу повлияло на её свойства.

В дальнейшем выяснение электронных влияний в молекуле позволило нам понять закономерности реакционной способности органических соединений, например правило Марковникова, описывающее направление присоединения к непредельным углеводородам кислотных соединений типа HX . Вспомним, что для объяснения правила Марковникова мы принимали во внимание как роль статического электронного фактора (распределение электронной плотности в молекуле до разрыва химических связей), так и динамического фактора, учитывающего относительную стабильность тех промежуточных активных частиц, через образование которых протекает химическая реакция.

Теперь самостоятельно рассмотрите (если нужно, обращаясь к учебнику), в чём заключается взаимное влияние атомов в молекулах известных вам органических веществ. Для этого сопоставьте, например, свойства бензола, фенола и этилового спирта; одноатомного спирта, фенола и карбоновой кислоты; алкиламинов, аммиака и ароматических аминов. Ответьте на следующие вопросы. Почему спирты проявляют кислотные свойства? Почему степень их диссоциации меньше, чем у воды? Почему она повышается, если в углеводородный радикал ввести атом галогена? Почему фенол обладает кислотными свойствами в большей степени, чем спирты, а у карбоновых кислот они выражены ещё сильнее? Почему муравьиная кислота оказывается наиболее сильной из одноосновных незамещённых карбоновых кислот? Как местоположение галогена в радикале кислоты влияет на степень её диссоциации? Почему алифатические амины оказываются более сильными, а ароматические амины — менее сильными основаниями, чем аммиак? Почему пиридин обладает свойствами оснований, а у пиррола эти свойства выражены очень слабо?

На основании всего изложенного мы можем сделать обобщающий вывод, что свойства органических веществ зависят от их состава, химического, пространственного и электронного строения молекул.

Теперь ваша задача заключается в том, чтобы на основе теоретических знаний, обобщённо рассмотреть важнейшие свойства органических соединений, обратив внимание на наиболее характерные из них. В первую очередь нужно охарактеризовать и записать в тетрадь уравнения следующих химических реакций:

- а) предельные углеводороды — реакции разложения на простые вещества, замещения, галогенирования, изомеризации, окисления, крекинга;
- б) непредельные углеводороды — реакции галогенирования, присоединения галогенов, галогеноводородов, воды, окисления и полимеризации;
- в) ароматические углеводороды — реакции присоединения и замещения (окисления) в активной части алкилбензолов и в ароматическом ядре;

г) одноатомные спирты — реакции со щелочными металлами, галогеноводородами, реакции внутри- и межмолекулярной дегидратации, окисления, образования сложных эфиров;

д) альдегиды — реакции восстановления и окисления, присоединения воды и спирта;

е) карбоновые кислоты — реакции с металлами, оксидами металлов, основаниями, реакции этерификации;

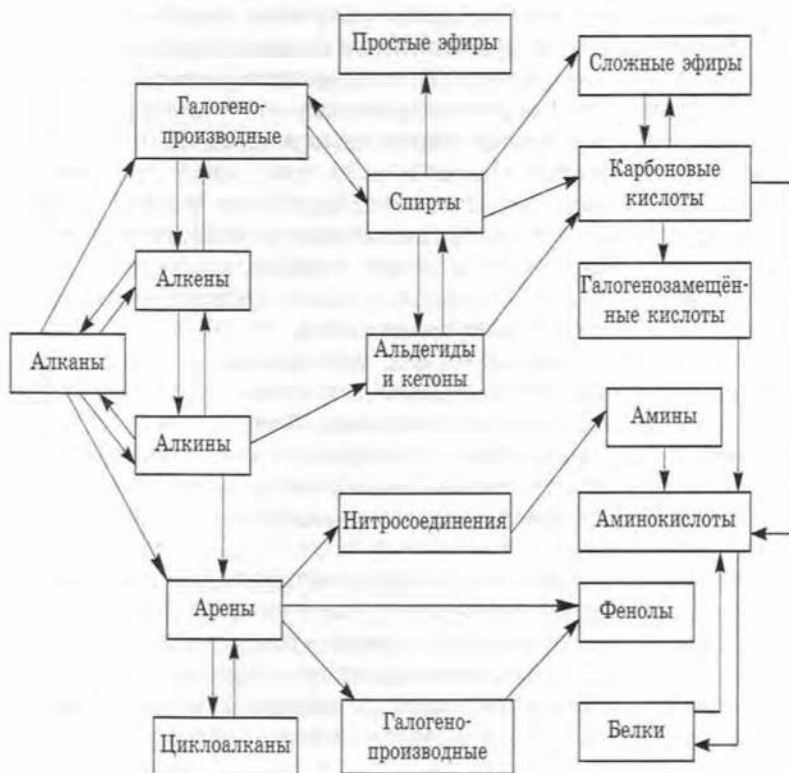
ж) сложные эфиры — реакция гидролиза.

Вспомнив указанные реакции, постарайтесь привести принципиальную схему генетической связи различных классов органических соединений. Возможно, ваша схема будет несколько отличаться от схемы, приведённой ниже.

Назовите известные вам реакции, характерные для веществ других классов, в том числе биополимеров и иных природных соединений.

Схема 8

Генетическая связь различных классов органических соединений



Анализируя химические свойства органических соединений, нельзя не заметить, как тесно они связаны взаимными переходами: из веществ одного класса путём последовательных превращений получают вещества многих других классов. Заметим, что большинство реакций являются обратимыми. Практически все органические соединения могут быть получены тем или иным способом из наиболее простых продуктов — алканов. Эту генетическую цепь последовательных превращений — от алканов до наиболее сложных органических веществ — можно проследить на схеме 8.

