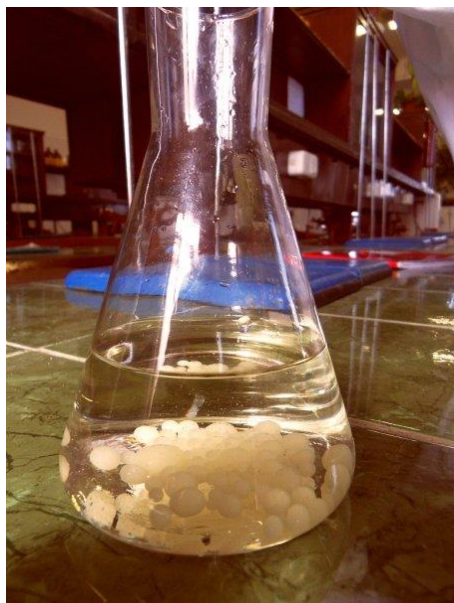


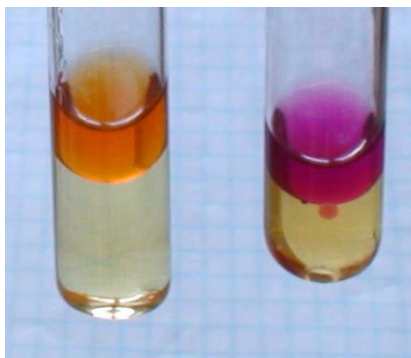
ВНПХ

Менделеева Е.А.,
Морозова Н.И.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



СУНЦ МГУ



При освещении бром реагирует с гексаном, а иод – нет.



Если к бромной и иодной воде добавить гексан, то неполярные бром и иод переходят из воды в неполярный растворитель.



Окраска подкисленного раствора перманганата калия исчезает в результате реакции с гексеном.

Оранжевый дихромат калия, подкисленный серной кислотой, окисляет этанол и превращается в зеленый сульфат хрома (III). Похожую реакцию используют в пробочках для определения спирта в выдыхаемом воздухе.





Специализированный учебно-научный
центр (факультет) – школа-интернат
имени А.Н. Колмогорова Московского
государственного университета
имени М.В. Ломоносова

Е.А. Менделеева, Н.И. Морозова

Органическая химия

ПОСОБИЕ ДЛЯ 10 ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ КЛАССОВ

МОСКВА – 2020

Научно-издательский центр «Луч»

УДК 373:547
ББК 24.2я729
М50

Менделеева Е.А., Морозова Н.И.

М50 Органическая химия: пособие для 10 физико-математических классов. – М.: ООО «Луч», 2020. – 210 с.
ISBN 978-5-87140-406-5

Данное пособие содержит материал, предназначенный для изучения в 10 классах физико-математического отделения СУНЦ МГУ. В конце каждой главы даны вопросы и задания к семинарам.

Пособие может быть полезно учащимся старших классов, абитуриентам и учителям средних школ.

УДК 373:547
ББК 24.2я729

Рецензент
канд. хим. наук *А.М. Галин*

Художественный и технический редактор
Н.И. Морозова

ISBN 978-5-87140-406-5

© Е.А. Менделеева, Н.И. Морозова, 2020
© Н.И. Морозова, оформление, 2020

Теория строения органических веществ

1. Предмет органической химии

Химия – это часть науки о природе – *естествознания*. Однако люди и саму науку химию разделили на несколько разных областей знания. Так, изучая свойства металлов, неметаллов, их соединений, вы занимались *неорганической химией*. Когда речь идет об общих закономерностях протекания химических реакций – их скоростях, механизмах, энергетических характеристиках, вы попадаете в область науки, которая называется *физическая химия*. Если же возникает необходимость узнать, какие элементы и в каком соотношении входят в состав того или иного вещества – проанализировать его, то тут нам на помощь приходит *аналитическая химия*.

В дальнейшем вам предстоит познакомиться с *органической химией* – наукой, изучающей свойства соединений углерода. Вы, наверное, удивитесь: а почему именно углероду уделяется такое внимание? Почему нет специальной науки, изучающей свойства железа или, скажем, хлора? И почему, в конце концов, мы должны тратить на изучение соединений одного элемента целый год?

Чтобы ответить на эти вопросы, давайте представим, как выглядел бы наш мир, если бы в нем вдруг исчез углерод. Оглянитесь вокруг: из комнаты исчезли все деревянные предметы, нет вашей пластмассовой ручки, сумки, в которой вы носите книги, да и самих книг и тетрадок тоже нет. В классе исчезла побелка с потолка, линолеум с пола, мел с доски. И конечно, нет ни одного гаджета, ведь у них пластиковые корпуса. На улице тишина, ведь без бензина не могут ездить машины, от которых остались лишь металлические части: резина и все пластмассовые детали тоже содержат углерод. В аптеках нет лекарств, а нам нечего есть, потому что вся наша пища тоже исчезнет без углерода, и нечего надеть на себя, ведь углерод содержат и хлопчатобумажные, и шерстяные, и синтетические волокна. А впрочем, в этом страшном, придуманном нами мире и от нас-то останется лишь кучка костей да соленая вода: живые организмы построены из соединений углерода.

Итак, вы, видимо, убедились, что большинство окружающих нас соединений содержат углерод. Действительно, сейчас известно больше 20 миллионов таких веществ, больше, чем соединений всех остальных элементов, вместе взятых. И число это каждый год увеличивается на сотни тысяч благодаря тому, что ученые выделяют неизвестные вещества

из природных объектов и создают новые, не существующие в природе соединения.

Конечно, в состав этих соединений, помимо углерода, входят и другие элементы. Это водород, кислород и азот, реже галогены, сера и фосфор. Соединения углерода с другими элементами называются *органическими соединениями*. Существуют также вещества, в которых углерод связан с металлами, их называют *металлоорганическими соединениями*.

Конечно, необходимо понимать, что природа едина, и всякая придуманная человеком классификация условна. Четкой границы между органическими и неорганическими веществами не существует, и, несомненно, все они подчиняются одним и тем же законам природы. Так исторически сложилось, что *не все соединения углерода относятся к органическим веществам*. Свойства графита и алмаза, оксидов углерода и карбонатов вы изучали в прошлом году в курсе неорганической химии, и их принято относить к неорганическим соединениям. Поэтому более точное определение органических веществ:

| Органические вещества – это углеводороды и их производные.

Что же такое углеводороды? Как видно из названия, это соединения, состоящие из углерода и водорода. Вы знаете простейший углеводород – метан CH_4 . А производные – это углеводороды, у которых часть атомов водорода (или все атомы водорода) заменена на какой-либо атом или группу атомов. Например, хлорметан CH_3Cl можно представить, как метан, у которого один атом водорода замещен на атома хлора. Если у метана заменить атом водорода на группу атомов, например, группу OH , то получится органическое вещество метанол CH_3OH . В составе производного углеводорода может вообще не содержаться атомов водорода, как в тетрахлорметане CCl_4 .

И все же, почему соединений углерода так много, почему именно этот элемент является основой жизни? Сейчас мы знаем, что особенностью атомов углерода является способность к образованию прочных ковалентных связей друг с другом и с атомами других элементов. Следовательно, большинство соединений углерода имеет молекулярное строение. Атомы углерода, соединяясь друг с другом, могут образовывать цепочки практически любой длины. Молекулы некоторых органических соединений могут включать в себя десятки тысяч атомов углерода.

Но двести лет назад ученые еще не знали ни об углеродных цепочках, ни о ковалентных связях, ни даже об атомах углерода. Чтобы разобраться в строении органических веществ, давайте проследим, как развивались представления о них у химиков XIX века.

К началу XIX века химики изучили свойства очень многих веществ, выделенных из живой материи (растений и животных). Оказалось, что по своим свойствам они отличаются от большинства веществ минерального происхождения. На воздухе эти вещества горят, как, например, древесина и растительное масло. А если их нагревать без доступа воздуха – разлагаются, образуя «дым» и «гарь». Шведский химик Йенс Берцелиус в 1808 году предложил такие соединения называть органическими веществами, в отличие от остальных – неорганических. Он впервые разделил единую химическую науку на несколько областей знания и ввел для одной из них название «органическая химия». Предметом этой науки, по Берцелиусу, было изучение химических процессов, происходящих в *живых организмах*, и свойств веществ, содержащихся в них. Надо сказать, что сейчас это является предметом другой химической науки – *биохимии*.

У органических и неорганических соединений, с точки зрения ученых начала прошлого века, было еще одно принципиальное различие. К тому времени химики умели получать искусственным путем, то есть *синтезировать*, только неорганические соединения, а органические они лишь *выделяли* из природных объектов. И многие рассуждали примерно так: если я не могу синтезировать эти вещества, то значит это не под силу и любому другому человеку. Они считали, что вещества в живой природе подчиняются специальным законам, отличающимся от тех, что действуют в природе безжизненной, а организм строит свои соединения с участием особой «жизненной силы». Поэтому органические вещества, в отличие от неорганических, находят только в живых тканях, и их невозможно синтезировать вне организма методами, доступными химикам. Это учение называлось «витализмом» (по латыни «жизненная сила» – *vis vitalis*), и Берцелиус долгое время был его активным сторонником.

Но в 1828 году ученик Берцелиуса Фридрих Вёлер впервые получил органическое вещество – мочевины – из неорганического. А через 17 лет ученик Вёлера Адольф Кольбе сумел с помощью нескольких химических превращений синтезировать другое хорошо известное органическое соединение – уксусную кислоту – из простых веществ: кислорода, водорода и угля. Этим было доказано, что органические вещества из неорганических можно получить без участия жизненной силы, и уже в 50-е годы XIX века химики синтезировали несколько десятков соединений, близких по свойствам к природным. Такие вещества тоже стали называть органическими. Таким образом, становилось очевидным, что разница между органическими и неорганическими веществами заключается не в их минеральном или растительном происхождении, а в их составе. Поэтому параллельно с методами синтеза и выделения веществ развивались и методы их анализа, то есть *определения состава химических соединений*.

К следующему занятию вы должны

- знать, что изучает органическая химия;
- понимать, какие соединения называют органическими.

Домашнее задание

1. Как вы думаете, что является общим у таких неорганических веществ, как сероводород, вода, иод и органических соединений? Чем они отличаются от поваренной соли и алюминия?

2. Вспомните, какие элементы, кроме углерода, способны образовывать цепочки из одинаковых атомов. Как вы думаете, почему у этих элементов нет такого разнообразия соединений, как у углерода?

2. Определение состава органических веществ.

Решение задач

Основы элементного анализа органических соединений разработаны великим французским химиком А. Лавуазье еще в 80-х годах XVIII столетия. Он установил, что вещества растительного и животного происхождения обязательно содержат в своем составе углерод, водород и кислород, а иногда в их состав входят также азот и фосфор. Для анализа Лавуазье использовал наиболее общее для всех органических веществ свойство: все они обладают *способностью гореть на воздухе*. Горит древесина, спирт, растительное масло, можно заставить гореть сахар. Вы очень легко можете сами доказать, что в состав этих веществ входит углерод. Если подержать над пламенем газовой горелки, спиртовки или свечи холодное стекло, то вы увидите, как оно закоптится. На стекле остаются мелкие частицы угля – сажа.

Что образуется при горении органических веществ в избытке воздуха или кислорода? Если в состав вещества входят только атомы углерода, водорода и, возможно, кислорода, то при горении получаются углекислый газ CO_2 и вода. Если в состав вещества входят еще и другие элементы, то в составе продуктов реакции будут, кроме углекислого газа и воды, еще и другие вещества. Это газ азот N_2 , если вещество содержало атомы азота, HCl в случае хлора, SO_2 – серы и т. д. Собрав продукты реакции и измерив их количества, можно определить, в каких соотношениях элементы входят в состав исходного вещества.

Этот метод анализа органических соединений, разработанный А. Лавуазье и усовершенствованный в 30-х годах прошлого века Ю. Либихом и Ж. Дюма, используется и в настоящее время. Вещество сжигают в токе кислорода. Продукты сгорания последовательно пропускают через две склянки. В первой склянке содержится вещество, поглощающее воду,

обычно это соль, которая легко образует кристаллогидраты. Во второй склянке содержатся твердые гидроксиды калия или кальция или их смесь; в этой склянке поглощается углекислый газ (рис. 1.1).

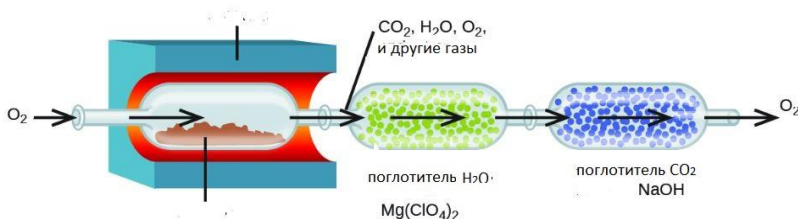


Рис. 1.1. Схематическое изображение установки для сжигания органических веществ, используемой в элементном анализе

Эти склянки взвешивают до и после проведения опыта, разность масс как раз и составляет массу поглощенного вещества. Для точного анализа очень важно, чтобы вещество окислилось полностью, то есть чтобы не образовалось продуктов неполного сгорания: оксида углерода (II) CO и угля. Поэтому для сжигания всегда используют избыток кислорода, а в некоторых случаях анализируемое вещество смешивают с окислителем. Конечно, современные приборы элементного анализа выглядят совсем по-другому, для анализа хватает нескольких миллиграммов вещества, но принцип действия все тот же.

А как, зная массы исходного вещества и конечных продуктов, определить, в каких соотношениях элементы входят в состав исходного вещества? Давайте попробуем разобраться на конкретных примерах.

Пример 1. При сжигании углеводорода образовалось 88 мг оксида углерода (IV) и 72 мг воды. Определите соотношение атомов элементов в молекуле.

Решение: Прежде всего, определим количества образовавшихся веществ.

$$\nu_{CO_2} = 88 \text{ мг} : 44 \text{ мг/ммоль} = 2 \text{ ммоль};$$

$$\nu_{H_2O} = 72 \text{ мг} : 18 \text{ мг/ммоль} = 4 \text{ ммоль}.$$

В каждую молекулу воды входят два атома водорода, поэтому

$$\nu_H = 4 \text{ ммоль} \cdot 2 = 8 \text{ ммоль}.$$

Итак, в данном органическом веществе на 2 ммоль атомов C приходится 8 ммоль атомов H , т. е. соотношение этих атомов равно 1 : 4.

Ответ: Соотношение атомов C и H равно 1 : 4. Это метан.

Результаты элементного анализа обычно представляют в виде **массовых долей** атомов элемента в веществе (процентное содержание).

Пример 2. Рассчитайте, каково процентное содержание атомов элементов в метане.

Ответ: 75 % углерода и 25 % водорода.

Пример 3. Определите состав вещества, которое используют, как горючее, если известно, что оно состоит только из водорода и углерода, а при сжигании порции данного вещества в избытке кислорода было получено 44,8 мл углекислого газа и 45 мг воды.

Решение: При горении вещества весь углерод переходит в углекислый газ, а весь водород – в воду. Поэтому количество вещества (моль) CO_2 равно количеству вещества углерода в исходном соединении, а количество вещества воды – в 2 раза меньше, чем водорода в этом соединении.

Из условия задачи следует, что

$$v_{\text{CO}_2} = 44,8 \text{ мл} : 22,4 \text{ мл/ммоль} = 2 \text{ ммоль } \text{CO}_2;$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = 45 \text{ мг} : 18 \text{ мг/ммоль} = 2,5 \text{ ммоль } \text{H}_2\text{O}.$$

Таким образом, в состав исходного вещества входило 2 ммоль углерода и $2,5 \cdot 2 = 5$ ммоль водорода. Следовательно, на 2 атома С в молекуле вещества приходится 5 атомов Н.

Ответ: Соотношение атомов углерода и водорода в веществе равно 2 : 5.

По результатам решения примера 3 формулу вещества можно записать как C_2H_5 . Такую формулу, определяемую по данным элементного анализа, называют *простейшей*. Необходимо подчеркнуть, что простейшая формула не показывает, сколько всего атомов каждого элемента содержится в молекуле. Состав молекулы отражает *молекулярная формула (брутто-формула)*. Число атомов в молекулярной формуле *кратно* числу атомов в простейшей формуле. Другими словами, молекулярную формулу данного вещества можно записать, как $(\text{C}_2\text{H}_5)_n$. Чтобы узнать n и найти состав молекулы вещества, в условиях примера 3 не хватает данных.

Найти молекулярную формулу вещества можно, если определить его молярную массу, пользуясь законом итальянского химика Амедео Авогадро:

Равные объемы газообразных веществ при одинаковом давлении и температуре содержат одно и то же число частиц (молекул).

Поэтому, если взвесить при одних и тех же условиях (температуре и давлении) банку, наполненную неизвестным газом, и ту же банку, например, с водородом и посчитать, во сколько раз газ в банке тяжелее водорода, мы узнаем, во сколько раз один моль газа тяжелее одного моля водорода. Таким образом, мы определим *плотность* данного газа по

водороду (D_{H_2}), а зная молярную массу водорода, можно рассчитать молярную массу газа:

$$M_{\text{газа}} = D_{H_2} \cdot 2.$$

Часто бывает удобнее определять плотность газа не по водороду, а по воздуху, средняя молярная масса которого равна 29 г/моль.

Пример 4. Плотность газа по водороду равна 29. Какова его молекулярная формула, если его простейшая формула C_2H_5 ?

Решение: По плотности газа по водороду находим его молярную массу:

$$M = 29 \cdot 2 = 58 \text{ г/моль.}$$

Зная молярную массу вещества и его простейшую формулу, легко найти молекулярную формулу. Молярная масса фрагмента C_2H_5 равна

$$M(C_2H_5) = 12 \cdot 2 + 5 = 29 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, молекула содержит $58/29 = 2$ фрагмента C_2H_5 , и молекулярная формула – C_4H_{10} . Это вещество называется бутан.

Следует отметить, что с помощью данного метода можно измерять молярные массы и тех соединений, которые не являются газами при нормальных условиях, если только эти вещества способны при нагревании переходить в газообразное состояние. Плотность паров этих веществ измеряется при повышенной температуре. Для определения молярной массы веществ, которые не могут существовать в газообразном состоянии (таким соединением, например, является сахар), применяются методы, основанные на изучении некоторых свойств их растворов. А начиная со второй половины XX века основным методом для определения молярных масс веществ является физический метод – масс-спектрометрия.

Пример 5. При сжигании в избытке кислорода 0,15 г глюкозы образуются только два вещества: 1,12 л (н. у.) CO_2 и 0,9 мл H_2O . Определите молекулярную формулы глюкозы, если известно, что ее молярная масса равна 180 г/моль.

Решение:

1) В отличие от предыдущей задачи, не сказано, из каких элементов состоит вещество. Так как образуются только углекислый газ и вода, вещество состоит из углерода, водорода и, возможно, в его состав входит кислород.

2) Найдём количества образовавшихся веществ: углекислого газа 0,05 моль и воды 0,05 моль.

3) Следовательно, в состав глюкозы входит 0,05 моль углерода и 0,1 моль водорода, $C : H = 1 : 2$.

Как узнать, был ли кислород? Массы элементов, содержащихся в навеске глюкозы, составляют $0,05 \cdot 12 = 0,6$ г углерода и 0,1 г водорода.

Масса навески глюкозы равна 0,15 г и больше суммы масс углерода и водорода, поэтому вся оставшаяся масса

$$0,15 - 0,6 - 0,1 = 0,8 \text{ г}$$

приходится на кислород. Количество вещества кислорода равно 0,05 моль, а простейшая формула глюкозы – CH_2O .

4) Чтобы узнать молекулярную формулу глюкозы, найдём молярную массу фрагмента CH_2O (30 г/моль) и посчитаем, во сколько раз молярная масса глюкозы 180 г/моль больше молярной массы этого фрагмента. В 6 раз.

Ответ: Молекулярная формула глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое анализ и синтез;
- знать, что такое молекулярная и простейшая формулы;
- понимать, как по результатам элементного анализа органического соединения рассчитать его состав;
- уметь рассчитать молярную массу по данным о плотности газообразного вещества;
- уметь решать задачи на определение простейшей и молекулярной формул вещества.

Домашнее задание

1. Какие вещества, по вашему мнению, лучше всего использовать в элементном анализе органических соединений для поглощения воды и углекислого газа?

2. При полном сгорании 2,66 г вещества получилось 1,54 г углекислого газа и 4,48 г оксида серы (IV). Найти простейшую формулу этого вещества.

3. Газообразное соединение азота и водорода содержит 12,5 % водорода по массе, а плотность его паров по водороду равна 16. Найти молекулярную формулу этого соединения.

4. В состав винного спирта входят углерод, водород и кислород. Определите его молекулярную формулу, если известно, что при сгорании 1,38 г этого соединения образуется 2,64 г углекислого газа и 1,62 г воды, а плотность его паров по воздуху равна 1,59.

5. Определите простейшую формулу вещества, содержащего 14,28 % водорода и 85,72 % углерода. Определите его молекулярную формулу, если плотность его паров равна 2,5 г/л (н. у.).

6. Определите простейшую формулу вещества, если при сгорании его навески массой 7,2 г получили 22 г углекислого газа и 10,8 г воды.

Достаточно ли данных, чтобы определить молекулярную формулу этого вещества?

7. Сожгли 4,8 г органического вещества, при этом образовалось 3,36 л (н. у.) углекислого газа и 5,4 мл (н. у.) воды. Плотность паров вещества по водороду равна 16. Определите его молекулярную формулу. Есть ли в задаче лишние данные?

8. Сгорело 9 г вещества и образовалось 8,96 л (н. у.) углекислого газа, 12,6 г воды и 2,8 г азота. Определите простейшую и молекулярную формулы.

9. При сжигании 3,15 мг органического вещества образовалось 10,81 мг углекислого газа и 1,79 мг воды. Рассчитайте содержание (в процентах по массе) углерода и водорода в образце и его простейшую формулу. Какова молекулярная формула этого вещества, если известно, что плотность его паров по водороду составляет 64?

10. При сжигании 3,00 г антрацита получено 5,3 л углекислого газа (н. у.). Сколько процентов углерода по массе содержит антрацит?

3. Теория строения органических соединений

А.М. Бутлерова

К середине XIX века ученые определили состав и изучили свойства многих органических соединений, обнаружив при этом удивительнейшие вещи. Оказалось, что множество разных веществ содержат в своем составе атомы одних и тех же элементов: углерода, водорода и кислорода, различно лишь их соотношение. Например, молекулярная формула винного спирта – C_2H_6O , уксусной кислоты – $C_2H_4O_2$, глицерина – $C_3H_8O_3$, а фенола – C_6H_6O . Более того, было обнаружено, что существуют разные соединения, у которых одинаков не только качественный, но и количественный состав! Так, два разных вещества – глюкоза и фруктоза – описываются одной и той же формулой $C_6H_{12}O_6$. Шведский учёный Йёнс Берцелиус (рис. 3.1) предложил такие соединения назвать *изомерами* (от греч. *изос* – «равный» и *мерос* – «часть», «доля»), а явление существования изомеров – *изомерией*. Но разумных объяснений этого явления не было.



Рис. 3.1. Й.Я. Берцелиус (1779 – 1848)

Чтобы органическая химия могла развиваться дальше, необходимо было систематизировать все множество соединений, навести порядок в знаниях о них. Было замечено, что органические вещества можно сгруппировать в семейства, классы соединений с похожими химическими свойствами. Так, химикам были известны классы спиртов, органических кислот, аминов и т. д. У соединений одного класса, как выяснилось, похожи не только свойства, но есть общее и в составе. Все спирты, например, похожи на воду H_2O , у которой один из атомов водорода заменен на так называемый органический радикал – группу атомов, состоящую из нескольких атомов углерода и водорода. Таким образом, спирты можно выстроить в ряд по увеличению размера радикала: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и т. д. Более того, многие свойства спиртов напоминают свойства воды. Из этого можно было сделать вывод, что спирты по своим химическим свойствам относятся к типу воды. Выстраивались и другие ряды, у которых были неорганические родственники – тип аммиака, тип хлороводорода и даже тип водорода.

К тому же, было замечено, что состав «соседних» членов всех химических семейств отличается друг от друга на группу CH_2 , которую называли *гомологической разностью*. Ряды веществ с похожими свойствами и составом соседних членов, отличающимся на группу CH_2 , – это *гомологические ряды*, а члены ряда по отношению друг к другу являются *гомологами*. Но как построены сами органические радикалы, было неясно.

Возможность описать строение органических молекул появилась после того, как английский химик Э. Франкланд в 1852 г. ввел понятие «валентность». Он считал, что каждый атом обладает способностью соединяться с другими атомами с помощью определенного, характерного для этого атома, числа связей. Это число Франкланд назвал *валентностью* (латинское слово *valentia* означает «сила»). Так, атом водорода образует лишь одну связь, то есть он одновалентен, атом кислорода в соединениях двухвалентен и т. д. Немецкий учёный Ф.А. Кекуле предположил, что атомы углерода в органических соединениях имеют валентность, равную четырем. А эти четырехвалентные атомы углерода могут соединяться друг с другом, образуя цепи. Кекуле даже попытался представить строение простейших органических молекул.

По словам Кекуле, идея о том, что атомы могут объединяться в цепи, пришла ему в голову, когда он задремал в омнибусе. Вот как он сам это описывает:

«... я видел, как два атома меньшего размера соединились, образуя пару, как атом большего размера заключал два меньших в объятия, а атомы еще большего размера удерживали вместе по три или даже по четыре меньших атома, и при этом они вместе продолжали двигаться в

головокружительном танце. Я видел, как атомы большего размера образовывали цепи, увлекая за собой атомы меньшего размера.

Таким образом, в органической химии сложилась очень странная ситуация. Было известно уже практически все для объяснения строения органических соединений. Но многие химики, в том числе и Кекуле, не верили, что можно понять, как построены вещества. Более того, для ученых того времени вовсе не очевидна была реальность существования атомов и молекул.

Для того чтобы, наконец, разобраться в этом вопросе, был необходим критический взгляд на господствовавшие в химии представления. Человеком, который смог преодолеть влияние авторитетов и сформулировать основные положения теории строения органических соединений, стал молодой российский ученый Александр Михайлович Бутлеров (рис. 3.2). Вот как он сам описал основную идею своей теории в 1861 году: *«Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением»*. Используя современные, более привычные термины, можно сформулировать это так:

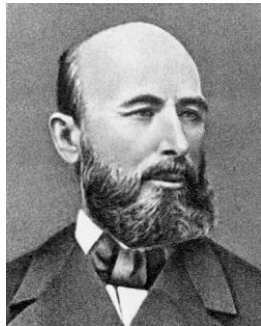


Рис. 3.2. А.М. Бутлеров
(1828 – 1886)

Свойства молекулы определяются свойствами атомов, составляющих ее, их количеством и химическим строением молекулы.

Сущность теории строения органических соединений можно представить следующим образом:

1. Атомы в молекуле расположены не хаотически, а в определенном порядке друг относительно друга в соответствии с их валентностью. Последовательность расположения атомов в молекуле называется ее химическим строением.

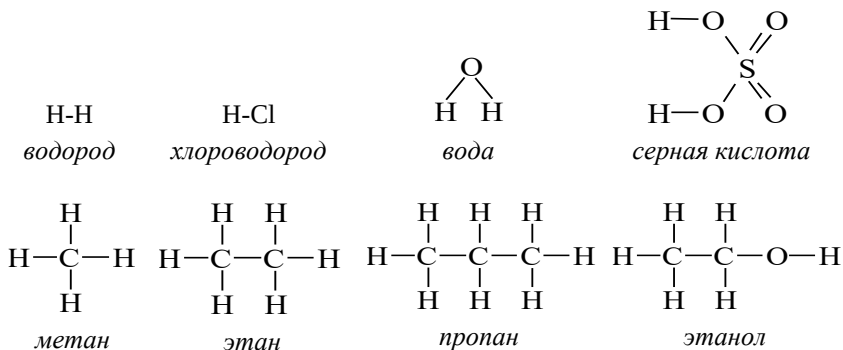
2. Атомы в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние, от которого зависят свойства веществ.

3. Химическое строение вещества можно выразить формулой и установить экспериментально, изучая его химические и физические свойства.

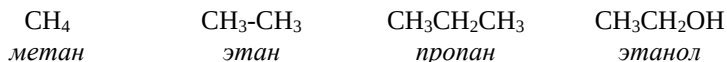
А.М. Бутлеров ввел понятие «химическое строение молекулы», под которым имеется в виду порядок соединения атомов в молекуле. В настоящее время обычно употребляют термин «строение молекулы». Дело в том, что во времена Бутлерова порядок расположения атомов в молекуле можно было определить, только изучая химические свойства вещества.

Сейчас «увидеть» реальное положение атомов в молекуле дают возможность не только химические, но и физические методы.

Теория строения, хотя и была разработана для объяснения свойств и многообразия органических соединений, справедлива для *всех ковалентно построенных веществ*. Формулы, отражающие порядок связи атомов в молекуле, называют *структурными формулами*. Ковалентную связь в них изображают черточкой. Ниже приведены структурные формулы для некоторых неорганических и органических веществ:



Обычно такие формулы для удобства заменяют сокращенными *структурными формулами*, в которых не расписаны связи между углеродом и водородом:

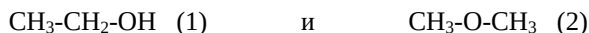


Конечно, структурные формулы не отражают реальное расположение атомов в молекуле, ведь при их написании не учитывают соотношение длин связей и реальные углы между ними. Если необходимо показать пространственное расположение атомов друг относительно друга, пользуются пространственными формулами или созданными по определённым правилам проекциями пространственной фигуры на плоскость.

Для того чтобы понять, что такое взаимное влияние атомов, посмотрите на формулы молекул водорода и хлороводорода. В молекулы обоих соединений входит атом водорода, но свойства его, в зависимости от соседнего атома, сильно различаются.

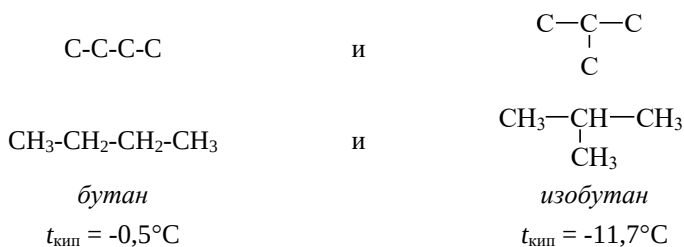
В молекулах влияют друг на друга и атомы, непосредственно между собой не связанные: и в воде, и в серной кислоте водород связан с кислородом, но как отличаются его свойства в этих соединениях! В курсе органической химии мы часто будем говорить о взаимном влиянии атомов в органических соединениях.

На основании теории строения А.М. Бутлеров смог объяснить существование явления *изомерии*. Например, известны два различных вещества одинакового состава C_2H_6O – этиловый спирт и диметиловый эфир. Они отличаются по своим физическим и химическим свойствам. Для этих веществ можно написать две различные структурные формулы:



Научная теория может считаться справедливой только в случае, если с ее помощью можно не только объяснить известные раньше факты, но и предсказать неизвестные явления. Бутлеров доказал справедливость своей теории так. В то время было известно одно вещество состава C_4H_{10} – бутан. Он предсказал существование еще одного вещества этого состава, дал ему название изобутан и затем синтезировал его.

Действительно, атомы углерода в соединениях состава C_4H_{10} могут располагаться двумя способами:

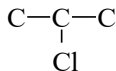
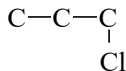


Изомеры – это вещества, обладающие одинаковым составом, но разным строением.

Обратите внимание, изомеры – это разные вещества, их физические и химические свойства могут различаться. Так, у бутана и изобутана отличаются температуры плавления и кипения, и в химические взаимодействия они вступают с разными скоростями. Количество изомеров с увеличением количества атомов углерода в молекуле быстро возрастает. Возможно существование трех изомеров состава C_5H_{12} , пяти – состава C_6H_{14} , 75 – состава $C_{10}H_{22}$.

Существуют изомеры различных типов. Если изомеры различаются по тому, как соединены атомы углерода между собой, то такая изомерия называется *изомерией углеродного скелета*. Этот тип изомерии проявляется, например, у бутана и изобутана.

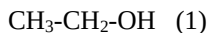
Рассмотрим возможные изомеры соединения C_3H_7Cl . Атомы углерода могут быть соединены единственным способом, однако атом хлора может располагаться в двух различных положениях – у крайнего и у среднего атома углерода:



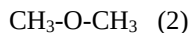
Такой тип изомерии называют *изомерией положения заместителя*. Изучая классы органических соединений, вы встретитесь с другими видами изомерии – оптической, геометрической, изомерией положения кратной связи и т. д.

Изучив химические свойства вещества, можно однозначно определить его строение. Это положение теории А.М. Бутлерова сыграло огромную роль в развитии органической химии. Как уже упоминалось, большинство химиков того времени не верили в возможность понимания устройства молекул. Немецкий ученый Кольбе, очень много сделавший для развития органической химии, писал: «... мы никогда не получим ясного представления о том, как отдельные атомы расположены один относительно другого». С помощью теории строения стало возможно на основании изучения свойств вещества приписать ему одну-единственную структурную формулу.

Давайте вернемся к примеру, посвященному веществам состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Мы написали две возможные структурные формулы:



и



Но как разобраться, какая из них принадлежит винному спирту, а какая – эфиру? Можно попытаться сравнить свойства этих двух веществ. Так, известно, что винный спирт хорошо растворяется в воде и реагирует с натрием, выделяя водород, а эфир не взаимодействует с натрием и в воде растворим намного хуже. Проанализируем написанные структурные формулы. Вещество, обладающее структурной формулой (1), имеет в своем составе группу ОН. Видимо, по своим свойствам оно будет больше похоже на воду ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$), чем вещество (2). То есть вещество со структурой (1) вероятнее будет реагировать с натрием. Оно же и в воде должно лучше растворяться. Следовательно, структурная формула винного спирта – это формула (1), а диметилового эфира – (2).

Строение вещества устанавливают, изучая его химические свойства с помощью так называемых качественных реакций, то есть реакций, при которых происходят хорошо заметные изменения: выпадает осадок, выделяется газ, меняется цвет и т. д. Например, вам известна реакция на ионы галогенов – выпадение осадка при добавлении раствора нитрата серебра. Существуют качественные реакции и на разные классы органических соединений, и вы их будете изучать в курсе органической химии.

Современные химики изучают строение молекул, не только используя качественные реакции, но и при помощи различных физических методов. Так, при облучении светом определенной длины волны или в магнитном

поле вещества разного строения ведут себя по-разному. На изучении свойств веществ, подвергающихся таким физическим воздействиям, основаны методы инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, а также ядерного магнитного резонанса. Если вещество бомбардировать пучком электронов, молекула не выдерживает воздействия и разваливается на куски – более мелкие заряженные частицы, которые с помощью прибора масс-спектрометра научились сортировать по массам и «взвешивать». Анализируя, какие кусочки образуются из молекулы, ученые «собирают» молекулу как головоломку-мозаику. Вам наверняка хоть раз в жизни делали рентгеновский снимок. А фотографируя в рентгеновских лучах кристаллы, ученые определяют расстояния и углы между атомами.

Теория строения органических соединений дала толчок бурному развитию органической химии, методов синтеза и анализа органических соединений. И, несмотря на то, что с тех пор представления о природе химической связи значительно углубились, эта теория не потеряла своего значения и до настоящего времени.

К следующему занятию вы должны

- знать основные положения теории строения А.М. Бутлерова;
- знать, что такое изомеры;
- знать, что такое структурные формулы;
- уметь составлять структурные формулы всех изомерных веществ данного состава.

Домашнее задание

1. Может ли существовать соединение с молекулярной формулой C_3H_5 ?

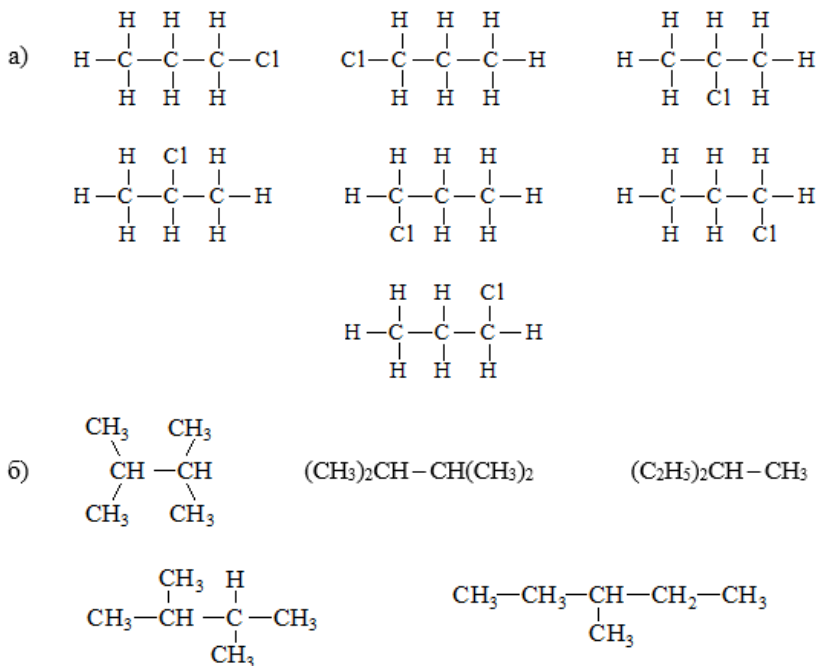
Подсказка. Попробуйте изобразить структурную формулу данного вещества. Не забудьте, что каждый атом углерода должен образовать 4 связи, а атом водорода – одну.

2. Напишите структурные формулы всех изомеров состава а) C_4H_9Cl и б) C_6H_{14} .

3. Сколько веществ изображено следующими формулами?

Подсказка к заданию а. Неважно, в какую сторону нарисован в структурной формуле атом, важен лишь порядок соединения атомов.

Подсказка к заданию б. Чтобы сокращенная структурная формула располагалась в одну строку, группы атомов, отходящие «вбок», записывают в скобках. Если таких групп несколько, за скобкой ставят индекс, показывающий, сколько одинаковых групп соединено с одним и тем же атомом.



4. Электрон в атоме

Представления о том, что же такое химическая связь, почему атомы держатся друг за друга, у ученых XIX века, в том числе и Бутлерова, еще не было. В настоящее время мы знаем, что все химические связи имеют электронную природу, они образуются за счет взаимодействий электронов, относящихся к внешним электронным оболочкам атомов. Чтобы понять, что это означает, давайте посмотрим, как развивались представления ученых о поведении электронов в атоме.

До 1897 года, когда опыты по изучению электрического поля привели к открытию электрона, считалось, что атом неделим. Первооткрывателем *электрона* – отрицательно заряженной частицы, входящей в состав атома, – считается английский физик Дж. Томсон. Этот ученый предложил первую модель строения атома, похожую на булку с изюмом: маленькие электроны расположены внутри большого, рыхлого ядра. Позднее был определен заряд электрона – $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Но уже через несколько лет Эрнест Резерфорд (рис. 4.1) на основании экспериментальных данных доказал, что эта модель неверна.

Резерфорд проводил опыты по исследованию проникающего излучения, которое постоянно испускают кристаллы некоторых веществ. Мария Склодовская-Кюри назвала это явление *радиоактивностью* и доказала, что это свойство не вещества, а элемента. Так, радиоактивность атома урана не зависит от того, в составе какого химического соединения он находится. Радиоактивное излучение имеет сложную природу. По тому, как лучи отклонялись в магнитном поле, их называли альфа- (положительный заряд), бета- (отрицательный заряд), позднее было доказано, что это – поток электронов) и гамма- (незаряженное) излучения. Резерфорд пропускал по-

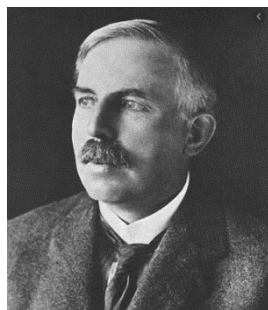


Рис. 4.1. Э. Резерфорд
(1871-1937)

ток альфа-частиц через очень тонкую (400 нм, 1000 слоев атомов) золотую фольгу. Если бы была справедлива модель Томсона, поток бы проходил через золотую пленку, почти не меняя направления. Однако некоторые частицы (примерно одна из 8 000) отклонялись на большие углы или даже поворачивали обратно, как бы наталкиваясь на препятствия. Резерфорд говорил, что *«это почти так же невероятно, как если бы вы выстрелили 15-дюймовым снарядом в листок бумаги, а снаряд вернулся и попал в вас»*.

Для объяснения результатов опыта Резерфорд предложил модель атома, похожую на Солнечную систему: вокруг маленького тяжелого положительно заряженного ядра летают легкие отрицательно заряженные электроны. Диаметр ядра составляет всего 10^{-10} диаметра атома. Масса электрона составляет $\frac{1}{1837}$ от массы атома водорода.

Однако модель Резерфорда не могла объяснить некоторых фактов. Например, известно, что вращающаяся заряженная частица должна испускать энергию и, в конце концов, упасть на ядро. Следовательно, согласно законам физики, атомы продолжительное время существовать не могли. Но атом, как известно, частица стабильная. Существовали и другие противоречия. В частности, модель атома Резерфорда не давала объяснения некоторым спектральным данным.

Известно, что солнечный свет, пропущенный через призму, превращается в радугу – набор плавно переходящих друг в друга цветов. Это явление впервые открыл И. Ньютон. Он назвал подобную радугу *spectrum* – «видение» (лат.). Подобную радугу можно получить с помощью призмы и от лампы накаливания.

Человеческий глаз воспринимает излучения разной частоты как разные цвета. Частота излучения прямо пропорциональна его энергии. Частота и, соответственно, энергия излучения увеличиваются при переходе от красного света к фиолетовому. Невидимое глазом излучение с частотой меньшей, чем красное, называют инфракрасным излучением, а излучение с частотой большей, чем фиолетовое, – ультрафиолетовым. Радуга – спектр, полученный от дневного света и от лампы накаливания, – содержит и ультрафиолетовое, и инфракрасное излучения.

Некоторые газы при пропускании через них электрического тока светятся яркими цветами. Это явление используется для рекламных вывесок. Если излучение от газоразрядной лампы пропустить через призму, то спектр не будет непрерывным набором плавно переходящих друг друга цветов, как у дневного света. Он будет выглядеть как несколько разноцветных узких полосок. То есть спектр газа, в отличие от спектра дневного света, содержит излучения не всевозможных, а строго определенных частот. Такой спектр называли *линейчатым*. Атомы каждого элемента дают определенный спектр, присущий только данному элементу. На этом свойстве атомов основан метод анализа веществ – спектральный анализ. Модель атома Резерфорда не позволяла объяснить существование линейчатых спектров.

Чтобы преодолеть противоречия модели строения атома, Нильс Бор предположил, что законы микромира отличаются от законов макромира. Для описания поведения электрона в атоме Бор объединил ядерную модель атома с квантовой теорией света, разработанной Максом Планком. Планк доказал, что лучистая энергия поглощается и испускается телами не непрерывно, а дискретно, то есть отдельными порциями – квантами. Энергия каждой такой порции связана с частотой излучения соотношением, которое называется уравнением Планка:

$$E = h\nu,$$

где h – константа, которую называют постоянной Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Чтобы описать строение атома, Бор ввел *постулаты* – утверждения, которые принимают без доказательств, как аксиомы в геометрии. Согласно постулатам Бора, для электрона в атоме разрешены лишь определенные энергетические состояния – орбиты. Двигаясь по стационарным орбитам, электрон не излучает энергии. Электрон может поглотить квант света и перейти при этом на более удаленную от ядра орбиту. Энергия атома при этом увеличится – он перейдет в так называемое возбужденное состояние. Переход электрона на более ближнюю орбиту сопровождается испусканием кванта (порции) излучения. Атом при этом может испускать

излучение не любой частоты, а только такой, которая соответствует энергиям перехода электрона между орбитами.

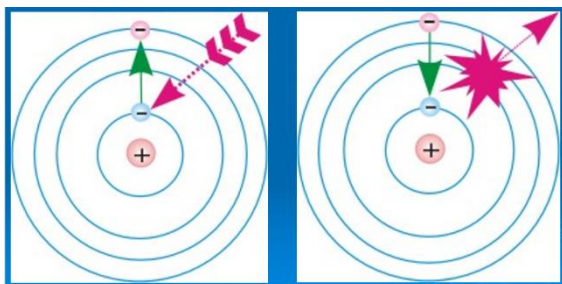


Рис. 4.2. Модель атома Бора. На картинке слева атом поглощает энергию, электрон переходит на более удалённую от ядра орбиту. На картинке справа атом испускает энергию, электрон переходит на более близкую к ядру орбиту

Модель Бора не только объяснила природу атомных спектров, но также впервые позволила их рассчитать. Вычисленная частота линий в простейших спектрах точно совпадала с экспериментальными данными. Однако теория Бора не объясняла полностью всех спектральных данных. Кроме того, необходимо было создать теорию, пригодную для непротиворечивого описания объектов как микро-, так и макромира.

Теорию, подходящую для описания объектов как микро-, так и макромира – *квантовую механику* – создали В. Гейзенберг и Э. Шредингер (рис. 4.3) в 20-х годах XX века. Квантовая механика исходит из предположения, что электрон, а также любой объект, обладающий очень маленькой массой и очень большой скоростью, одновременно является и волной, и частицей. Шредингер вывел уравнение, объединившее свойства электрона как частицы и как волны. Решение уравнения Шредингера позволяет найти так называемую волновую функцию ψ (пси-функцию). Через ψ -функцию описывается вероятность нахождения электрона в данной точке пространства и его энергия. Область пространства, где данный электрон может находиться с достаточно высокой вероятностью, называется *электронным облаком*. Положение электрона точно определить невозможно, он как бы «размазан» по определенной области пространства.



Рис. 4.3. Э. Шредингер
1887 – 1961

Из решения уравнения Шредингера следует, что энергия электрона может принимать строго определенные значения, каждому из них соответствует *орбиталь*. То есть постулаты Бора вытекают из решения этого уравнения. Набор значений энергии определяется четырьмя целочисленными коэффициентами – так называемыми *квантовыми числами*. Важно понять, что квантовые числа невозможно описать никакими механическими и геометрическими аналогиями, поскольку квантовая механика не описывается законами классической физики.

Главное квантовое число n в основном определяет энергию электрона на данной орбитали. Оно отвечает за *размеры* электронного облака. Допустимые значения $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots +\infty$

Побочное (или орбитальное) квантовое число l может принимать значения $l = 0, 1, 2, \dots n - 1$. Оно определяет *форму* электронного облака. Но что такое форма электронного облака? Ведь существует вероятность того, что электрон может оказаться в любой точке пространства. Но если провести поверхность так, чтобы внутри нее вероятность нахождения электрона была достаточно велика (скажем, 90 %), то можно определить форму и размеры такой поверхности.

Орбитали с определённым значением побочного квантового числа имеют буквенные обозначения:

$l = 0$ – s -орбиталь,

$l = 1$ – p -орбиталь,

$l = 2$ – d -орбиталь,

Формы электронных облаков s - и p -орбиталей приведены на рис. 4.4.

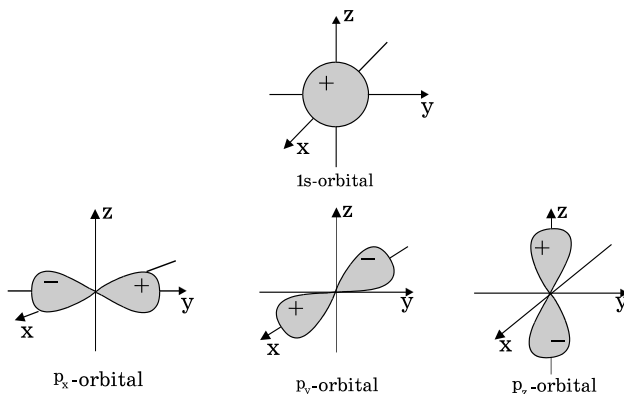


Рис. 4.4. Форма и пространственное расположение электронных облаков s - и p -электронов

Магнитное квантовое число m определяет ориентацию электронного облака в пространстве. Оно может принимать любые целочисленные значения в пределах $-l \dots +l$. То есть некоторому значению l соответствует $(2l + 1)$ возможных расположений электронного облака в пространстве. Так, для s -электронов ($l = 0$) возможно только одно значение m , при $l = 1$ (p -электроны) m принимает 3 возможных значения, при $l = 2$ – 5 значений и т. д.

Спиновое квантовое число s принимает значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Четыре квантовых числа полностью определяют энергию электрона в атоме.

Строго говоря, описанный набор квантовых чисел описывает состояние электрона в атоме водорода. Точное решение уравнения Шредингера для многоэлектронных атомов получить достаточно сложно. Однако в большинстве случаев для описания состояния электронов в сложных атомах и молекулах применяют приближенное решение, согласно которому состояние каждого электрона в атоме определяется набором четырех квантовых чисел n, l, m, s . При заполнении электронных слоев выполняются следующие правила:

В атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковы (принцип Паули).

Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимальному значению его энергии. То есть в невозбужденном состоянии электроны атома будут занимать орбитали, соответствующие как можно меньшим значениям энергии.

В пределах одного подуровня наиболее выгодно распределение электронов, соответствующее максимальному значению спина (правило Хунда).

Пользуясь этими правилами, можно описать состояние электронов в атомах различных элементов. Например, атом углерода содержит 6 электронов. Минимальной энергии соответствуют значения $n = 1, l = 0$ и $m = 0$. На этом уровне могут расположиться два электрона ($1s$ -электроны). На первом уровне больше электронов быть не может, поэтому следующие электроны заполняют уровень $n = 2$. Число l при этом может принимать значения $l = 0$ ($m = 0$) – это $2s$ -орбиталь, на которой располагаются еще 2 электрона, и $l = 1$ ($m = -1, 0, +1$) – это три $2p$ -орбитали. Два электрона атома углерода расположатся на разных p -орбиталях, так, чтобы суммарное значение спинового числа было максимально. Схематически это обозначается так:

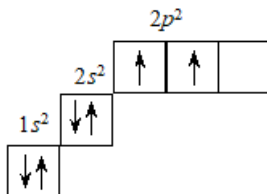


Рис. 4.5. Электронная конфигурация атома углерода в основном (невозбужденном) состоянии

Орбитали условно обозначаются клеточками, электроны – стрелками, расположенными в них. На одной орбитали может располагаться не больше двух электронов. Разные значения спинов обозначают стрелками, направленными в разные стороны. На внешнем уровне атома углерода ($n = 2$) находятся 4 электрона. Электроны внешнего энергетического уровня атомов взаимодействуют друг с другом, образуя разные типы химической связи.

Для каждого атома можно изобразить электронную конфигурацию (или электронную структуру), подобную приведенной выше, с помощью клеток и стрелок, либо записать ее с помощью буквенно-цифровых обозначений. Так, для атома углерода запись $1s^2 2s^2 2p^2$ означает, что на $1s$ -орбитали находятся два электрона, на $2s$ -орбитали также два, и на $2p$ -орбиталях в сумме два электрона.

К следующему занятию вы должны

- знать, как представляли строение атома модели Д. Томсона и Э. Резерфорда;
- знать, какие характеристики электрона рассчитываются с помощью уравнений квантовой механики;
- знать, что такое орбиталь;
- уметь составлять электронные структуры атомов и ионов элементов 1, 2, 3-го периодов периодической системы.

Домашнее задание

1. Сколько электронов содержится в 1 кг электронов? Суммарный заряд какого количества электронов составляет 1 Кл? Какова масса 1 моль электронов?
2. При работе лампы накаливания через нее проходит ток 1 А (Кл/сек). Сколько электронов проходит через нить накаливания за 1 мин?
3. Чему равна масса электронов, которые содержатся в 1 моль атомов углерода?

4. Найдите в периодической таблице как можно больше случаев нарушения периодического закона в формулировке Д.И. Менделеева: химические и физические свойства элементов находятся в периодической зависимости от их массы. Чем объяснить эти нарушения?

5. Может ли электрон атома Na находиться на $2s$, $2d$, $3f$, $4s$, $5d$ – орбиталях? Обоснуйте свой ответ.

Подсказка. Электроны могут находиться на любых разрешённых орбиталях. Электроны занимают орбитали с минимальным значением энергии в основном, невозбуждённом состоянии атома.

6. Напишите и нарисуйте электронные структуры атомов элементов 1-го и 2-го периодов периодической системы.

Подсказка. Обращайте внимание на формулировку задания. Если требуется написать электронные структуры, то имеется в виду запись буквенно-цифровыми обозначениями. Если речь идет о клеточках, их обычно просят нарисовать. А слово «изобразить» многозначно, в этом случае вы можете либо нарисовать клеточки, либо написать буквы и цифры.

7. Напишите электронные структуры ионов Na^+ , S^{2-} , Mg^{2+} .

Подсказка. Положительно заряженный ион содержит на один меньше электронов, чем нейтральный атом, а отрицательно заряженный, наоборот, больше.

5. Природа химических связей. Ковалентная связь

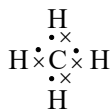
Большинство органических веществ построено с помощью ковалентной связи, поэтому речь пойдет об особенностях этого типа химической связи.

Для образования ковалентной связи каждый атом предоставляет в общее пользование по электрону. То есть пара электронов принадлежит одновременно двум связываемым атомам, притягивает к себе оба атома. Каждому из атомов выгодно, чтобы его внешний энергетический уровень был полностью заполнен. Если это уровень 1 ($n = 1$), то на нем должно быть 2 электрона, если 2 ($n = 2$) – 8 электронов.

Если обозначать электроны внешнего уровня точками или крестиками, расположив их вокруг символа элемента, то, например, для атома углерода получим такую картинку:



В молекуле метана углерод предоставляет эти четыре электрона для образования связей с четырьмя атомами водорода. Формула, показывающая распределение электронов на внешних энергетических уровнях атомов в молекуле метана, выглядит так (электроны от водорода обозначены крестиками):



Такой вид записи формулы вещества называется *электронной формулой*.

Обратите внимание, что на внешнем электронном уровне атома углерода находится 8 электронов, а каждого атома водорода – по 2 электрона. Т. е. атомы достигли самой выгодной электронной конфигурации.

Если атомы связаны двойной связью, как, например, в молекуле CO_2 , то на такую связь затрачивается четыре электрона:



В органической химии тоже есть соединения с двойной связью. Наиболее простое из них – этилен C_2H_4 :



Возможно существование молекул и с тройной связью, образованной тремя парами электронов. Примером такого углеводорода является ацетилен – C_2H_2 .

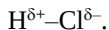


Углерод в устойчивых органических соединениях всегда на образование связей предоставляет 4 электрона, т. е. он четырёхвалентен.

Одним из очень важных свойств ковалентных связей является их *полярность*. Если связь образована одинаковыми атомами, например, в молекуле водорода H-H или между атомами углерода в молекуле этана CH_3-CH_3 , то электроны в равной степени принадлежат обоим атомам, и связь *неполярна*. Когда же ковалентная связь образована двумя различными атомами, как в молекуле хлороводорода H-Cl , электроны связи сильнее притянуты к более электроотрицательному атому, в данном случае к атому хлора:



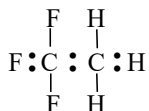
У атома хлора образуется, как часто говорят, избыток электронной плотности, и он отрицательно заряжен. Водород же, в свою очередь, заряжен положительно. Связь полярна. Величины зарядов меньше, чем заряд целого электрона, поэтому их обозначают, используя маленькую греческую букву «дельта»:



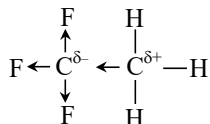
Часто, чтобы отличить от целого заряда, такой заряд называют «дробным».

Чем больше разница между значениями электроотрицательности атомов, тем более полярна связь. И наоборот, хотя у метана связи образованы между разными элементами – углеродом и водородом, их электроотрицательности настолько близки (2,5 у С и 2,1 у Н), что электронная плотность связей распределена практически равномерно.

Однако электроны могут иногда быть распределены неравномерно, даже если связь образована одинаковыми атомами. Рассмотрим такую молекулу:



Электроотрицательные атомы фтора «стягивают» на себя электронную плотность с атома углерода (часто это обозначают, рисуя вместо связи стрелочку в сторону более электроотрицательного атома). Следовательно, у атома углерода, связанного с атомами фтора, имеется недостаток электронной плотности, который он восполняет за счет соседнего атома углерода.



Таким образом, пара электронов между двумя атомами углерода в этой молекуле распределена неравномерно и, следовательно, связь полярна.

От электронного строения молекул зависят их химические свойства, поэтому анализ распределения зарядов в молекуле и того, как на эти заряды влияют соседние атомы, очень важен для объяснения их химической активности.

Важными характеристиками ковалентной связи, являются ее *длина* и *энергия*. Длина связи – это расстояние между ядрами связанных атомов. Длина большинства ковалентных связей составляет от $1 \cdot 10^{-10}$ до $2 \cdot 10^{-10}$ м. Для сравнения: толщина человеческого волоса приблизительно равна 0,05 мм, больше длины ковалентной связи в 500 000 раз. Энергия связи – это энергия, которую необходимо затратить, чтобы разорвать эту связь. Обычно приводят данные не для одной связи, а на 1 моль – то есть сколько потребуется энергии, чтобы разорвать $6,02 \cdot 10^{23}$ связей. Чем эта величина больше, тем связь прочнее. Так, например, энергия связи С-С составляет 347 кДж/моль, а энергия двойной углерод-углеродной связи С=С

618 кДж/моль, то есть на полный разрыв двойной связи следует затратить больше энергии. Значит, двойная связь значительно прочнее простой.

С помощью структурных формул соединений мы выражаем *порядок* расположения атомов друг относительно друга, но в нарисованных на плоскости формулах не отражается информация о том, как же атомы в молекуле расположены друг относительно друга *в пространстве*. Еще в XIX веке были известны изомеры, существование которых нельзя объяснить, исходя из того, что молекулы плоские. Их открыл в 1844 г. французский учёный Луи Пастер. Тщательно изучая под микроскопом кристаллы соли винной кислоты, Пастер обратил внимание, что по форме одинаковы лишь половина кристаллов, а другая половина выглядит, как их отражение в зеркале. Он вручную разделил эти два вида кристаллов и изучил их свойства. Оказалось, у этих частей различно лишь одно свойство: их растворы обладают способностью вращать плоско поляризованный свет, но один раствор поворачивает плоскость поляризации вправо, а другой на тот же угол, но влево.

Голландский студент Якоб Хендрик Вант-Гофф в 1874 г. сделал вывод, что атомы в таких молекулах должны быть расположены так, чтобы молекула не имела ни плоскости, ни центра симметрии. Только в этом случае зеркальные изображения не идентичны (так, как правая и левая руки). Плоская молекула всегда будет совпадать со своим собственным изображением. Вант-Гофф сделал предположение, которое значительно позже подтвердилось с помощью физических методов исследования молекул, что молекула метана имеет *тетраэдрическое строение*. Угол между связями в этой молекуле равен $109^{\circ}28'$.

Молекула этана C_2H_6 выглядит, как два тетраэдра, соединенные вершинами (рис. 5.1). Предположение Вант-Гоффа значительно позже подтвердилось с помощью физических методов исследования молекул.

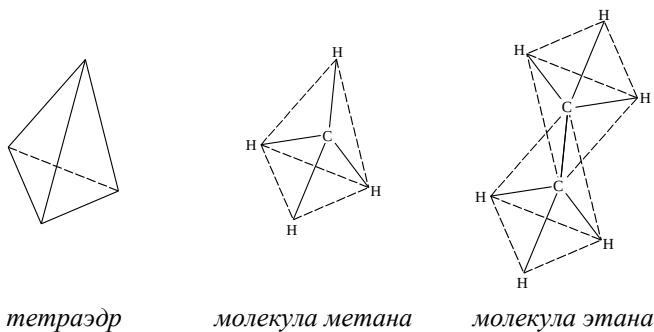


Рис. 5.1. «Геометрия» молекул метана и этана

Условие асимметрии будет выполняться, если вокруг тетраэдрического атома углерода расположены четыре разных заместителя, как, например, в молекуле CHFClBr . В этом случае, зеркальные отражения не будут совпадать (рис. 5.2).

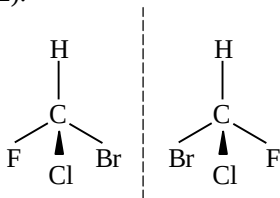
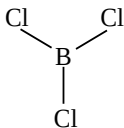


Рис. 5.2. Зеркальные (оптические) изомеры

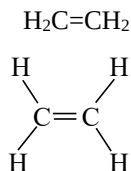
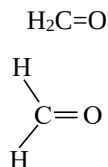
Одна из величайших загадок мироздания – существование зеркальных (оптических) изомеров в живых организмах. В них все асимметричные вещества находятся *только в одной из двух возможных зеркальных форм*. Как они образовались на Земле, если жизнь возникла случайно? Почему все природные аминокислоты – левовращающие, а углеводы правовращающие? На эти вопросы у человека однозначных ответов пока нет.

Как же объяснить пространственное расположение атомов в молекуле метана, ее «геометрию»? Существуют объяснения с разных позиций. Кратко познакомимся с двумя – *теорией взаимного отталкивания электронных пар* и концепцией *гибридизации* атомных орбиталей.

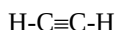
Давайте представим себе, как наиболее «удобно» расположиться атомам водорода вокруг центрального атома. Не забудьте, что связи образованы отрицательно заряженными электронами. Одноименно заряженные электронные пары стремятся расположиться как можно дальше друг от друга. Если электронных пар четыре, то они разойдутся по углам тетраэдра, как в случае метана. Если их три – разместятся в плоскости под углом 120° . Так расположатся атомы хлора, например, в молекуле BCl_3 – на наибольшем удалении друг от друга.



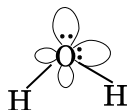
Атом углерода в органических соединениях четырехвалентен. Поэтому три атома вокруг него могут располагаться только в том случае, если один из этих атомов связан с центральным атомом углерода двойной связью. В этом случае молекула будет треугольником с атомом углерода посередине:



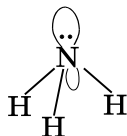
Как же расположатся две связи, максимально не мешая друг другу? Конечно, по одной прямой. Так, например, построены молекула CO_2 и молекула ацетилен.



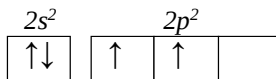
Но мы знаем, что молекула воды построена уголко, не так, как молекула углекислого газа. Нет ли здесь противоречия? Нет, поскольку у атома кислорода есть еще две неподелённых электронных пары, которым, так же как и электронам связей, надо разместиться в пространстве. То есть эти четыре пары (две из них принадлежат кислороду, и две – связям с атомами водорода) будут располагаться в пространстве по направлению к углам фигуры, близкой к тетраэдру.



По той же причине молекула аммиака NH_3 имеет неплоское строение. Она выгнута «зонтиком», в вершине которого расположен атом аммиака, потому что, помимо трех пар электронов, образующих связи азота с атомами водорода, у азота существует еще одна неподеленная пара электронов, которой тоже необходимо разместиться в пространстве.



Концепция гибридизации атомных орбиталей приходит к объяснению геометрии молекул с других позиций. Вспомним, как распределены электроны на внешнем уровне атома углерода:



Видно, что у атома углерода два только два неспаренных электрона. А как же он образует четыре связи? Считается, что один электрон с $2s$ -орбитали «перескакивает» на $2p$ -орбиталь, атом углерода при этом перехо-

дит в т. н. возбужденное состояние. Все орбитали выравниваются по энергии, *гибридизуются*, образуя четыре одинаковых гибридных орбитали. Т. к. смешиваются одна s -орбиталь и три p -орбитали, то говорят, что образовались четыре sp^3 -гибридные орбитали, а углерод находится в состоянии sp^3 -гибридизации (рис. 5.3).

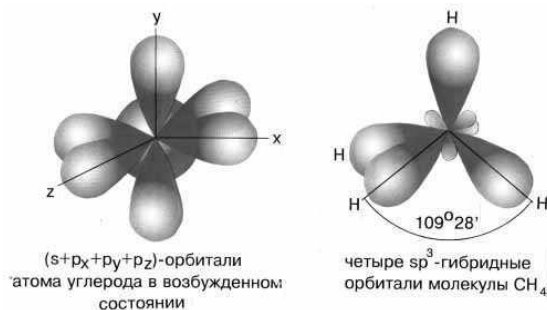


Рис. 5.3. Гибридизация атома углерода при образовании молекулы метана

Электроны гибридных орбиталей образуют связи с атомами водорода. При этом связи совершенно одинаковы по энергии, а значит, имеют равную длину и равные углы между собой. А это означает расположение как раз по углам тетраэдра, как в молекуле метана.

В состоянии sp^3 -гибридизации находятся и атом кислорода в молекуле воды, и атом азота в молекуле аммиака. В этих случаях гибридизуются все четыре орбитали – одна s - и три p -орбитали.

А как же образуются двойная или тройная связи? Конечно, выгоднее всего электронной плотности связи располагаться так, чтобы максимально оказаться между центрами связанных атомов. И в первую очередь так и происходит. Но для второй и третьей электронных пар такой возможности нет, и они располагаются вне центров связанных атомов. В зависимости от способа перекрывания электронных облаков принято различать два типа связи.

Если максимум электронной плотности лежит на линии, соединяющей центры связанных атомов, то говорят, что образуется σ -связь, а если вне оси, соединяющей атомы, то такой тип перекрывания называют π -связью.

Образование σ -связи происходит при перекрывании, например, двух s -электронных облаков атомов водорода при образовании молекулы H_2 , s -электронного облака атома водорода и sp^3 -электронного облака атома углерода в молекуле метана CH_4 , двух sp^3 -электронных облаков атомов

углерода в молекуле этана C_2H_6 и т. п. Гибридные орбитали могут образовывать только σ -связи.

Образование π -связи у элементов второго периода происходит только при перекрывании двух p -электронных облаков. σ -Связь более прочна, чем π -связь. Если атомы в молекуле связаны только простыми (одинарными) связями, то это σ -связи. Если же между атомами существует двойная связь, то принято считать, что одна пара электронов образует σ -, а вторая – π -связь. Три пары электронов тройной связи образуют одну σ - и две π -связи.

Например, в молекуле этилена $CH_2=CH_2$ каждый атом углерода образует по три σ -связи с двумя атомами водорода и другим атомом углерода. А p -электрон углерода образует π -связь с p -электроном другого такого же атома углерода. Максимум электронной плотности π -связи в молекуле этилена расположен вне оси, связывающей два атома С (рис. 5.4).

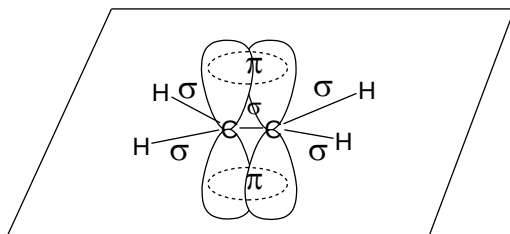


Рис. 5.4. Расположение σ - и π -связей в молекуле этилена

Какая же гибридизация атомов углерода в молекуле этилена? Одна p -орбиталь остается негибридизованной для образования π -связи. На гибридизацию идут одна s - и две p -орбитали, при этом образуются три одинаковых sp^2 -гибридных орбитали, которые находятся в плоскости под углом 120° . Атомы углерода в этилене находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

В молекуле ацетилена $H-C\equiv C-H$ каждый атом углерода образует по две σ - и по две π -связи (рис. 5.5).

На образование π -связей идут две негибридизованные p -орбитали, а на гибридизацию остаются тоже две орбитали: одна s - и одна p -орбиталь. В этом случае атомы углерода имеют sp -гибридизацию. Две гибридные орбитали располагаются по одной прямой.

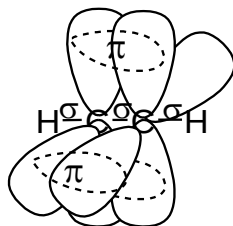


Рис. 5.5. Расположение σ - и π -связей в молекуле ацетилена

Итак, рассматривая молекулу, мы представляем себе ее как модель, собранную из конструктора, состоящего из определенным образом связывающихся между собой деталей – атомов. Каждый атом способен присоединить к себе строго определенное количество других атомов – в зависимости от того, сколько у него имеется валентных электронов. Связь образуется между двумя атомами с помощью двух электронов. Эти связи описываются с помощью таких характеристик, как длина связи, ее прочность, полярность и т. д. Связи расположены под определенными углами друг к другу. Направление связей можно объяснить, пользуясь теорией гибридизации орбиталей.

Примеры заданий с разбором

Пример 1. Расположите перечисленные молекулы по типу связи от наиболее ионной (слева) до наименее полярной ковалентной (справа): 1) HBr ; 2) NaCl ; 3) CsI ; 4) BrCl_3 .

Решение. Ионная связь образуется между наиболее типичными металлами и неметаллами (атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности). Если рассматривать только главные подгруппы периодической системы, исключая инертные газы, то наибольшими неметаллическими свойствами обладают элементы правого верхнего угла таблицы Менделеева, а наибольшими металлическими свойствами – левого нижнего.

Из предложенного ряда соединения металла с неметаллом – NaCl и CsI . Цезий – более типичный металл, чем натрий, но хлор – более типичный неметалл, чем йод. Поэтому можно предположить, что степень ионности связи в этих соединениях примерно одинакова. Для более точного ответа необходимо привлечь численные значения электроотрицательности.

Соединения неметаллов с неметаллами имеют ковалентную связь. Бром и хлор находятся в одной группе Периодической системы, а значит, отличаются по электроотрицательности друг от друга меньше, чем от водорода. Поэтому связь в HBr более полярна, чем в BrCl_3 .

Пример 2. Сколько электронов находится условно на внешнем уровне атома азота в молекуле NH_3 ? 1) 2; 2) 3; 3) 6; 4) 8.

Решение. Число электронов на внешнем уровне свободного атома элемента главной подгруппы Периодической системы равно номеру группы. Но здесь нам следует рассматривать не просто атом азота, а азот в молекуле аммиака, т. е. после образования трех ковалентных связей с водородом.

Связь образуется посредством электронной пары, один электрон которой предоставляет азот, другой – водород. Эта электронная пара теперь входит в электронную оболочку как азота, так и водорода. То есть, присоединяясь к атому азота, атом водорода приобретает электронную

конфигурацию гелия (2 электрона), а атом водорода после присоединения трех атомов Н получает от них три дополнительных электрона и приобретает электронную конфигурацию Ne (8 электронов).

Пример 3. Кристаллическая решетка кремния состоит из: 1) атомов; 2) ионов; 3) молекул; 4) электронов.

Решение. Кремний – простое вещество, неметалл, а значит, его атомы образуют друг с другом ковалентные связи. У него на внешнем уровне 4 электрона, поэтому компактную молекулу Si_2 он в кристалле образовать не сможет, т. к. образование 4 связей между двумя атомами p -элементов геометрически невозможно. Следовательно, в узлах решетки находятся не молекулы, а атомы, связанные друг с другом прочными ковалентными связями. Такой кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу Si_∞ .

Пример 4. Выберите пример неполярной молекулы, имеющей полярную ковалентную связь: 1) азот; 2) вода; 3) метан; 4) аммиак; 5) дифторид бериллия.

Решение. Молекула, состоящая из атомов, связанных полярными ковалентными и даже почти ионными связями, может в целом оказаться неполярной, если будет симметрично построена.

Рассмотрим предложенные молекулы. Азот – неполярная молекула, и связь в нем неполярна. В воде связи полярны. Что можно сказать о форме этой молекулы? Вода имеет угловое строение из-за наличия у кислорода двух неподелённых электронных пар, которые, наряду со связывающими электронными парами, взаимно отталкиваются, образуя фигуру, близкую к тетраэдру с атомом кислорода в центре. Такая же ситуация с аммиаком, только в нем три связывающих и одна неподеленная пара. А вот у метана все электронные пары, окружающие атом углерода, связывают его с атомами водорода. Отталкиваясь друг от друга, они образуют симметричную фигуру в виде тетраэдра, в углах которой – атомы Н, а в центре – С. Поэтому молекула метана неполярна.

BeF_2 – ионное соединение, но вследствие поляризации можно считать связи Be-F очень полярными ковалентными. У бериллия всего два электрона на внешнем уровне, поэтому во фториде бериллия вокруг атома бериллия две связывающих электронных пары. Отталкиваясь друг от друга, они занимают положения по разные стороны от атома бериллия, молекула получается симметричной. Это соединение также неполярно.

Пример 5. В какой из приведенных молекул есть элемент, у которого не совпадают (по модулю) валентность и степень окисления? Укажите значение его валентности и степени окисления. 1) H_2O ; 2) NH_3 ; 3) O_2 ; 4) NH_4Cl .

Решение. Валентность – это число связей, образуемое атомом; степень окисления – это условный заряд, приобретаемый атомом при предположении, что все электроны полностью смещены к более электроотрицательному атому (иными словами, если бы все связи между неодинаковыми атомами были ионными). В отличие от валентности, степень окисления может быть отрицательной или дробной.

Вода имеет строение Н-О-Н. Кислород образует две связи, значит, его валентность равна II; у водорода – I. Из этих элементов более электроотрицателен кислород, следовательно, к нему смещены электроны от водорода. Когда у водорода удаляется отрицательно заряженный электрон, он приобретает заряд +1, такова его степень окисления в этом соединении. К кислороду электроны смещаются по двум связям, значит, его заряд (и, следовательно, степень окисления) –2. Величины степени окисления и валентности элементов в данном случае совпадают.

В случае NH_3 логика такая же. Валентность азота равна III, степень окисления –3. Валентность водорода I, степень окисления +1.

Атомы О в молекуле кислорода связаны двойной связью, значит, валентность кислорода равна II. А степень окисления атомов в простом веществе нулевая, т. к. ни полярных, ни ионных связей в нем нет, и электроны никуда не смещаются.

Хлорид аммония – ионное соединение, состоящее из ионов NH_4^+ и Cl^- . Сразу ясно, что степень окисления хлора –1. Валентность для ионных соединений не имеет смысла, т. к. ионная связь ненасыщаема: каждый катион притягивает все близлежащие анионы, а любой анион связан со всеми близлежащими катионами. Но внутри иона аммония связи ковалентные. Азот связан с 4 атомами водорода, следовательно, его валентность IV. Степень окисления водорода +1, т. к. водород одновалентен и азот электроотрицательнее водорода. А как определить степень окисления азота? При образовании иона аммония к аммиаку присоединяется H^+ , не вносящий в связь своих электронов. Значит, смещение электронов от водорода к азоту происходит только по трем связям, и степень окисления будет –3. Можно использовать и другой способ. Заряд иона аммония +1, значит, сумма степеней окисления составляющих его атомов должна быть +1:

$$\text{степень окисления N} + (4 \times \text{степень окисления H}) = +1.$$

Подставляем значение степени окисления водорода:

$$\text{степень окисления N} + (4 \times (+1)) = +1,$$

отсюда степень окисления $\text{N} = +1 - 4 = -3$.

Пример 6. Представьте себе, что существует 4-атомная молекула, в которой каждый атом связан с тремя другими равными по длине связями. Какую форму имеет эта молекула?

Решение чисто геометрическое. Нужно найти объемную фигуру с 4 углами и одинаковыми по длине ребрами. Естественно, это тетраэдр.

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое ковалентная связь; основные характеристики ковалентной связи;
- вспомнить (или посмотреть в учебнике за 9 класс), что такое ионная, донорно-акцепторная и водородная связи;
- уметь определять электронное и пространственное строение простейших неорганических и органических молекул;
- знать, что такое асимметрический атом углерода.

Домашнее задание

1. Сколько электронов на внешнем уровне содержит атом а) водорода, б) фтора, в) кислорода, г) азота? Сколько ковалентных связей могут образовывать атомы этих элементов в соединениях?

Подсказка. Элемент второго периода не может образовать больше, чем 4 связи.

2. Предскажите пространственное строение следующих веществ: а) CF_4 , б) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, в) CH_3NH_2 , г) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Сколько σ - и π -связей содержат молекулы этих веществ, какова гибридизация атомов углерода в них?

Подсказка. Полезно изготовить пространственные модели этих веществ, пользуясь, например, пластилином и спичками.

3. Расположите перечисленные молекулы по типу связи от наиболее ионной (слева) до наименее полярной ковалентной: 1) HF ; 2) Cl_2 ; 3) KCl ; 4) H_2O .

4. Сколько электронов находится условно на внешнем уровне атома фосфора в молекуле PH_3 ?

5. Приведите пример неполярной молекулы, имеющей полярную ковалентную связь.

6. а) Может ли азот образовывать 5 связей? Почему? б) Сколько связей образует азот в азотной кислоте HNO_3 ? Нарисуйте ее структуру. в) Почему возможно существование соединений, в которых фосфор образует 5 связей? Как расположатся атомы хлора молекулы PCl_5 в пространстве?

Подсказка. Стоит начать с написания электронных структур атомов азота и фосфора.

7. Укажите валентность и степень окисления серы в H_2S , H_2S_2 , SO_2^{2+} , SO_2 , H_2SO_4 .

Подсказка. Полезно изобразить структурные формулы этих частиц.

8. Почему, несмотря на благородную электронную конфигурацию, газы криптон, ксенон, радон могут при определенных условиях вступать в реакции?

9. Представьте себе, что существует 8-атомная молекула, в которой каждый атом связан с тремя соседними равными по длине связями. Какую форму имеет эта молекула?

10. Какие из перечисленных молекул неполярны? а) HCl ; б) N_2 ; в) H_2S ; г) PH_3 ; д) SiH_4 ; е) BF_3 ; ж) BeBr_2 .

11. Определите тип кристаллической решетки следующих веществ: а) CO_2 ; б) KI ; в) Fe ; г) SiC .

Подсказка. Из чего состоят эти вещества – из атомов, молекул, ионов?

6. Классификация и номенклатура органических веществ (общие принципы)

Итак, органических соединений существует очень много. Они могут содержать только углерод и водород, а могут включать в себя группировки из других атомов. Атомы углерода могут соединяться между собой *простыми (одинарными)*, или *кратными – двойными и тройными связями*. Цепочка из нескольких атомов углерода может замкнуться в цикл.

Для того, чтобы разобраться во всем множестве органических веществ, необходима их четкая классификация. Но систематизировать вещества можно по-разному. Что это значит? Например, коллекционер делит марки на группы, объединенные по какому-либо общему принципу: отдельно – изображения животных, отдельно – самолетов и т. д. Однако за основу своей классификации он может взять и любой другой принцип, например, разложить марки по странам, в которых они изданы, или по году выпуска, или по их стоимости. В результате получаются по-разному организованные коллекции, но ни одна классификация не хуже другой. Просто, в зависимости от целей коллекционера, одна из них может быть удобнее.

Органические вещества тоже можно систематизировать разными способами. Существует, например, *классификация по молярной массе*. Органические соединения, молярная масса которых выше нескольких тысяч г/моль, называются *высокомолекулярными соединениями* (ВМС). Все соединения с меньшей молярной массой – это *низкомолекулярные соединения*. Вещества с высокой молярной массой обладают многими особыми, только для них характерными свойствами.

Органические соединения еще классифицируют *по составу*. Вещества, состоящие только из углерода и водорода, называются *углеводородами*. Если в составе молекулы, помимо С и Н, присутствует кислород, то это *кислородсодержащее* органическое соединение, азот – *азотсодержащее*. Существуют фосфорорганические, сераорганические соединения и т. д. Но такая классификация явно недостаточна. В одну и ту же группу кислородсодержащих соединений попадут вещества с такими разными свойствами, как, например, уксусная кислота, винный спирт, сахар и целлюлоза (вата или бумага).

Мы знаем, что свойства вещества определяются его строением. Поэтому наиболее удобна классификация органических веществ *по их строению*. Вещества с похожими свойствами попадут в одни и те же классы – это группы веществ, сходных по своему строению и химическим свойствам.

Последовательность химически связанных атомов углерода в молекуле составляет ее *углеродный скелет*, т. е. последовательность связанных атомов углерода в молекуле. Это основа органического соединения. Поэтому первым признаком классификации соединения является его классификация *по скелету*. Скелет может быть *неразветвленным*, то есть все атомы углерода расположены в ряд, и *разветвленным* (рис. 6.1).

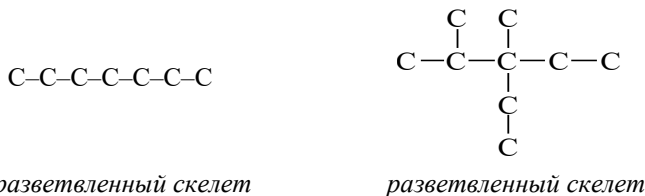
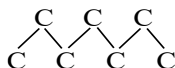


Рис. 6.1. Типы углеродного скелета по наличию разветвлений

Иногда неразветвленный скелет называют линейным, однако следует помнить, что структурные формулы, которыми мы чаще всего пользуемся, передают лишь порядок связей, а не реальное расположение атомов в пространстве. На самом деле угол между двумя простыми связями у атома углерода тупой и составляет $109^{\circ}28'$. То есть «линейная» углеродная цепь имеет в действительности зигзагообразную форму:



Более того, атомы вращаются вокруг связей. В результате этого вращения неразветвленная углеродная цепь может закручиваться в пространстве различными способами.

Скелет молекулы может быть ациклическим (атомы углерода не связаны в цикл) и циклическим (рис. 6.2).

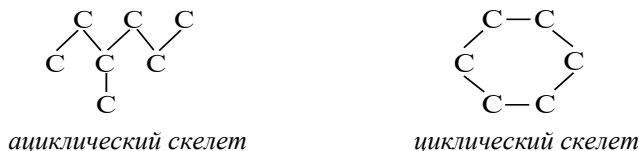
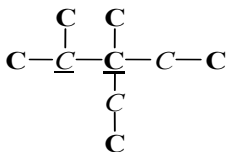


Рис. 6.2. Типы углеродного скелета по наличию или отсутствию циклов

Атомы углерода в скелете различают по числу атомов углерода, с которыми они связаны. *Первичным* называют атом углерода, связанный только с одним другим атомом углерода, *вторичным* – с двумя, *третичным* – с тремя, а *четвертичным* – с четырьмя другими атомами углерода. Например, в данном углеродном скелете:



содержится 5 первичных атомов углерода (выделены **жирным шрифтом**), 2 – вторичных (*курсив*), один третичный (подчеркнутый курсив) и один четвертичный атом углерода (**подчеркнутый жирный**).

Кроме углерода, скелет молекулы может включать другие атомы, образующие две или более связи с атомами углерода, например, O, S, N. Так, в винном спирте $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ атом кислорода не включен, а в диметиловом эфире $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ включен в скелет молекулы. Такой скелет, в который, кроме атомов углерода, входят другие атомы, называется *гетероатомным*, (приставка *гетеро-* по-латыни означает «разный»). Если другие атомы входят в состав цикла, то такое соединение называется *гетероциклическим*. Гетероциклические соединения широко распространены в природе и имеют огромное значение для жизнедеятельности растений и животных. Так, хлорофилл (рис. 6.3), с помощью которого растения связывают углекислый газ и выделяют кислород в атмосферу, – это гетероциклическое соединение, и нуклеиновые кислоты, ответственные за передачу наследственной информации в нашем организме, содержат в своем составе гетероциклы.

Следующим классификационным признаком является наличие в молекуле кратных связей. Органические вещества, содержащие только простые связи, называются *предельными*. Предельные углеводороды соответ-

ствуют общей формуле C_nH_{2n+2} . Вещества, содержащие двойные или тройные связи, являются *непредельными*, на один атом углерода в их молекулах содержится меньшее число атомов водорода, чем у предельных органических соединений.

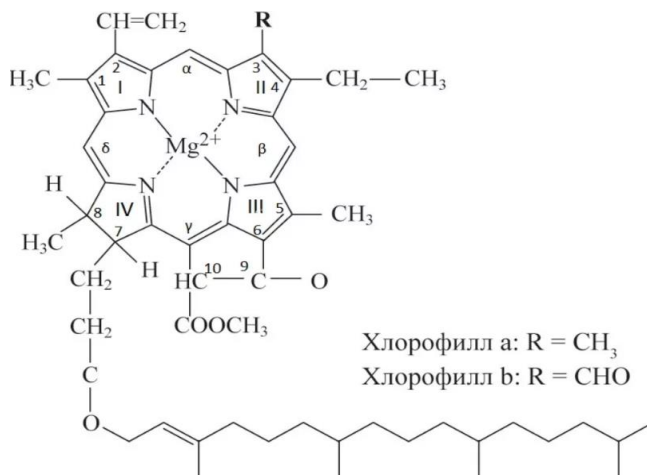


Рис. 6.3. Молекула хлорофилла содержит гетероциклические фрагменты

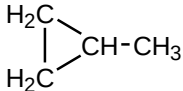
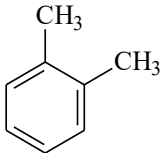
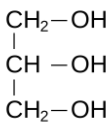
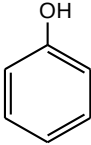
Как уже говорилось, органические вещества – это углеводороды и их производные. Производные углеводородов образуются при замещении атома водорода на какой-либо другой атом или группировку атомов. Такой атом или группировка атомов во многом определяет свойства вещества и поэтому называется *функциональной группой*. Кратные связи и функциональные группы определяют *класс* соединения.

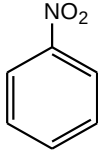
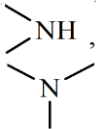
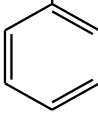
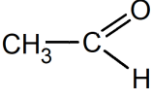
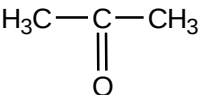
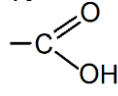
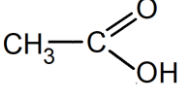
Вещества, обладающие одинаковыми функциональными группами и (или) одинаковым набором кратных связей, имеют общие свойства и относятся к одному классу.

Например, вещества, содержащие кратные связи, образуют класс близких по свойствам соединений: соединения с двойной связью имеют общее название *алкены*, с тройной – *алкины*. Соединения, не содержащие ни кратных связей, ни функциональных групп, также составляют отдельный класс органических веществ. Это – предельные углеводороды, или *алканы*.

Примеры некоторых функциональных групп и классов органических соединений приведены в табл. 1.

Таблица 6.1. Функциональные группы и классы органических соединений

Функциональная группа	Класс соединений	Примеры		
Нет	Алканы C_nH_{2n+2}	Пропан C_3H_8		
Нет	Алкены C_nH_{2n}	Бутен-1 $CH_2=CH-CH_2-CH_3$		
Нет	Цикло- алканы C_nH_{2n}	Метилциклопропан 		
Нет	Алкадиены C_nH_{2n-2}	Бутадиен-1,3 $CH_2=CH-CH=CH_2$		
Нет	Алкины C_nH_{2n-2}	Ацетилен $H-C\equiv C-H$		
нет	Арены C_nH_{2n-6}	1,2-диметилбензол 		
Галоген -F, -Cl, -Br, -I	Галоген- алканы	Хлороформ $CHCl_3$	Бромэтан CH_3-CH_2-Br	
Гидрок- сильная группа -OH	Спирты, фенолы	Метанол CH_3OH	Глицерин 	Фенол 

Нитро- группа —NO ₂	Нитро- соединения	Нитрометан CH ₃ NO ₂	Нитробензол 
Амино- группа —NH ₂ ,  	Амины	Метиламин CH ₃ NH ₂	Анилин 
Карбо- нильная группа  	Альдегиды Кетоны	Уксусный альдегид 	Ацетон 
Карбо- кислая группа 	Карбоновые кислоты	Уксусная кислота 	

Органические соединения могут включать не одну, а несколько разных функциональных групп, такие соединения называют *гетерофункциональными*, иногда их даже выделяют в отдельные классы. Примером такого класса соединений служит очень важный для нашей жизнедеятельности класс углеводов, наиболее знаком нам представитель этого класса сахара — обыкновенный сахар.

Признаки классификации органических веществ:

— по молекулярной массе: низко- и высокомолекулярные соединения;

- по составу: углеводороды, кислородсодержащие, азотсодержащие соединения и т. п.;
- по типу скелета: линейные, разветвленные и циклические соединения с углеродным или гетероатомным скелетом;
- по наличию кратных связей и функциональных групп.

Ученые, выделив или синтезировав какое-либо новое вещество, конечно же, дают ему название. Вы встретили уже достаточно много названий различных органических веществ. Некоторые, например, спирт и эфир, пришли к нам еще от алхимиков, очень многие вещества получили свои имена в девятнадцатом веке. Ученые называли полученные ими вещества, как хотели. Некоторые названия прямо указывают, из чего было впервые выделено данное вещество: винный спирт, гераниол, яблочная, щавелевая, муравьиная кислоты и т. д. Другие отражают способ получения вещества: серный эфир (при получении использовалась серная кислота), или имя впервые открывшего их ученого, например, углеводород Чичибабина. Существуют даже романтические названия. Так, барбитуровая кислота была названа профессором Байером в честь его возлюбленной Барбары.

Видимо, вы немного растерялись. Столько веществ, у каждого свое название. Как же их все запомнить? Всего известно несколько миллионов различных органических веществ, и каждому нужно дать имя. Для сравнения: словарь русского языка С.И. Ожегова содержит около 57 тысяч слов, а реально в нашей речи мы обходимся 3 – 5 тысячами слов.

С этой проблемой столкнулись в конце XIX века и химики. Для того чтобы ученые могли понимать друг друга, необходимо было договориться о правилах составления названий органических соединений. Название должно соответствовать структурной формуле соединения, так чтобы, зная структурную формулу вещества, можно было написать его название и наоборот, по названию составить структурную формулу вещества. Такие правила – *номенклатура органических соединений* – впервые были приняты в 1892 г. в Женеве. Однако сразу разработать удобную, лишенную недостатков номенклатуру практически невозможно, поэтому существует несколько различных номенклатур органических веществ. Мы будем пользоваться современной, самой удобной и общепринятой на сегодняшний день номенклатурой, разработанной комиссией Международного союза теоретической и прикладной химии – International Union of Pure and Applied Chemistry (*IUPAC, ИЮПАК*).

По номенклатуре ИЮПАК, которую часто называют систематической номенклатурой, первые четыре алкана имеют исторические названия: метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 и бутан C_4H_{10} . Название бутан принадлежит соединению с неразветвленным углеродным скелетом. Названия

неразветвленных алканов, содержащих пять и более атомов углерода в молекуле, происходят от греческих числительных. К корню, указывающему число углеродных атомов в молекуле, добавляется суффикс *-ан*. Чтобы научиться пользоваться номенклатурой органических соединений, необходимо запомнить названия неразветвленных углеводородов, содержащих до 10 атомов углерода в молекуле (см. табл. 2).

Таблица 6.2. Названия неразветвленных алканов

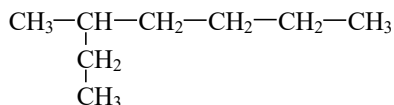
Число атомов С	Молекулярная формула	Название вещества	Основа названия	Формула углеводородного радикала	Название углеводородного радикала
1	CH ₄	Метан	Мет-	CH ₃	Метил
2	C ₂ H ₆	Этан	Эт-	C ₂ H ₅	Этил
3	C ₃ H ₈	Пропан	Проп-	C ₃ H ₇	Пропил
4	C ₄ H ₁₀	Бутан	Бут-	C ₄ H ₉	Бутил
5	C ₅ H ₁₂	Пентан	Пент-	C ₅ H ₁₁	Пентил
6	C ₆ H ₁₄	Гексан	Гекс-	C ₆ H ₁₃	Гексил
7	C ₇ H ₁₆	Гептан	Гепт-	C ₇ H ₁₅	Гептил
8	C ₈ H ₁₈	Октан	Окт-	C ₈ H ₁₇	Октил
9	C ₉ H ₂₀	Нонан	Нон-	C ₉ H ₁₉	Нонил
10	C ₁₀ H ₂₂	Декан	Дек-	C ₁₀ H ₂₁	Децил

Обратите внимание на то, что названия всех предельных углеводородов оканчиваются на суффикс *-ан*. Суффикс *-ан* в названии означает, что вещество принадлежит к классу алканов. При обозначении других классов органических соединений суффиксы, а иногда и приставки меняются. Наличие в соединении двойной связи обозначается суффиксом *-ен*, а тройной – суффиксом *-ин*.