Если учесть, что углеводороды, находящиеся в основе систематики органических соединений, в свою очередь, могут быть синтезированы из углерода и водорода, значит, органические вещества генетически связаны и с неорганическими. Данную генетическую связь можно проследить и на примере образования ацетилена из неорганических веществ. Составьте схему соответствующих химических превращений. На основе материала учебника вы сможете выстроить цепочку превращений, начинающуюся карбонатом кальция и углём, а заканчивающуюся этиловым эфиром уксусной кислоты или бутадиеновым каучуком.

Промышленный основной (многоотнажный) органический синтез. Из углеводородов синтезируют все другие органические соединения. Поэтому на основе углеводородов в промышленности получают огромное количество органических веществ и материалов, необходимых народному хозяйству.

Богатейшие природные источники углеводородов — нефть, попутный и природный газы. На основе их химической переработки создана и быстро развивается важная отрасль народного хозяйства — *нефтехимическая промышленность*. Именно нефтехимия производит широко используемые синтетические продукты, которые нам хорошо известны из курса органической химии, — галогеноуглеводороды, спирты и фенолы, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их производные, мономеры для синтеза полимерных веществ, синтетические моющие средства и т. д.

Основная масса добываемой нефти, как мы знаем, идёт на производство различных видов топлива. Для органического синтеза используется пока ещё малая доля углеводородного сырья. В связи с тем, что природные запасы нефти ограничены, а потребность в ней как химическом сырье велика, становится актуальной задачей снижение доли нефтепродуктов в топливно-энергетическом балансе страны за счёт развития других источников энергии.

Следует отметить, что почти все процессы производства органических продуктов являются каталитическими. Поэтому идёт интенсивный поиск наиболее активных катализаторов, особенно катализаторов избирательного действия. Последние могут сделать современные технологии экономически рентабельными и экологически приемлемыми, так как обеспечат превращение исходных продуктов в желаемые вещества, а не в трудноразделяемые смеси.

Промышленный тонкий органический синтез. В последние годы возросла потребность в лекарствах, витаминах, пищевых добавках, красителях, душистых веществах, средствах защиты растений и т. д. Между тем все эти вещества, как правило, имеют сложное строение и поэтому их синтез классическими способами весьма трудоёмкий и дорогой. Иногда их можно выделять из природных источников, например из тропических растений, однако часто этот подход бесперспективен по экономическим соображениям. Поэтому современная химия ориентируется на путь сложного (тонкого) органического синтеза. Ведутся исследования по поиску принципиально новых типов реакций и методов активации веществ. Уже сегодня достигнуты такие результаты, которые позволяют с оптимизмом смотреть на перспективы тонкого органического синтеза. Вероятно, эти научные направления в ближайшие десятилетия будут одними из доминирующих в области естественных наук. В достижении поставленных задач всё более весомым становится вклад биохимических производств.

Органическая химия среди наук о природе. Химия, наряду с другими науками, вносит большой вклад в формирование мировоззрения. Изучая химическую форму движения материи, она вооружает нас знаниями о мире веществ, без чего не может быть понята жизнь природы. Органическая химия в системе естественных наук занимает место *между неорганической химией и биологией*. Раскрывая процесс постепенного усложнения веществ, их разнообразные превращения, она помогает понять эволюцию вещества в природе и материальные основы жизнедеятельности организмов, сущность более высокой формы движения материи — биологической. Вместе с тем прогресс в области органической химии направлен и на решение экологических проблем. Отметим влияние науки на совершенствование процессов переработки сырья, уменьшение вредных выбросов в атмосферу, создание безотходных производств и т. д.

Мы убедились, что все органические вещества взаимосвязаны. Они генетически объединены между собой. В то же время органические вещества взаимосвязаны с неорганическими. Эта связь в последний период наиболее наглядно продемонстрирована работами по изучению фуллеренов.

Другое направление взаимодействия органической и неорганической химии заключается в создании особой химической дисциплины, изучающей органические производные различных элементов — металлов, кремния, фосфора, бора, благородных газов и др. Некоторые из этих соединений изучены на заре развития органической химии, однако в то время их важность не была понята. Лишь в середине прошлого века это направление ярко заявило о своих успехах и проблемах. Тогда и возникло его название — *химия элементоорганических соединений*, предложенное одним из выдающихся учёных того времени академиком А. Н. Несмеяновым. Сегодня элементоорганические соединения используются в изучении фундаментальных химических задач, они также активно применяются в



НЕСМЕЯНОВ АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ (1899—1980). Профессор и долгие годы ректор Московского университета, академик. Основатель научной школы химии элементоорганических соединений. Открыл и исследовал многие химические реакции. Синтезировал органические соединения олова, свинца, сурьмы, ртути и других металлов, а также фосфорорганические и фторорганические соединения. Установил закономерные связи между положением металла в периодической системе и свойством образовывать металлоорганические соединения. Сформировал новое направление химических исследований по созданию синтетических пищевых продуктов.

развитии современной техники и медицины. Вспомним, что такое фундаментальное понятие в химии, как *валентность*, было сформулировано в середине XIX в. в результате изучения металлоорганических соединений.

Изучение теории строения показало, что научное познание всё в большей степени проникает в мир атомов и молекул, открывает всё более глубокие явления и закономерности микромира. В связи с этим органическая химия всё больше ориентируется на тесное взаимодействие со всеми естественными науками и, прежде всего, с физикой. В работах органиков давно плодотворно используются возможности квантовой химии, что знаменует укрепление позиций количественного подхода в исследованиях. Ещё шире развиваются направления по привлечению информативных физических методов для установления строения и пространственной организации органических соединений, а также по выявлению механизмов классических и новых реакций.

В заключение можно отметить, что органическая химия не только изучает окружающую нас реальность, но и тем самым вносит собственный вклад в формирование современного естествознания. Эта наука развивает активное начало и своим инструментом — органическим синтезом — расширяет границы известного материального мира. Она создаёт неизвестные ранее типы веществ и показывает новые возможности межмолекулярных взаимодействий. Органическая химия сама формирует объекты последующих исследований.

Параллельно органическая химия делает результативными попытки использовать её методы анализа для изучения объектов других планет и межзвёздного пространства. Получена бесценная информация о строении углеродных соединений, пребывающих в космосе. В начале 2005 г. на поверхность Титана, спутника планеты Сатурн, спустился международный космический аппарат, с помощью которого было установлено, что плотная атмосфера Титана состоит из азота и метана. На Титане идут метановые дожди и текут метановые реки. Можно предположить, что среди школьников, читающих эту книгу, есть и те, кто в дальнейшем создаст новую дисциплину с названием «Органическая химия космоса».

1. Качественное определение углерода, водорода и хлора в органических веществах



Опыт 1. Качественный состав жидких и твёрдых углеводов можно установить путём окисления их оксидом меди(II).

Поместите в сухую пробирку 1 г порошка оксида меди и совсем немного (0,2 г) парафина, керосина или вазелинового масла. Жидкие нефтепродукты должны пропитать оксид меди. Пробирку с парафином для этой цели следует подогреть, чтобы твёрдый нефтепродукт расплавился.

Придав пробирке горизонтальное положение, внесите в неё небольшое количество обезвоженного медного купороса и закройте пробкой с газоотводной трубкой так, чтобы порошок сульфата меди находился возле пробки. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с известковой водой (рис. 110).

Смесь веществ нагревайте на слабом огне. Что замечаете на стенках пробирки? Какие изменения происходят с сульфатом меди и известковой водой?

Прекратите нагревание. После того как пробирка остынет, удалите из неё сульфат меди и извлеките продукты реакции. Во что превратился оксид меди при окислении углеводов?

Какой вывод можно сделать на основе проведённого опыта о качественном составе взятых для исследования нефтепродуктов? Приведите уравнения реакции полного окисления оксидом меди предельного углеводорода, в состав молекулы которого входят 14 атомов углерода.

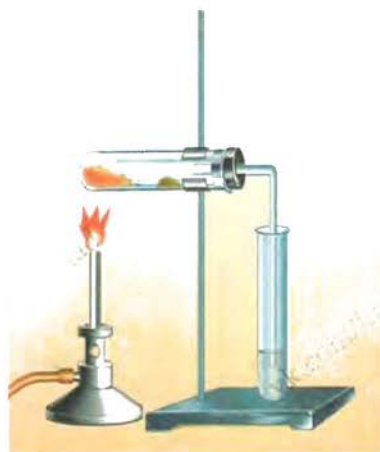


Рис. 110. Качественное определение углерода и водорода в органическом веществе



Опыт 2. Обнаружение хлора. Наличие хлора можно установить при нагревании органического вещества с медью: хлор образует с медью летучую соль, окрашивающую пламя в характерный зелёный цвет (проба Бейльштейна).

Сделайте спираль на конце медной проволоочки и прокалите её в пламени горелки до тех пор, пока пламя от спирали уже не будет больше окрашиваться.



Рис. 111. Качественное определение галогена в органическом соединении

Прикоснитесь спиралью к испытуемой жидкости (например, к 2—3 каплям дихлорэтана, хлороформа или тетрахлорметана) и быстро перенесите спираль в пламя горелки.

Наблюдайте зелёное окрашивание пламени, свидетельствующее о наличии хлора во взятом органическом растворителе (рис. 111).

Таким же способом проверьте, содержится ли хлор в другом выданном вам для исследования образце.

2. Получение этилена и опыты с ним

Составьте уравнение реакции получения этилена при нагревании этилового спирта с серной кислотой.



Опыт 1. Получение этилена. Соберите прибор, как показано на рисунке 112, и проверьте его на герметичность. Налейте в широкую пробирку (колбу) 5 мл выданной вам смеси спирта с серной кислотой (на 1 объём спирта — 3 объёма серной кислоты). Поместите в смесь немного песка (предварительно его прокалив) или пемзы, чтобы избежать толчков жидкости при кипении. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в штативе, как показано на рисунке. Смесь нагревайте осторожно!



Рис. 112. Получение этилена из этилового спирта

Когда начнётся реакция, пропускайте газ в пробирку с 2—3 мл (не более) бромной воды, опустив газоотводную трубку до дна пробирки. Следите при этом, чтобы нагревание смеси не прекращалось, иначе жидкость из пробирки может попасть в прибор. Какие изменения происходят с бромной водой?



Опыт 2. Окисление этилена. Пропускайте этилен в пробирку с таким же количеством подкисленного раствора перманганата калия. Что наблюдаете?



Опыт 3. Горение этилена. Вынув отводную трубку из раствора и повернув её отверстием вверх, подожгите выделяющийся газ. Светящимся или несветящимся пламенем горит этилен?

Потушите горелку. Выделение этилена постепенно прекратится.

Объясните наблюдавшиеся явления. Приведите уравнения реакций.

3. Получение бромэтана

Составьте уравнения реакций получения бромэтана из смеси этилового спирта, серной кислоты и бромида калия.

Подготовьте для опыта прибор, изображённый на рисунке 113. При наличии подвода воды к лабораторным столам вместо воздушного холодильника лучше воспользоваться водяным, так как бромэтан летуч (температура кипения $38,4^\circ\text{C}$) и для конденсации его требуется сильное охлаждение.

В колбу ёмкостью 50—100 мл поместите выданную вам смесь этилового спирта с серной кислотой (8—10 мл), добавьте постепенно в несколько приёмов, каждый раз охлаждая смесь, 3 мл воды и 5 г бромида калия или бромида натрия.