Таблица 6.3. Суффиксы кратных связей

Класс углеводородов	Суффикс в названии
алкан	-ан
алкен	-ен
алкин	-ин

В основе названия любого разветвленного алкана лежит название алкана с неразветвленной цепью. При этом представляют, что углеродный скелет молекулы состоит из основной цепи, от которой отходят цепи боковые. В случае алканов основной всегда считают самую длинную, то есть состоящую из наибольшего числа атомов углерода, цепь. Например, в данном соединении:



основной является цепь из семи атомов углерода, выделенная на рис. 6.4. Цепь, обведенная в рамочку на рис. 6.5 – не основная, т. к. содержит всего шесть атомов углерода.

В основе названия органического вещества лежит название неразветвленного углеводорода, содержащего столько же атомов углерода, сколько содержит основная цепь соединения. В данном случае основа названия вещества – гептан (основная цепь содержит 7 атомов углерода).

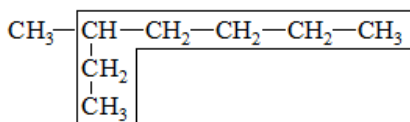


Рис. 6.4. Основная цепь

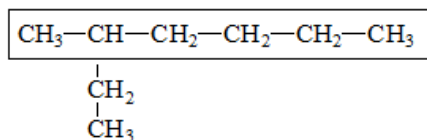
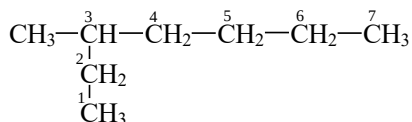


Рис. 6.5. Не основная цепь

Теперь в названии необходимо отразить наличие ответвлений. Для этого атомы углерода основной цепи нумеруют, присваивая им порядковые номера. Сделать это можно двумя способами – с одного и другого конца цепи. Нумерацию для алканов начинают так, чтобы номера тех атомов углерода, от которых отходит ответвление, были как можно меньше, а для соединений с кратной связью – так, чтобы эта связь получила наименьший номер. В рассматриваемом примере разветвление находится в третьем положении основной цепи:

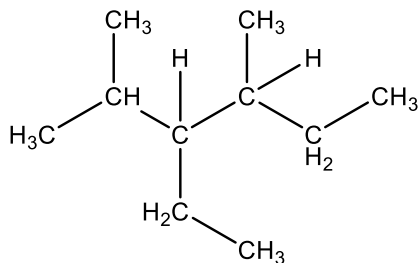


Если пронумеровать цепь с другой стороны, атому углерода, от которого отходит разветвление, будет принадлежать номер 5, поэтому такая нумерация неправильна.

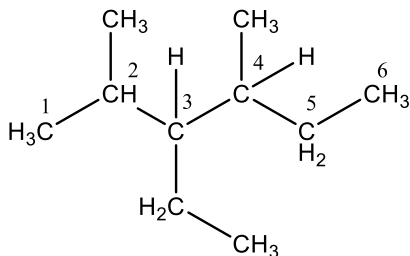
Боковая цепь этого соединения содержит один атом углерода. Названия боковых цепей происходят от названий углеводородов с тем же количеством атомов углерода. Но суффикс *-ан* заменяется на суффикс *-ил*. Боковую цепь (ее еще иногда называют углеводородным заместителем или радикалом) состава CH_3- называют *метил*, CH_3-CH_2- *этил*, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ *пропил* и т. д.

Итак, в нашем соединении заместитель метил расположен у третьего атома углерода. Для того, чтобы составить название алкана, сначала приводят названия боковых цепей вместе с их порядковыми номерами, а затем – название неразветвленного алкана, соответствующее числу атомов углерода в основной цепи. Название данного вещества – *3-метилгептан*.

Если от основной цепи отходит несколько заместителей, их названия перечисляют в алфавитном порядке, перед каждым указывают номер. Если же заместители одинаковые, то используют приставку, которая обозначает их число: если два заместителя – *ди-*, три – приставку *три-* и т. д. Для примера назовем такое вещество:

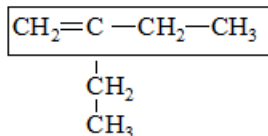


В данном случае можно выбрать два углеродных цепи одинаковой длины – по 6 атомов углерода. Выбираем в качестве основной ту цепь, от которой отходит больше заместителей:



В названии этого вещества необходимо отразить, что от основной цепи отходят три заместителя – два метила в положениях 2 и 4 и один заместитель этил в положении 3. Название вещества – *2,4-диметил-3-этилгексан*.

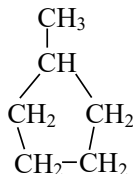
Для алкенов и алкинов основной всегда считают цепь, содержащую кратную связь. В следующем примере мы выбираем не самую длинную основную цепь, но она содержит двойную связь:



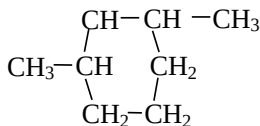
Цепь нумеруем так, чтобы двойная связь получила минимальный номер. В данном случае, двойная связь оказывается в положении 1, а заместитель этил – в положении 2. Составляем название: *2-этилбутен-1*.

Для обозначения соединений класса циклоалканов используют суффикс *-ан* и приставку *цикло-*. В качестве основной цепи выбирают цикл и нумерацию ведут по кругу.

Например, такое соединение:



называют метилциклопентан. Если заместитель в цикле один, то нумерация не нужна. Если же боковых цепей несколько, то одной из них всегда присваивают номер 1, а нумерацию ведут в таком направлении, чтобы сумма номеров у заместителей была наименьшей. Так, неправильно назвать следующее соединение 1,5-диметилциклогексан:



Верно составленное название – *1,3-диметилциклогексан*.

Сформулируем порядок построения названий углеводов.

Порядок построения названий углеводородов по номенклатуре ИЮПАК:

1. В молекуле выбирают основную цепь, то есть цепь, содержащую кратную связь (если есть) и включающую наибольшее число атомов углерода. Если возможно несколько цепей одинаковой длины, то в таком случае основная цепь – это цепь, от которой отходит наибольшее число заместителей.

2. Основную цепь нумеруют так, чтобы кратная связь получила наименьший номер. Если кратной связи нет – наименьшие номера должны получить боковые цепи.

3. Перечисляют заместители с их номерами в алфавитном порядке, номер указывают перед приставкой заместителя. Затем записывают корень, отвечающий числу атомов углерода в основной цепи, и к нему добавляют суффикс, обозначающий класс углеводорода. После суффикса кратной связи указывают номер атома углерода при этой связи.

4. Если в молекуле оказывается несколько одинаковых боковых цепей, то используют приставку, показывающую их число. Так, два заместителя «метил» в названии обозначают «диметил», если в молекуле содержится три одинаковых заместителя, то используют приставку три-, четыре – тетра-, пять – пента- и т. д. Для каждого заместителя необходимо указать его номер. Числа в названиях отделяют дефисами, между числами ставятся запятые. Так же поступают и с кратными связями: приставку ставят перед суффиксом, обозначающим кратную связь, например, три двойные связи в веществе обозначаются, как -триен.

Несмотря на то, что существует точная и удобная номенклатура ИЮПАК, до сих пор очень часто применяют названия, возникшие исторически (тривиальные названия) или пришедшие из старых номенклатур. Обычно тривиальные названия имеют вещества, которые давно известны и часто используются в быту, медицине, промышленности. Вряд ли кто-нибудь уксусную кислоту станет называть этановой кислотой, хотя по номенклатуре ИЮПАК правильно именно это название. 2,2,4-триметилпентан, входящий в состав бензина, обычно в технике называют изоктаном. Хотя это название и неправильно с точки зрения номенклатуры ИЮПАК, но зато привычно.

Таких примеров можно привести много. Однако есть и еще одна причина, по которой химики не только сохраняют, но и придумывают новые тривиальные названия для многих веществ. Дело в том, что многие названия, составленные по правилам, часто оказываются очень длинными и труднопроизносимыми. Попробуйте, например, произнести такое слово: 9-(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)-3,7-диметил-нонатетраен-2,4,6,8-ол-1. Видимо, даже прочесть его не всем удастся с первого раза. А медикам приходится называть это вещество довольно часто. Поэтому они используют историческое название – витамин А (или ретинол) (рис. 6.6).

Вот почему при изучении органической химии вам придется запоминать тривиальные названия некоторых широко применяющихся в быту и медицине соединений.

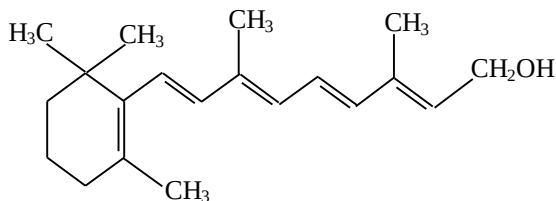
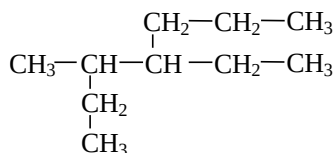


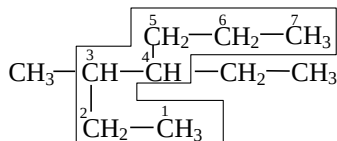
Рис. 6.6. Структурная формула витамина А

Примеры заданий с разбором

Пример 1. Дайте название по номенклатуре ИЮПАК алкану состава $C_{10}H_{22}$:

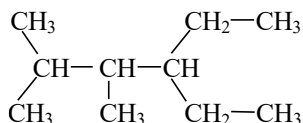


Решение: В этом углеводороде самая длинная цепь содержит семь атомов углерода (выделена рамочкой). Нумеруем цепь, начиная с ближайшего к разветвлению конца. При этом номера у атомов углерода, от которых отходит разветвление, будут наименьшими.



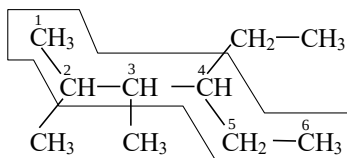
Название соединения – 3-метил-4-этилгептан.

Пример 2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК соединение с той же молекулярной формулой, что и в предыдущем примере – $C_{10}H_{22}$:



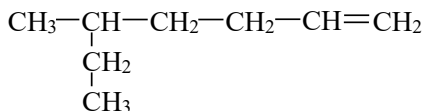
Решение: В этом соединении несколько цепей содержит по шесть атомов углерода (найдите их). В данном случае в качестве основной можно выбрать любую из них.

Нумеруем основную цепь, обведенную рамкой (другие цепи равноценны этой):

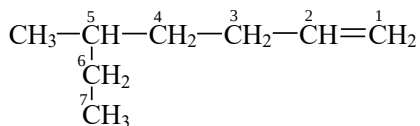


В молекуле оказалось два одинаковых заместителя метила (CH_3), содержащих по одному атому углерода, их обозначим диметил. В названии необходимо через запятую перечислить номера боковых цепей: 2,3-диметил. Кроме того, к атому углерода с номером 4 присоединена группа C_2H_5 -, которая называется этил. Поэтому полное название данного вещества: 2,3-диметил-4-этил-гексан.

Пример 3. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующее соединение:



Решение: При выборе основной цепи необходимо найти самую длинную из цепей, включающих двойную связь. В данном случае цепь содержит 7 атомов углерода. Нумерация проводится со стороны двойной связи:



Итак, двойная связь оказалась в положении 1, а заместитель этил – в положении 5. Название соединения – 5-метилгептен-1.

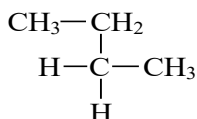
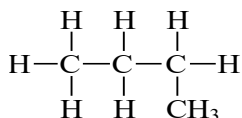
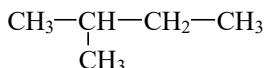
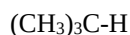
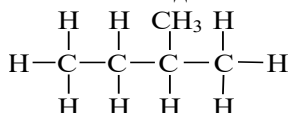
К следующему занятию вы должны

- знать, как классифицируют органические вещества;
- знать, что такое функциональные группы;
- уметь по структурной формуле отнести соединение к тому или иному классу;
- уметь по структурной формуле дать название углеводородам классов алканов, алкенов и циклоалканов;
- уметь по названию алкана, алкена или циклоалкана составить его структурную формулу.

Домашнее задание

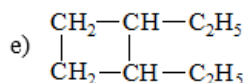
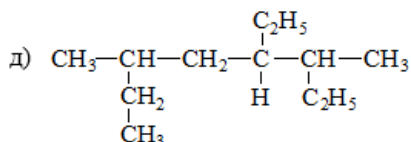
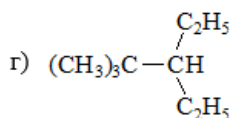
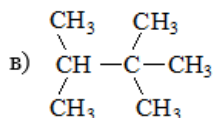
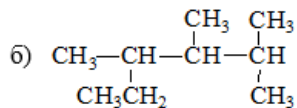
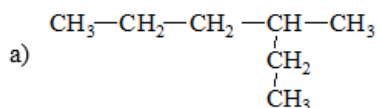
1. Соберите, пользуясь пластилином и спичками, модели различных углеродных скелетов (без атомов водорода) из шести атомов углерода. Помните про углы между связями. Повращайте «атомы углерода» вокруг связей. Какая молекула – с разветвленным или неразветвленным скелетом – может принимать более разнообразные формы?

2. Сколько различных веществ изображено следующими формулами? Назовите эти соединения по правилам номенклатуры ИЮПАК.



Подсказка. Следите за тем, какие атомы связаны между собой.

3. Назовите по правилам номенклатуры ИЮПАК следующие соединения:



4. Составьте структурные формулы следующих соединений:
а) 2-метилпропан, б) 3,3-диэтилпентан, в) 2,2,3,4,5-пентаметилгептан,
г) 2,4-диметил-4-пропил-5-этилдекан, д) 2-метил-3,3-диэтилгексен-1,
е) этилциклогептан, ж) 1,2,3,4,5,6-гексаметилциклогексан.

5. Составьте структурные формулы для всех изомеров состава C_7H_{16} и назовите эти соединения по номенклатуре ИЮПАК.

6. Найдите ошибки в следующих названиях, напишите структурные формулы соединений, о которых идет речь, и приведите правильные названия этих веществ: а) 1,3-диметилпентан, б) 2-этилбутан, в) 4-метилпентан, г) 2-метил-3-этил-4-метилгексан, д) 3-метилпропан, е) 1,4-диметилциклопентан, з) 2-этил-3, 4-диметилгептен-5.

Углеводороды

7. Природные источники и физические свойства углеводородов

Начнем наше путешествие в мир органических веществ со знакомства с поистине удивительной жидкостью. Хотя, на первый взгляд, черная густая, да к тому же неприятно пахнущая маслянистая субстанция вряд ли может показаться вам достойной внимания. Кстати, по-английски она так и называется *oil*, то есть масло. Но эта неприглядная с виду *oil* определяет политику целых государств, за обладание ею ведутся войны, благодаря ей вырастают сказочные состояния. Джордж Рокфеллер в 1865 году был владельцем маленького заводика по ее переработке. Через пять лет он стал миллионером, через десять его состояние составило 100 миллионов долларов, а к началу двадцатого века он уже был миллиардером. Да что там люди! Целые страны, например, Объединенные Арабские Эмираты, обладающие большими запасами этого жидкого ископаемого, разбогачили за счет его продажи.

Видимо, вы уже догадались, что эта жидкость – *нефть*, которую по праву называют «черным золотом». Изучив данную тему, вы узнаете, что такое нефть, получите представление о свойствах веществ, ее составляющих и, надеемся, поймете, почему нефть так важна. Кроме того, значительное внимание мы будем уделять еще одному важному ископаемому, спутнику и родственнику нефти. Это *природный газ*, который используется, например, на кухнях жилых домов в газовых плитах.

Нефть по своему составу – жидкость очень сложная. Это смесь, в которую входит около 1000 различных веществ! Нефти из различных месторождений сильно различаются по своему составу. Однако основными компонентами нефти являются три группы углеводородов – *алканы*, *циклоалканы* и *арены*. Помимо углеводородов в состав нефти входят гетероциклические органические соединения, содержащие серу, кислород, азот, а также вода и неорганические примеси (растворенные соли и частицы глины, песка, известняка). В нефти, кроме того, растворены газы, которые выделяются при ее добыче на нефтяных месторождениях – *нефтяные попутные газы*. Они, как и природный газ, содержат углеводороды, а также примеси неорганических веществ (азот, углекислый газ, сероводород, немного гелия и др.)

Алканы – углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2} . Вам, конечно, знакомо другое название этого класса соединений – *парафины*. Парафин,

из которого делают свечи – это смесь алканов с достаточно длинным углеродным скелетом: от 18 до 35 атомов углерода в молекуле. Часто эти соединения называют *предельными*, или *насыщенными* углеводородами.

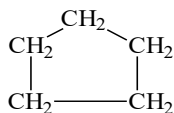
Химическая формула первого члена семейства алканов – *метана* – CH_4 . Метан – основной компонент природного газа (до 95 % по объему). Кроме метана, в природном и нефтяных попутных газах содержатся другие алканы, являющиеся газами при нормальных условиях, – этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 и бутаны C_4H_{10} . Газообразные предельные углеводороды не имеют ни цвета, ни запаха. Если вы когда-нибудь пользовались газовой плитой, то последнее предложение вас наверняка смутило: ведь в случае утечки «пахнет газом». Газ на кухне обладает характерным и неприятным запахом, потому что в природный газ, который используют в быту, специально добавляют небольшие количества сильно пахнущего вещества – меркаптана CH_3SH . Смесь природного газа с воздухом взрывоопасна. Когда газ из трубопровода попадает в закрытое помещение (комнату или кухню), достаточно зажечь спичку, чтобы произошел сильный взрыв. Поэтому важно вовремя обнаружить присутствие газа в воздухе. А проще всего это можно сделать по запаху добавленного к природному газу меркаптана.

Метан и другие газообразные алканы образуются при разложении остатков растительных и животных организмов без доступа воздуха. Подходящие условия для этого создаются, например, на болотах. Пузыри болотного газа, который состоит в основном из метана, поднимаются на поверхность болота и шумно лопаются. Люди научились проводить процесс, который происходит на болотах, искусственно – в специальных баках. Образующийся газ, состоящий на 50 – 70 % из метана, называют биогазом. Пока в России выгоднее добывать природный газ, однако известно, что запасы его ограничены и, видимо, в недалеком будущем будет развиваться производство биогаза. Ведь этот метод позволяет получать ценное горючее из органических отходов, в большом количестве образующихся на фермах и птицефабриках.

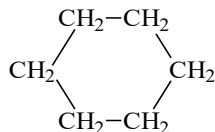
Метан распространен не только на Земле. Он обнаружен в атмосфере других планет Солнечной системы: Сатурна, Юпитера, Урана и Нептуна, а также в облаках космической пыли и газа.

Алканы, в состав молекул которых входит более четырех атомов углерода, слишком «тяжелы», чтобы быть газами. Они содержатся в нефти. Обычно от 30 до 50 % углеводородов нефти – это алканы.

Циклоалканы – класс циклических углеводородов с общей формулой C_nH_{2n} , где $n = 3, 4, 5, \dots$ В состав нефти очень часто входят углеводороды, молекулы которых содержат циклы из пяти и шести атомов углерода:

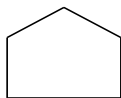


циклопентан



циклогексан

или, в другой записи:



У циклоалканов с циклом из 5 или 6 атомов углерода есть и другое название – нафтенy, поскольку они впервые были получены из нефти.

Простейший представитель соединений класса *аренов* – бензол, углеводород состава C_6H_6 . Важным источником аренов, помимо нефти, является *каменноугольная смола* – смесь летучих органических соединений, которую выделяют из каменного угля, сильно нагревая его без доступа воздуха (этот процесс называется *коксованием*).

Углеводороды разных классов имеют сходные физические свойства. Температуры плавления и кипения углеводородов в целом увеличиваются с увеличением числа атомов углерода в молекуле.

Углеводороды, содержащие от одного до четырех атомов углерода в молекуле – это газы при нормальных условиях, от 5 до 15 – обычно жидкости и свыше 15 атомов углерода – твердые вещества (табл. 7.1).

Жидкие углеводороды обладают характерным «бензиновым» запахом, ведь бензин – это смесь углеводородов, полученная из нефти.

Для того чтобы узнать, растворяются ли углеводороды в воде, можно провести простой опыт: смешать в пробирке небольшие количества бензина и воды. Если вы хорошо потрясли пробирку, то сначала жидкость будет мутной. Однако она будет быстро расслаиваться, причем капельки более легкого бензина поднимутся наверх, а вода останется в нижней части пробирки. Между слоем воды и слоем бензина хорошо будет видна граница раздела фаз. Итак, *все углеводороды (не только алканы) в воде нерастворимы и все они легче воды*, то есть плотность углеводородов меньше единицы.

Кстати, вы наверняка видели, что происходит с бензином или нефтью, пролитыми на поверхность лужи или реки. Легкий бензин растекается по поверхности воды, образуя очень тонкую радужную пленку. По оценкам экологов, в Мировой океан попадает ежегодно около 10 млн. тонн нефти.

Таблица 7.1. Названия и физические свойства некоторых алканов

Значение п в формуле C_nH_{2n+2}	Название вещества	Моле- куляр- ная фор- мула	Структурная формула	$T_{пл},$ °C	$T_{кип},$ °C
1	Метан	CH_4	CH_4	-182	-162
2	Этан	C_2H_6	CH_3-CH_3	-183	-89
3	Пропан	C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	-188	-42
4	Бутан	C_4H_{10}	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	-138	-0,5
4	Изобутан (2-метил- пропан)	C_4H_{10}	$(CH_3)_2CH-CH_3$	-160	-12
5	Пентан	C_5H_{12}	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	-130	36
5	Изопентан (2-метил- бутан)	C_5H_{12}	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3$	-160	28
5	Неопентан (2,2- диметил- пропан)	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \text{---} C \text{---} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	-17	9
6	Гексан	C_6H_{14}	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	-95	69
7	Гептан	C_7H_{16}	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	-91	98
8	Октан	C_8H_{18}	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	-57	126
9	Нонан	C_9H_{20}	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	-51	151
10	Декан	$C_{10}H_{22}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	-30	174
16	Гексаде- кан	$C_{16}H_{34}$	$CH_3-(CH_2)_{14}-CH_3$	18	288
20	Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	$CH_3-(CH_2)_{18}-CH_3$	36,7	343

Загрязнение океана углеводородами происходит прежде всего из-за морских перевозок нефти с помощью танкеров. При погрузке, разгрузке, чистке танкеров часть нефти теряется. Кроме того, случаются и аварии танкеров, при которых в море сразу выливается очень большое количество нефти.

По данным спутниковой фотосъемки, радужной пленкой покрыта уже треть поверхности Мирового океана. Из-за этой пленки возникают очень

серьезные экологические проблемы: нарушается контакт поверхности воды с воздухом, уменьшается количество растворенного в воде кислорода, и поэтому гибнут обитатели рек и морей. Кроме того, пленка нефти на поверхности воды уменьшает испарение воды на 60 %, то есть усиливается нагрев водной поверхности. Воздушные массы, проходя над нагретой водой, также нагреваются сильнее и при этом мало насыщаются водяными парами – пленка мешает. На континенты такой воздух принесет меньше осадков. Так тоненькая пленка на поверхности океана может изменять климат целых материков.

Нефть – это смесь большого числа различных веществ, и выделить из нее отдельные соединения довольно сложно. Для этого используют перегонку (дистилляцию) нефти. Метод основан на том, что разные жидкости кипят при разных температурах, причем температура кипения каждого вещества при постоянном давлении имеет строго определенное и постоянное значение. Так, при давлении 0,1 МПа вода кипит при температуре 100°C. Если воду кипятить, она интенсивно испаряется, а нелетучие примеси, например, растворенные соли, остаются в колбе. Собрав пары, получают дистиллированную, почти не содержащую растворенных веществ воду. Схема простейшего лабораторного прибора для перегонки изображена на рис. 7.1.

Углеводороды, содержащиеся в нефти, имеют различные температуры кипения. Когда нефть нагревают в приборе для перегонки, сначала перегоняются вещества с наиболее низкой температурой кипения, затем с более высокой и т. д. Меняя приемные колбы, можно получить несколько порций прозрачной бесцветной жидкости с разными температурами кипения. Такие порции называют *фракциями* (от английского слова *fraction* – «порция»).

При перегонке нефти индивидуальные вещества получить не удастся, в ней содержится много веществ с очень близкими температурами кипения. Чтобы при перегонке получить более «узкие» фракции нефти (фракции, состоящие из веществ с близкими значениями температур кипения), над колбой устанавливают вертикальную трубку, в которой пары, поднимаясь, охлаждаются и частично конденсируются на стенках. Понятно, что

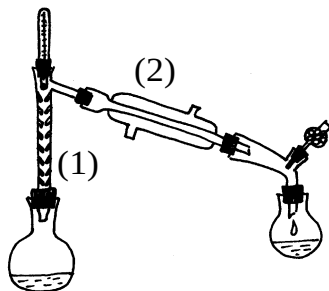


Рис. 7.1. Прибор для перегонки. Цифрой (1) обозначен дефлегматор, цифрой (2) – холодильник

в первую очередь в колбу вернутся пары веществ с более высокими температурами кипения.

А если направить пары из колбы как бы по лабиринту, то разделение будет еще лучше. В лабораториях для этого используют *дефлегматор* (1 на рис. 7.1) – трубку, внутрь которой направлены стеклянные иголки. Чем длиннее дефлегматор, чем больше в нем иголочек, тем лучше разделение.

Пары из дефлегматора попадают в *холодильник* (2) – длинную стеклянную трубку, охлаждаются в нем и конденсируются. Чтобы пары охлаждались эффективнее, через кожух (рубашку) холодильника пропускают холодную воду.

Первые нефтеперегонные заводы функционировали по тому же принципу, что и этот прибор, только нефть перегоняли, конечно, не из колбы, а из огромного чана с крышкой – перегонного куба. В XIX в. основной целью перегонки нефти было получение *керосина* – углеводородной фракции, перегоняющейся в интервале температур примерно от 180°C до 300°C. Керосин тогда широко применяли как топливо (для керосиновых ламп, керогазов и др.).

Интересно, что более «легкая» фракция, кипящая в интервале температур приблизительно от 50 до 180°C, долгое время не находила применения. Ее обычно уничтожали сжиганием. Однако с изобретением двигателя внутреннего сгорания именно эта фракция – *бензин* – оказалась едва ли не самым главным, самым ценным продуктом нефтепереработки.

На современном нефтеперерабатывающем заводе нефть непрерывно по трубопроводу подают в печь, где ее нагревают до 320 – 350°C. Нагретая нефть (смесь паров и жидкости) попадает в ректификационную колонну – это высокий цилиндр, внутри которого на разной высоте расположены горизонтальные перегородки с отверстиями, которые называют ректификационными тарелками (рис. 7.2).

Поднимающиеся вверх пары охлаждаются и частично конденсируются на этих тарелках. Жидкость с каждой тарелки, накапливаясь, сливается через специальное устройство. На первой тарелке конденсируются углеводороды с самыми высокими температурами кипения. А пары веществ с более низкими температурами кипения поднимаются выше, к следующей тарелке. Температура в колонне при подъеме от тарелки к тарелке уменьшается. Таким образом, сделав отводы на разной высоте колонны, можно собирать фракции нефти, каждая из которых кипит в заданных температурных пределах.

Снизу колонны собирают не испарившийся жидкий остаток – *мазут*, который представляет собой смесь тяжелых углеводородов. Их температуры кипения слишком высоки, углеводороды при таких температурах разлагаются. Как же перегнать вещества, которые невозможно нагреть до

их температуры кипения? Известно, что температура кипения жидкости зависит от давления. Чем меньше давление, тем меньше и температура кипения. *Смазочные масла*, а также *парафин* и *вазелин* получают перегонкой мазута при пониженном давлении (в вакуумных установках). Твердый остаток, образующийся после этого – *асфальт* – широко используют для покрытия улиц.

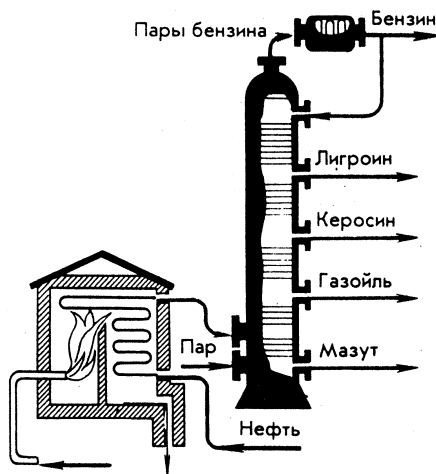


Рис. 7.2. Схема ректификационной колонны

Следует еще раз подчеркнуть, что каждое чистое вещество при данном давлении имеет строго определенные температуры плавления и кипения. Однако нефтепродукты – это обычно смеси разных веществ, поэтому они характеризуются интервалом температур кипения, причем для разных видов нефтепродуктов этот интервал различен. Например, если бензин кипит при температуре 80 – 150°C, то это означает, что при 80°C начинают кипеть самые легкие углеводороды, входящие в состав этого бензина, а при 150°C выкипают все компоненты. Интервал температур кипения различен у разных сортов бензина. Он зависит даже от климата и времени года. Дело в том, что важной характеристикой бензина является давление его насыщенных паров. Если оно мало – двигатель заводится с трудом. Поэтому в «зимнем» бензине должно быть достаточно много легколетучих углеводородов. Летом же такой бензин использовать неэкономично – больше испарение, больше потери, больше пожароопасность.

К следующему занятию вы должны

- знать, из чего состоят природный газ и нефть;
- знать, какие физические свойства характерны для углеводородов;
- понимать принцип действия перегонки и ректификационной колонны.

Домашнее задание

1. Взлетит ли воздушный шарик, наполненный природным газом? А чистым этаном?

Подсказка. *Посчитайте плотность этих веществ по воздуху, считая оболочку шарика практически невесомой.*

2. Какие из приведенных молекулярных формул не отвечают углеводородам, которые могут реально существовать? Почему? а) C_4H_{12} , б) $C_{12}H_{20}$, в) C_7H_{15} , г) $C_{11}H_{22}$, д) $C_{18}H_{54}$.

3. Укажите, в каком из предельных углеводородов, входящих в состав природного газа, содержание углерода (по массе) максимально.

4. Одинаковы ли температуры плавления и кипения у разных изомеров состава C_5H_{12} ? Дайте объяснение этому факту.

Подсказка. *Температура кипения определяется силой межмолекулярного взаимодействия, а температура плавления – еще и характером упаковки молекул в кристаллической решетке.*

5. Как изменяются температуры плавления и кипения в ряду алканов линейного строения? По табличным данным $T_{пл}$ метана $-182,5^\circ C$, этана $-183,2^\circ C$, а пропана $-187^\circ C$. Чем вы можете это объяснить?

Подсказка. *Подумайте об особенностях кристаллических решеток этих веществ.*

6. Может ли существовать углеводород, в молекуле которого содержится 60 % углерода по массе? Если да, то приведите его формулу, а если нет, то объясните, почему.

7. До сих пор иногда применяют такой способ борьбы с комарами. В водоем выливают небольшое количество дизельного топлива или мазута. Объясните, почему в результате исчезают комары. Какие другие последствия влечет за собой этот «метод» борьбы с насекомыми? Почему он приводит к тяжелым экологическим последствиям для водоема?

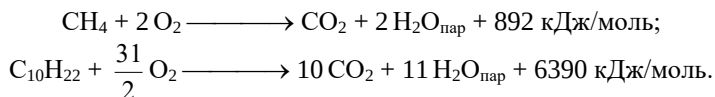
8. Предприниматель из Мурманска, отдыхая в Сочи в августе, закупил там партию бензина. Груз был доставлен по железной дороге в ноябре. К удивлению предпринимателя, машины, заправленные этим бензином, в Мурманске не заводились. Что произошло с бензином?

8. Топливо и его эффективность. Бензин

Горение органических веществ издавна давало человеку свет и тепло. Древесину сжигали, чтобы согреться и приготовить пищу на костре или в печи. Для освещения пользовались деревянными лучинами или масляными светильниками. Позднее для этих целей стали употреблять смеси углеводородов. Сначала это были керосин и парафиновые свечи, а в XX веке основными источниками энергии стали каменный уголь, нефть и природный газ. И в XXI в. около 80 % энергии, потребляемой человечеством, выделяется при горении углеродсодержащих веществ. Реакцию горения применяют повсеместно – и в бытовых газовых плитах, и в двигателях внутреннего сгорания, и при производстве электроэнергии на теплоэлектростанциях.

Окисление органических веществ кислородом воздуха – это экзотермический процесс. Любой живой организм обеспечивает внутренние энергетические потребности именно за счет таких реакций. Можно сказать, что люди и животные существуют за счет «сжигания» пищи в организме. Конечно, окисление органических веществ в организме не похоже на обычное горение – реакция разделяется на много стадий, и энергия выделяется постепенно, маленькими порциями. Но в сумме, как и должно быть в соответствии с законом сохранения энергии, выделяется столько энергии, сколько можно получить при горении съеденных веществ: суммарный тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания.

Человечество для обеспечения своих энергетических нужд сжигает топливо, очень важная характеристика которого – *тепловой эффект* реакции горения. Казалось бы, чем больше выделяется энергии при сжигании 1 моль вещества, тем топливо лучше. Но давайте сравним тепловые эффекты реакций горения двух алканов: газа метана CH_4 и жидкого декана $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.



Тепловой эффект второй реакции намного больше, но значит ли это, что декан – более эффективное топливо, чем метан? Чтобы ответить на этот вопрос, сравним количество энергии, которое выделяется при сгорании одинаковых масс веществ, т. е. *удельные теплоты сгорания*. Ведь в промышленности и в быту имеет значение именно масса топлива, а не число частиц вещества. Найти удельную теплоту сгорания можно, разделив тепловой эффект реакции на молярную массу вещества, выраженную в килограммах:

$$q_{\text{уд}} = \frac{Q}{M};$$

для метана значение

$$q_{\text{уд}} = \frac{892 \text{ кДж/моль}}{16 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}} = 55,7 \text{ МДж/кг},$$

а для декана

$$q_{\text{уд}} = \frac{6390 \text{ кДж/моль}}{142 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}} = 45 \text{ МДж/кг}.$$

Таким образом, при сжигании одинаковых масс этих двух веществ гораздо больше энергии выделяется в случае метана. Высокая удельная теплота сгорания топлива особенно важна, когда нужно затратить как можно меньше энергии на его транспортировку, например, при доставке топлива на орбитальную станцию.

Без преувеличения можно сказать, что один из важнейших продуктов нефтепереработки – это бензин. Рассмотрим на его примере, как продукты перегонки нефти превращаются в современное топливо. Известно, что существует бензин разных видов. Для некоторых автомобилей вполне подходит, например, бензин марки А-76. Для других он совсем неприемлем – двигатель начинает работать плохо, мотор стучит. Чем же отличаются разные марки бензина, какие характеристики важны для двигателя, и что обозначают числа, используемые при маркировке бензина?

Чтобы ответить на эти вопросы, сначала напомним принцип работы двигателя внутреннего сгорания. Порция паров бензина смешивается с воздухом в карбюраторе. Газовоздушная смесь подается в цилиндр двигателя. Смесь в цилиндре сжимается при помощи поршня и поджигается электрической искрой. Образующиеся при горении углеводородов газы толкают поршень, производя полезную работу. Чем сильнее сжимается смесь, тем мощнее двигатель автомобиля. Казалось бы, для увеличения мощности двигателя надо стремиться к тому, чтобы степень сжатия смеси была как можно больше. Однако здесь ограничения накладывают особенности свойств углеводородов.

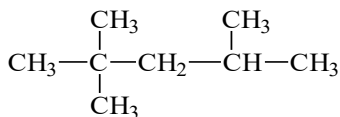
Дело в том, что смесь углеводородов с воздухом обладает способностью к *детонации* – самопроизвольному взрыву при сжатии. Взрыв вместо равномерного горения приводит к слишком быстрому выделению газов. Из-за ударов взрывной волны появляется стук в цилиндре, мощность двигателя уменьшается, детали быстро изнашиваются. Понятно, что бензин тем лучше, чем сильнее можно сжать газо-воздушную смесь без детонации.

Способность к детонации зависит от строения молекул углеводородов. Так, алканы разветвленного строения способны выдерживать большую степень сжатия, чем неразветвленные соединения того же класса.

Как характеризуют качество бензина? Для этой цели разработана *октановая шкала*. Каждый вид автомобильного топлива характеризуется октановым числом. За ноль принята способность к детонации у *n*-гептана, который детонирует очень легко. Октановое число относительно устойчивого к детонации 2,2,4-триметилпентана, чаще называемого *изооктаном*, принято за 100.



n-гептан



изооктан

По этой шкале бензин с октановым числом 95 имеет такие же детонационные свойства, как смесь 95 % (по объему) *изооктана* и 5 % *гептана*. Именно октановое число указывают в маркировке бензина. Чем выше октановое число, тем качественнее топливо.

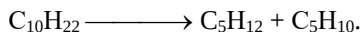
Интересно, что не для всех двигателей детонация – помеха. Например, работа дизельных двигателей как раз и основана на явлении детонации. В цилиндрах этих двигателей используют топливо, имеющее более высокую, по сравнению с бензином, среднюю молекулярную массу (дизельное топливо, либо т. н. «солярку»). Сжатие в дизельном двигателе осуществляют до более высоких давлений, чем в двигателе внутреннего сгорания, чтобы обеспечить детонацию топливно-воздушной смеси.

Бензин, полученный простой перегонкой нефти, характеризуется низкими октановыми числами (60 и ниже) и непригоден для использования в современных двигателях внутреннего сгорания. Для повышения октанового числа такого бензина используют специальные добавки. Так, детонационную стойкость бензина увеличивает добавленный в небольших количествах тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Бензин с такой добавкой называют *этилированным*. Однако при его использовании в окружающую среду из выхлопных газов попадают чрезвычайно вредные для человека соединения свинца. Использование этилированного бензина запрещено в большинстве стран, в том числе в России. В настоящее время наиболее экологически чистыми считаются добавки в бензин простых эфиров, например МТБЭ – метил-*трет*-бутилового эфира $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$.

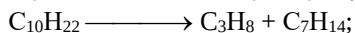
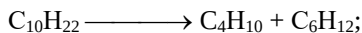
При прямой перегонке нефти выход бензина невелик, т. к. основную часть нефти составляют углеводороды с температурами кипения выше 200°C. Поэтому для получения высокооктанового бензина тяжелые углеводороды нефти подвергают химическим превращениям. При этом из них получают более легкие и более разветвленные углеводороды. Рассмотрим эти процессы подробнее.

При сильном нагревании алканы становятся неустойчивыми. В первую очередь разрываются связи между атомами углерода в их молекулах, и образуются углеводороды с меньшей молярной массой. На этом явлении основан метод переработки высококипящих фракций перегонки нефти, который называется *термическим крекингом* (англ. *to crack* – «колоть», «расщеплять»).

В промышленности термический крекинг проводят, нагревая смесь углеводородов до температуры 500 – 600°C. Чтобы представить, какие при этом получают продукты, рассмотрим крекинг какого-либо чистого алкана, например, декана $C_{10}H_{22}$. Если нагревать алкан, то разорвется связь между какими-либо атомами углерода. При этом образуются более легкие углеводороды – алкан и алкен – углеводород, содержащий двойную связь. Пусть порвалась связь между пятым и шестым атомами углерода декана, тогда уравнение реакции будет выглядеть так:



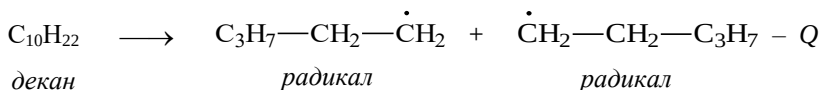
Конечно, может разорваться и любая другая связь в молекуле декана. Кроме того, крекингу могут частично подвергаться и получившиеся вещества. Поэтому конечная смесь будет состоять из всех возможных алканов и алкенов, содержащих в молекуле меньше атомов углерода, чем было у исходного алкана. Приведем еще несколько возможных реакций крекинга:



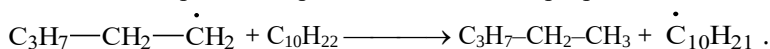
Полученную смесь жидких и газообразных углеводородов разделяют при помощи перегонки.

Чтобы понять, почему в процессе реакции образуются именно такие продукты, изучают путь реакции, последовательность процессов, из которых она состоит, т. е. *механизм реакции*. Реакция термического крекинга алканов является цепной, в процессе образуются промежуточные частицы с неспаренными электронами – *радикалы*.

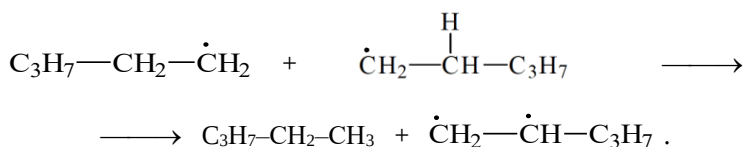
Кратко рассмотрим механизм реакции крекинга декана. Сильное нагревание увеличивает колебания атомов углерода в молекуле, что приводит к разрыву некоторых связей с образованием радикалов (обозначены точкой над атомами):



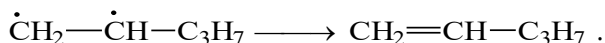
Радикалы очень реакционноспособны. Каждый радикал может превратиться в стабильное соединение несколькими способами, например, оторвав у другой молекулы атом водорода. В этом случае образуется другой свободный радикал, продолжающий цепь превращений:



Однако радикалы могут реагировать и так, что цепь превращений обрывается. Радикал отнимает атом водорода у другого радикала:

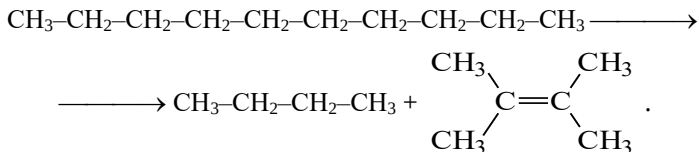


Казалось бы, образовалась еще более неустойчивая частица с двумя неспаренными электронами в одной молекуле. Однако эти электроны тут же образуют дополнительную связь между атомами углерода. Таким образом, при крекинге образуется соединение с двойной связью (алкен):



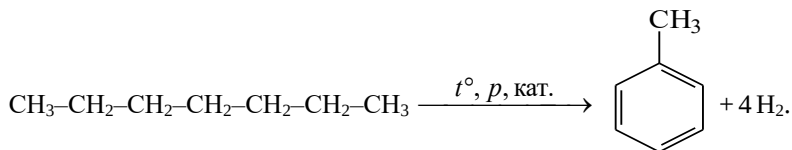
При протекании реакции по радикальному механизму в результате разрыва ковалентной связи образуются очень реакционноспособные промежуточные незаряженные частицы с неспаренным электроном – радикалы.

В настоящее время крекинг чаще всего проводят, используя катализаторы (обычно алюмосиликаты). *Каталитический крекинг* протекает при более низких температурах, чем термический. Кроме того, у этого процесса есть еще одна особенность. Наряду с расщеплением углеводородов при каталитическом крекинге происходит перестройка углеродного скелета – изомеризация. В результате образуются углеводороды с более разветвленным скелетом. Например, при каталитическом крекинге декана $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ может протекать такая реакция:



У алканов с разветвленным углеродным скелетом октановое число выше, чем у неразветвленных, а у алкенов выше, чем у алканов. Поэтому при крекинге, особенно каталитическом, получают бензин более высокого качества, чем при простой перегонке нефти. Однако алкены легко окисляются на воздухе, и бензин, который содержит алкены, может при хранении испортиться. В такой бензин вводят добавки, предохраняющие его от окисления – стабилизаторы. А иногда в исходную смесь для каталитического крекинга добавляют водород, чтобы в момент образования алкены гидрировались и превращались в алканы – этот процесс называется гидрокрекинг.

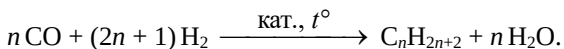
Чтобы получить высококачественный бензин, также используют процесс каталитического риформинга. Алканы при температуре 500°C и повышенном давлении в присутствии платинового катализатора образуют арены и водород:



Октановые числа аренов выше, чем алканов. Поэтому процесс риформинга позволяет значительно повысить качество бензина. Таким образом, современный бензин – это смесь веществ, состав которой различается в зависимости от целей применения.

Впрочем, если необходимо, автомобиль может ездить не только на бензине, но и на другом органическом сырье, например, на природном газе. Природный газ, используемый в качестве топлива для автомобилей – намного более экологически чистое топливо, чем бензин, и многие машины работают на природном газе вместо бензина. А во время второй мировой войны некоторые машины заправляли... дровами. Конечно, печки в машине не было. В ней устанавливали реактор, а двигатель внутреннего сгорания использовал продукты сухой перегонки древесины. В Бразилии, где не хватает нефтепродуктов, но зато много растительного сырья, автомобили заправляют этиловым спиртом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, полученным из сахарного тростника. Кстати, октановое число этилового спирта больше 100.

А возможно ли в случае необходимости приготовить бензин искусственно? Да, и впервые промышленный метод получения смеси углеводородов из оксида углерода (II) и водорода был разработан в Германии в 20-е годы XX века (синтез Фишера-Тропша). Оксид углерода получали из бурого угля.



Установки для получения искусственного бензина действовали в Германии до конца второй мировой войны. После войны, когда Германия получила возможность закупать природную нефть, получение бензина из угля было прекращено. Искусственное производство бензина пока стоит намного дороже, чем получение его из нефти. Но, возможно, в будущем людям придется получать углеводороды подобным способом.

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое тепловой эффект реакции горения и удельная теплота сгорания;
- знать, что такое октановое число;
- знать, какими способами повышают октановое число бензина;
- уметь писать уравнения реакций крекинга и риформинга;
- понимать, что такое радикальный механизм реакции.