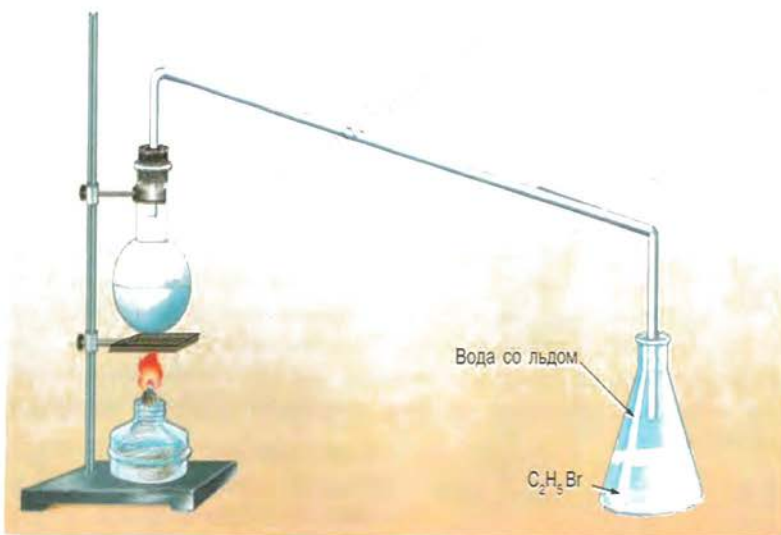


Рис. 113. Получение бромэтана из этилового спирта

Закройте колбу пробкой с холодильником, конец которого опустите в колбу или пробирку со смесью льда и воды.

Смесь осторожно нагревайте на водяной бане или на сетке. Следите за конденсацией паров бромэтана в холодильнике и за образованием слоя тяжёлой жидкости под водой в приёмнике. Когда в приёмник перестанут переходить маслянистые капли, опускающиеся на дно, отставьте его и прекратите нагревание.

Содержимое приёмника (без льда!) перелейте в делительную воронку, дайте жидкости отстояться и отделите нижний слой бромэтана. Пробой Бейльштейна подтвердите содержание галогена в продукте реакции. Полученное вещество сдайте преподавателю.

4. Получение и свойства альдегидов



Опыт 1. Окисление спирта в альдегид. На конце медной проволоки сделайте 5—6 витков спирали. Налейте в пробирку не более 1 мл этилового спирта, накалите медную спираль в пламени спиртовки или газовой горелки, чтобы медь покрылась чёрным налётом оксида, и быстро опустите спираль в пробирку со спиртом. Повторите эту операцию несколько раз. Обратите внимание на запах образующегося альдегида и на изменения, происходящие со спиралью.

Составьте уравнения реакций окисления меди при прокаливании спирали и окисления спирта в альдегид оксидом меди(II).



Опыт 2. Реакция серебряного зеркала. В хорошо вымытую пробирку налейте 1 мл аммиачного раствора оксида серебра и добавьте по стенке 5—6 капель формалина. Поместите пробирку в заранее приготовленный стакан с горячей водой. На стенках пробирки должен образоваться осадок металлического серебра. Приведите уравнение реакции.



Опыт 3. Окисление альдегида гидроксидом меди(II). В пробирку к 3—4 каплям раствора сульфата меди(II) прибавьте 2 мл раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся осадку прилейте 1 мл разбавленного водой формалина и смесь нагрейте. Как изменился цвет осадка? Составьте уравнения реакции взаимодействия сульфата меди(II) со щёлочью и реакции полученного при этом вещества с формальдегидом.

5. Получение и свойства карбоновых кислот



Опыт 1. Получение уксусной кислоты. Поместите в пробирку 3—4 г ацетата натрия и прибавьте примерно 2—3 мл раствора 40—50%-ной серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой опустите в пустую пробирку (рис. 114). Нагревайте смесь веществ на пламени до тех пор, пока в пробирке-приёмнике соберётся 1—2 мл жидкости. Обратите внимание на запах уксусной кислоты. Составьте уравнение протекающей реакции.



Опыт 2. Свойства уксусной кислоты. Собранную кислоту разделите на части. Одну часть испытайте раствором лакмуса и нейтрализуйте раствором щёлочи. Вторую часть разбавьте немного водой и в полученный раствор поместите кусочек ленты или порошок магния. К третьей части добавьте оксид меди(II). Что наблюдаете? Приведите уравнения реакций.



Опыт 3. Окисление муравьиной кислоты. Проверьте, окисляется ли муравьиная кислота аммиачным раствором оксида серебра(I). Составьте уравнение реакции.



Опыт 4. Получение высшей кислоты и её свойства. Приготовьте в пробирке при нагревании водяной раствор обыкновенного хозяйственного мыла (настрогав его немного для этой цели в виде тонких стружек).

Налейте в пробирку 2—3 мл раствора мыла и прибавьте к нему соляной кислоты до образования хлопьев. Что собой представляет этот осадок? Приведите уравнение реакции. Проверьте, растворяется ли осадок в растворе щёлочи. Объясните данное явление.

К 2—3 мл раствора мыла в пробирке прилейте раствор хлорида кальция. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Какое свойство мыла иллюстрируется данным опытом?



Опыт 5. Свойства олеиновой кислоты. Докажите опытным путём, что олеиновая кислота является кислотой непредельной.



Рис. 114. Получение уксусной кислоты

6. Получение этилового эфира уксусной кислоты

Составьте уравнение реакции образования сложного эфира из уксусной кислоты и этилового спирта.

Для работы воспользуйтесь прибором, изображённым на рисунке 113, несколько видоизменив его, как указано в тексте ниже.

Налейте в колбу 10—12 мл выданной вам смеси этилового спирта, уксусной и серной кислоты. Присоедините к колбе водяной или воздушный холодильник, нижний конец которого опустите в приёмник, помещённый в смесь воды со льдом. Осторожно нагревайте смесь в колбе на водяной бане или через сетку. Когда соберётся достаточное количество эфира и перегонка замедлится, опыт прекратите.

Чтобы освободить эфир от примеси спирта и кислоты, добавьте воды и смесь взболтайте. Затем разделите её при помощи делительной воронки.

7. Решение экспериментальных задач

1. Докажите опытным путём, что в состав полиэтилена входят углерод и водород.

2. Полихлорвинил (поливинилхлорид) $(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$ при нагревании

разлагается с выделением хлороводорода. Подтвердите это опытным путём.

3. Выданы три пробирки: а) с этиловым спиртом; б) раствором глицерина; в) раствором фенола. Определите химическим способом каждое из указанных веществ.

4. 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?

5. В двух пробирках содержится: а) муравьиная кислота; б) уксусная кислота. Установите химическим способом, в какой из пробирок находится муравьиная кислота.

6. Докажите опытным путём, что выданное вам вещество: а) непредельный углеводород; б) многоатомный спирт; в) альдегид; г) карбоновая кислота.

7. Определите с помощью характерных реакций: а) бензин (прямой перегонки), крекинг-бензин; б) растворы уксусной кислоты, фенола, этилового спирта.

8. Выданы пробирки с растворами: а) глицерина; б) альдегида; в) глюкозы. При помощи одних и тех же реактивов определите каждое вещество.

9. В одной пробирке машинное масло, полученное из нефти, в другой — растительное. Установите химическим способом, где какое масло находится.
10. Исходя из этилового спирта, получите: а) простой эфир; б) альдегид; в) кислоту; г) сложный эфир.
11. Подтвердите опытом, что обычный сахар включает в себя углерод.
12. Докажите опытным путём, что: а) картофель и белый хлеб содержат крахмал; б) в спелом яблоке имеется глюкоза.
13. Определите с помощью характерных реакций каждое из трёх предложенных веществ: а) крахмал, сахар, глюкоза; б) глицерин, мыло, крахмал (растворы).

8. Распознавание пластмасс

В разных пакетиках под номерами имеются образцы пластмасс. Пользуясь приведёнными ниже данными, определите, под каким номером какая пластмасса находится.

Полиэтилен. Полупрозрачный, эластичный, жирный на ощупь материал. При нагревании размягчается, из расплава можно вытянуть нить. Горит синеватым пламенем, распространяя запах расплавленного парафина, продолжает гореть вне пламени.

Поливинилхлорид. Эластичный или жёсткий материал, при нагревании быстро размягчается, разлагается с выделением хлороводорода. Горит коптящим пламенем, вне пламени не горит.

Полистирол. Бывает прозрачным и непрозрачным, часто хрупок. При нагревании размягчается, из расплава легко вытянуть нити. Горит коптящим пламенем, распространяя запах стирола, продолжает гореть вне пламени.

Полиметилметакрилат. Обычно прозрачен, может иметь различную окраску. При нагревании размягчается, нити не вытягиваются. Горит с характерным потрескиванием желтоватым пламенем с синей каймой, распространяя эфирный запах.

Фенолформальдегидная пластмасса. Тёмных тонов (от коричневого до чёрного). При нагревании разлагается. Загорается с трудом, распространяя запах фенола, вне пламени постепенно гаснет.

9. Распознавание волокон

В разных пакетиках под номерами содержатся образцы волокон.

Пользуясь приведёнными ниже данными, определите, под каким номером какое волокно находится.

Хлопок. Горит быстро, распространяя запах жжёной бумаги, после сгорания остаётся серый пепел.

Шерсть, натуральный шёлк. Горит медленно, ощущается запах жжёных перьев. После сгорания образуется чёрный шарик, при растирании превращающийся в порошок.

Ацетатное волокно. Горит быстро, образуя нехрупкий, спёкшийся шарик тёмно-бурого цвета. В отличие от других волокон, растворяется в ацетоне.

Капрон. При нагревании размягчается, затем плавится, из расплава можно вытянуть нити. Горит, распространяя неприятный запах.

Лавсан. При нагревании плавится, из расплава легко вытянуть нити. Горит коптящим пламенем с образованием тёмного блестящего шарика.

Ответы к задачам

§ 2

5. C_3H_{12} : три изомера.

§ 5

6. C_8H_{18} ; $C_{10}H_{22}$. 12. C_4H_{10} .

§ 6

4. $m(C_2H_5NO_2) = 9,75$ г. 6. C_5H_9Cl : 8 изомеров. 7. C_4H_8 — циклобутан. 8. C_3H_8 .
9. $V(CH_4) = 67,2$ л; $V(CO_2) = 22,4$ л; $D_{H_2} = 0,82$.

§ 7

1 (в тексте). $V(CH_4) = 3 \cdot 10^4$ м³; $V(C_2H_6) = 6,8 \cdot 10^4$ м³; $V(C_3H_8) = 6,3 \cdot 10^4$ м³; $V(C_4H_{10}) = 4,1 \cdot 10^4$ м³. 6. $m(C) = 53$ кг.

§ 8

4. C_4H_{10} . 5. C_5H_{12} . 6. C_6H_{14} : три изомера для линейного строения. Десять изомеров с разветвленным строением.

§ 9

4. $V(C_2H_6) = 11,2$ л; $m(C_2H_5Br) = 94$ г. 6. C_3H_8 . 7. а) $V(H_2) = 110$ мл; б) $V(H_2) = 1,12$ л.
8. C_3H_{10} .

§ 10

5. а) $m(CH_2Cl-CH_2Cl) = 49,5$ г; б) $m(CH_2Cl-CH_2Cl) = 148,5$ г; в) $m(CH_2Cl-CH_2Cl) = 74,25$ г. 6. $W(C_2H_6) = 44,8\%$; $W(C_3H_8) = 55,2\%$.

§ 11

7. $m(Br_2) = 32$ г.

§ 12

9. $W(CO_2) = 98,7\%$; $W(SO_2) = 1,3\%$.

§ 13

8. $V(C_2H_2) = 8,5$ л. 9. $m(Cl_2) = 184,6$ г. 11. $m(CaO) = 210$ г; $m(Cl) = 135$ г; $V(C_2H_2) = 60,48$ л.