Домашнее задание

1. Для каких из перечисленных ниже топлив можно определить тепловые эффекты реакций горения, а для каких – только удельные теплоты сгорания: природный газ, этан, бензин, изооктан, пропан-бутановая смесь, парафин, керосин, пентан, каменный уголь?

Подсказка. В этом перечне есть смеси и индивидуальные вещества.

2. Объясните, почему алканы горят, а CF_4 не горит.

3. При сгорании какого алкана расходуется а) в 5 раз больше (по объему) б) в 11 раз больше кислорода, чем исходного алкана?

4. В каком объемном соотношении нужно смешать с воздухом смесь 70 % пропана и 30 % бутана для полного сгорания?

Подсказка. В воздухе доля кислорода примерно 1/5.

5. Может ли октановое число топлива быть больше 100? А меньше нуля?

6. Какие вещества образуются при термическом крекинге декана, если происходит разрыв связи между вторым и третьим атомами углерода молекулы?

7. Выпишите все возможные продукты: а) термического крекинга нонана, б) каталитического крекинга гептана.

9. Химические свойства алканов

Так называемые горючие ископаемые не только сжигают. Невозможно представить себе современное человечество без продуктов нефтехимии и переработки каменного угля. Нефть и природный газ на сегодняшний день являются основным сырьем для производства синтетических материалов. Это прежде всего полимерные материалы – различные пластмассы, синтетические волокна, резина. Из нефти получают и растворители, на основе которых делают клеи, лаки, краски, а также синтетические моющие средства, смазочные масла, глицерин, использующийся при производстве косметических препаратов и взрывчатых веществ и т. д., а из продуктов, полученных при переработке каменного угля – красители, лекарства и много-много другого.

Основное сырье нефтехимической промышленности – это алканы, выделенные из нефти и газа. Рассмотрим подробнее химические свойства алканов.

Ранее уже упоминалось название «парафин». Это смесь твердых алканов, которую получают из нефти, а используют, например, для производства свечей. Словом «парафины», точнее «парафиновые углеводороды», раньше называли весь класс алканов. Оно характеризовало химические свойства данных соединений.

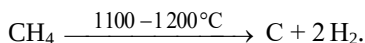
Дело в том, что слово «парафин» произошло от латинского словосочетания *parum affinis* – «лишенные родства», неактивные соединения. Действительно, *по сравнению с другими органическими соединениями* алканы являются химически инертными веществами. Для того чтобы алкан вступил в химическую реакцию, в большинстве случаев нужно подвести энергию. Это можно сделать при помощи нагревания, и обычно реакции алканов идут при повышенных температурах. Однако для активизации молекул алканов можно использовать и другие виды энергии, например, энергию видимого света или ультрафиолетового излучения.

Несмотря на относительную инертность алканов, химические реакции с их участием проводят в промышленности в огромных масштабах. Из алканов, составляющих основную часть природного газа и нефти, получают множество самых разнообразных продуктов.

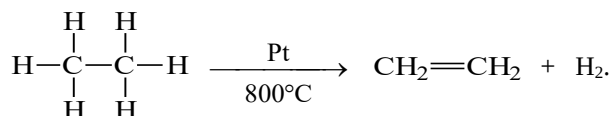
О том, что такое крекинг алканов и как его осуществляют в промышленности, говорилось в предыдущей главе. Кроме смеси углеводородов, при крекинге выделяется водород. Крекинг углеводородов нефти – один из промышленных способов получения алкенов и водорода.

Увеличивая температуру, можно достичь такой степени разложения углеводорода, когда образуются простые вещества: углерод (в виде сажи) и водород. Такой процесс называют *пиролизом*. В промышленности в больших масштабах проводят пиролиз природного газа для получения

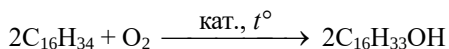
сажи, которая необходима при производстве резины для автомобильных покрышек и других целей.



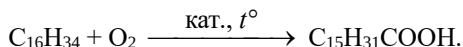
При пропускании нагретого алкана над платиновым или никелевым катализатором от молекул алкана отщепляется водород. Между соседними атомами углерода возникает двойная связь. Эту реакцию называют *дегидрированием* алканов. Например, дегидрирование этана C_2H_6 протекает по реакции:



Используя катализаторы, алканы можно окислить кислородом воздуха при сравнительно низких температурах не полностью (до образования углекислого газа и воды), а частично. Например, из гексадекана $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, в зависимости от условий проведения *окисления*, можно получить спирт состава $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$:



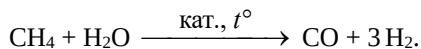
или органическую кислоту $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$:



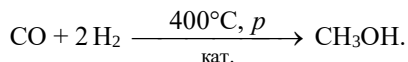
Эти реакции широко применяют в промышленности, окисляя алканы нефти, в состав молекул которых входит от 12 до 16 атомов углерода. Из получаемых спиртов или кислот готовят синтетические моющие средства (СМС). Таким образом, стиральные порошки фактически делают из нефти.

При комнатной температуре алканы устойчивы к действию обычных окислителей, таких, как кислород, пероксид водорода, раствор перманганата калия, а также к действию кислот и щелочей и т. д.

При высоких температурах (800 – 1000°C) алканы реагируют с кислородом в присутствии паров воды. Этот процесс называют *конверсией*. Так в огромных количествах перерабатывают природный газ. Если конверсию метана проводят для получения водорода, то используют избыток водяного пара. Если же реакцию конверсии проводят на катализаторе при недостатке водяного пара, то получают смесь оксида углерода (II) и водорода – синтез-газ:

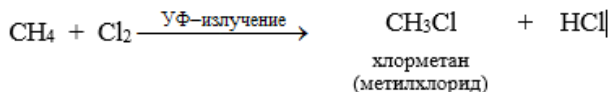


Синтез-газ не разделяют, а используют для получения разных органических веществ. В зависимости от условий (температура, давление, катализаторы) оксид углерода (II) и водород реагируют по-разному. Например, из синтез-газа в больших масштабах получают метиловый спирт (метанол) CH_3OH .

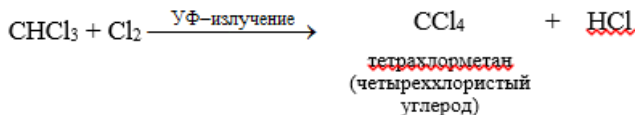
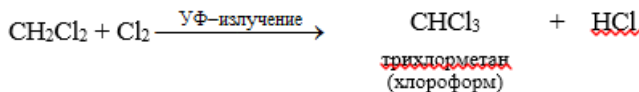
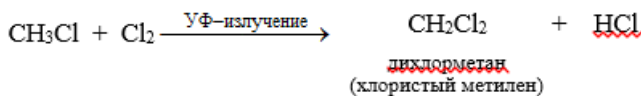


Алканы способны реагировать с галогенами. Взаимодействие органических соединений с галогенами называют реакцией *галогенирования*. Галогенирование алканов в промышленности проводят при $300 - 400^\circ\text{C}$, но оно может идти и при комнатной температуре. Так, если смесь метана и хлора освещать ультрафиолетовой лампой, желто-зеленая окраска хлора постепенно исчезает, а на ярком солнечном освещении эта смесь может реагировать даже со взрывом!

При галогенировании атом водорода в молекуле метана замещается на атом хлора:



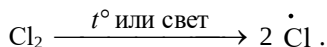
Если взят избыток хлора, то реакция на этой стадии не заканчивается, а происходит дальнейшее замещение атомов водорода на атомы хлора:



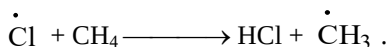
Обычно в промышленности получают смесь продуктов хлорирования метана. Ее разделяют перегонкой. Хлорметан CH_3Cl при комнатной температуре – газ; ди-, три-, и тетрахлорметан – жидкости. Жидкие хлоралканы используют как растворители в производстве лаков, клеев, при химчистке одежды и т. д. Хлороформ CHCl_3 раньше применяли в

медицине для наркоза. Но сейчас от использования хлоралканов в медицине пришлось отказаться, так как они не безвредны для человека.

Механизм реакции хлора с алканами – радикальный цепной. Когда молекуле хлора сообщают дополнительную энергию (за счет нагревания или облучения ультрафиолетом), она распадается на два атома (радикала):



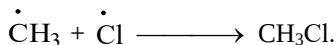
Атом хлора при столкновении с молекулой алкана отрывает от нее атом водорода, и образуется молекула HCl. Возникает новый радикал с неспаренным электроном на атоме углерода:



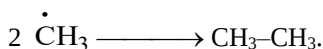
Радикал $\cdot \text{CH}_3$ далее реагирует с другой молекулой хлора:



Такие взаимодействия могут повторяться много раз, образуя длинную цепь. Она, конечно, может оборваться. Это происходит, если встречаются два радикала, например:

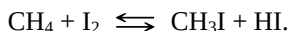


Могут объединиться и два углеводородных свободных радикала. При этом возникает вещество, в молекуле которого больше атомов углерода, чем в исходном алкане:



Поэтому в продуктах радикальных реакций алканов всегда присутствуют примеси веществ с более длинной углеродной цепью, чем у исходного алкана.

Реакция алканов с бромом протекает сходным образом, но только намного медленнее. Реакции с фтором и иодом для получения галогеналканов обычно не используют – фтор химически слишком активен, и реакции алканов с его участием протекают с разрывом связей углерод-углерод и могут сопровождаться взрывом. Поэтому фторалканы получают другими способами. Взаимодействие алкана с иодом протекает очень медленно, к тому же выход иодалкана обычно мал из-за обратимости реакции:



Для алканов характерны реакции радикального замещения. Такие реакции обычно инициируются ультрафиолетовым облучением или нагреванием.

Фторалканы и фторхлоралканы называют фреонами. Фреоны ранее широко использовали как хладагенты в холодильниках и кондиционерах и как наполнители аэрозольных баллончиков. Фреоны безвредны для человека и животных, практически ни с чем не взаимодействуют, да к тому же не горят. Казалось, что они не представляют никакой экологической опасности. Однако возможно, что это не так. Фреоны, попав в окружающую среду, не разлагаются и постепенно достигают верхних слоев атмосферы, где содержится озон O_3 . Озоновый слой поглощает большую часть губительного для живых организмов солнечного ультрафиолетового излучения. Если содержание озона в верхних слоях атмосферы уменьшается, поверхности Земли достигает большее количество ультрафиолетовых лучей, что может повлечь за собой увеличение числа раковых заболеваний и нарушений в хромосомном аппарате у людей и животных. Наблюдения за атмосферой Земли с искусственных спутников показали, что толщина озонового слоя меняется. Тревогу ученых вызвало то, что в некоторых местах, например, над Антарктидой и Арктикой, иногда наблюдается резкое уменьшение содержания озона, до 50 % – так называемые озоновые дыры.

Причины появления озоновых дыр до конца не ясны. Возможно, это связано с глобальными колебаниями концентрации озона в атмосфере с периодом в десятки тысяч лет. Однако существует мнение, что их происхождение обусловлено попаданием в атмосферу фреонов и некоторых других веществ, загрязняющих атмосферу. Поэтому применение фреонов в настоящее время ограничено, а во многих странах вообще запрещено. В качестве наполнителей для аэрозольных баллончиков используют другие вещества, например, пропан, бутан, N_2O .

К следующему занятию вы должны

- знать основные химические свойства алканов;
- уметь написать уравнения реакций пиролиза и конверсии метана, дегидрирования и галогенирования алканов;
- понимать и уметь объяснять механизм реакции хлорирования метана.

Домашнее задание

1. Напишите структурные формулы алкенов, образующихся при реакции дегидрирования: а) пропана, б) 2-метилпропана, в) бутана, г) 2,3-диметилбутана, д) 2-метилбутана.

Подсказка. Не забудьте про разные варианты в тех случаях, когда они возможны.

2. Напишите формулы всех веществ, которые могут образоваться при взаимодействии этана с избытком хлора.

3. Сколько различных моноклоралканов (веществ, в которых только один атом водорода замещен на атом хлора) может получиться при хлорировании: а) пропана, б) бутана, в) 2-метилпропана, г) 2-метилпентана?

Подсказка. Нарисуйте формулу исходного вещества и попробуйте заменять разные атомы водорода на атомы хлора. Посмотрите на формулы, которые у вас получились. Есть ли среди них формулы одинаковых веществ?

4. При хлорировании вещества C_5H_{12} образовалось только одно моноклорпроизводное состава $C_5H_{11}Cl$. Напишите структурную формулу исходного вещества и назовите его.

Подсказка. Эта задача является развитием предыдущей. Попробуйте написать структурные формулы всех изомеров данного состава и проанализировать, хлорирование какого из них приведет к единственному моноклорпроизводному.

5. Взаимодействие с хлором алкана, содержащего в молекуле шесть атомов углерода, приводит к образованию пяти различных хлоралканов состава $C_6H_{13}Cl$. Определите строение, напишите структурную формулу и назовите исходное вещество.

Подсказка. Рекомендуем изобразить все возможные структурные формулы исходного алкана, а потом подумать, замещение при каких атомах будет приводить к появлению различных продуктов.

6. Гептакозан $C_{27}H_{56}$ найден в пчелином воске. В его молекуле присутствуют только первичные и вторичные атомы углерода. К разветвленным или неразветвленным алканам относится гептакозан? Сколько различных продуктов моноклорирования можно из него получить?

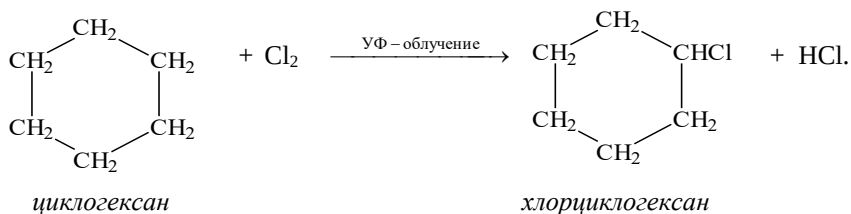
7. При взаимодействии 6 г неизвестного алкана с бромом образовалось 21,8 г вещества, содержащего один атом брома в молекуле. Определите состав исходного алкана.

Подсказка. Запишите уравнение реакции, используя общую формулу классов алканов и бромалканов, и составьте пропорцию, выразив их молярные массы.

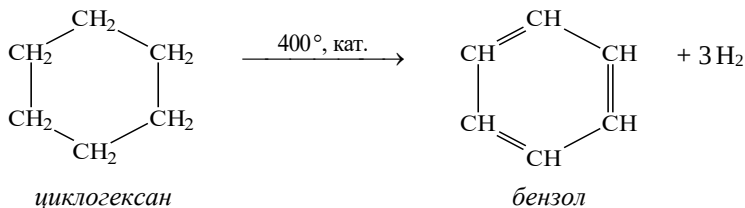
10. Циклоалканы

Циклоалканы – класс углеводородов с общей формулой C_nH_{2n} . Атомы углерода в этих соединениях замкнуты в цикл. Их распространенность в природе и свойства очень сильно зависят от числа атомов углерода в цикле. Наиболее распространены в природе циклоалканы, содержащие в цикле пять и шесть атомов углерода. Именно такие соединения встречаются в нефти.

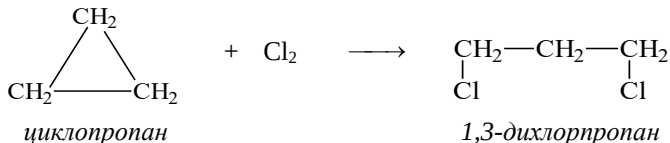
Физические и химические свойства циклогексана и циклопентана похожи на свойства алканов. Поэтому, если необходимо рассказать о химических свойствах, например, циклогексана, смело можно говорить о тех реакциях, которые известны для гексана. Например, если циклогексан реагирует с хлором лишь при нагревании или воздействии ультрафиолетового излучения, и при этом происходит замещение атома водорода на атом хлора:



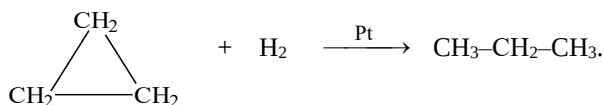
Исключение представляет реакция дегидрирования соединений с шестичленными циклами. Чаще всего отщепляются шесть атомов водорода, при этом образуются молекула углеводорода *бензола* и три молекулы водорода:



Циклоалканы, содержащие в цикле три или четыре атома углерода (так называемые малые циклы), по химическим свойствам значительно отличаются от остальных циклоалканов. Циклопропан и циклобутан легко вступают в реакции, которые проходят с разрывом цикла. Так, циклопропан *присоединяет* хлор с разрывом цикла, и для этого не требуется нагревания или освещения.



К циклопропану и циклобутану в присутствии катализатора (никеля или платины) можно присоединить водород. В результате образуется соответствующий алкан:



В то же время циклогексан с водородом не реагирует.

Химические свойства циклических органических соединений зависят от размера цикла. Для трёх- и четырёхчленных циклов характерны реакции присоединения, приводящие к разрыву цикла. Циклические соединения с большим размером цикла вступают в реакции замещения, их свойства во многом аналогичны свойствам алканов.

Почему свойства разных циклических углеводородов так непохожи? Причина различий кроется в строении молекул этих соединений. Используя набор моделей атомов, соберите модели циклогексана, циклопентана, циклобутана и циклопропана. Собрать модели циклогексана и циклопентана довольно просто. Обратите внимание, что шарики, которые отвечают атомам углерода, не лежат в одной плоскости (рис. 10.1). Угол между каждыми двумя связями углерод-углерод в молекулах этих веществ равен обычному тетраэдрическому углу $109^\circ 28'$.

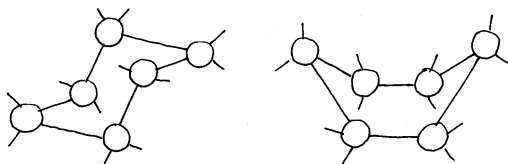


Рис. 10.1. Взаимное расположение атомов углерода в молекуле циклогексана

Молекула циклобутана тоже имеет неплоское строение. Атомы углерода расположены в ней «углом». В этом случае для того, чтобы собрать четырехчленный цикл, придется изгибать связи. Еще сильнее необходимо изменить углы при сборке молекулы циклопропана: три атома лежат в одной плоскости, а угол в равностороннем треугольнике равен 60° (рис. 10.2). Атомам углерода «невыгодно» находиться в трех- или четырехчленном цикле, ведь углы между связями в этом случае значительно отличаются от

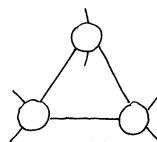


Рис. 10.2. Взаимное расположение атомов углерода в молекуле циклопропана

обычного для алканов угла. Поэтому эти углеводороды легко вступают в реакции присоединения, в результате которых раскрывается, разрушается цикл.

Таблица 10.1. Удельные теплоты сгорания углеводородов

Углеводород	Удельная теплота сгорания, МДж/кг
Циклопропан	50
Циклобутан	49
Циклопентан	47,4
Циклогексан	47
Гексан	48

Для образования трех- или четырехчленного цикла надо затратить намного больше энергии, чем для образования пяти- или шестичленного. Именно поэтому в нефти практически нет соединений, содержащих малые циклы. О том, что молекулы циклопропана и циклобутана содержат дополнительные запасы энергии по сравнению с молекулами циклопропана и циклобутана, свидетельствуют значения удельных теплот сгорания (табл. 10.1).

Если в состав молекулы входит не один, а несколько малых циклов, то удельная теплота сгорания такого вещества может быть очень высокой. Ученые используют это свойство соединений с трехчленными циклами, разрабатывая высокоэффективные топлива.

В строении молекул циклических соединений есть еще одна особенность по сравнению с алканами. Известно, что атомы в молекулах находятся в постоянном движении. В моделях правильнее было бы изображать связи не спичками или палочками, а пружинками, которые все время колеблются. Но в молекулах алканов происходят не только колебательные движения. Атомы углерода, связанные между собой простой связью, постоянно вращаются вокруг нее. Молекула принимает различные формы. При нормальных условиях вращение вокруг связи С–С происходит очень быстро.

В циклических же соединениях вращение вокруг такой связи невозможно. Это хорошо видно на моделях. Нельзя вращать шарики, которые изображают атомы углерода без разрыва других связей цикла. Из этого вытекает важное следствие.

Рассмотрим молекулу 1,2-диметилциклопропана. Атомы в этой молекуле могут быть расположены двумя способами: метильные группы (CH_3) по одну сторону от цикла и по разные стороны (рис. 10.3). Вращения

вокруг связей С–С в цикле нет, метильные группы не могут переходить из одного расположения в другое без разрыва связей между атомами углерода цикла. Значит, существуют два разных изомера 1,2-диметилциклопропана. Они отличаются пространственным расположением метильных групп. Такой вид изомерии называют *геометрической*. Изомер, в котором заместители находятся по одну сторону цикла – *цис*-изомер, а по разные стороны – *транс*-изомер.



Рис. 10.3. Модели *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропана

Соединения, в состав которых входят шестичленные циклы, присутствуют в выделенных из различных растений эфирных маслах (лимонном, розовом мятном, камфарном маслах, скипидаре и т. д), которые используют, например, для производства духов и в медицине. Эфирные масла – это душистая смесь очень большого числа органических веществ, в том числе веществ, содержащих шестичленные циклы. Например, из мятного масла можно выделить ментол, запах которого известен по мятной зубной пасте и жевательной резинке. В молекуле ментола имеется шестичленный цикл (рис. 10.4). Обратите внимание на две разные записи структурной формулы ментола. Справа изображена скелетная структурная формула ментола. В ней не показаны связи углерод-водород и символы атомов С и Н. Имеется в виду, что атомы углерода расположены в углах цепи или на её концах. Скелетные формулы несут ту же информацию, что и структурные, но их значительно быстрее рисовать, поэтому химики часто ими пользуются, особенно для изображения сложных молекул.

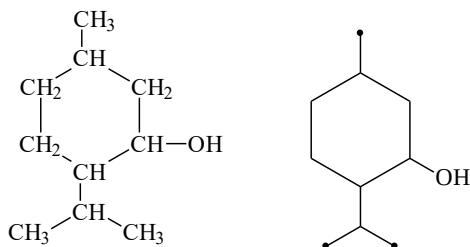


Рис. 10.4. Структурная формула ментола

Очень важные биохимические функции в организме животных и человека выполняют соединения, в состав которых входит несколько углеродных циклов. Так, вещества, в основе которых лежит скелет из четырех циклов – трех шестичленных и одного пятичленного, – называют стероидами. Стероид холестерин, например, содержится в головном и спинном мозге позвоночных (рис. 10.5). Он используется организмом для биосинтеза других стероидов, например, витамина D. Говорят о вреде холестерина. Однако этот стероид совершенно необходим растущему организму. Его нехватка может привести к поражениям мозга. Так что ешьте сливочное масло, а на продукты с пониженным содержанием холестерина стоит переходить только в среднем возрасте по рекомендации врача.

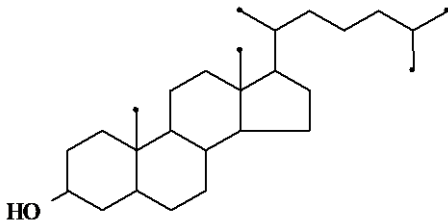


Рис. 10.5. Холестерин

К следующему занятию вы должны

- знать основные химические свойства циклоалканов;
- уметь объяснять, почему химические свойства соединений с малыми циклами отличаются от свойств остальных циклоалканов;
- уметь по молекулярной формуле составлять структурные формулы изомерных циклоалканов, в т. ч. геометрических изомеров.

Домашнее задание

1. Напишите уравнение реакции дегидрирования 1,3-диметилциклогексана.

2. Напишите структурные формулы всех циклоалканов состава C_6H_{12} . Назовите эти соединения. У каких из них возможна геометрическая изомерия?

Подсказка. Напомним, что для проявления геометрической изомерии заместители должны иметь возможность находиться по одну или по разные стороны плоскости цикла.

3. Напишите структурные формулы следующих веществ: а) 1,2-диметилциклобутан, б) 2,3-диметилгексан, в) этилциклопропан, г) 1-метил-2-этилциклопентан, д) 1,3-дибромциклопентан. У каких из перечисленных соединений возможно существование цис- и транс-изомеров?

4. Каков теоретический валентный угол в алканах? Рассчитайте величины валентных углов в циклопропане и циклопентане, сделайте вывод

об устойчивости этих соединений. Какова величина угла правильного шестиугольника, и как объяснить устойчивость циклогексана?

5. Циклические соединения состава C_4H_8 прореагировали с водородом. При этом в одном случае образовался бутан, а в другом – смесь бутана и 2-метилпропана. Определите структурную формулу исходного вещества в каждом случае.

6. Какие вещества образуются при взаимодействии с хлором а) циклопентана, б) метилбутана, в) 1,1-диметилпропана? В каких условиях необходимо проводить эти реакции?

7. Соединение состава C_5H_{10} массой 7 г прореагировало с избытком брома. Образовалось 14,9 г продукта реакции. Напишите структурные формулы исходного соединения и продукта.

8. При действии избытка брома на циклоалкан C_5H_{10} образовалось соединение, содержащее 69,6 % брома. Каковы возможные структурные формулы исходного углеводорода?

9. Сколько геометрических изомеров возможно у 1,2,3-триметилциклопропана? А у 1,2,3-триметилциклопентана?

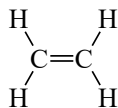
11. Алкены и алкины.

Названия, изомерия и методы получения

Нам уже трудно представить свою жизнь без пластиковых вещей. Они есть в каждой квартире – это полиэтиленовые пакеты, корпуса практически всех электробытовых приборов – от стиральной машины до компьютера и телефона, игрушки, шариковые ручки и многое-многое другое. Но так было не всегда: пластмассы – полимерные материалы – широко стали использоваться с середины XX века.

Полимерные материалы получают из низкомолекулярных веществ (соединений с небольшими молекулами), которые в промышленности называют мономерами. Такими мономерами являются соединения с кратными (двойными или тройными) связями.

Углеводороды, которые содержат двойную связь, называют *алкенами*. Общая формула соединений с одной двойной связью такая же, как у циклоалканов – C_nH_{2n} . Простейший член этого класса – *этена* (этилен) – C_2H_4 :

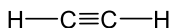


этилен

Молекула соединения с *тройной* связью содержит на четыре атома водорода меньше, чем молекула алкана с тем же числом атомов углерода. Таким образом, общая формула ряда соединений с одной тройной связью – *алкинов* – C_nH_{2n-2} . Простейший представитель ряда алкинов – *этин* (ацетилен) C_2H_2 .

Какова структура молекул с кратными связями? Все атомы в молекуле этилена C_2H_4 расположены в одной плоскости. Углы между связями равны 120° , атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации.

Молекула ацетилена C_2H_2 имеет линейное строение, а атомы углерода находятся в sp -гибридизации:



Атомы, прилегающие к тройной связи, расположены на одной прямой и в других алкинах.

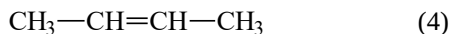
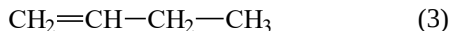
Состав алкенов и циклоалканов, содержащих одинаковое число атомов углерода, одинаков. Молекулярная формула и пропена, и циклопропана – C_3H_6 , они изомерны друг другу. В этом случае говорят о межклассовой изомерии, т. к. вещества принадлежат к разным классам органических веществ.

А сколько может существовать изомерных алкенов, например, состава C_4H_8 ? Углеродный скелет алкенов состава C_4H_8 может быть таким, как у бутана (1) и как у 2-метилпропана (2):



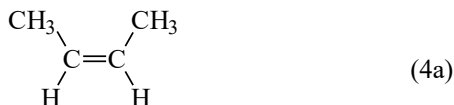
Формула алкена со скелетом (2) – $CH_2=C(CH_3)-CH_3$.

Одинаковым углеродным скелетом могут обладать несколько разных алкенов. Различаются они *положением двойной связи*. Так, в веществах со скелетом (1) двойная связь может располагаться у крайнего атома углерода (3) или посередине (4):



Но и это еще не все. Вокруг простой углерод-углеродной связи атомы при обычных температурах легко вращаются. А вращения вокруг двойной связи при тех же условиях не происходит, ведь при таком вращении разорвалась бы π -связь (т. е. произошла бы настоящая химическая реакция, и

одно вещество превратилось в другое!). Поэтому могут существовать *разные* вещества, строение которых отличается только тем, как атомы расположены относительно двойной связи. Такой вид изомерии существует и у циклоалканов. Это – *цис-транс-* или *геометрическая* изомерия. Для алкенов состава C_4H_8 существуют геометрические изомеры со строением (4):



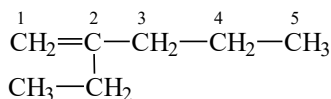
цис-бутен-2, $T_{\text{пл}} = -138,9^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = +3,72^\circ\text{C}$



транс-бутен-2, $T_{\text{пл}} = -105,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = +0,88^\circ\text{C}$

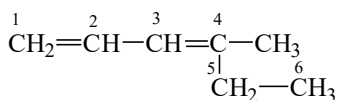
Изомер, в котором заместители находятся по одну сторону от двойной связи – *цис*-изомер (4а), если же заместители расположены с разных сторон, то это – *транс*-изомер (4б). Мы привели температуры плавления и кипения веществ (4а) и (4б), чтобы вы обратили внимание на различие свойств этих соединений.

Правила номенклатуры, согласно которым называют соединения с кратными связями, подробно описаны в главе 6. Напомним, что двойная связь обозначается суффиксом *-ен*, а тройная *-ин*, а основная цепь у соединений с кратными связями выбирается так, чтобы она обязательно включала кратную связь. Например, в соединении



самая длинная цепь состоит из шести атомов углерода, но она не включает двойную связь. Поэтому в основную цепь входит пять атомов углерода. Название этого соединения – *2-этилпентен-1*.

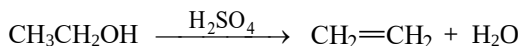
Если соединение содержит несколько двойных или тройных связей, то перед суффиксом указывают частицу, обозначающую число этих связей (ди-, три-, тетра- и т. д.). Цифры, характеризующие положение этих связей, перечисляют через запятую. Например, соединение



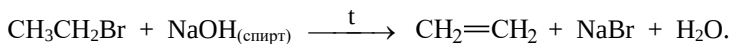
называют *4-метилгексадиен-1,3*.

Как получают непредельные соединения в промышленности? Этилен, пропен и бутены в промышленности получают при крекинге различных фракций нефти. Эти алкены в больших количествах используют для производства полимерных материалов и синтеза других промышленно важных органических веществ (этанола, пропанола-2, глицерина, ацетона и т. д.). В дальнейшем, рассматривая методы получения различных веществ, мы часто будем упоминать реакции алкенов.

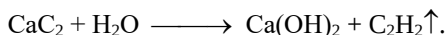
В лаборатории алкены получают нагреванием спиртов с серной кислотой:



или взаимодействием галогеналканов со спиртовым раствором щелочи:

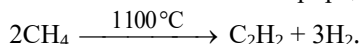


Температура горения у ацетилена значительно больше, чем у других углеводородов – если в ацетиленовую горелку вдвигать кислород, то температура пламени может достигать 2 800°C, что намного выше, чем у пламени горения метана. Поэтому ацетиленовые горелки широко используют для различных работ с металлами – сварки, резки и т. д., в частности, на стройках. Тут возникает проблема – как привезти ацетилен туда, где в нем есть необходимость? Дело в том, что алкины менее устойчивы, чем другие углеводороды, и ацетилен способен при сжатии самопроизвольно, со взрывом, разлагаться до углерода и водорода. Поэтому перевозить ацетилен так, как другие газы – в баллонах под давлением – нельзя. Из-за этого ацетилен раньше получали прямо на стройках из твердого вещества – карбида кальция CaC_2 . Его можно хранить в бочках, а при взаимодействии с водой карбид кальция выделяет ацетилен:



В настоящее время пользуются баллонами с надписью «ацетилен». Ацетилен хорошо растворяется в ацетоне. Баллон, наполненный пористым материалом, который пропитан ацетоном, под давлением заполняют ацетиленом. В таком виде ацетилен безопасно хранить и перевозить.

В промышленности ацетилен получают термическим разложением (пиролизом) метана – основного компонента природного газа:



Обсуждая переработку углеводородного сырья, мы говорили о том, что метан при нагревании разлагается до сажи и водорода. Так и получается, если его нагревать долго. При кратковременном же сильном нагреве образуется ацетилен.

Ацетилен можно получить на уроке. В стакан с водой капните немного раствора фенолфталеина и положите кусочек карбида кальция. Выделяющийся ацетилен можно поджечь, и он будет гореть коптящим пламенем. Как меняется цвет раствора? Почему?

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое алкены и алкины;
- знать, как алкены и алкины получают в промышленности и в лаборатории;
- уметь по молекулярной формуле составлять структурные формулы изомерных алкенов и алкинов;
- уметь давать названия алкенам и алкинам по номенклатуре ИЮПАК.

Домашнее задание к семинару

1. Сколько атомов водорода входит в молекулу алкена, содержащего семь атомов углерода? А в молекулу алкина с восемью атомами углерода?

Подсказка. Воспользуйтесь общей формулой класса соединений.

2. Выведите общую формулу для нециклических углеводородов

- а) с тремя двойными связями;
- б) одной двойной и одной тройной связью;
- в) с двумя тройными связями.

3. В молекулах каких веществ все атомы углерода лежат в одной плоскости: а) пропен, б) бутен-1, в) бутен-2, г) циклопропан, д) пентен-2, е) бутин-2?

4. В молекулах каких веществ все атомы водорода лежат в одной плоскости: а) пропен, б) ацетилен, в) бутен-2, г) циклопропан, д) пентен-2, е) этилен?

5. В молекулах каких веществ все атомы углерода лежат на одной прямой? а) ацетилен, б) бутин-2, в) пропен, г) бутин-1, д) этилен.

6. Напишите структурные формулы всех изомерных соединений состава C_5H_{10} и назовите эти вещества.

Подсказка. Не забудьте про межклассовую изомерию.

7. Напишите структурные формулы всех изомерных алкинов состава C_6H_{10} и назовите эти вещества.

8. Почему у алкинов невозможно существование геометрических изомеров?

Подсказка. Обратите внимание на расположение атомов относительно тройной связи.

9. Составьте структурные формулы веществ: а) 3-метилпентен-1, б) 2,2-диметилгексен-3, в) 2-метил-3-этилпентен-1, г) 2-метилпентадиен-

1,3, д) 2,3,4-триметилпентен-2, е) 3-этилпентин-1, ж) 3-метилбутин-1. У каких из этих соединений возможно существование цис-транс-изомеров?

10. Бутен-1 имеет температуру плавления $-185,3^{\circ}\text{C}$, а 2-метилпропен $-140,35^{\circ}\text{C}$. Почему? Объясните различие в температурах плавления между цис-бутеном-2 ($-138,9^{\circ}\text{C}$) и транс-бутеном-2 ($-105,5^{\circ}\text{C}$).

11. Сколько геометрических изомеров есть у а) пентадиена-1,3, б) гексадиена-2,4, в) гептадиена-2,4?

12. Формула сквалена – углеводорода, выделенного из жира акулы – $((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2)_2$

Напишите молекулярную формулу этого углеводорода. Укажите цифрами в структурной формуле положения двойных связей, являющихся центрами цис-транс-изомерии.

12. Свойства непредельных соединений

По своим физическим свойствам алкены и алкины похожи на алканы. Их температуры плавления и кипения растут при увеличении числа атомов углерода в молекуле. Непредельные соединения, содержащие от 2 до 4 атомов углерода в молекуле, при обычных условиях – газы. Алкены и алкины, в состав которых входит пять и более атомов углерода, как правило, жидкости, а больше 16 – обычно твердые вещества. Эти соединения бесцветны и очень плохо растворимы в воде. Летучие непредельные соединения, в отличие от алканов, обладают характерным резким запахом.

По сравнению с алканами непредельные соединения химически более активны. Если большинство реакций алканов протекают при нагревании или при облучении (т. е. необходима дополнительная энергия), то многие реакции алкенов и алкинов идут при комнатной температуре и в темноте.

С чем же связана активность непредельных соединений? Казалось бы, должно быть наоборот, ведь двойная и тройная связи прочнее одинарной. Вспомним, как построены кратные связи (см. главу 5). Двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связи, тройная – из одной σ - и двух π -связей причем π -связь слабее σ -связи, и её значительно проще разорвать (рис. 12.1).

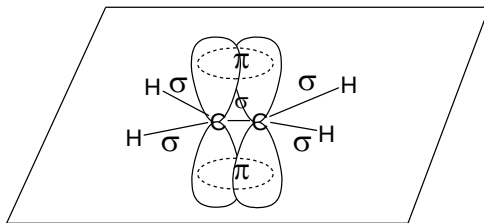
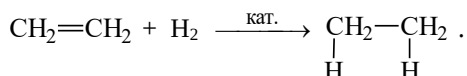


Рис. 12.1. Расположение σ - и π -связей в молекуле этилена

Поэтому многие реакции непредельных соединений протекают с разрывом слабой π -связи. σ -Связь при этом сохраняется, молекула не разрушается, а происходит присоединение реагента.

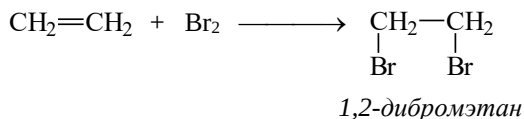
Наиболее активной частью непредельной молекулы является кратная связь, а самой характерной реакцией алканов и алкинов – реакция присоединения реагентов по кратной связи.

Так, этилен реагирует с водородом при нагревании под давлением в присутствии катализатора, образуя этан:



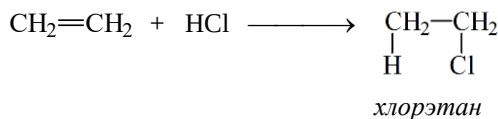
Реакция присоединения водорода к двойным связям – *гидрирование* – используется в пищевой промышленности при получении дешевого заменителя сливочного масла – маргарина. Жиры бывают твердыми (сливочное масло или сало) и жидкими (подсолнечное, оливковое и др. растительные масла). С точки зрения строения молекул жидкие жиры отличаются от твердых только тем, что в их молекулах есть двойные связи между атомами углерода. Поэтому, чтобы получить похожий на сливочное масло твердый жир, технические сорта растительного масла гидрируют.

Алкены и алкины легко присоединяют по двойной связи хлор и бром:

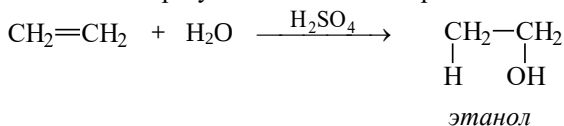


Непредельные соединения обесцвечивают раствор брома в воде – бромную воду. Это – качественная реакция на двойную и тройную связи.

Этилен реагирует с некоторыми кислотами, присоединяя к одному атому углерода атом водорода, а к другому – кислотный остаток:

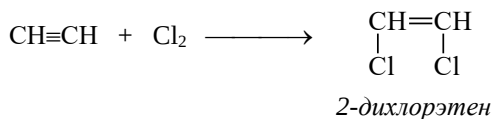


В разбавленной серной кислоте происходит присоединение воды по двойной связи и образуется этиловый спирт – этанол:

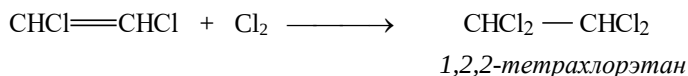


Кислота в этой реакции не расходуется (хотя и принимает участие), то есть она является катализатором присоединения воды к этилену. Реакцию этилена с водой в больших масштабах проводят в промышленности – это один из основных методов получения технического этилового спирта.

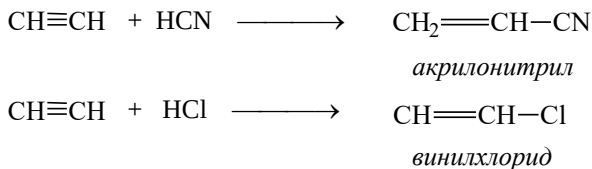
В реакции присоединения алкины вступают так же, как и алкены. Но реакция может проходить в два этапа: на первом присоединяется одна молекула реагента:



Если реагента избыток, то на втором этапе он присоединяется по образовавшейся двойной связи:



Многие соединения с двойной связью в промышленности получают из ацетилена при помощи реакции присоединения. Примеры некоторых реакций:

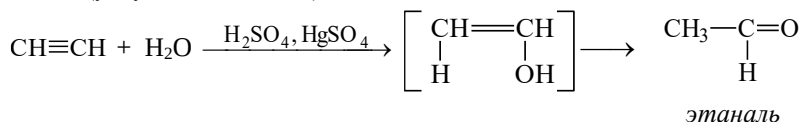


Образующиеся продукты являются исходными веществами для получения некоторых широко используемых полимеров:

Некоторые реакции присоединения к тройной связи необходимо проводить в присутствии катализаторов – солей ртути. Если на производстве не уделяется должного внимания очистке сточных вод, то соединения ртути могут загрязнять окружающую среду, а попадая с пищей в организм человека, вызывать тяжелую болезнь, которая приводит к расстройству нервной деятельности и даже к смерти. Впервые она проявилась в городке Минамата на острове Кюсю в Японии в 50-х годах XX века. Заболевали этой болезнью люди, которые питались креветками и рыбой, выловленными в заливе, куда завод, производивший винилхлорид, выбрасывал сточные воды.

Свои особенности имеет реакция алкинов с водой. Вода присоединяется по тройной связи так же, как и по двойной, но при этом получается соединение, в котором группа OH располагается по соседству с двойной связью. Такое вещество очень неустойчиво (поэтому в уравнении реакции

оно показано в квадратных скобках) и превращается в продукт с двойной связью между атомами углерода и кислорода. В случае этилена это – этаналь (уксусный альдегид):

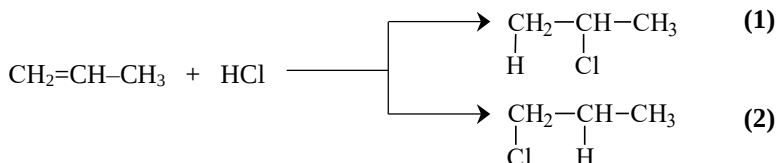


Взаимодействие ацетилена с водой называется реакцией Кучерова, в честь русского ученого Михаила Кучерова, который ее впервые исследовал (рис. 12.2).

Рассмотрим подробнее реакцию присоединения к непредельным соединениям. Если хлороводород присоединяется к этилену, то может образоваться единственный продукт – хлорэтан. Но если алкен или алкин несимметричен относительно кратной связи, как, например, пропен, то ситуация усложняется. Хлороводород теоретически может присоединиться к пропену двумя разными способами:



Рис. 12.2. М.Г. Кучеров
(1850 – 1911)



Казалось бы, должна получиться смесь обоих продуктов в равных количествах. Но, как правило, одно из веществ образуется в значительно большем количестве, чем другое. Русский химик В.В. Марковников экспериментально установил закономерность присоединения галогеноводородов к несимметричным алкенам – *правило Марковникова*. Он обнаружил, что процесс в основном протекает по направлению (1).

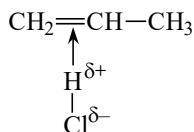
Правило Марковникова

При присоединении галогеноводородов к несимметричным алкенам или алкинам атом водорода присоединяется к тому атому углерода кратной связи, у которого уже имеется наибольшее число атомов водорода.

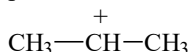
В молекуле пропена к первому атому углерода присоединено два атома водорода, а ко второму атому углерода – только один. Значит,

присоединение пойдет преимущественно по первому атому углерода, и основным продуктом будет 2-хлорпропан.

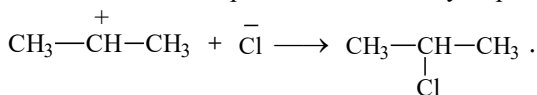
Чтобы это объяснить, рассмотрим механизм реакции присоединения. Двойная связь образована четырьмя электронами, и электронная плотность между атомами углерода двойной связи больше, чем в других частях молекулы алкена. Поэтому к электронной плотности двойной связи могут притягиваться положительно заряженные частицы. Реакция алкена с хлороводородом начинается с того, что полярная молекула HCl притягивается положительно заряженной частью, атомом водорода, к двойной связи:



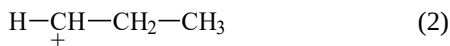
Затем водород образует связь с одним из атомов углерода. Другой атом углерода при этом приобретает положительный заряд. Образуется положительно заряженная частица – карбкатион:



Рядом с карбкатионом остается анион хлора, который быстро образует связь с положительно заряженным атомом углерода:



Сравним два катиона, которые могут образоваться при присоединении катиона водорода к двойной связи:



В катионе (1) положительно заряженный атом углерода с двух сторон окружен CH₃-группами. Заряженный атом углерода, притягивая электронную плотность этих групп, частично компенсирует свой положительный заряд. У катиона (2) только одна такая группа, поэтому катион (1) более устойчив, чем катион (2), и реакция будет протекать через образование катиона (1), то есть согласно правилу Марковникова.

Правило Марковникова выполняется и при присоединении других реагентов по ионному механизму, в частности, при присоединении воды.



Рис. 12.3.
В.В. Марковников
(1837 – 1904)

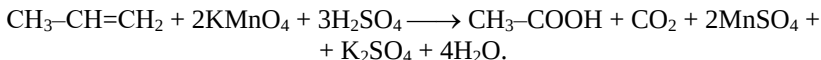
Следует еще раз подчеркнуть, что правило Марковникова – это не закон природы, а закономерность. Известно много примеров, когда оно не выполняется, например, если реакция идет не по ионному, а по радикальному механизму, или если катион, образующийся против правила Марковникова, окажется устойчивее.

Как и все углеводороды, непредельные соединения хорошо горят на воздухе. Но по сравнению с алканами они более реакционноспособны, например, легко окисляются кислородом на воздухе даже при комнатной температуре.

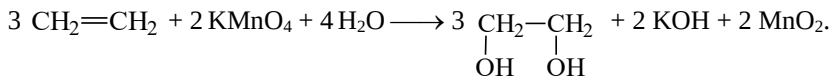
Бензин, полученный при крекинге, содержит много непредельных соединений. Продукты окисления, которые возникают при хранении такого бензина, ухудшают его качество и нарушают работу двигателя. Поэтому в такой бензин, чтобы его можно было хранить, добавляют специальные вещества, замедляющие реакции окисления алкенов.