§ 14

7. $m(C_6H_5NO_2) = 69,1$ г; $W_{\%} = 89,9\%$. 8. $m(C_6H_5NO_2) = 9$ г.

§ 15

3. $m(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{CH}_3) = 89,8 \text{ г.}$ 8. При дегидрировании C_7H_{16} : $V(\text{H}_2) = 179,2 \text{ л.}$ при дегидрировании C_6H_{14} : $V(\text{H}_2) = 208,3 \text{ л.}$

§ 16

3. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.

§ 17

1 (в тексте). $m(\text{C}_2\text{H}_4) = 40 \text{ г.}$ 2. $\approx 41\,000 \text{ кДж.}$

§ 20

4. $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl.}$

§ 22

3. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$. 4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ — фенол.

§ 23

7. После реакции: $n(\text{пропанол-1}) = 0,4 \text{ моль;}$ $n(\text{пропанол-2}) = 0,5 \text{ моль.}$

§ 24

5. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH.}$ 7. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH.}$

§ 25

2. $V(\text{H}_2) = 56 \text{ л;}$ $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}) = 4,1 \text{ моль.}$ 4. Изобутилен; $m(\text{C}_4\text{H}_8) = 10,35 \text{ г.}$

7. $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 57,5 \text{ г.}$ 8. $V_{\text{полн}} = 160 \text{ л;}$ $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ моль;}$ $n(\text{H}_2\text{O}) = 1,5 \text{ моль.}$

9. $W_{\text{м}}(\text{пропанол-1}) = W_{\text{м}}(\text{пропанол-2}) = 50\%.$ 12. $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH.}$

§ 26

7. Изменится; $W_{\text{м}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx 4,25\%.$

§ 27

5. $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONa;}$ $V(\text{H}_2) = 1,57 \text{ л;}$ 7. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH.}$

§ 28

8. $W_{\text{м}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 56,9\%;$ $W_{\text{м}}(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = 43,1\%.$ 10. $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}) = 1,16 \text{ г;}$ $m(\text{C}_3\text{H}_7\text{ONa}) = 4,1 \text{ г.}$

§ 29

4. $m(\text{C}_8\text{H}_7\text{COH}) = 15,12 \text{ г.}$ 5. $W_{\text{м}}(\text{H}_2\text{CO}) = 27,3\%.$

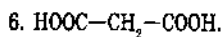
§ 30

2. $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{COH}) = 20,35 \text{ г.}$

§ 31

5. $\text{C}_4\text{H}_7\text{COOH;}$ 8 изомеров; 4 межклассовые.

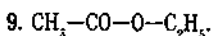
§ 32



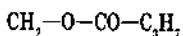
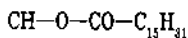
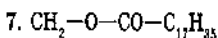
§ 33

9. $W_{\text{Y}} = 54,4\%$.

§ 34



§ 35



$m(\text{C}_8\text{H}_5(\text{OH})_2) = 110,4 \text{ г.}$

§ 36

3. $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{NH}_2$. 9. $V(\text{N}_2) = 4,48 \text{ л.}$ 10. $W_{\text{N}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 5,6\%$; $m(\text{Br}_2) = 57,6 \text{ г.}$
11. $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 24,4 \text{ г.}$ 14. $m(\text{NH}_3) = 17 \text{ г;}$ $V(\text{NH}_3) = 22,4 \text{ л;}$ $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 45 \text{ г;}$
 $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 22,4 \text{ л.}$

§ 37

3. $m(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}) = 8,66 \text{ г.}$ 6. Тимия.

§ 38

1 (в тексте). $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$.

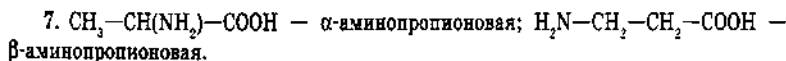
§ 39

3. $n(\text{глюкоза}) = 6 \text{ моль;}$ $n(\text{фруктоза}) = 6 \text{ моль;}$ $m(\text{глюкоза}) = 1,08 \text{ кг.}$ 5. $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \approx$
 $\approx 69 \text{ мл;}$ $V(\text{CO}_2) = 26,7 \text{ л.}$

§ 40

6. В льняном: $\approx 36\,000$; в хлопковом: $\approx 10\,800$. 9. $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 6,9 \text{ кг.}$

§ 41



§ 42

2. $M(\text{белка}) \approx 10\,000$.

§ 45

6. $\approx 2,3 \text{ тысячи.}$ 8. $W_{\text{Cl}}(\text{Cl}) = 56,8\%$.

- Азимов А. Мир углерода. Пер. с англ. М., «Химия», 1978.
- Барашков Н. Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение. М., «Наука», 1984.
- Большая Энциклопедия «Химия». М., Русское энциклопедическое общество, 2003.
- Буцкус П. Ф. (сост.). Книга для чтения по органической химии. М., «Просвещение», 1985.
- Вишневский Л. Д. Элементоорганические соединения. М., «Просвещение», 1987.
- Годмен А. Иллюстрированный химический словарь. Пер. с англ. М., «Мир», 1988.
- Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных. Пер. с нем. Л., «Химия», 1985.
- Жданов Ю. А. Углерод и жизнь. Изд-во Ростовского университета, 1968.
- Макаров К. А. Химия и здоровье. М., «Просвещение», 1985.
- Пацак И. Органическая химия. Пер. с чеш. М., «Мир», 1986.
- Петров А. А., Бальян Х. В., Троценко А. Т. Органическая химия. СПб., Изд-во «Иван Федоров», 2002.
- Потапов В. М., Чертков И. Н. Строение и свойства органических веществ. М., «Просвещение», 1984.
- Раубах Хайнц. Загадки молекул. Пер. с нем. Л., «Химия», 1979.
- Соросовский Образовательный Журнал (1995—2001).
- Травень В. Ф. Органическая химия. В 2-х т. М., ИКЦ «Академкнига», 2004.
- Чухрай Е. С. Молекула, жизнь, организм. М., «Просвещение», 1981.
- Шульгин Г. Б. Эта увлекательная химия. М., «Химия», 1984.
- Энциклопедия для школьников «Химия». М., «Аванта+», 2003.
- Энциклопедия. Современное естествознание. Том 6. Общая химия. М., «Магистер-Пресс», 2000.

Предисловие	3
Глава I. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ	
§ 1. Возникновение и развитие органической химии	5
§ 2. Строение органических соединений	11
§ 3. Химическая связь в органических соединениях	16
§ 4. Классификация органических соединений	22
Глава II. УГЛЕВОДОРОДЫ	
§ 5. Алканы. Структура и физические свойства. Номенклатура	27
§ 6. Химические свойства алканов	36
§ 7. Применение и получение алканов	43
§ 8. Алкены. Строение и номенклатура	48
§ 9. Химические свойства алкенов	55
§ 10. Применение и получение алкенов	61
§ 11. Алкадиены	64
§ 12. Каучук и резина	68
§ 13. Алкины	72
§ 14. Ароматические углеводороды. Бензол	80
§ 15. Алкилбензолы	88
§ 16. Полициклические ароматические системы	93
Глава III. МНОГООБРАЗИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.	
ОСНОВЫ ИХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ	
§ 17. Нефть, природный и попутный газы. Перегонка нефти	99
§ 18. Переработка нефти	105
§ 19. Углехимическое производство	110
Глава IV. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	
§ 20. Галогеноалканы	114
§ 21. Галогенопроизводные алкенов и аренов	120

Глава V. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 22. Спирты. Состав, строение и классификация спиртов	12
§ 23. Кислотно-основные свойства органических соединений	12
§ 24. Предельные одноатомные спирты	12
§ 25. Химические свойства одноатомных спиртов	12
§ 26. Получение и применение одноатомных спиртов	14
§ 27. Многоатомные спирты	14
§ 28. Фенолы	15
§ 29. Альдегиды и кетоны	15
§ 30. Химические свойства альдегидов и кетонов	16
§ 31. Карбоновые кислоты. Строение, номенклатура, изомерия	16
§ 32. Свойства карбоновых кислот	17
§ 33. Применение и получение карбоновых кислот	17
§ 34. Сложные эфиры	18
§ 35. Жиры	18

Глава VI. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 36. Амины	18
§ 37. Гетероциклические соединения	18

Глава VII. УГЛЕВОДЫ

§ 38. Моносахариды	20
§ 39. Дисахариды	21
§ 40. Полисахариды	21

Глава VIII. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

§ 41. Аминокислоты	21
§ 42. Белки	21
§ 43. Нуклеиновые кислоты	21

Глава IX. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА

§ 44. Общая характеристика синтетических высокомолекулярных веществ	21
§ 45. Пластические массы (пластмассы)	21

46. Синтетические волокна	258
47. Синтетические каучуки	262
Заключение	266
Практические работы	273
1. Качественное определение углерода, водорода и хлора в органических веществах	273
2. Получение этилена и опыты с ним	274
3. Получение бромэтана	275
4. Получение и свойства альдегидов	276
5. Получение и свойства карбоновых кислот	277
6. Получение этилового эфира уксусной кислоты	278
7. Решение экспериментальных задач	278
8. Распознавание пластмасс	279
9. Распознавание волокон	279
Ответы к задачам	281
Рекомендуемая литература	284

Учебное издание

Няфянтьев Эдуард Евгеньевич

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

11(10) класс

УЧЕБНИК

для общеобразовательных учреждений

Генеральный директор издательства *М. И. Безвиконная*

Главный редактор *К. И. Куровский*

Научный редактор *В. В. Москва*

Оформление и художественное редактирование: *Т. С. Богданова*

Технический редактор *Г. Э. Кузнецова*

Корректоры *Н. А. Александрова, Т. А. Юдичева*

Компьютерная верстка: *А. М. Репкин*

Санитарно-эпидемиологическое заключение

№ 77.99.60.953.Д.001815.02.07 от 22.02.2007.

Формат 70×90¹/₈, Бумага офсетная № 1.

Гарнитура «Школьная». Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,06.

Тираж 5000 экз. Заказ № 410

Издательство «Мнемозина».

105043, Москва, ул. 6-я Парковая, 29 б.

Тел.: (495) 367-54-18, 367-56-27, 367-67-81; факс: (495) 165-92-18.

E-mail: ios@mnmozina.ru

www.mnmozina.ru

Магазин «Мнемозина» (розничная и мелкооптовая продажа книг).

105043, Москва, ул. 6-я Парковая, 29 б.

Тел.: (495) 783-82-84, 783-82-85, 783-82-86.

Торговый дом «Мнемозина» (оптовая продажа книг).

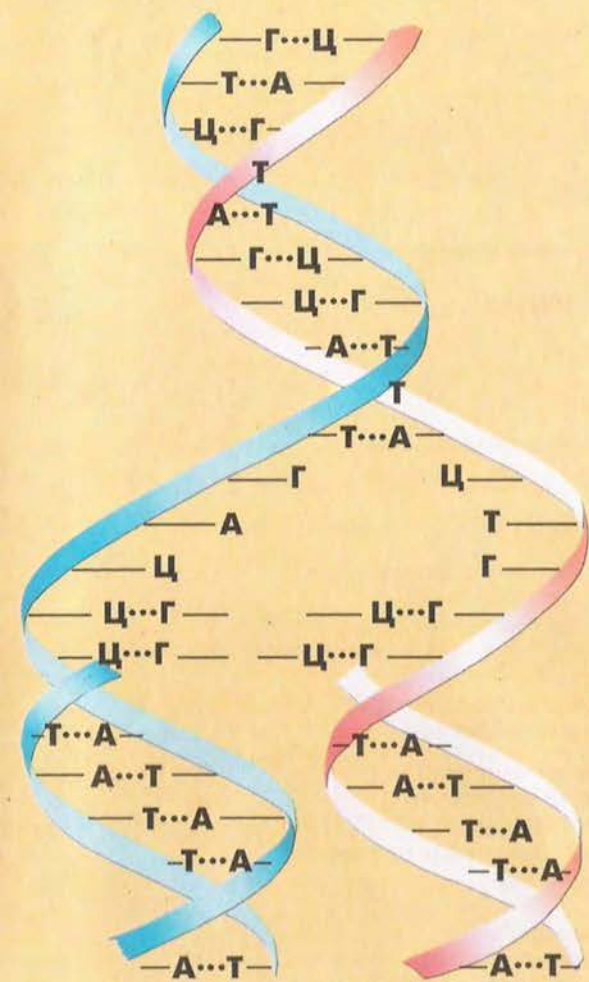
Тел., факс: (495) 657-98-98.