Алкены и алкины легко окисляются водным раствором перманганата калия KMnO_4 . Обесцвечивание подкисленного раствора перманганата калия – качественная реакция на непредельные соединения. С помощью этой реакции можно проверить, есть ли непредельные соединения в бензине и скипидаре (не забудьте хорошо потрясти пробирку).

Обесцвечивание раствора происходит потому, что Mn^{+7} в кислой среде восстанавливается до Mn^{+2} и образуется слабоокрашенная соль марганца (II). Кратная связь при этом разрывается, и атомы углерода, находившиеся при ней, окисляются:



В нейтральной среде получается коричневый оксид марганца (IV), а по двойной связи органического вещества присоединяются две OH -группы:



К следующему занятию вы должны

- знать основные химические свойства алкенов и алкинов;
- уметь написать реакции присоединения к алкенам и алкинам галогенов, галогеноводородов, воды;
- уметь объяснять правило Марковникова;
- уметь применять правило Марковникова при написании уравнений реакций;
- знать качественные реакции на непредельные соединения.

Домашнее задание

1. Напишите уравнения реакций: а) этилена с бромом, б) 2-метилпентена-1 с хлором, в) бутена-2 с хлороводородом, г) 3,3-диметилпентена-1 с водородом, д) 4,4-диметилгексина-2 с хлором, е) 3-метилпентина-1 с бромом, ж) бутина-2 с водой, з) пентена-1 с хлороводородом, и) 2-метилбутена-1 с водой, к) 3-этилпентена-2 с водой.

2. В лаборатории стоят две склянки с жидкостями. Известно, что в одной из них гексан, а в другой – гексен-1. Предложите два способа, как отличить эти вещества.

3. Напишите уравнение реакции бромоводорода с 3,3,3-трифторпропеном.

Подсказка. Какой из двух возможных промежуточных катионов будет устойчивее и почему?

4. Напишите уравнение реакции пропина с водой.

5. Как из карбида кальция получить этан; из метана – хлорэтан; из этилового спирта – дибромэтан? Напишите уравнения реакций.

6. Этилен пропускали через 400 г бромной воды с массовой долей брома 5 % до тех пор, пока она полностью не обесцветилась. Сколько литров этилена (при н. у.) прореагировало?

7. Рассчитайте максимальную массу брома, с которым может прореагировать 2,7 г бутина.

8. При 150°C и атмосферном давлении 25 л пропина прореагировало с 15 л водорода. Какие продукты и в каком объеме образовались в результате реакции?

9. При взаимодействии 11,2 л этилена с хлором выделилось 33,6 л хлороводорода. Напишите формулу образовавшегося продукта. Сколько литров хлора прореагировало с этиленом?

10. Теплота сгорания этана 1 561 кДж/моль, а ацетилена – 1 302 кДж/моль. Попробуйте объяснить, почему температура пламени при горении в кислороде у ацетилена выше, чем у этана.

Подсказка. Обратите внимание на состав продуктов.

11. Сколько килограммов ацетилена и хлороводорода необходимо, чтобы образовалось 100 кг винилхлорида? Известно, что выход реакции равен 70 %.

12. Какой минимальный объем бромной воды (плотностью 1 г/мл) с концентрацией брома, равной 5 % необходимо взять, чтобы полностью поглотить этилен, полученный с выходом 75 % при нагревании 9,2 г этилового спирта с серной кислотой?

13. Попробуйте привести примеры нескольких веществ, к которым присоединение HCl может происходить против правила Марковникова.

Подсказка. Что-то в их составе должно влиять на стабильность промежуточных карбкатионов.

14. Крокодил Гена с друзьями строили дом. У них была бочка с 50 кг карбида кальция для сварки. Шапокляк решила навредить им и налила в бочку полведра воды (объем ведра 10 л).

1) Сумела ли Шапокляк испортить весь карбид кальция?

2) Сколько карбида кальция осталось у Гены с Чебурашкой?

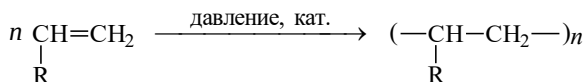
3) Взорвалась ли Шапокляк, когда попробовала закурить сигарету, если бочка стояла в комнате длиной 6 м, шириной 3 м и высотой 2 м, а минимальная взрывоопасная концентрация ацетилена в воздухе три объемных процента?

4) Приведите уравнения всех реакций.

13. Полимеризация непредельных соединений

Полимеры (высокомолекулярные соединения) очень широко используются в современном обществе. Их получают из веществ, которые в промышленности называют *мономерами*. Очень часто в качестве мономеров используют соединения с двойными или тройными связями. Основное применение соединений с кратными связями как раз и заключается в получении полимерных материалов.

Молекулы непредельных соединений при высоком давлении или наличии катализатора способны реагировать между собой – *полимеризоваться*:



Молекула полимера в основном состоит из многократно повторяющихся звеньев. На концах молекулы расположены какие-то другие группы. Это может быть, например, атом водорода или два атома углерода, связанные двойной связью. Какие именно группы атомов находятся на концах, зависит от того, с помощью каких катализаторов или инициаторов проводят полимеризацию. Масса этих концевых групп относительно массы всей молекулы полимера ничтожна, и обычно они очень мало влияют на свойства вещества. Поэтому в формуле полимера их не указывают.

Коэффициент n называют *степенью полимеризации*. Чем больше значение n , тем длиннее молекулы полимера и больше его молекулярная масса.

Не все молекулы полимера имеют одинаковую длину и одинаковую массу, поэтому обычно говорят о *среднем значении n и средней молекулярной массе полимера*. Среднее значение n для разных полимеров изменяется от нескольких сотен до нескольких тысяч.

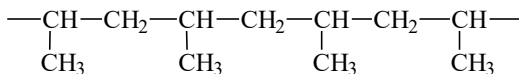
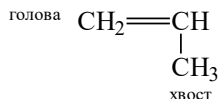
Один из наиболее распространенных полимерных углеводов – *полиэтилен* $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ – впервые был получен случайно в 30-х годах XX века. Ученые, изучая влияния высоких давлений на свойства веществ, в том числе на свойства этилена, заметили, что на стенках реактора иногда образуется белый налет эластичного вещества. Для получения полиэтилена таким способом необходимо очень высокое давление (около 150 МПа). Поэтому первые реакторы для получения полиэтилена делали из стволов артиллерийских орудий.

По своей структуре полиэтилен и его ближайший аналог – полипропилен $(-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$ – насыщенные углеводороды. Они легко плавятся, обладают химическими свойствами алканов, а именно, горят на воздухе, инертны по отношению к кислотам и щелочам. Поэтому многие химические реактивы, в том числе щелочи, хранят не в стеклянной, а в полиэтиленовой посуде. Полиэтилен и полипропилен используют как упаковочные материалы (различные пакеты, пленки, бутылки), из них готовят трубы, детали машин, тепло- и электроизоляцию, прозрачное покрытие для теплиц и т. д. Полиэтилен и полипропилен ни в чем не растворяются, поэтому их нельзя склеить никаким клеем. Чтобы соединить куски этих материалов, их сплавляют.

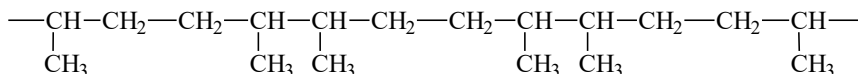
Немецкий химик К. Циглер и итальянец Дж. Натта разработали метод каталитической полимеризации этилена и пропена. Если использовать катализаторы Циглера-Натта, то не нужно проводить полимеризацию при высоких давлениях и температурах. Достижения этих ученых были высоко оценены – в 1963 г. они получили Нобелевскую премию.

В чем основные достоинства каталитического метода получения этих полимеров? Оказывается, механические свойства полимеров, полученных таким методом, отличаются от свойств полимеров высокого давления. Такие материалы эластичнее и в то же время значительно прочнее. Чтобы понять, с чем это связано, рассмотрим строение полипропилена.

Молекула пропена несимметрична, поэтому соединение молекул между собой может происходить двумя способами. Если назвать часть молекулы, которая находится с одной стороны от двойной связи, «головой», а с другой – «хвостом», то при полимеризации молекулы могут соединяться между собой регулярно: «голова к хвосту» и «голова к голове» (кстати, химики вполне серьезно используют эти названия в научных работах), или нерегулярно, случайным образом:



присоединение «голова к хвосту»



присоединение «голова к голове»

Полимеризация пропена при высоком давлении происходит случайным образом: часть молекул пропена присоединяется по принципу «голова к голове», а часть – «голова к хвосту». Такой полимер называют *нерегулярным*. Он обладает сравнительно небольшой прочностью. Каталитическое присоединение позволяет получать более прочные *регулярные* полимеры. У молекул регулярных полимеров более симметричное строение, им проще упаковываться в упорядоченные структуры, похожие на кристаллические, и межмолекулярные взаимодействия сильнее, чем у нерегулярных полимеров. В итоге изделия из регулярных полимеров могут выдерживать в десятки раз большие нагрузки по сравнению с регулярными. Вы наверняка встречали пластиковые пакеты, которые могут выдерживать десятки килограммов груза.

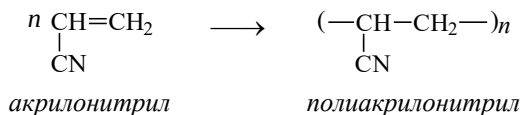
Полиэтилен и полипропилен химически инертны, безвредны для человека, однако имеют один недостаток – начинают размягчаться при относительно невысокой температуре. Этого недостатка нет у политетрафторэтилена (*тефлона*)



Этот уникальный по своим свойствам, но сравнительно дорогой полимер способен, не размягчаясь, выдерживать нагревание до 350 – 400°C. Политетрафторэтилен химически инертен и безвреден. Из него делают детали приборов в химической промышленности, тефлоновые протезы используют в хирургии. В домашнем хозяйстве популярна

посуда с тефлоновым покрытием – пища к такому покрытию не пригорает, при жарке можно обойтись без масла. Но осторожно – антипригарное покрытие легко царапается металлическими предметами, и сковородку можно быстро испортить. Поэтому при приготовлении пищи в посуде с тефлоновым покрытием необходимо пользоваться деревянной лопаточкой.

Из *полиакрилонитрила*, который получают полимеризацией акрилонитрила, изготавливают искусственные волокна, акриловые покрытия и акриловые краски. Искусственный мех чаще всего тоже делают из полиакрилонитрила.



При полимеризации хлорэтена $\text{CHCl}=\text{CH}_2$, который в промышленности называют винилхлорид, получают дешевый и широко используемый полимер – *поливинилхлорид*, или ПВХ $(\text{—CHCl—CH}_2\text{—})_n$. Его используют для производства разнообразных емкостей, водопроводных труб, плёнок, покрытий для пола, «виниловых» моющихся обоев, пластиковых окон и т. д.

Техника безопасности: Будьте осторожны, если кладете в полимерную посуду или упаковочную плёнку продукты питания, используете пластмассовое ведро для питьевой воды, даёте пластмассовую игрушку ребёнку. На пластиковых изделиях обычно есть надпись или инфографика, обозначающая, пригодно ли изделие для пищевых продуктов. Если на упаковочных материалах нет аналогичной пометки, *лучше не допускать их контакта с продуктами*. Опасен может быть любой непищевой полимер, в том числе и полиэтилен.

Дело в том, что при производстве полимеров могут быть использованы вредные для организма катализаторы. Кроме того, непищевые полимерные материалы обычно содержат небольшие количества вредного для здоровья мономера (например, акрилонитрил – сильно ядовитое вещество, а винилхлорид канцерогенен, он может вызвать рак). Полимеры, предназначенные для пищевых целей, проходят строгую проверку на отсутствие в них ядовитых примесей.

Увлечение при отделке квартир пластиковыми материалами тоже таит в себе опасность. Стены, покрытые красивыми и практичными моющимися обоями, «не дышат», поэтому спальни следует оклеивать обычными бумажными обоями. А при пожаре полимерные материалы могут нести смертельную опасность: при горении хлорсодержащих пластиков и полиакрилонитрила образуются такие ядовитые газы, как хлороводород HCl , фосген COCl_2 , циановодород HCN и дициан $(\text{CN})_2$. Причина гибели

многих людей при пожарах в домах – отравление не угарным газом, а этими продуктами сгорания синтетических материалов.

Конечно, полимерные материалы очень удобны: они легкие, дешевые, гигиеничные. Ничего удивительного, в том, что их популярность в быту высока. Производится огромное количество одноразовой посуды, бутылок, пакетов и т.д. Но в конце концов все пластмассовые изделия оказываются на свалках. А это приводит к серьезным экологическим проблемам. Ничего аналогичного пластмассам в природе нет, поэтому микроорганизмы плохо умеют перерабатывать эти вещества. Выброшенная после пикника одноразовая бутылка может пролежать в лесу десятки лет. Поэтому во многих странах возвращаются от «гигиеничной» одноразовой упаковки к многоразовым ёмкостям, а также осуществляют раздельный сбор мусора, чтобы перерабатывать его. Внедряются технологии по производству новых изделий из пластиковых отходов.

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое полимеры, элементарное звено и степень полимеризации;
- уметь писать уравнения реакций полимеризации соединений с двойными связями;
- понимать, чем отличаются полимеры регулярного и нерегулярного строения, и как это отличие сказывается на их свойствах.

Домашнее задание

1. Как получить полиэтилен: а) из карбида кальция; б) из метана; в) из этилового спирта? Напишите уравнения реакций.
2. Сколько килограммов поливинилхлорида можно получить из 100 кг винилхлорида, если реакция идет с выходом 85 %?
3. Опанол – полимерное соединение $(-C(CH_3)_2-CH_2-)_n$. Какому классу углеводородов он а) изомерен, б) подобен по химическим свойствам? Из какого мономера можно получить опанол?
4. Возможна ли зеркальная или *цис-транс* изомерия у тефлона? А у фторопласта-3 $(-CF_2-CFCl-)_n$? Чем объясняется устойчивость этих полимеров а) к галогенам, б) к окислителям?
5. Проанализируйте способы переработки полимерного мусора, которые можно было бы использовать в вашем городе, поселке. Как вы думаете, какие достоинства и недостатки у сжигания мусора на мусороперерабатывающем заводе?

14. Каучук и резина. Алкадиены. Синтез каучука

В предыдущей главе речь шла о синтетических высокомолекулярных веществах, аналогов которых в природе не существует. Однако первые полимеры, которыми стал пользоваться человек, имели природное происхождение. Этот раздел посвящен одному из таких полимеров – *каучуку*, без которого сложно представить себе современную технику.

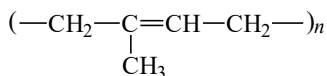
История каучука началась со времен Великих географических открытий. Когда Колумб вернулся в Испанию, он привез из Нового Света множество диковин. Одной из них был эластичный мяч из «древесной смолы», который отличался удивительной прыгучестью. Индейцы делали такие мячи из белого сока растения гевея, который темнел и затвердевал на воздухе. Сок этот они называли «каучо» – сок млечного дерева. Кроме эластичных мячей, индейцы делали из каучо непромокаемые ткани, обувь, сосуды для воды.

Новый материал из Южной Америки распространился в Европе лишь в XVIII веке, где ему дали название «резина» (от латинского *resina* – «смола»). После 1823 г., когда шотландец Ч. Макинтош изобрел способ изготовления непромокаемой ткани, начался настоящий резиновый бум. Плащи из прорезиненной ткани получили название «макинтош». Примерно в то же время в Америке стала очень популярна неуклюжая индейская резиновая обувь – галоши. Ее носили в дождливую погоду поверх башмаков. Однако у плащей-макинтошей и галош был большой недостаток – зимой они твердели, а летом размягчались и неприятно пахли. Чтобы этого избежать, летом их приходилось прятать в прохладный погреб. А когда в США выдалось жаркое лето, наступил кризис – вся продукция превратилась в мерзко пахнущий кисель. Фирмы по производству резины разорились.

И все бы забыли про макинтоши и галоши, если бы не американец Ч. Гудьир, который искренне верил, что из каучука можно создать хороший материал. Он посвятил этой идее несколько лет и потратил все свои сбережения. Современники смеялись над ним: *«Если вы увидите человека в резиновом пальто, резиновых ботинках, резиновом цилиндре и с резиновым кошельком, а в кошельке ни единого цента, то можете не сомневаться – это Гудьир»*. Однако Гудьир упорно смешивал каучук со всем подряд: с солью, перцем, песком, маслом и даже с супом и в итоге добился своего. Он обнаружил, что, если добавить в каучук немного серы и погреть, то прочность, твердость, эластичность, тепло- и морозоустойчивость его улучшаются. Возникает совершенно новый материал, сейчас именно его принято называть *резиной*, а процесс, открытый Ч. Гудьиром, называют *вулканизацией каучука*.

Чтобы понять, в чем причина уникальных свойств каучука и что происходит при его вулканизации, рассмотрим строение этого вещества.

Природный каучук – полимерное соединение со следующей формулой:



Степень полимеризации природного каучука обычно составляет несколько тысяч. Существует и другой природный полимер, описываемый такой же формулой – гуттаперча. Гуттаперча отличается от каучука по своим свойствам, в частности, она обладает намного меньшей эластичностью. Чем же различаются строение каучука и гуттаперчи?

Эти полимеры содержат двойные связи между атомами углерода. Оказывается, каучук и гуттаперча – геометрические (*цис-транс*) изомеры. Заместители в природном каучуке занимают только *цис*-положения, тогда как гуттаперча – *транс*-изомер (рис. 14.1 и 14.2).

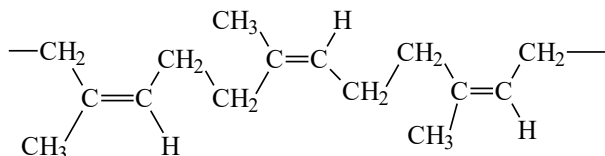


Рис. 14.1. Строение каучука (*цис*-расположение заместителей относительно цепи)

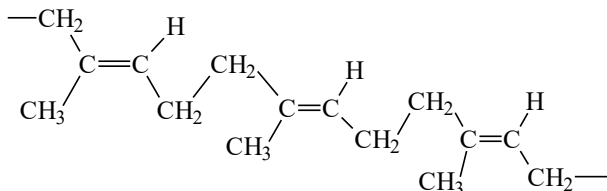


Рис. 14.2. Строение гуттаперчи (*транс*-расположение заместителей относительно цепи)

Различия в пространственном расположении заместителей у каучука и гуттаперчи приводят к тому, что и форма молекул этих веществ тоже различна. Молекулы каучука закручены в клубки. Если ленту из каучука растягивать, деформировать, то молекулярные клубки будут выпрямляться в направлении, в котором приложена сила, и лента будет удлиняться. Однако молекулам каучука выгоднее находиться в первоначальном состоянии, поэтому, если натяжение прекратить, самопроизвольно

происходит сжатие молекул, и размеры ленты станут почти прежними. Это и есть *эластичность*, т. е. способность к обратимой деформации. Конечно, нельзя увеличивать нагрузку на ленту до бесконечности – рано или поздно деформация станет необратимой: лента порвется.

Молекулы гуттаперчи не закручены в клубки, как каучук. Они вытянуты даже в отсутствие нагрузок. Поэтому гуттаперча обладает намного меньшей эластичностью.

Эластичность – особое свойство некоторых полимеров. Оно характерно для полимеров лишь при определенных значениях температур. При нагревании каучук из эластичного состояния переходит в *вязкотекучее*. Силы взаимодействия между молекулами ослабевают, полимер не сохраняет свою форму. По своему поведению он напоминает очень вязкую жидкость.

Если полимер охладить, то при определенной температуре он переходит в *стеклообразное* состояние, становится похож на твердое тело. Такой полимер не будет легко и обратимо растягиваться, если приложить нагрузку. Он сразу порвется, если нагрузка будет слишком велика. Полимеры в стеклообразном состоянии могут быть хрупкими, их можно сломать или даже разбить. Например, морозной зимой может растрескаться сумка из кожаменителя.

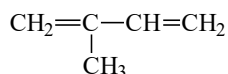
Стеклообразное и вязкотекучее состояния, похожие на твердое и жидкое агрегатные состояния низкомолекулярных веществ, характерны для всех полимеров. Однако не все полимеры могут находиться в эластичном состоянии. Например, поливинилхлорид при нагревании из стеклообразного сразу переходит в вязкотекучее состояние.

Следует отметить, что для каждого полимера значения температур переходов из одного состояния в другое – величины постоянные, точно так же, как для низкомолекулярных веществ характерны определенные температуры плавления и кипения.

Что же происходит с каучуком при вулканизации? Когда каучук нагревают с серой, макромолекулы каучука «сшиваются» друг с другом серными мостиками. Из отдельных макромолекул каучука образуется единая трехмерная пространственная сетка. Изделие из такого материала – резины – прочнее, чем из каучука, и оно сохраняет свою эластичность в более широком интервале температур.

В настоящее время известно много вулканизирующих агентов, однако при производстве резины по-прежнему широко используют серу. Вулканизации обычно подвергают смесь каучука с различными добавками, придающими резине необходимые свойства, и наполнителями, снижающими стоимость резины (сажа, мел). Черный цвет автомобильных покрышек обусловлен тем, что в состав резины, из которой они сделаны, входит сажа.

В начале XX в., когда Г. Форд поставил на поток производство автомобилей, спрос на резину резко увеличился. Стало ясно, что плантации гевеи не смогут обеспечить мировые потребности в каучуке, поэтому химики разных стран занялись созданием синтетического каучука. Впервые в промышленных масштабах его удалось получить в странах, отрезанных от природных источников каучука – в Советском Союзе в 1932 г. и в Германии в 1936 г. Химикам было известно, что при нагревании без доступа воздуха природный каучук разлагается, образуя 2-метилбутадиен-1,3 (историческое название этого соединения изопрен):



2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

Данное соединение относится к классу *алкадиенов* (содержит две двойных связи). Для того чтобы разработать метод получения синтетического каучука, необходимо было изучить свойства таких соединений, которые часто называют просто диенами. Соединения с двумя двойными связями, конечно, вступают во все реакции, характерные для алкенов. Однако диены, у которых двойные связи между атомами углерода разделены одной простой связью (так называемые *сопряженные диены*), имеют и особые, характерные только для этих соединений, свойства.

Рассмотрим реакцию бутадиена-1,3 с бромом. Пусть на 1 моль диена взят 1 моль брома. Казалось бы, при взаимодействии этих веществ должен получиться только 3,4-дибромбутен-1:



На самом деле образуется смесь продуктов, в которой, кроме продукта этой реакции, присутствует и продукт присоединения брома к первому и четвертому атомам углерода. Двойная связь при этом «перемещается» в середину молекулы:



Таким образом, две двойные связи участвуют в реакции присоединения как единое целое. Реакции такого типа называют реакциями *сопряженного присоединения*.

Меня условия проведения реакций сопряженных диенов (температуру, растворитель, катализатор и т. д.), можно добиться образования продукта только сопряженного или только обычного присоединения.

Двойные связи в сопряжённых диенах в реакциях присоединения могут выступать, как единое целое. В этих случаях получается продукт 1,4-присоединения.

Чтобы получить каучук из диена, нужно провести полимеризацию по типу сопряженного присоединения. Однако первый каучук в СССР получали не из изопрена, а из бутадиена-1,3. Выбор пал на бутадиен-1,3, потому что российский учёный С.В. Лебедев (рис. 14.3) разработал метод получения этого вещества из доступного в то время сырья – этилового спирта:

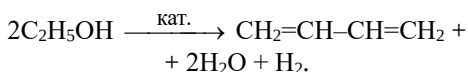


Рис. 14.3. С.В. Лебедев (1874 – 1934)

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое каучук, резина, вулканизация;
- уметь объяснять, в чём отличие агрегатных состояний полимеров от агрегатных состояний низкомолекулярных веществ;
- уметь составлять уравнения реакций 1,2- и 1,4-присоединения к сопряжённым диенам и уравнения реакций их полимеризации;
- понимать, как разница в пространственном строении каучука и гуттаперчи сказывается на различии в их свойствах.

Домашнее задание

1. Девочке зимой купили китайские воздушные шары. Один шар надули в помещении, а другой попытались надуть на улице, на морозе. Второй шар треснул. Почему это произошло?

Подсказка. В каком состоянии находился полимер при комнатной температуре и на улице?

2. В каком состоянии находится полимер жевательной резинки при температуре человеческого тела (во рту)? А при комнатной температуре?

3. Директору завода по производству пластмассовой посуды необходимо закупить исходное сырьё для производства стаканов для горячих напитков. В каком состоянии должен находиться подходящий для этой цели полимер при комнатной температуре? Оцените температуру перехода этого полимера в другое состояние.

4. Объясните, почему температура перехода в вязкотекучее состояние у каучука ниже, чем у резины, сделанной из того же каучука.

5. Являются ли изомерами диенов соединения, относящиеся к классам алкенов, циклоалканов, алкинов? Напишите общую формулу соединений, относящихся к классу диенов.

6. Напишите структурные формулы всех сопряженных диенов с молекулярной формулой C_6H_{10} . Какие еще диены могут иметь такую же молекулярную формулу?

7 Напишите структурные формулы всех возможных продуктов реакции: а) 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена) с бромом; б) 3-метилпентадиена-1,3 с хлором; в) 2,3-диметилбутадиена-1,3 с хлороводородом (не забудьте про правило Марковникова); г) 2-метилпентадиена-1,4 с бромом.

8. В 30-е годы XX века бутадиен-1,3 получали в нашей стране из сельскохозяйственного сырья. Из какого сырья получают его сейчас?

15. Строение и получение ароматических углеводородов (аренов)

Углеводороды класса аренов непредельны – их общая формула C_nH_{2n-6} , однако по своим свойствам эти вещества очень непохожи на соединения с двойными и тройными связями.

Некоторые арены приятно пахнут. Первый член ряда – бензол – был получен из вещества, выделенного из ароматической смолы. Поэтому весь класс назвали ароматическими углеводородами, хотя большинство его представителей пахнет достаточно неприятно. Ароматическими называют и некоторые другие органические соединения, по определенным свойствам (но не по запаху!) похожие на арены.

Как вы знаете, первый член ряда алканов – метан CH_4 – содержит один атом углерода в молекуле, простейшие представители алкенов – этилен C_2H_4 и ацетилен C_2H_2 – по два атома углерода. А молекула самого первого члена ряда аренов – *бензола* – включает в себя целых шесть атомов углерода. Состав бензола отражает формула C_6H_6 .

По своим физическим свойствам бензол похож на остальные углеводороды – он нерастворим в воде и легче ее. При комнатной температуре бензол – бесцветная прозрачная жидкость со своеобразным запахом. Легко можно получить кристаллический бензол. Для этого достаточно в прохладную погоду вынести склянку с бензолом на улицу – его температура плавления $+5,5^\circ C$. При этом можно не бояться, что склянка, в которой замерзает бензол, лопнет, как случилось бы с водой. Плотность кристаллического бензола больше плотности жидкого, объем твердого бензола будет меньше объема жидкого. Закипает бензол при $+80^\circ C$.

Бензол и многие другие арены токсичны, а некоторые представители этого класса – канцерогенны, то есть могут спровоцировать развитие раковой опухоли у человека. Работать со всеми аренами нужно только на открытом воздухе, в вытяжном шкафу, или, в крайнем случае, в хорошо проветриваемом помещении.

Как и все другие жидкие углеводороды, бензол – легковоспламеняющаяся жидкость. Пары бензола образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому при работе с бензолом и другими жидкими углеводородами необходимо соблюдать правила противопожарной безопасности – ни в коем случае не допускать, чтобы рядом горел открытый огонь.

Техника безопасности: Легковоспламеняющиеся и токсичные жидкости могут входить в состав различных красок, лаков, клеев, использоваться как растворители, поэтому обязательно перед началом работы необходимо ознакомиться с составом данного препарата и с мерами предосторожности при работе с ним.

Как построена молекула бензола? Первым для бензола предложил структурную формулу в 1865 г. Август Кекуле. Он предположил, что атомы углерода могут замыкаться в цикл. По словам ученого, открытие это он сделал, задремав у камина. Во сне Кекуле видел танцующие атомы. *«Длинные цепи очень часто сближались, все они изгибались и поворачивались, подобно змеям. Одна из змей вцепилась в свой собственный хвост и насмешливо закружилась у меня перед глазами»*, – так описывал ученый свой сон (рис. 15.1). Этот образ помог Кекуле представить строение бензола. Молекула бензола, по его мнению, представляет собой циклическую молекулу с чередующимися двойными и простыми связями (рис. 15.2).



Рис. 15.1. Кекуле и его сон

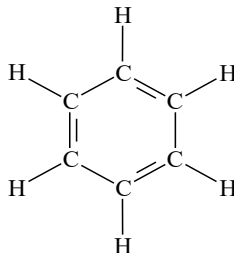


Рис. 15.2. Формула бензола, предложенная Кекуле

Кекуле предложил одну из возможных структурных формул, отвечающих составу C_6H_6 . Но изомеров такого состава может быть очень много. Можно изобразить линейные молекулы с двойными и тройными связями, формулы с двумя циклами и даже правильную треугольную призму. Некоторые формулы изомеров бензола приведены на рис. 15.3. А сколько еще вы сможете написать структурных формул веществ состава C_6H_6 ?

Какая же из формул отвечает истинному строению бензола? Вопрос это очень непростой, и над ним ломали головы многие ученые. Дело в том, что все возможные структурные формулы включают в себя либо двойные и тройные связи, либо трехчленные циклы. А соединения с кратными

связями и трехчленными циклами очень легко вступают в реакции присоединения и окисления. Следовательно, бензол тоже должен бы проявлять свойства, характерные для непредельных соединений. Однако этого не происходит. Бензол не обесцвечивает бромную воду и не реагирует с раствором перманганата калия, т. е. не вступает в качественные реакции для веществ с кратными связями и малыми циклами.

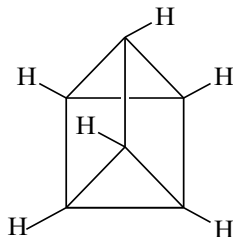
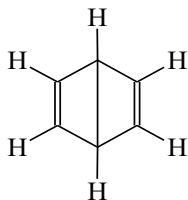
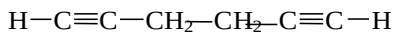


Рис. 15.3. Некоторые изомеры бензола

Окончательно ответить на вопрос о строении бензола удалось лишь с появлением физических методов анализа веществ и квантово-механических подходов к описанию молекул. Оказалось, что атомы углерода в молекуле бензола составляют плоский правильный шестиугольник. Связи между всеми атомами углерода имеют равную длину – 0,14 нм. Длина углерод-углеродной связи в бензоле больше, чем двойной (0,132 нм), но меньше, чем простой связи (0,154 нм). Значит, в молекуле бензола нет ни двойных, ни простых связей. Как же это представить в виде структурных формул? Для бензола можно изобразить две формулы Кекуле, в которых двойные связи будут соединять разные атомы углерода. Для наглядности представим, что в молекуле постоянно происходит разрыв и образование двойных связей – одна структура все время переходит в другую (рис. 15.4).

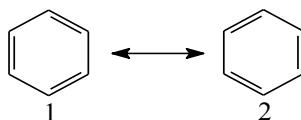
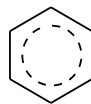
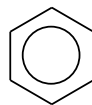


Рис. 15.4. Молекулу бензола можно описать, как нечто среднее между этими структурами

Строение молекулы отражает сочетание формул 1 и 2, она существует в промежуточном, среднем, состоянии. Шесть π -электронов образуют одно общее электронное облако, которое принадлежит всем шести атомам углерода. Такое состояние изображают с помощью одной формулы с пунктирными линиями, обозначающими промежуточные «полуторные» связи.



У данной формулы есть один недостаток – ее неудобно и долго рисовать. Поэтому для обозначения бензола часто используют формулу Кекуле с чередующимися простыми и двойными связями, помня при этом, что все связи в молекуле одинаковы. Но удобнее всего применять символическое изображение – шестиугольник с кружком посередине, символы атомов углерода в вершинах и соединенных с ними атомов водорода при этом не пишут.

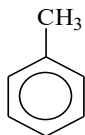


Шестиугольник правильный, чтобы подчеркнуть, что все связи равноценны, а кружок посередине символизирует единую шестизлектронную систему молекулы бензола.

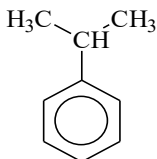
В строении бензольного цикла или, как его чаще называют, бензольного кольца есть и другие особенности. Казалось бы, по прочности связь между атомами углерода в цикле тоже должна быть промежуточной между прочностью двойной и простой связи. Но, оказывается, эта связь значительно прочнее. Это обусловлено тем, что циклическая система, где все атомы связаны общим облаком из шести электронов, очень устойчива. Разрушать систему бензольного кольца энергетически невыгодно, поэтому бензол и не вступает во многие реакции, характерные для непредельных соединений. (Подробнее о строении бензола можно узнать из специализированных учебников по органической химии для высшей школы).

Все связи углерод-углерод в бензольном кольце одинаковы по длине и энергии. Молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник. Шесть π -электронов образуют энергетически выгодное единое π -электронное облако.

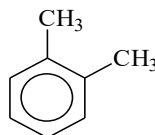
Если один или несколько атомов водорода в бензольном цикле заменить углеводородными группами, то получатся соединения ряда бензола – арены. Часто говорят, что арены – это углеводороды, которые содержат бензольное кольцо. Ниже приведены формулы некоторых представителей аренов.



метилбензол
(толуол)



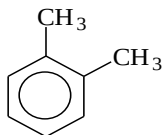
изопропилбензол
(кумол)



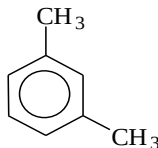
1,2-диметилбензол
(орто-ксилол)

У очень многих представителей аренов есть свои исторические названия. Чтобы составить названия согласно номенклатуре, в качестве главной цепи выбирают бензольное кольцо. Нумерацию начинают с одного из заместителей так, чтобы сумма номеров заместителей была минимальна. Так, номенклатурное название толуола – метилбензол, кумола – изопропилбензол, а *орто*-ксилола – 1,2-диметилбензол.

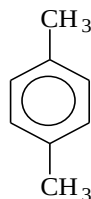
Если соединение содержит два заместителя у бензольного кольца, то располагаться они могут тремя разными способами друг относительно друга. Часто вместо нумерации для 1,2-дизамещенных бензолов используют обозначение *орто*-, для 1,3-замещенных – *мета*-, а для 1,4-замещенных – *пара*-.



1,2-диметилбензол
орто-диметилбензол



1,3-диметилбензол
мета-диметилбензол



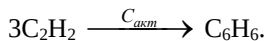
1,4-диметилбензол
пара-диметилбензол

Получение аренов исторически связано с промышленным процессом переработки каменного угля. Это горючее ископаемое содержит не только неорганические вещества, но и различные органические соединения. Каменный уголь нагревают без доступа воздуха до 1 000°C. При этом получают смесь летучих веществ и твердый остаток – кокс. Кокс используют для производства чугуна и стали, получения ацетилена и для других целей. Часть летучих веществ при охлаждении конденсируется с образованием аммиачной воды и каменноугольной смолы – жидкой смеси органических веществ, из которой выделяют многие ценные соединения, в том числе и арены. Газообразный продукт называют коксовым газом. Он содержит метан, водород, оксиды углерода, аммиак и арены – бензол и толуол. В прошлом веке коксовый (светильный) газ применяли в газовых лампах для освещения улиц.

Промышленный метод получения аренов из продуктов сухой перегонки каменного угля – самый старый способ получения аренов – используют и до сих пор. Но потребность химической промышленности в аренах, прежде всего в бензоле и толуоле, так велика, что приходится использовать и другие источники этих соединений. В настоящее время большинство аренов (80 %) получают из нефти. Природное содержание аренов в нефти относительно невелико – 10 – 20 %, поэтому фракции нефтеперегонки подвергают каталитическому риформингу. Алканы при

температуре 500°C и повышенном давлении в присутствии катализатора образуют арены и водород. Из полученных смесей выделяют бензол, толуол и другие ароматические углеводороды.

Бензол можно получить нагреванием ацетилена до 400°C над активированным углём:



Молекулы ацетилена координируются на поверхности угля, располагаясь в соответствии с его кристаллической структурой по сторонам шестигольника. Это облегчает перераспределение связей и образование молекулы бензола. Эта реакция интересна, но не имеет практического применения – намного проще и дешевле получать бензол из других источников.

В природе арены есть не только в нефти и каменном угле. Они присутствуют во многих продуктах животного и растительного происхождения или образуются при их нагревании. Например, толуол был впервые выделен из сосновой смолы. А первым из аренов стал известен бензол – его открыл английский физик и химик М. Фарадей.

Когда сжигают нефтепродукты и каменный уголь, в атмосферу попадают не только оксиды углерода, вода и сажа, но и углеводороды, в том числе и ароматические. Они наиболее опасны для здоровья человека. В воздухе, загрязненном выхлопными газами, дымом тепловой электростанции или сигаретным дымом, содержатся очень канцерогенные (вызывающие рак) бензпирены.

Бензпирены – это «родственники» хорошо известного людям старшего поколения нафталина. Раньше его широко использовали, как средство против бельевой моли. Нафталин вреден для организма человека, поэтому сейчас его не рекомендуют применять в быту. Молекула нафталина построена из двух бензольных колец с одним общим ребром (рис. 15.5).

В молекуле бензпирена ребрами соединены пять бензольных колец. Циклы могут быть связаны друг с другом по-разному, поэтому возможны изомерные бензпирены. Структурная формула одного из наиболее канцерогенных бензпиренов приведена на рис. 15.6.

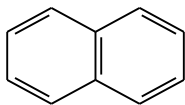


Рис. 15.5. Нафталин

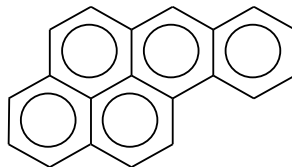


Рис.15.6. Бензпирен

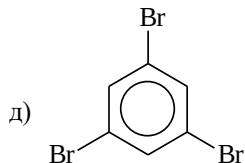
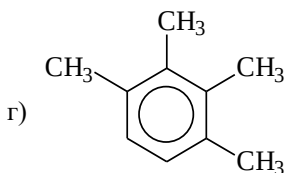
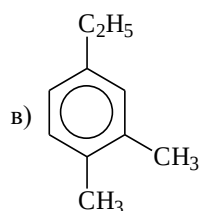
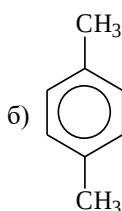
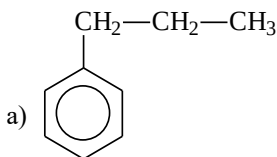
К следующему занятию вы должны

- знать, что такое ароматические углеводороды (арены);
- знать, как построено бензольное кольцо;
- уметь составлять структурные формулы изомерных аренов и давать им названия по номенклатуре ИЮПАК;
- знать, как получают арены в промышленности.

Домашнее задание

1. Напишите молекулярную формулу арена, содержащего а) 8, б) 11 атомов углерода в молекуле.

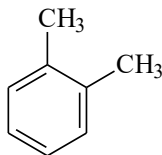
2. Дайте названия по номенклатуре ИЮПАК веществам следующего строения:



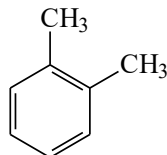
3. Напишите структурные формулы для следующих соединений: а) 1,3-диметилбензол, б) этилбензол, в) 1-метил-4-пропилбензол, г) 1,2,3-триэтилбензол, д) 1,2,3,4,5,6-гексахлорбензол.

4. Напишите структурные формулы всех изомерных аренов состава C_9H_{12} и назовите их.

5. Объясните, почему не может существовать двух изомерных 1,2-диметилбензолов следующего строения:



и



6. В аналитической лаборатории провели анализ распространенного растворителя для лаков и красок. Для этого 4,6 мг вещества сожгли в

избытке кислорода. Единственными продуктами реакции были 15,4 мг оксида углерода (IV) и 36 мг воды. Кроме того, было обнаружено, что этот растворитель не обесцвечивает бромную воду, а его молярная масса составляет 92 г/моль. Определите молекулярную и структурную формулу этого вещества и назовите его. Какие меры предосторожности необходимо применять при использовании красок на основе данного растворителя?

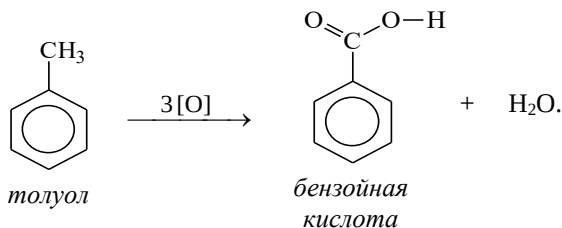
7. Напишите молекулярные формулы нафталина и бензпирена.

Подсказка. Не забудьте, что все атомы углерода в органических соединениях четырехвалентны. Не пропустите атомы водорода, находящиеся при них!

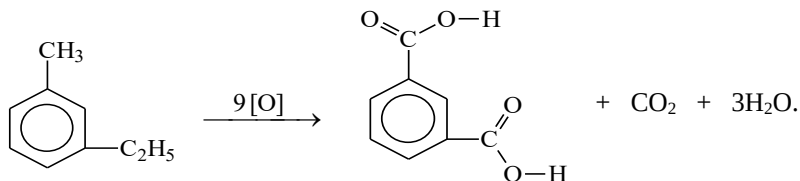
16. Химические свойства и применение аренов

Арены реагируют с кислородом воздуха так же, как и другие углеводороды. Стоит еще раз напомнить, что бензол и толуол (метилбензол) относятся к легковоспламеняющимся жидкостям. Но, в отличие от алканов, пламя у ароматических углеводородов ярко-жёлтое, оно коптит. Это и не удивительно, ведь содержание углерода в бензоле C_6H_6 значительно больше, чем, например, в гексане C_6H_{14} .

При комнатной температуре бензол кислородом воздуха не окисляется. Устойчиво бензольное кольцо и к действию прочих распространенных окислителей. Так, уже упоминалось, что бензол не реагирует с раствором перманганата калия. Эту реакцию можно использовать, чтобы отличить бензол от веществ с двойными и тройными связями. Другие арены, однако, реагируют с подкисленным раствором перманганата калия, но бензольное кольцо в этой реакции остается неизменным. Например, при окислении толуола образуется бензойная кислота:

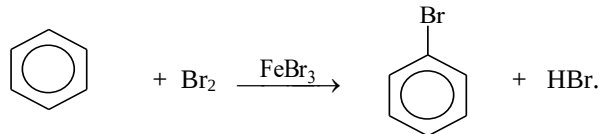


Если заместители в молекуле арена содержат больше одного атома углерода, все равно окисление происходит таким образом, что от каждого углеводородного заместителя остается лишь один атом углерода в виде карбоксильной ($-\text{COOH}$) группы:

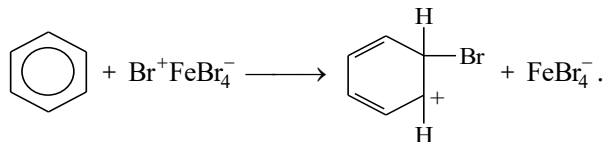


Обратите внимание: [O] в схеме реакции не означает, что вещество реагирует с атомарным кислородом. Это просто условная запись, помогающая понять, сколько атомов кислорода тратится окислителем (любым – это может быть KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) на реакцию с одной молекулой вещества.

Как уже упоминалось, бензольное кольцо представляет собой энергетически выгодную, устойчивую структуру. Поэтому в большинстве реакций аренов бензольное кольцо сохраняется. Для аренов характерны реакции замещения в бензольном кольце. Так, хотя бензол и не реагирует с бромной водой, но с бромом он все же взаимодействует. Для этой реакции необходим катализатор (бромид или хлорид железа (III) или алюминия), и недопустимо попадание даже небольших количеств воды. В результате реакции один из атомов водорода в молекуле бензола замещается на атом брома:

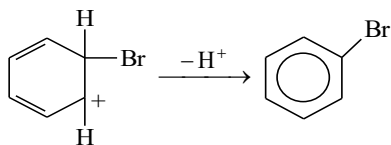


Роль катализатора в данной реакции заключается в том, что молекула брома притягивается одним из концов к атому железа. В результате молекула брома поляризуется – пара электронов связи переходит к атому брома, связанному с железом: $\text{Br}^+ \cdots \text{Br}^- \text{FeBr}_3$. Положительно заряженный атом брома притягивается к шестиелектронному облаку бензольного кольца и разрывает его, образуя ковалентную связь с атомом углерода:



Далее к образовавшемуся катиону мог бы присоединиться анион брома. Однако этого не происходит, поскольку, с одной стороны, отрицательно заряженный атом брома связан с атомом железа. С другой стороны,

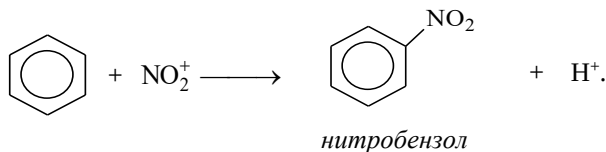
восстановление шестизлектронной системы бензольного кольца энергетически более выгодно, чем присоединение аниона брома. Поэтому, молекула переходит в стабильное состояние, выкинув ион водорода:



Таким образом, реакция замещения в бензольном кольце на самом деле протекает, как реакция присоединения-отщепления и начинается с взаимодействия положительно заряженных частиц с электронами бензольного кольца.

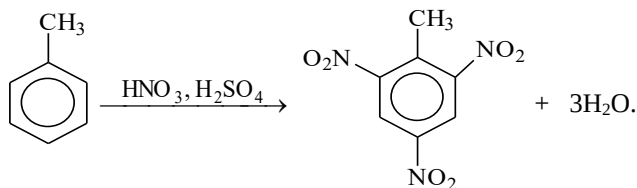
Часто в качестве катализатора описанной реакции упоминают не галогениды железа и алюминия, а соответствующие металлы. Действительно, если насыпать в реакционную смесь железо или алюминий, реакция пойдет. Но считать эти металлы катализаторами данной реакции неправильно: их роль в том, что они реагируют с галогеном, превращаясь в галогениды, и именно последние выступают катализаторами.

Другим примером замещения в бензольном кольце может служить реакция нитрования. Бензол взаимодействует со смесью концентрированных серной и азотной кислот. В этой смеси в равновесии существует некоторое количество положительно заряженного иона нитрония NO_2^+ , который и вступает во взаимодействие с бензольным кольцом:



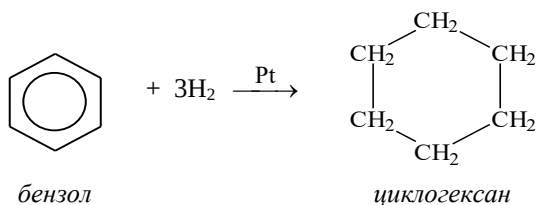
Реакцию нитрования бензола очень широко применяют в промышленности. Нитробензол необходим для получения анилиновых красителей и некоторых лекарственных препаратов.

А вот реакцию нитрования толуола в промышленности проводят так, чтобы произошло замещение трех атомов водорода в молекуле. Замещение происходит в *орто*- и *пара*-положения по отношению к метильной группе толуола (узнать, почему замещение протекает именно в эти положения, вы можете из учебников по органической химии для вузов). В результате образуется самое знаменитое органическое нитросоединение – 2,4,6-тринитротолуол:

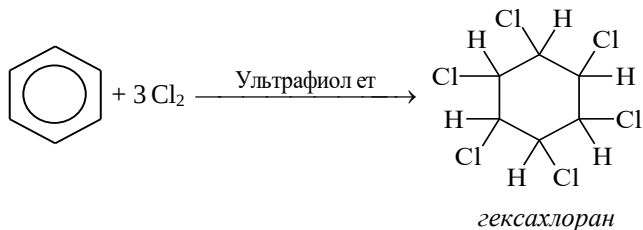


У этого вещества много названий – тротил, тол, TNT. Это одно из наиболее известных взрывчатых веществ. Мощность взрыва обычно измеряют в так называемом тротиловом эквиваленте. Например, для взрыва, по мощности равного взрыву атомной бомбы, сброшенной на Хиросиму, нужно было бы 20 000 тонн тротила.

Несмотря на устойчивость бензольного кольца, известно несколько примеров реакций, в которых оно разрушается. Так, молекула бензола в присутствии катализатора (никеля или платины) присоединяет три молекулы водорода, образуя циклогексан:



Под действием ультрафиолетового излучения бензол присоединяет также и хлор. Если растворить хлор в бензоле, в темноте этот раствор может долго существовать без изменений. (А что будет происходить, если к бензольному раствору хлора в темноте добавить хлорид железа?) Если колбу с раствором хлора в бензоле вынести на солнечный свет, он быстро обесцветится, хлор присоединится к бензолу с образованием 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана, известного под названием гексахлоран:



Сравнительно недавно гексахлоран и некоторые другие вещества, молекулы которых содержат атомы хлора в бензольном кольце, широко использовали как инсектициды – препараты для уничтожения насекомых.

Самое известное из этих веществ – ДДТ (сокращение от старого названия дихлордифенилтрихлорфенилметан) (рис. 16.1).

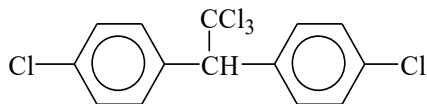


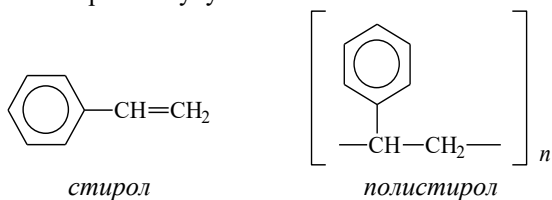
Рис. 16.1. ДДТ

За открытие инсектицидных свойств ДДТ П. Мюллер в 1948 году получил Нобелевскую премию. Это вещество спасло миллионы человеческих жизней – с его помощью уничтожали насекомых-переносчиков таких болезней, как малярия, тиф и т. п. ДДТ и другие хлорорганические инсектициды помогли повысить производство сельхозпродуктов, защищая урожай от насекомых-вредителей. Эти вещества убивают большинство насекомых и в то же время малоядовиты для человека и теплокровных животных. Кроме того, они очень устойчивы – попадая в окружающую среду, не разлагаются в течение нескольких десятков лет.

Казалось бы, такая устойчивость инсектицида только на пользу. На обработанном ДДТ болоте малярийные комары не скоро появятся вновь. Но несколько десятилетий использования этих средств привели к тяжелым последствиям для окружающей среды. Дело в том, что хлорорганические инсектициды попадают в водоемы, в Мировой океан и распространяются по всей Земле. ДДТ найден даже в Антарктиде. А эти вещества плохо растворимы в воде, зато хорошо – в жировых тканях животных, где они задерживаются. Поэтому их концентрация в теле рыбы намного больше, чем в воде, в которой она плавает. А в теле водоплавающей птицы, которая эту рыбу ест, может достигать в миллион раз больших концентраций, чем в воде. То есть хлорорганические инсектициды концентрируются в живых организмах и с пищей могут попадать в организм человека и животных в опасных для здоровья и жизни концентрациях. Поэтому сейчас в большинстве стран запрещено производить и использовать хлорорганические инсектициды. Вместо них применяют часто более ядовитые для человека вещества, но зато они быстро разлагаются в окружающей среде и не могут накапливаться в живых организмах.

Ароматические углеводороды с трудом вступают в реакции с участием бензольного кольца. Для них характерны реакции замещения, протекающие по ионному пути в жестких условиях (катализатор, нагревание). Известны также реакции присоединения по π -электронной системе бензольного кольца. Это гидрирование в присутствии катализатора и хлорирование при облучении ультрафиолетом.

Как применяют арены? Бензол и толуол широко используют как растворители. Кроме того, в химической промышленности из этих и других аренов синтезируют многие соединения, необходимые для получения лаков, красок, моющих средств, лекарственных препаратов, полимерных материалов, взрывчатых веществ и т. д. Например, из толуола получают взрывчатое вещество тринитротолуол (тротил), заменитель сахара сахарин и т. д. Некоторое количество толуола перерабатывают в бензол. Из бензола в больших количествах получают стирол C_8H_8 – углеводород, молекула которого содержит бензольное кольцо и двойную связь. Стирол используют для производства полимерного материала – полистирола – и различных сополимерных каучуков:



Полистирол – бесцветный прозрачный хрупкий материал – применяют для электроизоляции, для изготовления корпусов различных электроприборов, игрушек, пластиковой посуды, ручек и т. д.

Другие области применения бензола приведены на рис. 16.2.

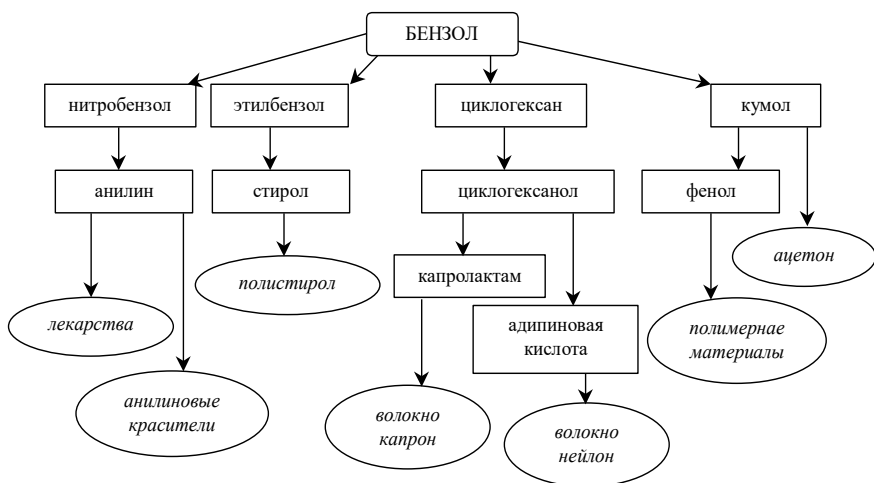


Рис. 16.2. Некоторые области применения бензола

Некоторые упомянутые процессы подробно будут обсуждены позже, при изучении тем, посвященных кислород- и азотсодержащим органическим соединениям.

К следующему занятию вы должны

- знать основные химические свойства бензола и его гомологов;
- уметь объяснять механизм реакции замещения в бензольном кольце на примере реакций галогенирования и нитрования;
- знать, как применяют бензол в промышленности.

Домашнее задание

1. Вещество с молекулярной формулой C_8H_{10} не обесцвечивает бромную воду, но реагирует с подкисленным раствором перманганата калия, причем образуется бензойная кислота. Напишите молекулярную формулу данного вещества и назовите его.

2. В двух колбах бензол смешали с хлором. Одну колбу вынесли на солнечный свет, а в другую добавили хлорид алюминия. В обеих колбах окраска хлора исчезла, но образовались разные продукты реакции. Напишите уравнения этих реакций.

3. Химический завод выпускает 250 т нитробензола в год. Сколько бензола необходимо ежегодно закупать, если выход реакции составляет 75 %?

4. Как вы думаете, какие изменения в окружающей среде произойдут, если инсектицидом с широким средством действия, т. е. ядовитым для всех насекомых, обработать комариное болото?

5. В чем польза и вред применения хлорорганических инсектицидов?

6. Как получить а) бензол из гексана, б) толуол из гептана, в) бензойную кислоту из гептана, г) тринитротолуол из гептана, д) бромбензол из гексана. Напишите уравнения реакций.

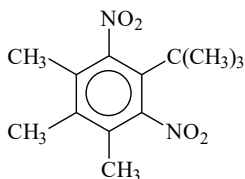
7. Октан подвергли каталитическому риформингу. Напишите структурные формулы продуктов, которые могли образоваться в этом процессе и назовите их.

Подсказка. Для образования бензольного кольца нужно 6 атомов углерода.

8. Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства стирола. Будет ли этот углеводород вступать в реакции с бромной водой и водным раствором перманганата калия? Какой продукт получится при взаимодействии стирола с водородом?

Подсказка. Вам нужно проиллюстрировать уравнениями реакций как свойства бензольного кольца, так и углеводородного радикала, и учесть их взаимное влияние. Любой углеводородный радикал влияет на замещение в бензольном кольце примерно так же, как метил.

9. В парфюмерной промышленности применяют искусственный мускус:



Почему для него не характерны реакции замещения в ароматическом ядре? Что получается при его окислении перманганатом калия? Сколько продуктов может получиться при монохлорировании этого соединения? Нарисуйте их структурные формулы.

Кислородсодержащие органические соединения

17. Спирты. Физические свойства и получение

Средневековые алхимики в поисках философского камня исследовали множество минеральных и растительных субстанций. Они не обошли своим вниманием и виноградное вино. При нагревании из вина улетали пары с характерным «винным» запахом. Охлаждая винные пары, алхимики получали бесцветную прозрачную жидкость, которую называли «дух вина», а по-латыни – «спиритус вини». Отсюда пошло русское название – винный спирт.

Винный спирт часто называют алкоголем. Это название тоже пришло от алхимиков, но не от европейских, а от восточных. Алкоголь – арабское слово, обозначающее винный спирт. Термин *alcohol* – «спирт» – используют в английском языке.

Спирты – производные углеводов, в которых один или несколько атомов водорода заменены на функциональную группу ОН.

Функциональную группу ОН называют *гидроксил*, поэтому можно встретить общее название спиртов – *гидроксильные соединения*. Формула винного спирта $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{OH}$, его рассматривают как производное этана и называют этиловый спирт, а первый член ряда спиртов CH_3OH – метиловый спирт.

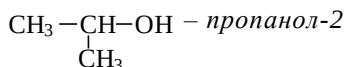
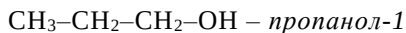
Такие названия очень распространены, но неудобны для обозначения спиртов с разветвленным углеродным скелетом или несколькими гидроксильными группами в молекуле. Поэтому, согласно правилам номенклатуры ИЮПАК, название спирта образуют, добавляя к названию соответствующего углеводорода суффикс *-ол*, обозначающий гидроксильную группу:

Название спирта = название углеводорода + -ол

$\text{CH}_3\text{--OH}$ – метанол

$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$ – этанол

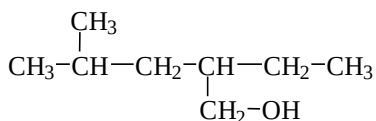
Если в состав спирта входит три атома углерода, то гидроксильная группа может занимать два разных положения – у первого или у второго углеродного атома. В подобных случаях после суффикса *-ол* необходимо указывать номер атома углерода, при котором расположена группа --OH :



Спирты, содержащие только одну гидроксильную группу, принято называть *одноатомными*, а несколько — *многоатомными*. Количество гидроксильных групп в молекуле отражают частицы ди-, три-, тетра- и т. д., поставленные в названии перед суффиксом *-ол*. К примеру, название глицерина $\text{CH}_2\text{OH—CHOH—CH}_2\text{OH}$ по номенклатуре ИЮПАК — пропантриол-1,2,3.

При составлении названия по номенклатуре ИЮПАК главную цепь выбирают так, чтобы она обязательно включала углерод, при котором расположена функциональная группа (в случае спиртов — гидроксил). Главная цепь нумеруется таким образом, чтобы эта группа получила наименьший номер.

Пример. Назовите по номенклатуре ИЮПАК вещество:



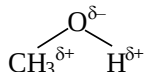
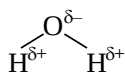
Решение: Самая длинная цепь в молекуле состоит из 6 атомов углерода, однако она не включает в себя гидроксил. Поэтому главная цепь будет состоять из 5 атомов углерода. Нумерацию ведем так, чтобы гидроксил получил наименьший номер. Название соединения — *4-метил-2-этилпентанол-1*.

Низшие спирты обладают характерным запахом. Всем, наверное, знаком запах этилового спирта. Но мало кто знает, что «запах кошек» обязан своим происхождением изопропиловому спирту (пропанолу-2).

По физическим свойствам спирты сильно отличаются от углеводов. Хотя температуры плавления и кипения спиртов, так же как и углеводов, увеличиваются с увеличением числа атомов углерода в молекуле, их значения у спиртов намного больше, чем у алканов с близкими значениями молярной массы. Например, самый легкий представитель класса спиртов — метанол ($M = 32$ г/моль) — кипит при $+65^\circ\text{C}$, а этан ($M = 30$ г/моль) — при -89°C . Различие больше, чем на 150° ! Эта зависимость сохраняется и для следующих членов ряда, хотя с увеличением числа атомов углерода в молекулах разница в значениях температур кипения постепенно уменьшается.

Как вы помните, углеводороды крайне плохо растворимы в воде. А метиловый и этиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде постепенно уменьшается.

Причина столь необычных свойств спиртов кроется в особенностях строения их молекул. Молекулу спирта можно представить, как молекулу воды, у которой атом водорода заменен на углеводородный радикал. Действительно, у воды и у спиртов в строении много общего. В молекуле спирта, так же как и в молекуле воды, есть неподелённые электронные пары на атоме кислорода, у обеих молекул похожа геометрия – связи атома кислорода расположены уголком. Обе молекулы полярны. Атом кислорода более электроотрицателен, чем атомы водорода и углерода, поэтому и в спирте, и в воде атом кислорода заряжен и имеет частичный отрицательный, а атомы водорода и углерода – частичный положительный заряды:



Неудивительно, что по многим своим свойствам спирты напоминают воду. Температура кипения воды тоже аномально высока. Казалось бы, сероводород, молекулы которого крупнее воды, должен кипеть при более высокой температуре, чем вода, а все как раз наоборот. H_2S при комнатной температуре газ, а H_2O – жидкость. Дело в том, что связь $\text{O}-\text{H}$ настолько полярна, что положительно заряженный атом водорода молекулы может притягиваться к отрицательно заряженному атому кислорода соседней молекулы. Между этими молекулами образуется водородная связь (рис. 17.1).

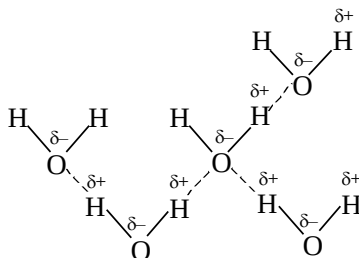


Рис. 17.1. Водородные связи между молекулами воды

Водородная связь слаба (прочность примерно в 10 раз меньше прочности ковалентной связи). Однако при испарении жидкости необходимо потратить дополнительную энергию на разрыв большого количества водородных связей между молекулами. Поэтому вода кипит при более высокой температуре, чем если бы водородных связей не было.

Образование водородных связей происходит и у спиртов – в этом причина того, что их температуры кипения аномально высоки (рис. 17.2).

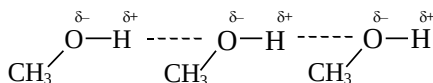


Рис. 17.2. Водородные связи между молекулами спирта

Если смешать спирт с водой, между молекулами этих веществ также возникают водородные связи (рис. 17.3). Поэтому метиловый и этиловый спирты так хорошо растворимы в воде. Однако, в состав спиртов входит не только ОН-группа, но и углеводородный радикал, из-за которого спирты хорошо растворимы не только в воде, но и во многих органических растворителях, например, в бензоле. Этим подтверждается принцип, известный еще алхимикам – «подобное растворяется в подобном». Хотя алхимики ничего не знали про строение спиртов...

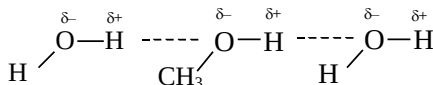
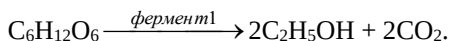


Рис. 17.3. Водородные связи между молекулами спирта и воды

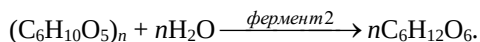
Спирты имеют «аномально» высокие по сравнению с углеводородами температуры кипения и хорошо растворимы в воде благодаря межмолекулярным водородным связям.

Как получают спирты? Немногим позже того, как европейские алхимики нашли способ выделять спирт из виноградного вина, научились получать спирт и на Руси. Но, поскольку вино привозили из других стран и оно было очень дорого, пришлось искать другие источники спирта. Оказалось, что его можно выделять из специально обработанной – сброженной – пшеницы. А известный герой Ильфа и Петрова Остап Бендер говорил, что спирт можно добыть из чего угодно, хоть из табуретки. Какие же процессы лежат в основе получения этилового спирта из виноградного сока, пшеницы и другого растительного сырья?

Винный спирт образуется при спиртовом брожении виноградного сахара – глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Этот процесс протекает только в присутствии природных катализаторов-ферментов, которые вырабатывают некоторые микроорганизмы, например, дрожжи. Если вы видели забродивший сироп или недостаточно проваренное варенье, то, возможно, обратили внимание на выделение пузырьков газа. Это – углекислый газ, а при спиртовом брожении глюкозы, в конечном счете, протекает такая реакция:



Глюкоза содержится в виноградном и многих других фруктовых соках. В пшенице и картофеле глюкозы нет, но зато есть крахмал. Крахмал – это природный полимер, состоящий из глюкозных остатков $(C_6H_{10}O_5)_n$. При воздействии некоторых ферментов крахмал реагирует с водой – гидролизуется, образуя глюкозу. Именно это происходит у нас в организме с крахмалом, содержащимся в пище:



Мы обычно помогаем организму переварить крахмалсодержащие продукты. Если их нагреть – сварить, пожарить или испечь, – крахмал частично гидролизуется. Гидролиз крахмала также может происходить при воздействии кислот и щелочей.

Для медицины и пищевой промышленности этиловый спирт получают, гидролизуя крахмал пшеницы или картофеля и затем сбраживая образовавшуюся глюкозу. Однако огромные количества этанола используют для технических целей, и было бы слишком расточительно расходовать на это пищевые продукты. Поэтому широко применяют способы получения этанола из более дешевого сырья – опилок и этилена.

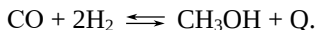
Древесина содержит природный полимер – целлюлозу. Целлюлоза изомерна крахмалу, она тоже состоит из остатков глюкозы. Молекулы крахмала и целлюлозы различаются молярной массой (целлюлоза намного тяжелее), а также пространственным расположением связей между элементарными звеньями. При гидролизе целлюлоза также образует глюкозу, которую можно сбраживать. Так что Бендер был прав, хотя мебель, конечно, никто не портит. Этанол в промышленности получают из отходов обработки древесины. Целлюлоза гидролизуется не так легко, как крахмал, поэтому процесс проводят при высоких температурах в присутствии кислот (серной или фосфорной).

При сбраживании глюкозы концентрация этанола в растворе невелика. Кроме того, помимо этилового спирта образуются и другие органические продукты. Поэтому этанол обязательно очищают и концентрируют с помощью перегонки. Если перегонку проводят плохо, в неподходящем приборе, то дистиллят, кроме этанола и воды, может содержать примеси других веществ, прежде всего спиртов, содержащих от трех до пяти атомов углерода в молекуле. Эти спирты называют сивушными маслами, они неприятно пахнут и плохо растворимы в воде, поэтому перегнанная жидкость бывает мутной.

При гидролизе и последующем сбраживании целлюлозы может образоваться метанол. Свое старое название – древесный спирт – метанол получил, поскольку впервые был выделен при переработке древесины. Метиловый спирт – очень сильный яд, попадание внутрь организма всего

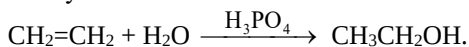
30 мл этого вещества может привести к слепоте и даже смертельному исходу. Поэтому О. Бендер сильно рисковал, если бы действительно попытался получить спирт из табуретки, не зная всех тонкостей технологического промышленного процесса.

В промышленности метиловый спирт получают из синтез-газа – смеси оксида углерода (II) и водорода. В присутствии катализатора (обычно используют оксиды меди, цинка, хрома) протекает обратимая реакция:



Синтез-газ, как мы уже говорили, получают конверсией метана, т. е. взаимодействием метана с водой при высоких температурах. Таким образом, промышленный источник метанола – природный газ.

Большие количества этанола и других спиртов в промышленности получают из алкенов. Для реакции алкенов с водой необходим катализатор – кислота. В современной промышленности для этой цели используют ортофосфорную кислоту:



Алкены в настоящее время получают преимущественно из нефти или природного газа, то есть синтетический этанол и другие спирты производят из этих природных ископаемых.

К следующему занятию вы должны

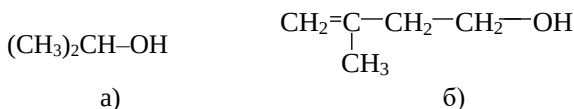
- знать, какие соединения относятся к классу спиртов;
- уметь по структурной формуле спирта дать ему название;
- уметь по названию спирта составить его структурную формулу;
- понимать, как связаны особенности физических свойств спиртов с их строением;
- знать, как в промышленности получают спирты.

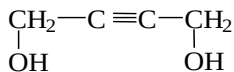
Домашнее задание

1. Напишите структурные формулы всех изомеров состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Дайте названия по номенклатуре ИЮПАК тем из них, которые относятся к классу спиртов.

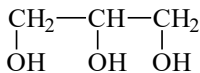
2. Напишите структурные формулы следующих спиртов: а) пентанол-1, б) 2-метилпропанол-2, в) 2,2-диметилбутанол-1, г) бутен-2-ол-1, д) этандиол-1,2, е) цикlopентанол, ж) пентантириол-1,3,5.

3. Назовите по номенклатуре ИЮПАК вещества:

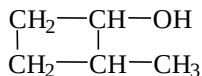




в)



г)



д)

4. Объясните, почему у сероводорода температура кипения ниже, чем у воды.

5. Объясните, почему растворимость одноатомных спиртов в воде уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле.

Подсказка. Подумайте, как влияет углеводородный радикал на взаимодействие спирта с водой.

6. Как будет изменяться растворимость спиртов в воде в следующем ряду: бутанол-1, бутандиол-1,2, бутантриол-1,2,3, бутантетраол-1,2,3,4?

Подсказка. Сколько водородных связей может образовать с водой каждый из этих спиртов?

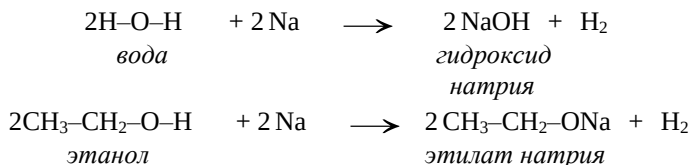
7. Напишите уравнения реакций получения а) этанола из этилена, б) пропанола-2 из пропена, в) 2-метилпропанола-2 из 2-метилпропена.

8. Шампанское производят, сбравивая виноградный сок в герметично закрытых бутылках. Почему для этой цели используют толстостенные бутылки? Ответ подтвердите уравнением реакции.

18. Химические свойства спиртов. Простые эфиры

Прежде всего, следует подчеркнуть, что строение различных спиртов может сильно различаться. Соответственно, различны и свойства этих соединений. Общее же у веществ класса спиртов то, что все они содержат функциональную группу гидроксил OH . Поэтому в общих для всех гидроксильных соединений реакциях участвует эта группа. И в таких реакциях сказывается то, что строение спиртов подобно строению воды. Поэтому неудивительно, что некоторые химические свойства спиртов похожи на химические свойства воды.

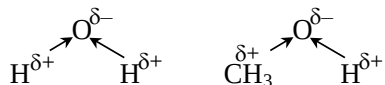
Например, спирты, так же как и вода, реагируют со щелочными металлами. При этом выделяется водород:



Спирт и вода в реакциях с натрием отдают ион водорода. Поэтому их можно назвать кислотами – *в данной реакции* они проявляют кислотные свойства. Вещество, которое образуется в результате реакции, состоит из катиона металла и аниона кислотного остатка, это – соль. (Обратите внимание, что в этих терминах гидроксид натрия – соль воды, а кислотный остаток – группа ОН.) Общее название солей спиртов – *алкоголяты*, а название соли, полученной при взаимодействии этанола с натрием – *этилат натрия*. Формулы солей органических кислот принято записывать «наоборот» – сначала углеводородный анион, а затем – катион металла.

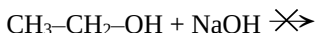
Вода проявляет очень слабые кислотные свойства, оторвать ион водорода от молекулы воды может только очень сильный реагент, такой, например, как натрий или калий. Если сравнить кислотные свойства этилового спирта и воды, то окажется, что спирт отдает ион водорода еще тяжелее, чем вода. Вода реагирует с натрием очень бурно, с сильным разогреванием, кусочек натрия «бегает» по поверхности воды и иногда даже загорается. Этиловый спирт взаимодействует с натрием значительно спокойнее и медленнее. Объяснить подобное изменение активности можно, проанализировав строение воды и этанола. Связь между атомами кислорода и водорода в молекулах спирта и воды полярна – на атоме водорода находится частичный положительный заряд. Чем больше величина положительного заряда на атоме водорода, тем легче вещество отдаёт ион водорода, и, следовательно, сильнее проявляет кислотные свойства.

Сравним положительный заряд на атоме водорода в молекулах воды и спирта. В молекуле воды атом кислорода стягивает электронную плотность с двух атомов водорода, а в молекуле спирта, кроме атома водорода – с углеводородной этильной группы. Группа C_2H_5 содержит больше электронов, чем атом водорода, и электронной плотности на атом кислорода она тоже подает больше. Соответственно, атом кислорода в спирте «отбирает» меньше электронной плотности у атома водорода, чем атом кислорода в воде. Поэтому положительный заряд на атоме водорода в спирте меньше, чем в воде, и спирт менее активно проявляет кислотные свойства.

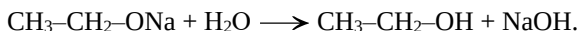


Итак, метанол – более слабая кислота, чем вода. Аналогичная ситуация у этанола и других спиртов. Будут ли спирты реагировать со щелочами, например, с гидроксидом натрия? Из курса неорганической химии вам должно быть известно, что более сильная кислота вытесняет более слабую из ее соли, но не наоборот. В данном случае более слабая кислота

(спирт) не способна вытеснить из соли (гидроксида натрия) – более сильную кислоту (воду). Следовательно, реакция между спиртом и гидроксидом натрия не идет:



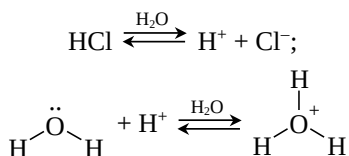
А обратная реакция осуществима – алкоголяты щелочных металлов взаимодействуют с водой с образованием спиртов и гидроксидов:



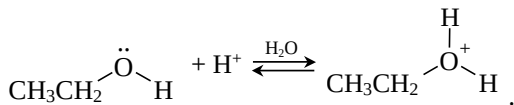
Реакцию этанола со щелочными металлами химики используют в лабораторной практике, когда надо уничтожить остатки этих металлов. Выбрасывать их нельзя, а заливать водой опасно, реакция проходит слишком бурно. Поэтому остатки щелочных металлов – натрия или калия – «гасят» спиртом, а потом, когда металл полностью растворится, получившийся алкоголь разлагают, добавив воду.

Спирты реагируют с щелочными металлами, образуя соли – алкоголяты. С щелочами спирты не реагируют.

Много общего и во взаимодействии спиртов и воды с кислотами. Вспомним, что происходит с водой, если к ней добавили кислоту. В результате диссоциации кислоты образуется ион водорода, который присоединяется к неподелённой электронной паре атома кислорода воды. Образуется ион гидроксония:



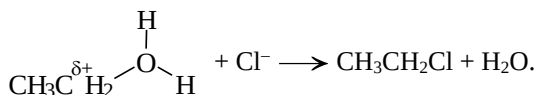
На атоме кислорода спиртов, так же как и у воды, есть неподелённая пара электронов, и в растворах кислот спирты образуют ионы алкоксония:



Обратите внимание, что в данном случае и вода, и спирт присоединяют H^+ . Следовательно, *в реакциях с кислотами* они проявляют свойства оснований. Спирты, так же как и вода, соединения *амфотерные* и, в зависимости от реагента, способны проявлять как кислотные, так и основные свойства.

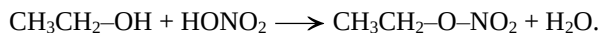
И у воды, и у спиртов реакция присоединения иона водорода обратима. Но, в отличие от воды, где в обратной реакции получаются только

исходные вещества – кислота и вода, в спиртах взаимодействие может произойти по-другому. Отрицательно заряженный анион кислоты «вытесняет» молекулу воды из иона алкоксона, заняв ее место:



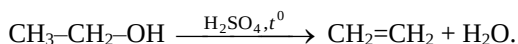
В результате реакции происходит *замещение* гидроксильной группы спирта на анион кислоты. Обратите внимание, что реакции замещения в спиртах проходят только в кислой среде. Кислота необходима, чтобы образовался ион алкоксона.

Аналогично проходит реакция этилового спирта и с другими кислотами, например, азотной:



Продукты взаимодействия спиртов и кислородсодержащих кислот относят к классу *сложных эфиров*. В данном случае сложный эфир состоит из остатков этанола и азотной кислоты. Раньше это вещество так бы и назвали – этиловый эфир азотной кислоты. По современной номенклатуре принято употреблять более короткое название – *этилнитрат*.

С серной кислотой спирт тоже может образовать сложный эфир, но в данном случае нам интересно, что происходит при нагревании спирта и концентрированной серной кислоты:



Образуются алкен и вода, т. е. протекает реакция *дегидратации*. Серная кислота выполняет роль катализатора. Эту реакцию используют для получения этилена в лаборатории.

Но если взять избыток спирта и не так сильно нагревать реакционную смесь, то реакция протекает по-другому. Серная кислота и в этом случае катализирует дегидратацию, но отщепление воды идёт от двух молекул спирта. В результате получается не этилен, а вещество, в котором два углеводородных заместителя соединены через атом кислорода:



Это соединение называют диэтиловым эфиром, а название класса веществ с общей формулой $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$ – простые эфиры.

В кислой среде спирты могут вступать в реакции замещения или отщепления.

Раньше диэтиловый эфир называли серным эфиром, поскольку для его образования необходима серная кислота. Запах этого вещества

хорошо знаком тому, кто хоть раз посещал кабинет стоматолога, еще одно его название – медицинский эфир. Его широко применяют для дезинфекции и наркоза.

Простые эфиры изомерны спиртам, однако свойства эфиров и спиртов очень сильно различаются. Так, эфиры, в отличие от спиртов, не могут образовывать водородные связи. Поэтому они нерастворимы в воде, и температуры кипения эфиров намного ниже температур кипения соответствующих спиртов. Температура кипения диэтилового эфира всего 34,5°C. Это чрезвычайно легколетучая и легковоспламеняющаяся жидкость, работать с диэтиловым эфиром необходимо с крайней осторожностью. Кстати, название «эфиры» тоже связано с летучестью этих веществ, оно произошло от греческого слова, означающего «дух».

По химическим свойствам спирты и простые эфиры тоже сильно отличаются друг от друга. В целом простые эфиры менее активны, например, они не реагируют с металлическим натрием. С кислотами простые эфиры дают комплексы алкоксона, подобно спиртам, поэтому кислоты хорошо растворимы в эфирах, однако реакция замещения у эфиров с большинством кислот не идет. Из-за химической инертности простые эфиры очень широко используют в качестве растворителей, несмотря на то что работать с ними довольно опасно.

К следующему занятию вы должны

- знать основные химические свойства спиртов;
- уметь объяснить, почему спирты проявляют кислотные свойства;
- уметь составлять уравнения реакций спиртов с натрием, галогеноводородами, азотной и серной кислотами;
- знать, что такое простые и сложные эфиры;
- уметь составить структурную формулу простого эфира.

Домашнее задание

1. Осуществима ли реакция между: а) пропанолом-1 и натрием, б) метилатом калия и водой, в) 2-метилпропанолом-2 и гидроксидом калия, г) пентанолом-1 и калием, д) пропандиолом-1,3 и натрием? Напишите уравнения протекающих реакций.

2. Какой спирт необходимо взять, чтобы получить из него пропен? Напишите уравнение реакции.

3. Реакция этилена с водой обратима. В лаборатории этилен получают из этанола. В каких условиях надо проводить эту реакцию, чтобы с хорошим выходом получить этилен? Почему этилен не получают из этанола в промышленности?

4. Какие простые эфиры образуются, если нагреть с серной кислотой смесь пропанола-1 и пропанола-2?

Подсказка. Конечно, один простой эфир может образоваться из пропанола-1, а другой из пропанола-2. А что получится, если остатки двух разных спиртов прореагируют друг с другом?

5. Вещество состава C_3H_8O не реагирует с натрием. Оно может быть получено в качестве одного из продуктов при нагревании смеси двух спиртов с серной кислотой. Определите структуру этого вещества, дайте название и напишите уравнение реакции.

Подсказка. Проанализируйте, к каким классам соединений может относиться вещество такого состава. Свойства какого из этих классов веществ описаны в данном случае?

6. Какова молекулярная формула одноатомного спирта, из 7,4 г которого при действии натрия получается 1,12 л водорода (н. у.)? Какова его структурная формула, если при взаимодействии с хлором на свету образуется только одно моноклорпроизводное?

Подсказка. Рекомендуем написать все структурные формулы, возможные для данной молекулярной формулы, и определить, различаются ли положения, в которые может происходить замещение.

7. Смесь этилового и пропилового спиртов массой 16,6 г обработали избытком натрия. При этом выделилось 3,36 л водорода (н. у.). Определите массовую долю спиртов в смеси.

Подсказка. Вам понадобится принять количества спиртов за x и y , согласно уравнениям реакций выразить количества водорода и решить систему уравнений.

8. Когда в XIX веке установили, что в состав серного эфира входит группа C_2H_5 , ей дали название этил – от слова «эфир». Как дословно перевести на русский язык название этиловый спирт?

9. Винни-Пух массой 1 кг захотел меда из дупла. Он взял 0,5 л напитка В, содержащего 40 объемных процентов компонента С, и после каталитической дегидратации С с выходом 50 % получил вещество К. Из вещества К он приготовил нерастяжимую оболочку толщиной 0,05 мм. После этого Винни заполнил оболочку продуктом А, выделяющимся при взаимодействии дверной ручки с концентрированной щелочью.

1) Опишите превращения $C \rightarrow K \rightarrow \text{оболочка}$.

2) Удалось ли Винни-Пуху стать тучкой? (плотность $K = 1$)

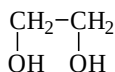
Подсказка. 1) Дверные ручки часто делают из алюминия. 2) Следует сравнить среднюю плотность Винни-Пуха с шариком и воздуха.

19. Многоатомные спирты и фенолы

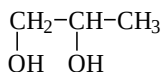
Мы рассмотрели общие свойства спиртов. Однако свойства соединения определяются не только тем, какую оно содержит функциональную группу. Важно строение молекулы в целом: ее углеродный скелет, наличие других функциональных групп и двойных связей, их расположение относительно друг друга и т. д. Так, например, аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ будет проявлять свойства как спирта, так и алкена, а кроме того, еще и специфические свойства, связанные с тем, что расположенные по соседству двойная связь и группа OH влияют друг на друга. Рассмотрим некоторые гидроксильные соединения, проявляющие настолько специфичные свойства, что их обычно выделяют в отдельные классы органических веществ.

Это, например, *многоатомные спирты* – соединения, у которых две или более гидроксильных групп расположены у соседних атомов углерода. Простейший представитель этих веществ – этандиол-1,2 (этиленгликоль) – сильно ядовитая жидкость, которую используют как антифриз в системе охлаждения двигателя автомобиля.

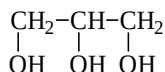
С увеличением числа атомов углерода и гидроксильных групп уменьшается ядовитость многоатомных спиртов. Ближайший аналог этиленгликоля – пропиленгликоль (пропандиол-1,2) – безвреден, и его используют в парфюмерии. Наиболее широко из многоатомных спиртов распространен глицерин (пропантриол-1,2,3). Глицерин и пропиленгликоль – вязкие жидкости, т. к. водородные связи нескольких гидроксильных групп обеспечивают достаточно сильное взаимодействие между молекулами. Эти жидкости, в отличие от этиленгликоля, не пахнут. Глицерин и пропиленгликоль хорошо действуют на кожу, смягчая и увлажняя ее, поэтому они обязательно содержатся в туалетном мыле, шампунях, кремах и губных помадах.



этиленгликоль



пропиленгликоль

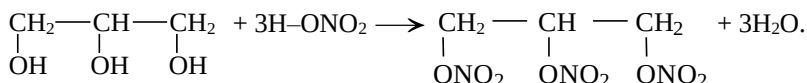


глицерин

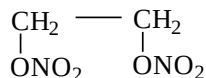
Соединения, у которых рядом расположено несколько гидроксильных групп, обладают интересным физиологическим свойством – они сладкие на вкус. Название «глицерин» произошло от латинского корня, означающего «сладкий». Кстати, консистенция и сладость глицерина обеспечивают его применение в пищевой промышленности – его добавляют в ликеры и конфетные начинки в качестве загустителя. Сладкий вкус сахара и глюкозы тоже обусловлен тем, что в их состав входят несколько гидроксильных групп.

Спирты, содержащие 5 и 6 гидроксильных групп – ксилит и сорбит – сладкие белые кристаллические вещества. Они не усваиваются организмом, и поэтому их используют как заменители сахара для диетического питания, когда по какой-либо причине сахар есть нельзя.

Есть у глицерина и еще одно, не такое мирное, применение. При взаимодействии глицерина с азотной кислотой образуются сложный эфир азотной кислоты – тринитроглицерин:



Это вещество, как и другие эфиры азотной кислоты, взрывчато. Наряду с динитроэтиленгликолем



его используют для приготовления динамита.

Наличие нескольких гидроксильных групп влияет, конечно, не только на вкус многоатомных спиртов, но и на химические свойства. Так, качественной реакцией на многоатомные спирты является их взаимодействие с гидроксидом меди (II). Если в избытке щелочи добавить несколько капель глицерина к голубому рыхлому осадку гидроксида меди, то получится прозрачный раствор интенсивного василькового цвета. Образуется комплексное соединение – глицерат меди, формулу которого мы приводить не будем. Этиловый и другие одноатомные спирты с гидроксидом меди не реагируют.

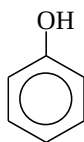
Качественная реакция на многоатомные спирты – образование василькового раствора при взаимодействии с гидроксидом меди(II).

К особому классу соединений относят и *фенолы* – соединения, в которых гидроксильная группа присоединена к бензольному кольцу. Молекулярная формула простейшего представителя этих соединений, который так и называется – фенол – $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Это – твердое бесцветное вещество с характерным запахом гуашевых красок. В гуашь действительно добавляют фенол из-за его антибактериальных и антиокислительных свойств. При хранении бесцветные кристаллы фенола приобретают розовую окраску, т. к. это вещество легко окисляется, образуя полифенолы.

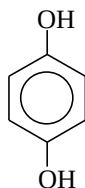
Фенол немного растворим в холодной воде, бензольное кольцо из 6 атомов углерода значительно уменьшает растворимость фенола по сравнению с этиловым спиртом. При нагревании растворимость фенола увеличивается, и около 70°C расплавленный фенол смешивается с водой

в любых соотношениях. Раствор фенола раньше называли карболовой кислотой или карболкой и широко применяли в качестве дезинфицирующего средства. Сейчас карболкой практически не пользуются – фенол ядовит не только для микроорганизмов, но и для людей, а при попадании на кожу оставляет плохо заживающие ожоги.

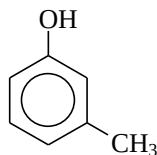
В качестве примеров соединений класса фенолов можно привести также гидрохинон (его используют как восстановитель в плёночной фотографии) и крезолы (применяются в органическом синтезе).



фенол

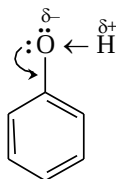


гидрохинон



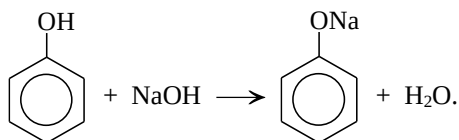
м-крезол

А почему же раствор фенола называли кислотой? Дело в том, что он по химическим свойствам отличается от спиртов, и от бензола – проявляется взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного кольца. Ранее мы рассматривали строение молекулы бензола, где 6 электронов двойных связей объединены в единое электронное облако, и эта структура энергетически очень устойчива. У атома кислорода гидроксильной группы есть неподеленные электронные пары. Орбитали, на которой расположена пара электронов кислорода, оказывается энергетически выгодно вступить во взаимодействие с электронным облаком бензольного кольца. Можно представить, что электронная плотность «размазана» не по шести, а по семи атомам, причем электронная пара кислорода как бы «втянута» в бензольное кольцо:



В результате на атоме кислорода фенола электронная плотность меньше, чем на кислородном атоме этилового спирта. Поэтому кислород фенола интенсивнее притягивает электроны связи О–Н, и положительный заряд на атоме водорода фенола больше, чем на атоме водорода спирта. Следовательно, фенол легче, чем спирт, диссоциирует в водных растворах с образованием ионов H^+ .

Раствор фенола в воде – кислота слабая, однако намного сильнее, чем спирты и вода. Фенол, в отличие от спиртов, реагирует со щелочами, образуя соли – феноляты:

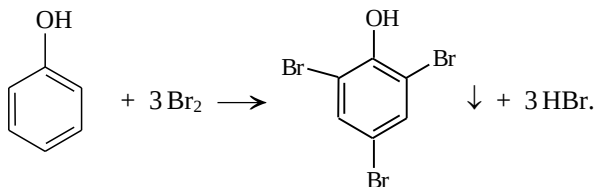


Из-за такого взаимодействия фенол хорошо растворим в водных растворах щелочей – намного лучше, чем в воде.

Фенолы проявляют свойства слабых кислот. В отличие от спиртов, они реагируют с растворами щелочей.

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола сказывается на свойствах не только гидроксильной группы, но и бензольного кольца. Атом кислорода гидроксильной группы подает электроны в бензольное кольцо. Следовательно, у фенола по сравнению с бензолом электронная плотность в кольце повышена, а значит, фенол должен вступать в реакции замещения легче, чем бензол.

Действительно, в реакциях замещения фенол значительно активнее бензола. Если для бромирования бензола обязательно берется сухой бром и катализатор, то бромирование фенола легко происходит при добавлении бромной воды. В избытке раствора брома в воде сразу же выпадает белый осадок, содержащий три атома брома в молекуле. Несколько упрощенно запишем реакцию образования 2,4,6-трибромфенола:



Взаимодействие с бромной водой используют как качественную реакцию на соединения ряда фенолов. Обратите внимание, группа OH, так же как и метильная группа в толуоле, направляет реакцию замещения в *орто*- и *пара*-положения.

Так же легко фенолы реагируют в водном растворе и с хлором. Это порождает серьезные экологические проблемы. Фенолы очень широко используют при производстве пластмасс, лекарств, красителей, присадок к топливам. Они применяются как дубильные вещества при выделке кож и мехов, в обработке фото- и кинопленок и т. д. Из сточных вод различных

производств фенолы попадают в реки и в водозаборы. Самый распространенный способ очистки воды сейчас – хлорирование. Он эффективен для уничтожения микроорганизмов, однако фенолы при этом превращаются в значительно более токсичные хлорфенолы и диоксины (рис. 19.1). Помочь в очистке питьевой воды от загрязнителей, в том числе хлорфенолов, могут бытовые фильтры.

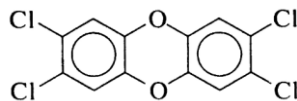


Рис. 19.1. Структурная формула одного из диоксинов

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое многоатомные спирты и фенолы;
- знать, чем отличаются свойства многоатомных спиртов и фенолов от свойств одноатомных спиртов;
- уметь составлять уравнения реакций, характерных для многоатомных спиртов и фенолов.

Домашнее задание

1. Как отличить глицерин от этилового спирта, не используя никаких реактивов? Приведите минимум 2 способа.

Подсказка. Подумайте о физических свойствах этих веществ.

2. Один из методов определения свободной извести в цементе основан на способности извести (гидроксид кальция) давать с фенолом фенолят. Составьте уравнение реакции. К какому типу реакций она относится?