E-mail: td@mnmozina.ru

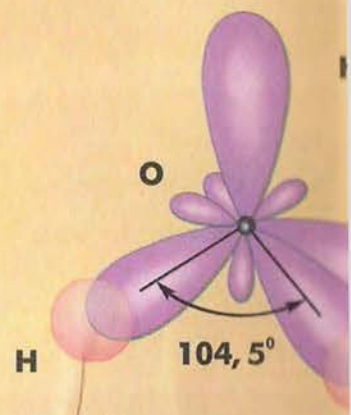
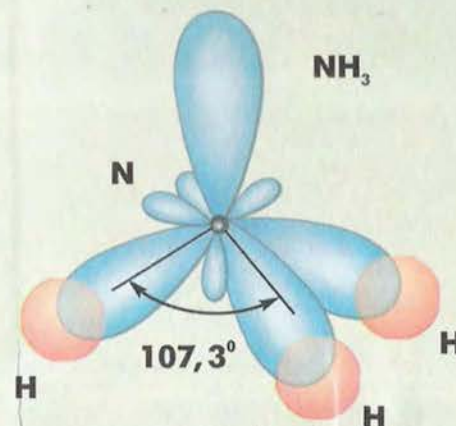
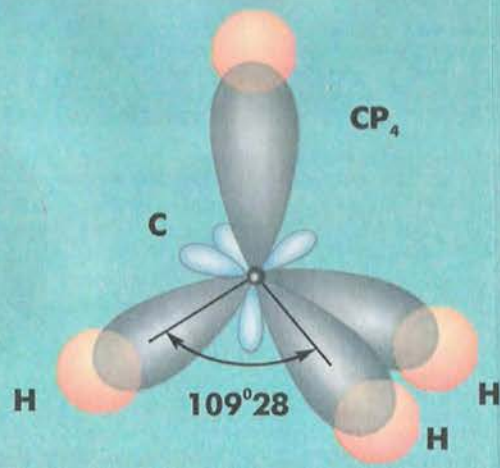
Отпечатано в ООО «Финтрекс».

115477, Москва, ул. Кантемировская, 60.

СХЕМА УДВОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ДНК



sp^3 — Гибридизация орбиталей в атомах углерода, азота и кислорода



ИЗДАТЕЛЬСТВО



МНЕМОЗИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МНЕМОЗИНА»

ВЫПУСКАЕТ ЛИНИЮ УЧЕБНЫХ КНИГ
ПО ХИМИИ для 8–11 классов
(учебники допущены Минобразования РФ)

Li 3
6,941

Литий

Na 11
22,9898

Натрий

K 19
39,0983

Калий

29 Cu
63,546

Медь

Rb 37
85,4678

Рубидий

47 Ag
107,866

Серебро

Cs 55
132,905

Цезий

79 Au
196,967

Золото

Fr 87
[223]

Франций

111
[272]

112
[277]

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКТЫ

Учебники

Л.М. Кузнецова. «Химия – 8», «Химия – 9», «Химия – 10»
Э.Е. Нифантьев. «Органическая химия – 11(10)»

Учебники основаны на принципах развивающего обучения. Их содержание отражает процесс познания окружающего мира человеком и психологические закономерности усвоения знаний учащимися.

Учебная линия построена по концентрическому принципу. В 8-м и 9-м классах школьники изучают общие вопросы химии: классы неорганических веществ, периодическую систему, строение вещества, закономерности химических реакций, а также четвертую группу элементов, что дает возможность логически познакомиться с органическими соединениями.

На завершающей ступени (10–11-й классы) ученики углубляют свои знания при освоении неорганической и органической химии.

Рабочие тетради,

тетради для лабораторных и контрольных работ

Тетради помогут учителям и ученикам рационально использовать учебное время. Заполняя печатные таблицы и формы, школьники приучаются к определенному порядку записи, что развивает и дисциплинирует мышление.

Методические пособия

Л.М. Кузнецова. «Новая технология обучения химии»

В пособиях учитель найдет теоретическое обоснование логики построения учебного материала, методических подходов, психологических особенностей усвоения новых знаний. Показаны подробные сценарии уроков, логика развития каждого из них; представлены задания, которые выполняют учащиеся на уроках и дома, варианты контрольных работ; описаны демонстрационные химические опыты, лабораторные работы. При освоении новых учебников не нужно искать дополнительный материал в других источниках. По предлагаемой методике учитель не объясняет новый материал в готовом виде, а организует самостоятельную учебно-познавательную деятельность школьников.

F 9
18,9984

Фтор

Cl 17
35,453

Хлор

25 Mn
54,938

Марганец

Br 35
79,904

Бром

43 Tc
[98]

Технеций

I 53
126,904

Иод

75 Re
186,207

Рений

At 85
[210]

Астат

107 Bh
[264]

Борий

117

ISBN 978-5-346-00800-2



9 785346 008002