3. Как разделить смесь фенола и бензилового спирта ($C_6H_5CH_2OH$) с помощью раствора гидроксида натрия?

4. Смесь этилового спирта с фенолом при взаимодействии с металлическим натрием выделяет 16,8 л газа. Такое же количество этой смеси может прореагировать с 400 г 10 %-ного раствора гидроксида натрия. Определите массовую долю (%) этанола в смеси.

Подсказка. Вам понадобится решить систему уравнений. Не забудьте аккуратно написать уравнения реакций.

5. Как отличить друг от друга этанол, гексанол-1 и глицерин?

Подсказка. В этой задаче возможные способы не лимитируются – можно использовать как химические, так и физические. Если вы применяете для различения веществ какой-то реагент, он должен давать с ними разные видимые признаки.

20. Физиологическое действие спиртов.

Альдегиды и кетоны

Винный спирт содержится не только в вине и других алкогольных напитках. Небольшие количества спирта (доли процента) обнаружены в квасе, кисломолочных изделиях, некоторых фруктовых соках. Кроме того, этанол вырабатывается организмами млекопитающих и человека, он – продукт нормального обмена веществ организма. Поэтому винный спирт постоянно присутствует в концентрации от 0,001 до 0,1 г/л даже в крови людей, никогда не употребляющих алкогольных напитков. Именно в связи с этим неосмотрительно введенные штрафы за содержание спирта в крови водителей, отличное от «нулевого промилле», были отменены. Установлен максимально допустимый предел содержания спирта, который учитывает упомянутые физиологические нюансы (а вовсе не разрешает «немного употребить»).

У человека, выпившего какой-либо спиртной напиток, концентрация спирта в крови быстро повышается. Поскольку этанол хорошо растворяется как в воде, так и в жирах, он легко и быстро путешествует по организму, проникая в ткани, в том числе в печень, сердце, мозг. Даже небольшое количество спиртных напитков способно вызвать физические и психические сдвиги в организме. Например, после употребления «всего лишь» 0,5 л пива изменения заметны около двух часов.

Это особенно опасно, когда человек выполняет работу, при которой необходимо повышенное внимание и способность быстро реагировать на изменение ситуации. Поэтому *ни в коем случае нельзя садиться за руль автомобиля, даже если человек выпил совсем немного*. Это – самое опасное нарушение правил дорожного движения. Алкоголь несовместим с работой за диспетчерским пультом, с различными станками и механизмами, во всех случаях, когда замедленная или неадекватная реакция может привести к опасным последствиям.

Большие количества алкоголя могут вызвать серьезные отравления. Смертельным исходом для взрослого человека может окончиться прием 200 г спирта (0,5 л водки), но только если он раньше не пил. Дело в том, что алкоголь – это наркотическое вещество, то есть вещество, регулярное употребление которого вызывает зависимость. Организм приспосабливается к избыточному количеству спирта и включает его в обмен веществ. Поэтому регулярно пьющие люди могут переносить намного большие количества алкоголя. И в этом заключается главная опасность – постепенно организм «привыкает» к избыточной концентрации спирта в крови. Перестроившийся обмен веществ «требует» все новых и новых количеств алкоголя. Так возникает наркотическая зависимость от этанола – алкоголизм. Алкоголики – больные люди, им необходимо серьезное лечение.

Дети намного тяжелее, по сравнению со взрослыми, переносят действие алкоголя. Рюмка водки или бокал вина могут вызвать у ребенка

Скорость превращения винного спирта в этаналь и уксусную кислоту зависит от того, насколько активны ферменты, катализирующие эти реакции. У каждого человека активность ферментов индивидуальна. Встречаются люди, у которых повышена активность фермента, ответственного за образование этанала. Спирт, попадающий в организм, очень быстро окисляется, и накапливается альдегид. У таких людей даже небольшие количества алкоголя вызывают очень тяжелое отравление. Серьезные последствия вызывает употребление спирта, если слишком медленно протекает вторая реакция – окисление этанала. Поэтому *ни в коем случае нельзя заставлять или уговаривать пить спиртное человека, если он не хочет этого, возможно, у него индивидуальная непереносимость алкоголя.*

Этиловый спирт хорошо растворяет многие органические вещества. Если в крови повышено содержание этанола, то может значительно измениться динамика усвоения веществ организмом. В частности, может усиливаться или ослабляться действие различных лекарств. Иногда сочетания лекарств с алкоголем способны вызвать очень серьезные отравления, вплоть до смертельных. Обычно в аннотации, приложенной к лекарству, есть подобные предупреждения. Но в любом случае *на время приема лекарств лучше воздержаться от употребления спиртных напитков.*

Наиболее ядовитым среди соединений класса спиртов является метанол – тяжелое, часто смертельное отравление наступает при приеме нескольких десятков миллилитров этого вещества, несколько миллилитров могут привести к слепоте. По внешнему виду, запаху и вкусу метиловый спирт очень похож на этиловый, он широко используется в химической промышленности. Поэтому, к несчастью, отравления им случаются достаточно часто. Очень ядовит также похожий на этанол по запаху и внешнему виду этиленгликоль (1,2-этандиол) – его используют как антифриз в системе охлаждения автомобилей. Известны случаи фальсификации спиртных напитков, когда вместо этилового спирта недобросовестные производители использовали смеси этанола с метанолом или этиленгликолем. *Ни в коем случае нельзя употреблять суррогаты алкоголя – технические жидкости и спиртные напитки сомнительного происхождения, это может быть смертельно опасно!*

Злоупотребление алкоголем разрушает человеческий организм. И масштабы этого явления огромны – от болезней, связанных с алкоголизмом и отравлениями различными суррогатами алкоголя, ежегодно в России умирает более 50 тыс. человек. А если еще учесть дорожно-транспортные происшествия, которые случаются по вине выпивших водителей или пешеходов, и бытовые преступления, совершенные людьми в нетрезвом состоянии, то получится, что мы находимся в состоянии самой настоящей крупномасштабной войны, в которой несем многочисленные потери.

Техника безопасности. Категорически не рекомендуется употреблять спиртные напитки в следующих ситуациях:

1) при необходимости выполнять работу, связанную с концентрацией внимания и способностью быстро реагировать на изменение ситуации, – например, водить автомобиль или управлять реактором на атомной станции;

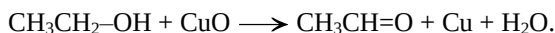
2) будущим родителям, если они хотят здорового ребенка, во время зачатия, а матери – все время беременности и кормления. Алкогольные напитки нельзя давать детям и подросткам;

3) при индивидуальной непереносимости спиртных напитков;

4) при приеме любых лекарств;

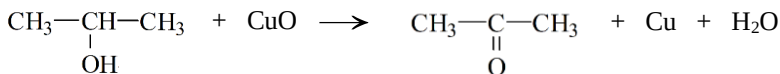
5) если происхождение спиртного напитка сомнительно.

Мы уже упоминали о том, что при окислении спирта в организме образуется *альдегид* – вещество, содержащее функциональную группу – $\text{CH}=\text{O}$. Довольно легко можно окислить спирты и в пробирке. Если прокаленную на воздухе медную проволоку, темную от оксида меди, горячей опустить в пробирку со спиртом, проволока краснеет, а запах содержимого пробирки меняется. Оксид меди окисляет спирт до альдегида:



Кстати, свое название альдегиды получили в XIX веке. Это всего лишь сокращенно *алкоголь дегидрированный*. И в самом деле – альдегид можно представить, как спирт, лишенный двух атомов водорода.

Если окислить спирт, у которого гидроксильная группа находится не на конце углеродной цепи, например, пропанол-2, то образуется вещество, в молекуле которого группа $\text{C}=\text{O}$ соединена с двумя углеводородными радикалами. Оно относится к классу *кетонов*. Первый член ряда кетонов – ацетон – очень широко используется как растворитель.

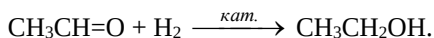


ацетон

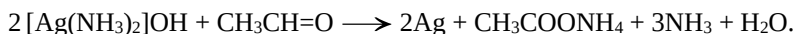
Конечно, альдегиды и кетоны – близкие родственники, у них есть общее название – *карбонильные соединения*. Номенклатурные названия альдегидов и кетонов образуются по общим правилам для веществ, содержащих функциональные группы. Наличие альдегидной группы в молекуле обозначается суффиксом *-аль*, а кето-группы *-он*. Так, номенклатурное название вещества $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ – бутаналь, а ацетона – пропанон. Можно встретить и старые названия альдегидов, они происходят от названий кислот с соответствующим числом атомов углерода. Например, этаналь часто называют уксусным альдегидом.

Карбонильные соединения – это органические вещества, содержащие функциональную группу C=O. Карбонильная группа в молекулах альдегидов соединена с одним или двумя атомами водорода, а в молекулах кетонов – с двумя углеводородными радикалами.

Карбонильные соединения очень реакционноспособны, они легко вступают в реакции с разнообразными веществами, благодаря чему химики широко используют их в органическом синтезе. Мы приведем лишь одну реакцию, характерную как для альдегидов, так и для кетонов – взаимодействие с водородом с образованием спиртов:



Однако эти соединения все же принято относить к разным классам. Дело в том, что альдегиды, в отличие от кетонов, очень легко окисляются, образуя *карбоновые кислоты*. Из-за этого альдегиды сложно хранить длительное время, так как они при комнатной температуре окисляются кислородом воздуха. Альдегиды реагируют даже с очень слабыми окислителями. На этом свойстве основаны качественные реакции на альдегидную группу. Одна из них – реакция «серебряного зеркала». Если к соли серебра добавить раствор аммиака, то в растворе образуется комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (в учебниках можно встретить название – водно-аммиачный раствор оксида серебра). Это вещество реагирует с альдегидами, восстанавливаясь до серебра:



Если реакцию проводить медленно, в тщательно вымытой посуде, то на стенках пробирки образуется красивый серебряный налет – отсюда и пошло название. Когда-то так делали зеркала, а восстановителем служил виноградный сахар – глюкоза, вещество, содержащее альдегидную группу.

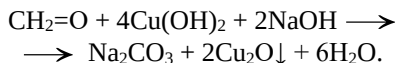
Не менее красива другая качественная реакция на альдегиды – взаимодействие с гидроксидом меди (II). Голубая суспензия гидроксида меди (II) при нагревании с альдегидом приобретает кирпично-красную окраску, очень похожую на томатный сок. Это образуется оксид меди (I):



Самое легкое карбонильное соединение – метаналь, или формальдегид CH_2O – широко используют в промышленности, прежде всего для получения различных полимерных материалов. Раствор формальдегида в воде – формалин – применяют для консервации биологических препаратов.

У карбонильной группы в альдегидах два разных соседа: атом водорода и углеводородный радикал. А в формальдегиде рядом с карбонильной группой два атома водорода. Это приводит к тому, что формальдегид

окисляется еще легче, чем другие альдегиды. При нагревании формальдегида с гидроксидом меди углерод окисляется до образования карбонатов:



Альдегиды и кетоны широко распространены в природе. Эти вещества вырабатываются растениями и животными. Многие из них обладают своеобразными запахами. Некоторые, например, ванилин, используются как ароматические добавки (рис. 20.1). Другие очень ценятся парфюмерами.

Мускус – природное вещество, которое выделяют из желез самца кабарги – известен еще с древних времен. Это вещество упоминается, как основа египетских благовоний, рецепты которых найдены на папирусах, относящихся к 1500 г. до н. э. Мускус – это циклический кетон, в цикле 15 атомов углерода (рис. 20.2).

Природный мускус крайне дорог. Чтобы получить 1 кг этого вещества, нужно уничтожить 30 тыс. самцов кабарги – животного, некоторые виды которого занесены в Красную книгу. Поэтому сейчас это вещество получают методами органического синтеза.

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое карбонильные соединения;
- уметь составлять структурные формулы альдегидов и кетонов по названию и давать названия по структурным формулам;
- уметь составлять уравнения реакций окисления и гидрирования альдегидов.

Домашнее задание

1. В организме метанол, аналогично этанолу, окисляется с образованием метанала, а затем очень токсичной муравьиной кислоты. Напишите схемы этих реакций.

2. 1,2-дихлорэтан используют как растворитель, например, в химчистках. Запах этого токсичного вещества иногда путают с запахом этилового

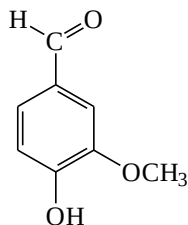


Рис. 20.1. Структурная формула ванилина

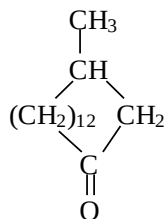


Рис. 20.2. Структурная формула одного из соединений с мускусным запахом

спирта, и известны случаи отравлений 1,2-дихлорэтаном. Предложите простой способ, как отличить 1,2-дихлорэтан от этанола.

Подсказка. Вы можете использовать как химические, так и физические свойства.

3. Как вы думаете, у какого из веществ выше температура кипения: а) у метанола или метанала, б) у этанола или этанала? Почему?

Подсказка. Вспомните, что температура кипения определяется межмолекулярным взаимодействием.

4. Как в две стадии получить уксусную кислоту из ацетиленов? Напишите уравнения реакций.

5. Имеются три пробирки с водными растворами фенола, уксусного альдегида и ацетона. Как отличить эти вещества друг от друга?

Подсказка. Если вы различаете вещества с помощью химических реакций, они должны иметь видимые признаки.

6. Определите строение вещества состава C_4H_8O , если известно, что оно реагирует с водно-аммиачным раствором оксида серебра и восстанавливается водородом, образуя 2-метилпропанол-1. Напишите уравнения реакций.

7. При действии концентрированной серной кислоты на глицерин образуется альдегид C_3H_4O . Напишите его структурную формулу.

Подсказка. Вспомните, какую реакцию спиртов катализирует серная кислота.

8. Вещество C_7H_6O является производным бензола, легко восстанавливает оксид серебра и образуется при окислении спирта. Напишите структурные формулы этого вещества и исходного спирта.

9. Глиоксаль $C_2H_2O_2$ при окислении дает щавелевую кислоту $H_2C_2O_4$, а при восстановлении – этиленгликоль. Какова структурная формула глиоксаля? К какому классу соединений он относится?

10. Сколько уксусного альдегида образуется при окислении 100 г 40 %-ного раствора этилового спирта, если выход реакции составляет 75 %?

11. При обработке 7,4 г смеси уксусного и муравьиного альдегидов избытком водно-аммиачного раствора оксида серебра образовалось 64,8 г металлического осадка. Определите, какое количество этилового спирта получится при каталитическом восстановлении 22,2 г этой смеси альдегидов, если выход спирта составляет 62 %.

Подсказка. Составьте систему уравнений.

12. Некий представитель малого бизнеса решил выпускать жидкость для снятия лака. Проанализировать альтернативные способы синтеза он поручил своей сотруднице.

– Почему здесь пахнет кошками? – спросил ее в первый день предприниматель.

– Не привередничай! – отвечала сотрудница. – Это пахнет исходное вещество. Я пропускаю его над раскаленным оксидом меди.

– О! – предприниматель понюхал продукт. – А этот запах мне известен. Но девушкам не следует мазать этим свои коготки. Со временем они потеряют блеск и упругость...

На второй день предприниматель, приняв хавшись, заметил:

– Когда мама пекла блины, она приливали что-то к соде, и оно пахло точно так же. А в этой колбочке что?

– Не пейте! – взвизгнула сотрудница. – Если вы выпьете весь реагент, я не смогу осуществить синтез!

На третий день сотрудница пришла на работу с накладными ногтями.

– Так, – сказал предприниматель. – Что опять случилось?

– А, ерунда, – беспечно ответила сотрудница. – Я пробовала третье средство, и вместо лака растворились ногти...

– Боже, что это было?

– Такая мерзкая жидкость... Когда лаборант поднес мне нашатырный спирт, вокруг нее за клубился белый дым. Фу!

– По-моему, пора заканчивать с этими экспериментами, – решительно сказал предприниматель. – Ты, конечно, не согласна?

– Я вполне согласна. Ведь я уже нашла то, что нужно.

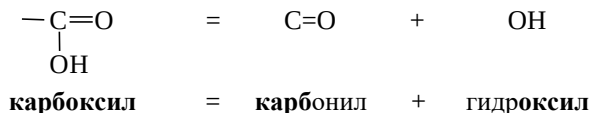
а) Приведите все уравнения реакций, назовите все вещества, которые использовала сотрудница.

б) Какой способ получения жидкости для снятия лака она выбрала? Обоснуйте свой ответ.

21. Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты, пожалуй, один из самых распространенных в живой природе классов органических веществ. Во всяком случае, именно у этих соединений особенно много тривиальных, исторических названий, данных по названиям растений или животных, из которых эти кислоты были впервые выделены. Есть, например, кислота муравьиная, яблочная, винная, молочная, янтарная, щавелевая, даже стеариновая и многие другие.

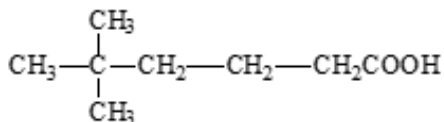
А объединяет все карбоновые кислоты наличие в их молекуле карбоксильной функциональной группы --COOH , которая определяет их общие свойства. Видно, что эта группа образована сочетанием карбонильной группы C=O , имеющейся у альдегидов и кетонов, и спиртовой группы OH – гидроксила. И название карбоксил также образовано сочетанием этих двух названий:



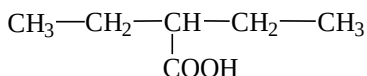
Карбоновые кислоты – это органические вещества, молекулы которых содержат карбоксильную группу COOH.

Формула простейшего представителя карбоновых кислот – муравьиной кислоты – HCOOH. Остальные органические кислоты содержат в молекуле углеводородный заместитель, одну или несколько карбоксильных групп, а также могут содержать и другие функциональные группы. Кислоты, в молекулах которых присутствует только одна карбоксильная группа, называют одноосновными, две – двухосновными, три – трехосновными и т. д. По строению углеводородного заместителя карбоновые кислоты бывают предельными, непредельными, ароматическими. Из гетерофункциональных кислот, т. е. содержащих другие функциональные группы, для жизнедеятельности человека и животных наиболее важны вещества, включающие, кроме карбоксильной, еще и NH₂-группу (аминокислоты) или OH-группу (оксикислоты).

Номенклатурные названия карбоновых кислот образуют от названия углеводорода с тем же числом атомов углерода в молекуле, добавляя *-овая кислота*. Так, по номенклатуре IUPAC муравьиная кислота HCOOH – метановая кислота, уксусная кислота CH₃COOH – этановая кислота и т. д. Главная углеродная цепь должна обязательно включать карбоксильную группу, с которой всегда начинают нумерацию атомов углерода. Например, правильное название соединения



5,5-диметилгексановая кислота, а вещества



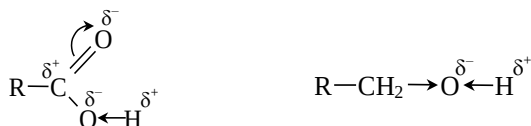
2-этилбутановая кислота (несмотря на то, что самая длинная углеродная цепь содержит пять атомов углерода).

Рассмотрим общие свойства карбоновых кислот на примере предельных одноосновных карбоновых кислот – веществ с общей формулой C_nH_{2n}O₂. Физические свойства и названия некоторых предельных одноосновных карбоновых кислот приведены в табл. 21.1.

Таблица 21.1. Названия и физические свойства карбоновых кислот

Историческое название	Номенклатурное название	Формула	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$
Муравьиная кислота	Метановая кислота	HCOOH	8,3	100,8
Уксусная кислота	Этановая кислота	CH_3COOH	16,8	118,1
Пропионовая кислота	Пропановая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	-20,8	141,1
Масляная кислота	Бутановая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	-5	163,5
Изомасляная кислота	2-метилпропановая кислота	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	-47	154,4
Валериановая кислота	Пентановая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	34,5	185,4
Пальмитиновая кислота	Гексадекановая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63	351
Стеариновая кислота	Октадекановая кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69,6	376,1

Физические свойства карбоновых кислот, так же как и спиртов, во многом определяются способностью образовывать водородные связи. Так, температуры кипения и плавления карбоновых кислот намного выше не только чем у соответствующих углеводов, но и чем у спиртов. Значит, молекулы карбоновых кислот прочнее связаны водородными связями, чем молекулы спиртов. Понять это можно, проанализировав распределение зарядов атомов карбоксильной группы:



Двойная связь между атомами углерода и кислорода полярна, электроны сминути к более электроотрицательному кислороду, а на атоме углерода, соответственно, имеется положительный заряд. Атом кислорода гидроксильной группы, соединенный с обеднённым электронами атомом углерода, в большей степени, чем у спиртов, оттягивает на себя

электроны связи с водородом. Следовательно, положительный заряд на атоме водорода в карбоновых кислотах больше, чем в спиртах.

Для карбоновых кислот характерно образование димеров. Две молекулы уксусной кислоты связаны водородными связями даже в газообразном состоянии (рис. 21.1).

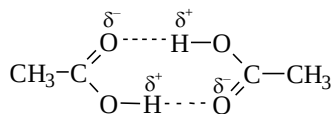


Рис. 21.1. Димер уксусной кислоты

Особенно сильно водородные связи влияют на температуры плавления и кипения первых членов ряда – муравьиной и уксусной кислот. Безводную уксусную кислоту, легко затвердевающую при незначительном охлаждении ($T_{пл} +16^{\circ}\text{C}$), называют ледяной уксусной кислотой. У водных растворов этих кислот температура плавления уменьшается. Как у всех растворов, она меньше температур плавления и кислоты, и воды. Например, водный раствор уксусной кислоты с массовой долей кислоты 60% замерзает только при температуре $-26,7^{\circ}\text{C}$.

Образованием водородных связей между молекулами карбоновых кислот и воды объясняют и их хорошую растворимость. Первые члены ряда смешиваются с водой во всех соотношениях. Водные растворы уксусной кислоты широко применяются в пищевой промышленности. Разбавленный (6 – 9 %) водный раствор под названием столовый уксус используют для приготовления майонеза, различных маринадов, а иногда и просто как приправу к пище. В продаже встречается другой раствор уксусной кислоты – уксусная эссенция. Концентрация уксусной кислоты в эссенции равна 80 % – намного больше, чем в столовом уксусе. Уксусную эссенцию нельзя без разбавления применять для приготовления пищевых продуктов – можно получить серьезные ожоги.

С увеличением числа атомов углерода в молекуле растворимость кислот в воде уменьшается. Твёрдая стеариновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ в воде нерастворима.

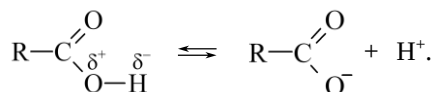
Жидкие карбоновые кислоты имеют характерные запахи, позволяющие легко распознать многие из этих веществ. Так, специфическим острым запахом обладает муравьиная кислота, запах уксусной кислоты легко узнает всякий, кто хоть раз нюхал уксус. Ни с чем невозможно спутать запах бутановой кислоты – так пахнет прогоркшее сливочное масло. Эту кислоту, впервые выделенную из испорченного масла, так и называли масляной кислотой. Твёрдые карбоновые кислоты не пахнут.

Уже из названия этого класса соединений можно предположить, что карбоновые кислоты должны проявлять некоторые общие свойства кислот. Растворимые в воде карбоновые кислоты обладают кислым вкусом.

Фрукты и ягоды кислые именно потому, что в них содержатся органические кислоты – лимонная, яблочная, щавелевая и т. д. Когда скисает молоко, образуется молочная кислота, которая определяет вкус молочнокислых продуктов – простокваши, кефира, сметаны. Это не означает, что все карбоновые кислоты можно пробовать на вкус – среди них есть очень ядовитые соединения. Да и кислоты, которые используют в пищевых целях, в больших концентрациях очень опасны. Уксусная эссенция при попадании в организм может вызвать серьезные ожоги пищевода.

Напомним, что неорганические кислоты в воде диссоциируют на ионы, потому что их молекулы полярны, и атом водорода имеет положительный заряд. Кислоты могут быть сильными, средними или слабыми электролитами, в зависимости от того, какая доля молекул распадается на ионы в растворе.

В молекулах карбоновых кислот положительно заряжен атом водорода карбоксильной группы. При растворении в воде органические кислоты диссоциируют следующим образом:



В растворе появляются анионы кислотного остатка и гидратированные катионы водорода. Благодаря им водные растворы карбоновых кислот проявляют характерные для всех кислот химические свойства (в частности, меняют окраску индикаторов).

Как правило, карбоновые кислоты – слабые электролиты. Это значит, что при диссоциации распадаются на ионы не все молекулы вещества, а лишь их небольшая часть. Реакция диссоциации слабых электролитов обратима, в растворе устанавливается химическое равновесие между диссоциированными и недиссоциированными молекулами кислоты. При определенной температуре можно записать выражение для константы равновесия:

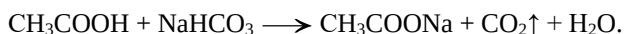
$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]},$$

где $[\text{RCOOH}]$; $[\text{RCOO}^-]$; $[\text{H}^+]$ – молярные концентрации (моль/л) недиссоциированной кислоты, кислотного остатка и иона водорода в растворе.

Константу равновесия реакции диссоциации кислот называют *константой диссоциации*. Для каждой кислоты константа диссоциации величина постоянная (при постоянной температуре и давлении) и является характеристикой вещества. Так, у уксусной кислоты $K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Это значит, что распадается на ионы примерно одна из 10000 растворенных в

воде молекул уксусной кислоты. Уксусная кислота – слабый электролит и, соответственно, слабая кислота.

Чем больше значение константы диссоциации, тем больше доля молекул, продиссоциировавших в растворе. Сравнивая значения констант диссоциации для разных соединений, можно определить, какое из них является более сильной кислотой. Например, для угольной кислоты H_2CO_3 $K_{\text{дисс}} = 4,5 \cdot 10^{-7}$. Значит, угольная кислота слабее уксусной, и уксусная кислота будет вытеснять угольную из ее солей. Этим пользуются, например, при приготовлении песочного теста. Пищевую соду «гасят» уксусом, при этом угольная кислота разлагается на углекислый газ, разрыхляющий тесто, и воду:

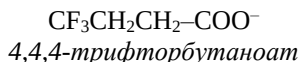
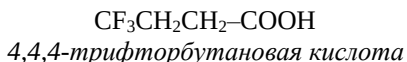
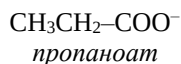
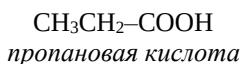


У разных карбоновых кислот значения констант диссоциации довольно сильно различаются. Муравьиная кислота HCOOH сильнее уксусной ($K_{\text{дисс}} = 10^{-4}$), и ее относят к средним электролитам. Проанализировав строение молекул, можно предсказать, какая из двух кислот сильнее. Чем больше величина положительного заряда на атоме водорода в молекуле кислоты, тем более сильным электролитом она будет при растворении в воде. Сравним строение муравьиной и уксусной кислот.



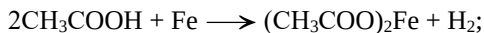
Атом углерода карбоксила уксусной кислоты стягивает электронную плотность с метильной группы. Электронная плотность на атоме углерода муравьиной кислоты, соответственно, меньше, чем уксусной, и атом кислорода в муравьиной кислоте сильнее стягивает электронную плотность с атома водорода. Таким образом, заряд на атоме водорода муравьиной кислоты больше, чем уксусной. Муравьиная кислота – более сильный электролит.

Как уже отмечалось, карбоновые кислоты проявляют общие свойства кислот. Они реагируют с металлами, которые стоят в электрохимическом ряду напряжений металлов левее водорода, основаниями, основными оксидами, солями более слабых кислот, образуя соли. Анионы этих солей называют, добавляя суффикс *-ат* к основе, образованной от названия соответствующего углеводорода:

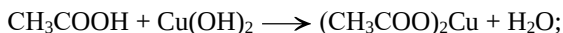


Однако соли некоторых кислот имеют исторические названия, обычно образованные от латинских названий этих кислот. Так соли муравьиной кислоты называют формиатами (лат. *formia* – «муравей»), а уксусной – ацетатами.

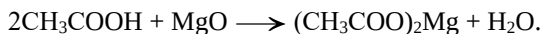
На примере уксусной кислоты покажем общие свойства кислот. Уксусная кислота реагирует с активными металлами:



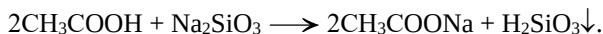
с основаниями:



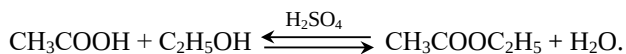
с основными оксидами:



Как уже упоминалось, уксусная кислота реагирует с солями более слабых кислот:



Карбоновые кислоты, так же как и неорганические кислоты, взаимодействуют со спиртами, образуя *сложные эфиры карбоновых кислот*.



Реакция протекает в присутствии катализатора – серной кислоты. Этот процесс обратим, и в системе через некоторое время устанавливается равновесие: присутствуют как исходные вещества, так и конечные продукты. Как же «заставить» реакцию идти до конца, чтобы получить с хорошим выходом сложный эфир? Надо воздействовать на систему так, чтобы равновесие сместилось в сторону образования продуктов реакции. Пользуются тем, что температура кипения сложного эфира меньше температур кипения кислоты и спирта. Реакцию проводят при нагревании в приборе для перегонки. Образующийся сложный эфир испаряется из колбы с реакционной смесью и вновь конденсируется в холодильнике. Поэтому в системе концентрация сложного эфира все время меньше необходимой для достижения равновесия, и реакция идет до тех пор, пока не кончатся исходные вещества. Таким образом, равновесие в системе можно сместить, удаляя один из продуктов реакции.

Карбоновые кислоты – это, как правило, кислоты слабые или средней силы. Их водные растворы проявляют общие свойства кислот. Карбоновые кислоты реагируют со спиртами, образуя сложные эфиры.

Во всех рассмотренных реакциях принимает участие карбоксильная группа COOH . Однако, характеризуя химические свойства какой-либо

кислоты, нельзя забывать, что в состав молекулы входят и другие атомы и их группировки. Некоторые реакции, характерные для отдельных представителей карбоновых кислот, будут рассмотрены в следующем разделе.

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое карбоновые кислоты;
- уметь составлять название карбоновой кислоты по её структурной формуле и, наоборот, структурную формулу по названию;
- понимать, как особенности строения карбоновых кислот влияют на их свойства;
- знать особенности физических и химических свойств карбоновых кислот;
- уметь составлять уравнения реакций, характеризующих общие свойства карбоновых кислот.

Домашнее задание

1. Какие из соединений, формулы которых приведены ниже, относятся к карбоновым кислотам?

- | | |
|--|--------------------------------------|
| а) $\text{CH}_3\text{--COOH}$ | д) $\text{HOOC--CH}_2\text{--COOH}$ |
| б) $\text{CH}_2\text{OH--CH=O}$ | е) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ |
| в) $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{--COOH}$ | ж) $\text{CH}_2=\text{CH--COOH}$ |
| г) $\text{CH}_3\text{--CH(OH)--COOH}$ | |

Выберите из списка соединения, которые являются 1) одноосновными кислотами, 2) двухосновными кислотами, 3) непредельными карбоновыми кислотами, 4) аминокислотой, 5) оксикислотой.

2. Как вы думаете, как изменяются температуры плавления и кипения щавелевой кислоты HOOC--COOH по сравнению с муравьиной? Какая из этих кислот более сильный электролит?

Подсказка. Температуры кипения и плавления зависят от силы межмолекулярного взаимодействия, а способность карбоновой кислоты к диссоциации – от полярности связи O--H .

3. Какая из кислот – бутановая или гептановая – лучше растворима в воде? Почему?

4. Для приготовления 10 л маринада для огурцов необходимо взять 5 л 6 %-ного столового уксуса (плотность уксуса можно принять равной 1 кг/л). Какова массовая доля уксусной кислоты в маринаде? Сколько граммов 80 %-ной уксусной эссенции необходимо взять, чтобы приготовить 10 л маринада?

5. Напишите уравнение реакции диссоциации для а) уксусной, б) 2-хлорэтановой, в) 2,2,2-трихлорэтановой кислот. Какая из кислот – уксус-

ная ($K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$), 2-хлорэтановая ($K_{\text{дисс}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$) или 2,2,2-трихлорэтановая ($K_{\text{дисс}} = 2 \cdot 10^{-1}$) – наиболее сильный электролит? А какая – наиболее слабый? Объясните это с точки зрения строения молекул кислот.

6. С какими веществами из следующего перечня реагирует пропановая кислота: CuO, KOH, H_2SiO_3 , CO_2 , Zn, Ag, CaCO_3 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (в присутствии H_2SO_4)? Приведите уравнения реакций.

7. Как с помощью одного реактива – свежееосажденного гидроксида меди (II) – отличить водные растворы этилового спирта, этанола и уксусной кислоты? Опишите, что должно наблюдаться в каждом случае, и приведите уравнения реакций.

8. Объясните, почему температура кипения сложного эфира, содержащего 4 атома углерода в молекуле, меньше температур кипения этилового спирта и уксусной кислоты.

Подсказка. Проанализируйте возможность образования водородных связей в каждом веществе.

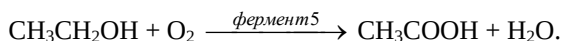
9. Для приготовления пирога хозяйке нужно погасить 5 г пищевой соды. Сколько граммов столового уксуса (с массовой долей уксусной кислоты 6 %) для этого необходимо?

10. К 42 г одноосновной карбоновой кислоты прибавили 36,3 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/мл), а затем – избыток раствора гидрокарбоната калия, при этом выделилось 11,2 л газа (н. у.). Какая кислота взята?

22. Некоторые представители карбоновых кислот

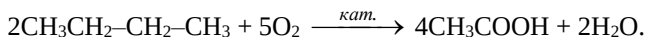
Карбоновые кислоты играют огромную роль в нашей жизни. Они находят разнообразное применение в химической промышленности, при производстве пищи и лекарств. Многие кислоты необходимы в биохимических процессах, происходящих в организме. Методы получения и применение разных кислот сильно отличаются друг от друга. Кроме того, для некоторых органических кислот в связи с особенностями их строения характерны не только общие свойства кислот, но и специфические химические свойства. Рассмотрим получение, применение и свойства некоторых наиболее распространенных представителей карбоновых кислот.

Уксусную кислоту CH_3COOH с древнейших времен получали окислением водных растворов этанола. Под действием кислорода воздуха в присутствии природных катализаторов-ферментов проходит окисление вина, забродивших фруктовых соков, варенья:

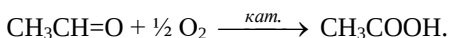


Водный раствор уксусной кислоты, полученный из вина, называли винным уксусом. В магазинах иногда продают яблочный уксус, приготовленный из яблочного сока.

В промышленности уксусную кислоту получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха:

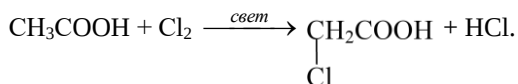


Другой, более старый и почти не используемый в наше время метод основан на окислении этанала:



Этаналь получали из ацетилена по реакции Кучерова.

В молекуле уксусной кислоты, помимо карбоксильной, есть метильная группа CH_3 , остаток насыщенного углеводорода – метана. Поэтому уксусная кислота будет вступать в некоторые характерные для алканов реакции, например, взаимодействовать с хлором при освещении:



Хлоруксусную (хлорэтановую) кислоту получают в промышленных масштабах. Из нее синтезируют различные органические вещества, в частности, лекарственный препарат аминокислоту глицин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

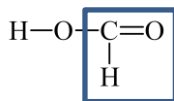
Уксусная кислота необходима также для синтеза сложных эфиров – ароматизаторов для пищевой промышленности и парфюмерии, лекарств (например, всем известного аспирина), растворителей, а также для получения солей – ацетатов. Ацетаты натрия и калия – белые кристаллические соли, хорошо растворимые в воде. Их применяют при производстве красителей и лекарств.

Уксусная кислота и ацетаты присутствуют в человеческом организме. Они постоянно образуются в ходе обмена веществ.

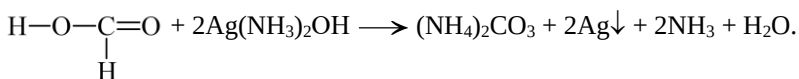
Муравьиная кислота HCOOH содержится в муравьях и крапиве. В промышленных масштабах соль муравьиной кислоты – формиат натрия – получают взаимодействием гидроксида натрия и оксида углерода (II) при нагревании и повышенном давлении. Из формиата более сильными кислотами вытесняют муравьиную кислоту:



Муравьиная кислота проявляет необычные для карбоновых кислот химические свойства. Это вещество можно рассматривать не только как кислоту, но и как альдегид:



Поэтому для муравьиной кислоты характерны типичные для альдегидов свойства. Она очень легко окисляется, в частности, вступает в реакцию серебряного зеркала:

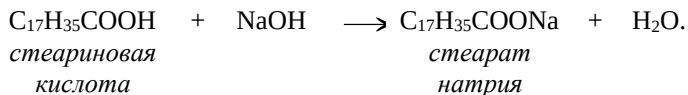


Это может служить качественной реакцией для обнаружения муравьиной кислоты и ее солей.

Муравьиная кислота обладает антибактериальными свойствами, поэтому ее применяют как консервант в пищевой промышленности. Также ее используют при производстве красок.

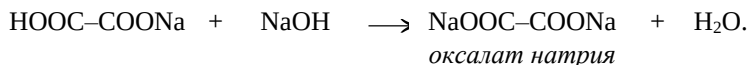
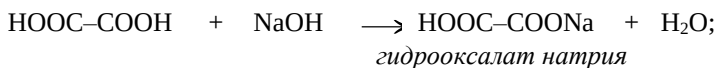
Жирные кислоты – это одноосновные карбоновые кислоты с длинной углеводородной цепью (от 14 до 24 атомов углерода). В живых организмах в обмене веществ обычно участвуют кислоты с четным числом атомов углерода. Жирные кислоты бывают предельными, например, пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, или содержат двойные связи – олеиновая $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ и линолевая $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ кислоты. Они образуются в организме из жиров. Окисление жирных кислот – один из основных источников энергии живого организма (человек из жиров обычно получает до 30 % энергии).

Жирные кислоты нерастворимы в воде, не обладают кислым вкусом и, конечно, не меняют кислотность растворов. Однако они реагируют с основаниями, образуя соли:



Соли жирных кислот известны еще со времен Древнего Рима. Смесью этих солей мы пользуемся каждый день – это всем известное мыло. Соли натрия – твердые вещества, из них готовят обычное мыло, а соли калия жидкие, поэтому на их основе делают различные шампуни и пены для ванн.

Щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ – первый представитель ряда двухосновных карбоновых кислот. Это твердое, белое и хорошо растворимое в воде вещество, электролит средней силы, сильнее муравьиной кислоты. Щавелевая кислота образует два ряда солей – оксалатов: кислые и средние.



Щавелевая кислота в природе содержится в щавеле и некоторых других растениях, а нерастворимый в воде оксалат кальция накапливается в организме в виде камней в почках, доставляя людям множество неприятностей. Щавелевую кислоту используют при производстве красителей, а также как средство для удаления ржавчины.

Оксикислоты – соединения, которые одновременно содержат и карбоксильную COOH , и гидроксильную OH группы. Многие оксикислоты играют важную роль в биохимических процессах, они – полезные компоненты нашей пищи. Ведущие парфюмерные фирмы рекламируют кремы и шампуни, содержащие фруктовые кислоты (природные оксикислоты), однако рецепты кремов и масок из лимона, яблока, сметаны известны еще испокон веков. Познакомимся с наиболее важными для человека оксикислотами.

Молочной кислоте $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$ мы обязаны существованием вкусных молочнокислых продуктов. Она образуется в процессе молочнокислого брожения, причем не только при скисании молока, но и при созревании сыров и квашении капусты. Это соединение может существовать в форме двух оптических (зеркальных) изомеров (рис. 22.1).

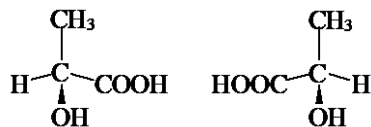


Рис. 22.1. Оптические изомеры молочной кислоты

В молочнокислых продуктах содержатся в равных соотношениях оба изомера. А мышцы в условиях недостатка кислорода получают энергию для работы, окисляя углевод гликоген с образованием только одного зеркального изомера молочной кислоты (его еще называют мясомолочной кислотой, поскольку впервые он был выделен из мяса). После интенсивной физической работы с непривычки мышцы болят, потому что в них накопилось избыточное количество кислоты.

Салициловую кислоту (рис. 22.2) впервые выделили из корней ивы и использовали как жаропонижающее, обезболивающее и антисептическое средство. Но как лекарство это вещество малоприспособно – оно вызывает тошноту и раздражает слизистую оболочку желудка. В наше время салициловую кислоту прописывают лишь для наружного применения – она входит в состав кремов и

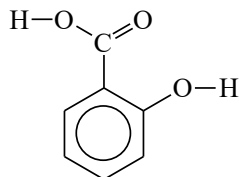


Рис. 22.2. Структурная формула салициловой кислоты

мазей от прыщей. Огромные количества салициловой кислоты расходуют для получения одного из самых популярных лекарств – ацетилсалициловой кислоты (аспирина).

Винная, лимонная и яблочная кислоты найдены во многих растениях (рис. 22.3). Наиболее богаты лимонной кислотой плоды цитрусовых (6 – 8 %).

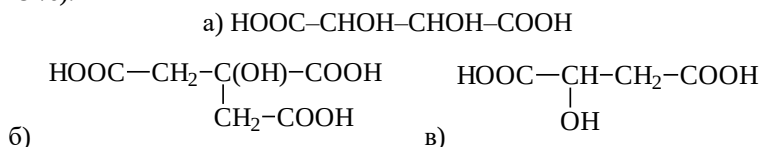


Рис. 22.3. Винная (а), лимонная (б) и яблочная (в) кислоты

Эти вещества широко используют как вкусовые добавки и регуляторы кислотности в пищевой промышленности при производстве фруктовых вод, вин и кондитерских изделий. Смеси лимонной или винной кислот и питьевой соды – это основа разнообразных сухих лимонадов. Если добавить воды к порошку такого лимонада, выделяется углекислый газ. Применяют эти кислоты и в медицине, они входят в состав различных лекарственных средств. Лимонная и яблочная кислоты играют важную биохимическую роль в процессе обмена веществ в организме.

К следующему занятию вы должны

- знать названия и структурные формулы муравьиной, уксусной, щавелевой, стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот;
- уметь объяснять особенности физических и химических свойств этих кислот;
- понимать, как особенности свойств данных кислот обуславливают их применение.

Домашнее задание

1. Как из природного газа получить ацетат натрия? Напишите уравнения всех реакций.
2. Как с помощью водно-аммиачного раствора оксида серебра и индикаторной бумаги различить водные растворы муравьиной кислоты, уксусной кислоты и этаноля?
3. Сколько двойных связей содержат молекулы олеиновой и линолевой кислот? Нарисуйте по одной из возможных структурных формул этих кислот (учтите, что все жирные кислоты – неразветвленные, а непредельные существуют в форме *цис*-изомеров).

4. Сколько атомов водорода могут отщеплять в реакции с гидроксидом калия а) молочная, б) винная, в) лимонная кислоты? Напишите формулы калиевых солей этих кислот.

Подсказка. Сколько в этих кислотах карбоксильных групп?

5. Напишите уравнение реакции между винной кислотой и гидрокарбонатом натрия (питьевой содой), протекающей при растворении сухого лимонада в воде.

6. При нагревании формиата натрия отщепляется водород и образуется соль, которая с раствором соли Ca^{2+} дает осадок оксалата кальция. Изобразите формулы этих солей, напишите уравнение реакции.

7. При прокаливании оксалата кальция образуется оксид кальция и два газа, один из которых горючий, а другой – негорючий. Напишите уравнение реакции.

8. Выведите структурную формулу кислоты, если она содержит 40,68 % С, 5,08 % Н, 54,24 % О по массе; она дает с натрием только две соли – кислую и среднюю, в кислой содержится 16,4 % натрия, а в средней – 28,4 %; при хлорировании на свету она дает только одно монохлорпроизводное.

Подсказка. Начните с определения молекулярной формулы кислоты по ее массовому составу, затем определите число карбоксильных групп. Нарисуйте возможные структурные формулы и найдите среди них имеющую единственное положение для замещения водорода хлором.

9. (Задача ДВИ МГУ) Соединение А, широко используемое в быту, – белое твердое вещество, окрашивающее пламя в желтый цвет, малорастворимо в воде. При обработке водного раствора вещества А соляной кислотой выпадает осадок В, а при обработке такого же раствора А раствором соли кальция образуется осадок С. Что из себя представляют вещества А, В, С? Приведите их формулы, а также уравнения всех реакций, о которых идет речь в задании.

Подсказка. В жёлтый цвет пламя окрашивают соединения натрия.

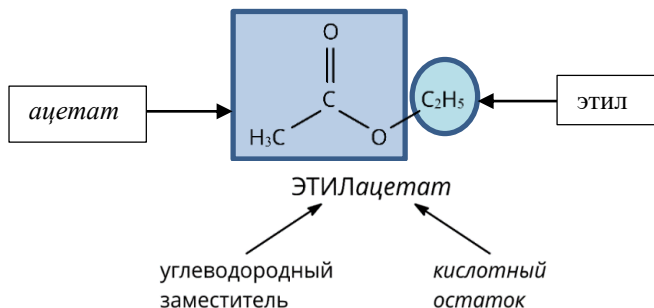
10. (Задача ДВИ МГУ) Раствор смеси муравьиной и уксусной кислот вступил во взаимодействие с 0,92 г магния. Продукты сгорания такого же количества смеси пропустили через трубку с безводным сульфатом меди. Масса трубки увеличилась на 1,98 г. Вычислите молярные соотношения кислот в исходном растворе.

Подсказка. Составьте уравнения реакций. Обозначьте количества кислот за x и y , выразите через них все остальные количества веществ и решите систему уравнений.

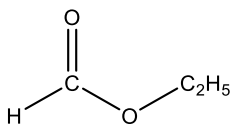
23. Сложные эфиры. Жиры

Эфир – это название у большинства людей ассоциируется с чем-то летучим и душистым. Многие сложные эфиры знакомы нам именно по своему запаху. Они содержатся во многих цветах и фруктах и определяют их запахи. Исторические названия многих сложных эфиров отражают, из какого растения они были впервые выделены. Известны грушевый, банановый, ананасовый эфиры и т. д.

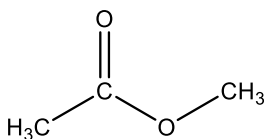
Сложные эфиры относят к производным карбоновых кислот, у которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал. И называют сложные эфиры по номенклатуре ИЮПАК, добавляя к названию кислотного остатка приставку, обозначающую углеводородный заместитель:



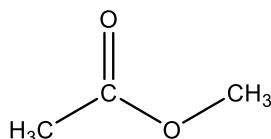
До сих пор можно встретить и старые названия сложных эфиров, где их также рассматривают как производные кислот. Новые и старые названия некоторых эфиров приведены ниже:



*этилформиат
этиловый эфир
муравьиной
кислоты*



*метилацетат
метиловый эфир
уксусной кислоты*



*этилбутаноат
этиловый эфир
бутановой кислоты*

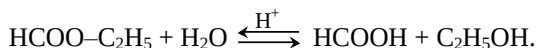
Температуры кипения сложных эфиров меньше, чем температуры кипения кислот и спиртов с близкой молярной массой. Это и неудивительно – ведь сложные эфиры, в отличие от кислот и спиртов, неспособны образовывать водородные связи между молекулами.

Сложные эфиры нерастворимы в воде, но хорошо смешиваются со многими органическими веществами. Поэтому жидкие сложные эфиры

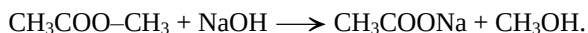
широко применяют как растворители для лаков, красок, склеивания киноплёнок и т. п. Этилацетат и бутилацетат – основные действующие компоненты жидкостей для смывания декоративного лака с ногтей. Лучше пользоваться такими жидкостями, чем более дешевым ацетоном, хотя он не хуже растворяет лак. Дело в том, что ацетон хорошо смешивается с водой, он сушит кожу приводит к расслаиванию ногтевой пластины. Сложные эфиры ногти не портят.

В промышленности сложные эфиры получают взаимодействием карбоновых кислот и спиртов в присутствии серной кислоты. Эта реакция разобрана в главе 20.

Напомним, что реакция образования сложных эфиров обратима. Следовательно, если нагревать смесь сложного эфира и воды с небольшим количеством серной кислоты, то через некоторое время установится равновесие.



Иногда бывает необходимо получить из сложного эфира кислоту и спирт, провести гидролиз сложного эфира. Для этого нужно полностью сместить равновесие вправо. Это делают, убирая один из продуктов реакции – кислоту. Способствовать реакции гидролиза сложного эфира может не только серная кислота, но и щелочь. В присутствии щелочи образуется не карбоновая кислота, а ее соль, и равновесие, таким образом, сдвигается вправо:



Для гидролиза сложного эфира необходима кислота или щёлочь. В кислой среде протекает обратимый гидролиз, в то время, как в щелочной реакция идёт необратимо с образованием спирта и соли карбоновой кислоты.

Сложные эфиры широко используют как ароматизаторы в парфюмерии, например, при производстве туалетного мыла с фруктовыми и цветочными запахами. Применяют их и в пищевой промышленности. Сложные эфиры добавляют в газированную воду, чтобы она приобрела фруктовый запах. В грушевом напитке содержатся сложные эфиры уксусной, в ананасовом – бутановой, а в яблочном – пентановой кислот.

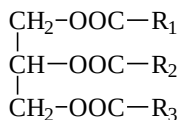
Среди сложных эфиров есть и лекарственные вещества. Одно из наиболее популярных лекарств – ацетилсалициловая кислота (аспирин) – это сложный эфир уксусной и салициловой кислоты (рис. 23.1).

Ацетилсалициловая кислота – одно из первых лекарственных веществ, синтезированных человеком. Это соединение не найдено в природе. Аспирин – это фирменное название, которое более 100 лет назад

дано лекарству в фирме «Байер», где впервые были изучены лечебные свойства этого соединения. И с тех пор аспирин – одно из самых распространенных лекарств.

Это очень популярное жаропонижающее и болеутоляющее средство. Однако частое употребление аспирина небезопасно. Ацетилсалициловая кислота – твердое мало-растворимое в воде вещество, проявляющее кислотные свойства. Крупинка аспирина, прилипая к стенкам желудка, может привести к раздражению слизистых оболочек, а у людей, страдающих желудочными заболеваниями, привести к обострению гастрита или язвы. Чтобы этого избежать, таблетку перед употреблением лучше растолочь в порошок или принять растворимую таблетку аспирина. Она растворяется в воде с выделением углекислого газа.

В организме растений и животных важнейшую роль играют сложные эфиры глицерина и жирных кислот – триглицериды. Это *жиры* – строительный материал и запас энергии организма. В теле человека массой 70 кг в среднем содержится около 11 кг жира. Общая формула жиров:



где R_1 , R_2 , R_3 – различные углеводородные заместители. В любых животных жирах – свином, китовом, сливочном масле – заместителями являются остатки насыщенных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, где значение n обычно колеблется между 14 и 18. Правда, в сливочном масле n одного из трех заместителей совсем невелико и равно трем. Когда масло портится, жир разлагается и образуется масляная (бутановая) кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$. Ей-то и пахнет прогоркшее масло.

| Жиры - это сложные эфиры глицерина и жирных кислот.

Растительные жиры – подсолнечное, оливковое, кукурузное масла – в отличие от твердых животных жиров, при комнатной температуре обычно жидкие. Отличаются они и по строению. В состав растительных жиров входят ненасыщенные углеводородные заместители. Молекула растительного жира содержит одну или несколько двойных связей. Растительный жир легче усваивается и полезнее для организма, поэтому диетологи советуют есть больше растительных масел. Однако многие люди привыкли к твердым маслам и поэтому с удовольствием покупают похожий

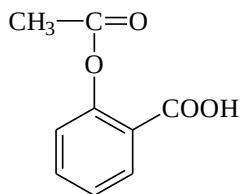
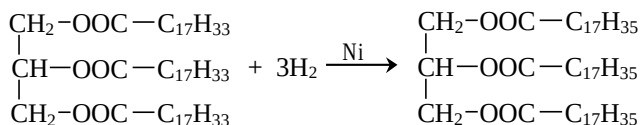


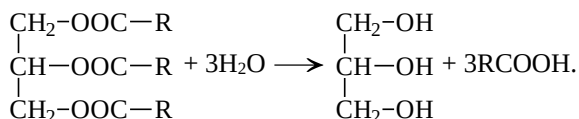
Рис. 23.1. Ацетилсалициловая кислота (аспирин)

на сливочное масло, но более дешевый продукт, приготовленный из масла растительного – маргарин. Маргарин получают, гидрируя растительные масла, т. е. присоединяя водород по двойным связям молекул жира:



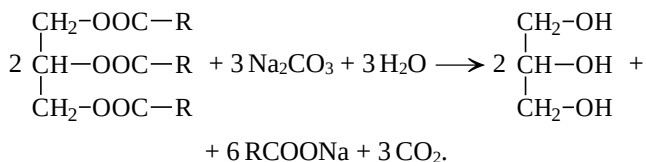
В качестве сырья для гидрирования используют дешевые масла, непригодные для употребления в пищу, а получают ценный пищевой продукт. При глубоком гидрировании (в жире реагируют все двойные связи, как показано в уравнении реакции) образуется саломас – твердая масса, которую используют для производства мыла.

Жиры (а еще белки и углеводы) – основные питательные вещества нашей пищи. В организме под действием ферментов они гидролизуются – разлагаются на глицерин и жирные кислоты.



При окислении жирных кислот выделяется необходимая организму энергия. Если человек ест больше, чем необходимо для восполнения его энергетических трат, то избыточная пища расходуется на синтез жиров, характерных для человеческого организма. Жиры накапливаются, и при регулярном переедании человек толстеет. Избавиться от излишков жира не так-то просто, организм хранит свои запасы топлива «на всякий случай», поэтому людям, страдающим ожирением, необходимо есть бедную энергией, низкокалорийную пищу и одновременно увеличивать расход энергии – переходить на более подвижный образ жизни.

В промышленности в большом количестве проводят щелочной гидролиз жиров, при этом образуется глицерин и смесь солей жирных кислот – мыло. Обычно жиры гидролизуют не щелочью, а водным раствором соды Na_2CO_3 или поташа K_2CO_3 . Так дешевле, к тому же мыло с остатками щелочи плохо бы действовало на кожу.



Хозяйственное мыло состоит из солей жирных кислот и небольшого количества соды. Раствор хозяйственного мыла в воде окрашивает фенолфталеин в малиновый цвет. Он имеет щелочную среду, поскольку как карбонат натрия, так и мыло – соли сильного основания и слабой кислоты. Чтобы приготовить туалетное мыло, хозяйственное очищают от соды. Мыло становится не таким щелочным, меньше раздражает кожу и глаза. Иногда в мыло и шампуни дополнительно добавляют вещества, регулирующие кислотность (например, лимонную кислоту), так чтобы pH раствора был оптимальным для кожи и глаз – 5,5. Еще в туалетное мыло добавляют глицерин, который смягчающе действует на кожу, а также красители и отдушки, придающие мылу приятный запах и внешний вид.

Все знают, что растворы мыла обладают необычными физическими свойствами. Они не совсем прозрачны (рассеивают свет), легко образуют пену и, самое главное, растворяют частички грязи. Попробуем разобраться, почему это происходит.

Дело тут в строении солей жирных кислот. С одной стороны, они, как все соли натрия и калия, должны быть хорошо растворимы в воде. Однако их анионы содержат длинный углеводородный «хвост», а углеводороды в воде не растворяются. Таким образом, анион соли жирной кислоты состоит из двух частей: любящей воду – гидрофильной (от греч. *φιλεο* – «любить») и части, которая боится воды – гидрофобной (от греч. *φοβος* – «страх»).

Как ведут себя соли жирных кислот в воде? В первую очередь, они распределяются слоем толщиной в одну молекулу по поверхности воды – гидрофильные части обращены к воде, а гидрофобные углеводородные «хвосты» вытесняются на поверхность. Даже небольшие их количества сильно снижают поверхностное натяжение воды, поэтому вещества, в составе молекул которых есть гидрофильная и гидрофобная группы, называют *поверхностно-активными веществами* или ПАВ. Растворы ПАВ очень легко образуют пену. Они захватывают пузырьки воздуха, тем самым увеличивая площадь поверхности между водой и воздухом. Из растворов ПАВ можно выдуть большие мыльные пузыри.

Когда занята вся поверхность, анионы мыла в растворе образуют *мицеллы* – клубочки, в центре которых расположены гидрофобные хвосты, а снаружи – гидрофильные группы (рис. 23.2). Этот раствор отмывает частицы такой грязи, которая растворима в углеводородах – например, жира. Углеводородные «хвосты» мыла прилипают к грязевой частице и в конце концов переводят ее с отмываемой поверхности в раствор. Частица оказывается в центре мицеллы и не может опять осесть на поверхность. Чтобы процесс шел быстрее, необходимо обеспечить постоянный контакт анионов мыла и грязной поверхности. Из опыта

стирки и мытья вы, конечно, знаете, как этого добиться – потереть руки одна об другую, постоянно перемешивать белье в стиральной машине и т. п.

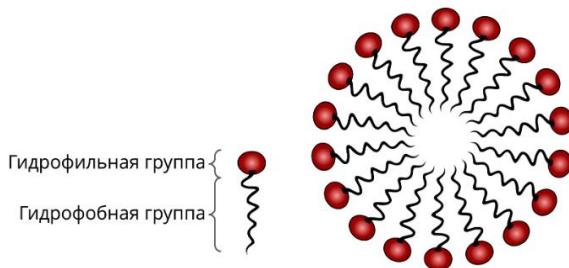
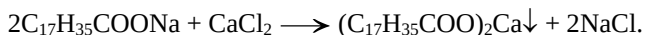


Рис. 23.2. Мицелла ПАВ

Иногда мыло теряет свои моющие свойства. В подкисленной воде оно не мылится, а выпадает в осадок белыми хлопьями. Плохо моет мыло и в так называемой *жесткой воде* – воде, содержащей много солей магния и кальция. Дело в том, что кальциевые и магниевые соли жирных кислот нерастворимы в воде и выпадают в осадок:



Расход моющего средства при этом сильно увеличивается.

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое сложные эфиры и жиры;
- уметь составлять структурную формулу сложного эфира по названию и название по структурной формуле;
- уметь составлять уравнения реакций гидролиза сложных эфиров (в том числе, жиров) в присутствии кислоты или щёлочи;
- понимать механизм моющего действия мыла и других ПАВ.

Домашнее задание

1. Напишите структурные формулы следующих сложных эфиров: а) пропилацетат, б) метилформиат, в) этилбутаноат, г) метилстеарат, д) диэтилоксалат.

2. Как вы думаете, что добавляют к ацетилсалициловой кислоте, чтобы приготовить растворимые в воде таблетки аспирина? Если бросить такую таблетку в воду, выделяется углекислый газ и остается прозрачный раствор, хотя ацетилсалициловая кислота очень плохо растворима в воде. Напишите уравнение возможной реакции.

Подсказка. Очевидно, что это какое-то вещество, реагирующее с ацетилсалициловой кислотой в водном растворе.

3. При гидролизе сложных эфиров под действием водного раствора КОН образовались а) ацетат калия и этанол, б) формиат калия и 2-метилпропанол, в) пропаноат калия и метанол. Дайте названия этим сложным эфирам, напишите уравнения реакций.

4. Напишите формулу жира, при гидролизе 1 моля которого получается 2 моля стеариновой и 1 моль олеиновой кислоты. Какого, вероятнее всего, происхождения этот жир – растительного или животного? Напишите уравнение реакции гидрирования этого жира. Сколько литров водорода (н. у.) необходимо для гидрирования 1 кг этого жира?

5. Почему мыло в подкисленной воде не мылится, а образует белые хлопья? Напишите уравнение реакции.

6. Вам необходимо помыть голову в жесткой воде, содержащей хлорид магния. Напишите уравнение реакции шампуня с этой солью, считая, что моющее вещество шампуня – пальмитат калия. Какие вы можете предложить способы смягчения воды?

Подсказка. Смягчение воды – это удаление из нее ионов жесткости (т. е. катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}) либо создание условий, когда они не могут реагировать с мылом.

7. Напишите уравнение реакции жира, при щелочном гидролизе которого образуется только соль стеариновой кислоты, с водным раствором карбоната натрия. Сколько хозяйственного мыла можно получить из 10 кг такого жира, если реакция идет с выходом 70 %? Сколько при этом образуется глицерина?

8. (Задача ДВИ МГУ) Сколько миллилитров 25 %-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,23 г/мл) нужно затратить для проведения гидролиза 15 г смеси, состоящей из этилового эфира уксусной кислоты, изопропилового эфира муравьиной кислоты и метилового эфира пропионовой кислоты?

Подсказка. Напишите молекулярные формулы сложных эфиров, которые упоминаются в задаче.

24. Углеводы. Строение и свойства моносахаридов

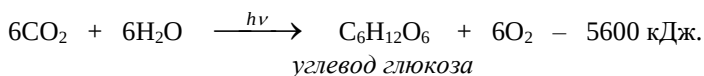
Углеводы – это полигидроксиальдегиды (альдозы) и полигидроксикетоны (кетозы). Соединения класса углеводов носят еще одно название – сахара. Не все углеводы имеют сладкий вкус, но сладкие природные продукты своим вкусом обязаны, как правило, углеводам. Вкус этих веществ нравится человеку и многим животным не случайно, ведь сахара являются необходимыми для организма питательными веществами.

Углеводы известны очень давно. Можно утверждать, что первое органическое вещество, которое люди стали выделять в значительных количествах в чистом виде и широко использовать, относится к классу углеводов. Это вещество – сахарозу (тростниковый сахар) – с древнейших времен получали из сахарного тростника в Индии. С XVI века сахарный тростник начали выращивать в странах Карибского бассейна, а в начале XIX столетия была разработана технология производства сахарозы из сырья, более подходящего для стран с умеренным климатом – сахарной свеклы.

Название «углеводы» возникло в XIX веке. Когда ученые определили состав некоторых сахаров, оказалось, что они могут быть описаны общей формулой $C_n(H_2O)_m$. Про строение веществ в то время еще известно не было, поэтому возникло представление, что сахара состоят из угля и воды, то есть они – *угле-воды*. В пользу этого мнения говорило и то, что в определенных условиях, например, при воздействии концентрированной серной кислоты, эти вещества обугливаются, т. е. чернеют, превращаясь в уголь.

Сразу же надо отметить, что в настоящее время известны вещества, которые следует относить к классу углеводов, но они не отвечают приведенной формуле. Примером такого вещества служит *дезоксирибоза* $C_5H_{10}O_4$, остаток которой входит в состав ДНК.

Углеводы, наряду с жирами и белками, входят в состав всех живых организмов. Именно углеводы образуются в зеленых растениях из углекислого газа и воды в процессе фотосинтеза:



Фотосинтез – это эндотермическая реакция. Для синтеза углеводов растения используют энергию солнечного света.

Углеводы в живых организмах выполняют строительную и энергетическую функцию. Углевод целлюлоза – основной компонент древесины, а картофель, если не считать воды, на 90 % состоит из другого углевода – крахмала. В клетках растений и животных происходит клеточное дыхание. Эта реакция обратна фотосинтезу: углеводы постепенно окисляются кислородом воздуха, образуя углекислый газ и воду. При клеточном дыхании выделяется энергия, которая необходима организму для его жизнедеятельности. Таким образом, углеводы – это «аккумуляторы» солнечной энергии для всех живых организмов на Земле.

Впервые «сахароподобное» вещество было получено из формальдегида еще во второй половине XIX века А.М. Бутлеровым. Это давало

ученым оптимистические основания утверждать, что в ближайшем будущем сельское хозяйство прекратит свое существование. Ведь необходимые питательные вещества смогут синтезировать химики, и вместо обеда достаточно будет лишь проглотить несколько таблеток. С тех пор прошло больше столетия, однако поля и фермы до сих пор существуют, а углеводы, полностью аналогичные природным, так до сих пор и не получают из неорганического сырья. Причины этого станут вам понятны при рассмотрении строения глюкозы.

Углеводы по их способности к гидролизу делят на три группы: *моносахариды*, *олигосахариды* и *полисахариды*. Моносахариды гидролизу не подвержены, при гидролизе олигосахаридов из одной молекулы получается от 2 до 20 молекул моносахаридов. Полисахариды – высокомолекулярные вещества, из каждой молекулы которых при гидролизе образуются тысячи и даже десятки тысяч молекул моносахаридов.

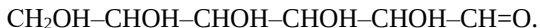
Номенклатурные названия для распространенных в природе углеводов обычно не употребляют – очень уж прижились тривиальные, т. е. исторически сложившиеся имена. В большинстве случаев эти названия оканчиваются на суффикс *оза*, показывающий принадлежность вещества к классу углеводов. Иногда можно встретить названия, указывающие на происхождение данного углевода: виноградный сахар для глюкозы, фруктовый сахар для фруктозы, тростниковый или свекловичный сахар для сахарозы, молочный сахар для лактозы и т. д.

Моно- и дисахариды – твердые белые вещества со сладким вкусом, по физическим свойствам похожи на сахарозу – обычный сахар. Они хорошо растворимы в воде, причем в горячей значительно лучше, чем в холодной. Интересное свойство сахаров связано с тем, что в кипящей воде они растворимы неограниченно. Приготовленные растворы – сиропы – устойчивы длительное время после охлаждения, хотя это – пересыщенные растворы. При долгом хранении сироп «засахаривается» – выпадают кристаллы сахара.

Моно- и дисахариды можно расплавить осторожным нагреванием. При застывании расплава образуются не кристаллы, а аморфная масса – карамель. В газообразное состояние углеводы перевести невозможно – при высоких температурах они разлагаются.

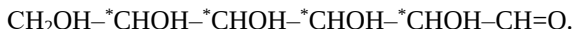
Моносахариды содержат от 3 до 9 атомов углерода в молекуле. Наиболее распространены в природе углеводы, молекулы которых включают в себя пять или шесть атомов углерода, их называют, соответственно, *пентозами* и *гексозами*. Примерами пентоз могут служить, например, *рибоза* $C_5H_{10}O_5$ и *дезоксирибоза* $C_5H_{10}O_4$, а гексоз – *глюкоза* $C_6H_{12}O_6$ и изомер глюкозы – *фруктоза* $C_6H_{12}O_6$.

Рассмотрим строение и свойства моносахаридов на примере одного из самых распространенных углеводов – глюкозы. На основании химических свойств этого вещества ему может быть приписана формула, согласно которой глюкоза содержит альдегидную и пять гидроксильных групп:



Однако для описания строения глюкозы этой формулы недостаточно. Оказывается, она отражает строение нескольких различных веществ. Известны природные изомеры глюкозы, например, сахар галактоза, строение которых отвечает той же формуле. При попытке синтеза глюкозы из неорганических веществ удастся получить лишь смесь изомеров, и только часть из них организм воспринимает, как питательные вещества.

Дело в том, что данная формула игнорирует существование стерео-изомеров глюкозы. Молекула глюкозы содержит 4 асимметрических центра, т. е. 4 атома углерода, вокруг каждого из которых расположены четыре разных заместителя (отмечены звездочками):



Относительно каждого из этих атомов возможно существование двух зеркальных изомеров, следовательно, всего существует $2^4 = 16$ различных пространственных изомеров глюкозы.

Чтобы формула передавала информацию о разных оптических изомерах, необходимо показывать расположение заместителей в пространстве. Пространственную формулу углевода непросто и изображать, и анализировать. Поэтому часто пространственное строение углеводов передают с помощью так называемых *проекционных* формул. Углеродную цепь располагают по вертикали, сверху находится первый по нумерации атом углерода, а заместители (атомы водорода и гидроксильные группы) направлены «на нас». Молекулу углевода проецируют на плоскость бумаги, мысленно «расплющивая» ее. В зависимости от пространственного расположения заместители оказываются справа или слева от углеродной цепи. Символы атомов углерода (кроме крайних) часто не указывают.

Для тетроза – углевода из четырёх атомов углерода в молекуле – процесс построения проекционной формулы показан на рис. 24.1. Проекционная формула природной глюкозы изображена на рис. 24.2.

Гидроксильная группа у нижнего в проекционной формуле асимметрического атома углерода направлена вправо. Углеводы с таким расположением данного гидроксила относят к *D*-моносахаридам, в отличие от *L*-моносахаридов. В природе распространены в основном *D*-моносахариды.

На рис. 24.3 изображены проекционные формулы для некоторых других природных моносахаридов.

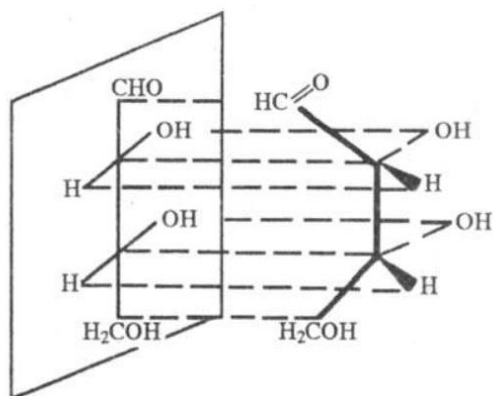


Рис. 24.1. Построение проекционной формулы для тетроз

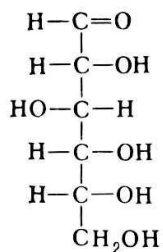
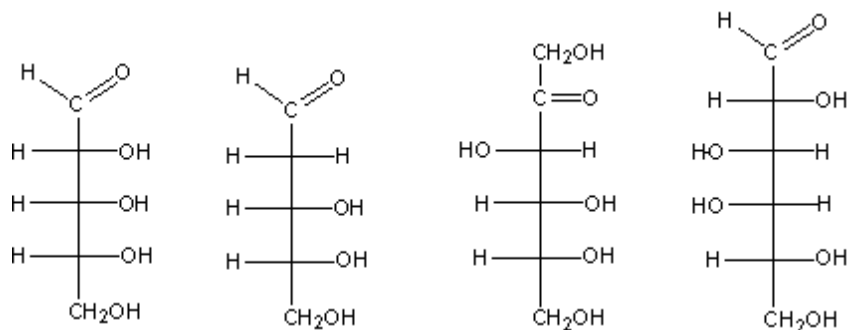


Рис. 24.2. Проекционная формула глюкозы



D-рибоза

D-дезоксирибоза

D-фруктоза

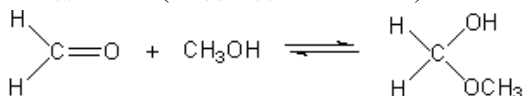
D-галактоза

Рис. 24.3. Проекционные формулы некоторых природных моносахаридов

Обратите внимание на строение фруктозы. В отличие от других рассматриваемых моносахаридов, фруктоза содержит кетонную группу вместо альдегидной и, таким образом, является кетоспиртом.

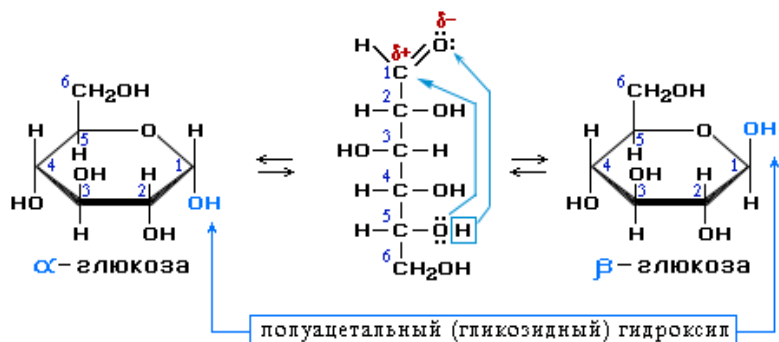
Приведенные выше формулы отражают химические свойства углеводов, однако установлено, что лишь незначительная доля молекул углеводов (тысячные доли процента) присутствует в растворе в форме альдо- и кетоспиртов. В основном же моносахариды существуют в циклической, так называемой *полуацетальной* форме.

Как же молекулы сахаров образуют цикл? Чтобы понять это, посмотрим, как протекает присоединение молекул спиртов по двойной связи карбонильных соединений (альдегидов и кетонов):



Продукт присоединения называют *полуацеталем*. Образование полуацеталей катализируется как кислотами, так и основаниями.

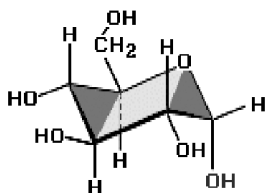
Молекулы углеводов содержат и карбонильную, и спиртовые группы. Поэтому нет ничего удивительного в том, что эти группы способны обратимо реагировать друг с другом, при условии, конечно, что они окажутся рядом в результате вращения атомов, составляющих молекулу, относительно связей между атомами углерода. Это возможно для гидроксильных групп при пятом и, реже, при четвертом атомах углерода молекулы. В результате образуются, соответственно, шести- или пятичленные кислородсодержащие циклы. Для *D*-глюкозы реакция протекает так:



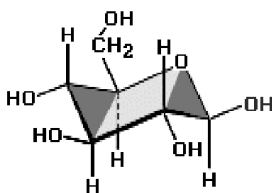
В циклической форме глюкозы появляется еще один асимметрический атом углерода, образованный из карбонильной группы. Поэтому *D*-глюкоза существует в двух циклических формах, их называют α -*D*-глюкозой и β -*D*-глюкозой. В растворе все формы глюкозы – линейная и циклические – постоянно переходят друг в друга, находятся в

равновесии. А «новую» гидроксильную группу называют *полуацетальным* или *гликозидным* гидроксилом.

На самом деле цикл глюкозы не плоский. Связи при атоме углерода расположены под тетраэдрическим углом (около 109°):



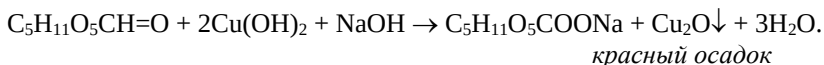
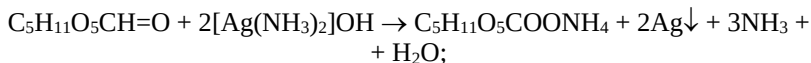
α-D-глюкоза



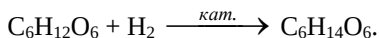
β-D-глюкоза

В твердом виде глюкоза существует только в циклической форме. Поэтому кристаллическая *α-D-глюкоза* может храниться в чистом виде, не переходя в *β-D-глюкозу*, и наоборот. А в растворе через некоторое время образуется смесь разных форм глюкозы (*объясните, почему*).

Химические свойства моносахаридов также рассмотрим на примере глюкозы. В водных растворах глюкоза проявляет свойства, характерные для альдегидов и многоатомных спиртов. Например, подобно другим альдегидам, она легко окисляется. Взаимодействие с водно-аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала) или гидроксидом меди (II) при нагревании – это качественные реакции на альдегидную группу глюкозы:

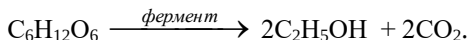


Восстановление альдегидной группы глюкозы приводит к образованию шестиатомного спирта – *сорбита*:



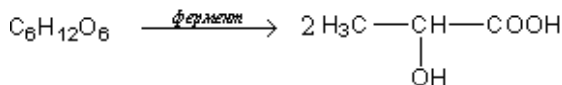
Глюкоза вступает также в реакции, характерные для спиртов, например, образует простые и сложные эфиры. Как любой многоатомный спирт, глюкоза реагирует без нагревания с гидроксидом меди (II), образуя ярко-синий раствор.

Важной реакцией глюкозы является брожение – разложение под действием ферментов микроорганизмов. Существует несколько типов брожения. Например, ферменты дрожжей приводят к спиртовому брожению:



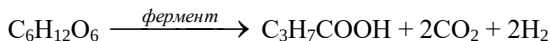
Процесс спиртового брожения является основой метода получения этилового спирта. Менее известно, что без этой реакции не было бы дрожжевого хлеба – опара поднимается за счет выделения углекислого газа.

С приготовлением пищи связано и так называемое молочнокислое брожение:



Благодаря этому процессу существуют не только молочнокислые продукты, такие как кефир, сметана, ряженка и т. п., но и квашеная капуста.

А маслянокислое брожение с образованием отвратительно пахнущей масляной кислоты:



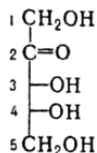
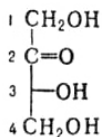
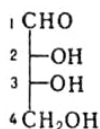
приводит к порче пищевых продуктов.

К следующему занятию вы должны

- знать, как классифицируют углеводы по отношению к гидролизу;
- знать молекулярные формулы глюкозы, фруктозы, рибозы и дезоксирибозы;
- уметь написать уравнения реакций, характеризующих основные химические свойства глюкозы.

Домашнее задание

1. Образуют ли следующие вещества циклическую форму, а если образуют, то какую (сколько атомов в цикле)?



2. Нарисуйте возможные циклические формы дезоксирибозы.

3. Вступает ли фруктоза: а) в реакцию серебряного зеркала; б) в реакцию с водородом; в) в реакцию образования комплекса с гидроксидом меди (II)?

Подсказка. Какие функциональные группы присутствуют в молекуле фруктозы? Какие реакции для них характерны, а какие – нет?

4. Вступает ли дезоксирибоза в реакции, перечисленные в задаче 3?

5. Как экспериментально отличить разбавленные водные растворы: а) глюкозы и фруктозы; б) глюкозы и глицерина; в) глюкозы и уксусного

альдегида; г) глюкозы и этилового спирта; д) глюкозы и уксусной кислоты? Напишите уравнения реакций и опишите их признаки.

6. Почему в ходе реакции серебряного зеркала расходуется вся глюкоза, несмотря на то, что доля молекул в альдегидной форме в растворе незначительна? Обоснуйте свой ответ.

7. 18 кг глюкозы полностью подверглось брожению. Сколько этилового спирта было при этом получено, если 10 % глюкозы разложилось до молочной кислоты, а 5 % – до масляной? Как отделить этиловый спирт от других продуктов брожения?

8. 18 г глюкозы подвергли спиртовому брожению. Найдите массовые доли веществ в растворе, полученном пропусканием газообразных продуктов брожения в 1 л 1,2 %-го раствора NaOH.

9. Напишите уравнения реакций восстановления а) дезоксирибозы; б) галактозы; в) эритрозы. Назовите продукты по номенклатуре ИЮПАК.

Подсказка. Структурные формулы углеводов легко найти в сети Интернет.

10. Окисление глюкозы концентрированной азотной кислотой дает сахарную кислоту $\text{HOOC-CHON-CHON-CHON-CHON-COOH}$. Назовите ее по номенклатуре ИЮПАК.

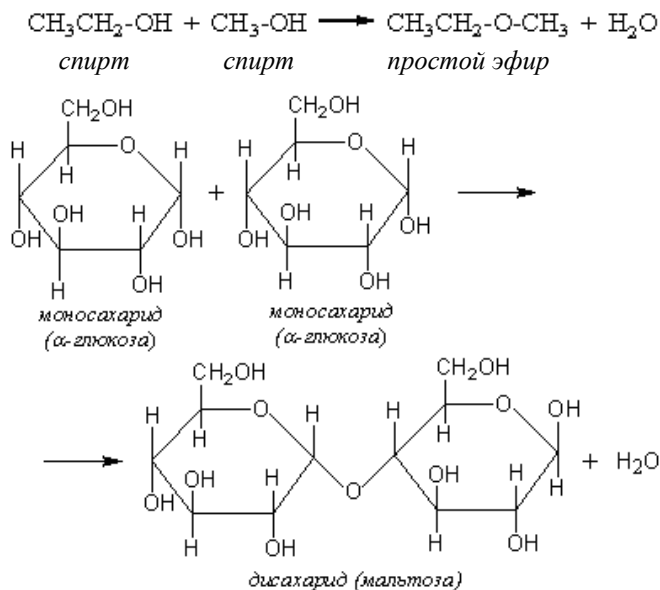
11. Изобразите в виде структурных формул и назовите по номенклатуре ИЮПАК продукты окисления водно-аммиачным раствором оксида серебра а) галактозы; б) дезоксирибозы; в) фруктозы. Все ли перечисленные соединения вступают в это взаимодействие?

12. Соединение А – бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. Под действием фермента дрожжей из А образуется жидкость В и газ С. Вещество В реагирует с металлическим калием, выделяя газ D. Газ С реагирует с гидроксидом калия, образуя, в зависимости от условий, вещества Е и F. Газ D реагирует с соединением А в присутствии катализатора, при этом получается вещество G. Приведите формулы веществ А – G и уравнения всех реакций.

13. Полученное из глюкозы вещество $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в реакции с натрием образует соединение состава $\text{C}_3\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_3$, с гидроксидом натрия – $\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3$, с этанолом в присутствии серной кислоты – $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Приведите структурные формулы всех веществ и уравнения реакций.

25. Олиго- и полисахариды

Молекулы моносахаридов в определенных условиях способны взаимодействовать друг с другом. Подобно тому, как спирты образуют простые эфиры, остатки моносахаридов соединяются друг с другом через атом кислорода:



В приведенном примере для образования связи один из глюкозных остатков использовал гликозидный гидроксил, а второй – гидроксил при 4-м атоме углерода.

Если молекула углевода содержит два моносахаридных остатка, то такое вещество называют *дисахаридом*, три – *трисахаридом* и т. д. Общее название углеводов, молекулы которых включают несколько остатков моносахаридов – *олигосахариды*.

Обратите внимание на то, что при образовании молекулы дисахарида выделяется молекула воды.

Наиболее распространены в природе дисахариды, среди которых самый известный – сахароза (обычный сахар). Сахароза состоит из

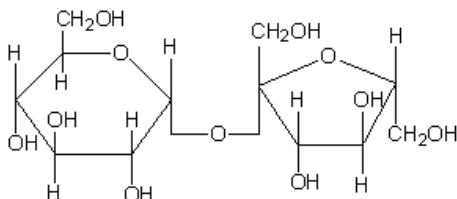
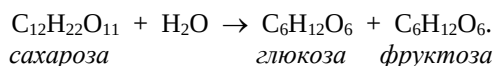


Рис. 25.1. Сахароза

остатков α -D-глюкозы в форме шестичленного цикла и β -D-фруктозы в форме пятичленного цикла (рис. 25.1).

Конечно, связи между атомами углерода и кислорода не загибаются под прямым углом, а циклы углеводов не плоские. Мы пользуемся условным, хотя и удобным общепринятым написанием структурной формулы сахара.

Некоторые химические свойства олигосахаридов отличаются от свойств моносахаридов. Олигосахариды реагируют с водой – гидролизуются с образованием моносахаридов. Реакция идет при нагревании в кислой среде или при действии природных катализаторов – ферментов. Из сахарозы образуются молекулы глюкозы и фруктозы:



Сахароза не проявляет реакций, характерных для альдегидных групп, например, не окисляется водно-аммиачным раствором оксида серебра. Поэтому сахарозу относят к *невосстанавливающим* сахарам. Ни один из циклов сахарозы не может раскрыться с образованием альдегидной группы (*попробуйте проанализировать, почему*).

Однако некоторые дисахариды вступают в подобные реакции. Примером такого дисахариды может служить мальтоза – углевод, который содержится в семенах хлеб-

ных злаков. Мальтоза состоит из двух остатков α -D-глюкозы (рис. 25.2).

В водном растворе один из циклов мальтозы (*какой?*) способен раскрываться с образованием альдегидной группы. Мальтоза является *восстанавливающим* углеводом.

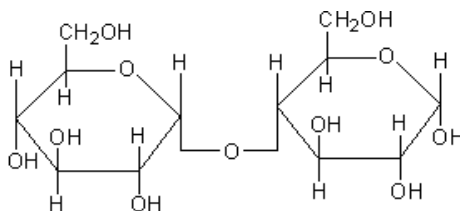


Рис. 25.2. Мальтоза

По способности окисляться углеводы делятся на восстанавливающие и невосстанавливающие. Восстанавливающие сахара в растворе могут образовывать линейную альдегидную форму. Невосстанавливающие сахара из циклической формы в линейную переходить не могут.

Полисахариды – это высокомолекулярные вещества, элементарное звено которых представляет собой остаток моносахарида. Мы познакомимся с двумя природными полисахаридами – целлюлозой и крахмалом.

Оба вещества имеют одинаковый состав $(C_6H_{10}O_5)_n$, но различия в строении этих веществ приводят к сильному различию их свойств.

Крахмал – основной резервный полисахарид растений, он накапливается в виде зерен в семенах, луковицах, клубнях. Крахмалсодержащая пища – основной источник углеводов для организма человека. Греческое название крахмала – *амилон* – произошло от слова «милон» – «жернов», т. е. крахмал – это мука, приготовленная без жернова. Природный крахмал существует в виде смеси двух полимеров, названия которых сохранили греческий корень – *амилозы* и *амилопектина*.

Молекулы обоих полимеров крахмала состоят из остатков α -D-глюкозы. Молекула амилозы – неразветвленная, содержит от 1 до 3 тысяч остатков глюкозы и свернута в спираль. Связь С–О–С соединяет первый атом углерода одного остатка моносахарида с четвертым атомом углерода другого (сравните с мальтозой). Фрагмент структуры амилозы показан на рис. 25.3.

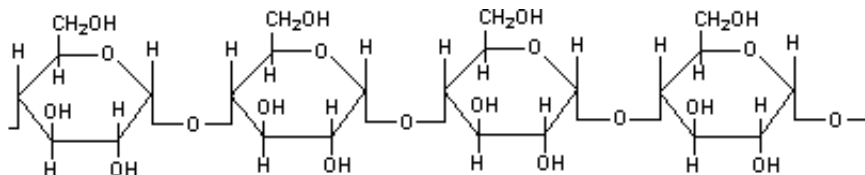


Рис. 25.3. Фрагмент молекулы амилозы

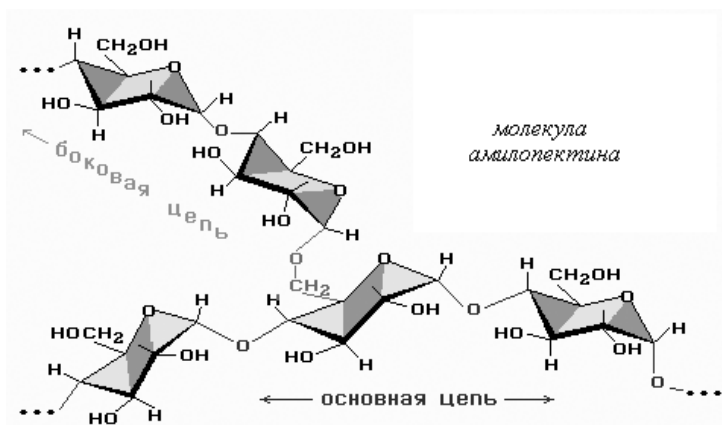
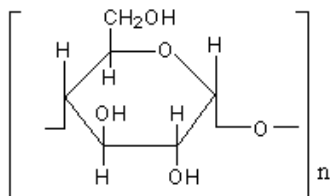


Рис. 25.4. Строение молекулы амилопектина

В молекуле амилопектина остатков α -D-глюкозы значительно больше, чем в молекуле амилозы. Они соединены не только через первый

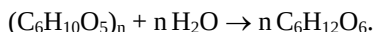
и четвертый, но также и через первый и шестой атомы углерода, и поэтому молекула амилопектина содержит много разветвлений (см. рис. 25.4).

Мономерное звено крахмала можно представить следующим образом:



В холодной воде крахмал нерастворим, а в горячей молекулы крахмала «набухают», во много раз увеличиваются в объеме, так как гидроксильные группы крахмала взаимодействуют с молекулами воды. Образуется вязкая жидкость – крахмальный клейстер.

Крахмал при кипячении его подкисленного водного раствора подвержен гидролизу с образованием моносахарида – α -D-глюкозы:



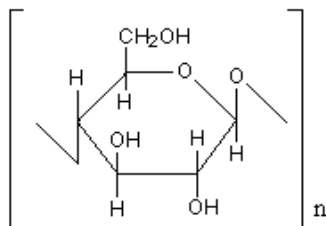
Реакция протекает постепенно, с образованием промежуточных продуктов – *декстринов*. Эти углеводы содержат десятки (а не сотни и тысячи, как молекулы крахмала) остатков глюкозы. При более полном гидролизе образуется дисахарид мальтоза. Конечный продукт гидролиза крахмала – α -D-глюкоза. Крахмал гидролизуют под воздействием ферментов в организмах животных или человека. Благодаря этой реакции крахмал и является одним из важнейших пищевых веществ. Чтобы облегчить задачу переваривания крахмалсодержащей пищи, ее подвергают тепловой обработке: варят, пекут, жарят и т. п. При этом молекулы крахмала набухают и частично гидролизуются. Хрустящая корочка хлеба и жареной картошки состоит из декстринов.

Если к крахмальному клейстеру добавить раствор иода, то раствор окрасится в темно-синий цвет. Эта реакция применяется в анализе для обнаружения как иода, так и крахмала.

В организмах млекопитающих и человека углеводы запасаются в печени и скелетной мускулатуре в виде полисахарида *гликогена*. Строение гликогена подобно строению крахмала – его молекула также состоит из остатков α -D-глюкозы. Однако у гликогена больше степень полимеризации, чем у крахмала, и молекула гликогена более разветвлена.

Целлюлоза, которую в биологии часто называют клетчаткой, содержится в древесине, хлопчатнике. Из практически чистой целлюлозы

состоит аптечная вата. Молекула целлюлозы построена из остатков β -D-глюкозы, она не имеет разветвлений:



Степень полимеризации целлюлозы намного больше, чем крахмала. В одну молекулу целлюлозы входит от 1,5 до 12,5 тысяч остатков глюкозы. Благодаря вытянутой форме молекул целлюлоза, в отличие от белого порошка крахмала, представляет собой волокна.

При нагревании в кислой среде целлюлоза гидролизруется с образованием глюкозы. Гидролиз целлюлозы протекает в значительно более жестких условиях, чем гидролиз крахмала.

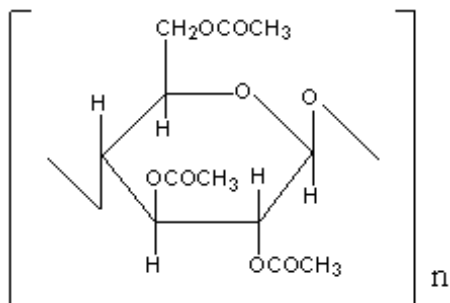
Ферменты, гидролизующие крахмал, на целлюлозу не действуют, поэтому она не служит питательным веществом для человеческого организма. Но пищу, богатую клетчаткой (морковь, зелень), человеку есть необходимо. Проходя через кишечник, целлюлоза «очищает» его, убирая с его стенок остатки от переваривания пищи.

Нагревание целлюлозы без доступа воздуха – так называемая сухая перегонка – приводит к ее термическому разложению. В результате образуется древесный уголь и летучие органические вещества, такие как метанол, ацетон, уксусная кислота и др.

Применение целлюлозы очень разнообразно. Древесину с давних времен и до сих пор используют и как строительный материал, и как топливо. Из древесных опилок – отходов деревообрабатывающей промышленности – получают технический этанол. Благодаря волокнистому строению целлюлозы ее используют для производства бумаги и тканей. Из целлюлозы состоят хлопчатобумажные и льняные ткани.

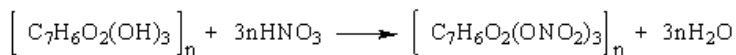
Широко применяются сложные эфиры целлюлозы. Молекула целлюлозы содержит гидроксильные группы, поэтому она, как и все спирты, реагирует с органическими и неорганическими кислотами, образуя сложные эфиры. Сложные эфиры целлюлозы хорошо растворяются в органических растворителях. Из таких эфиров изготавливают различные ткани, лаки, пленки и т. п. Продавливая вязкие растворы этих веществ через узкие отверстия, получают искусственные волокна.

Например, обрабатывая целлюлозу уксусным ангидридом, получают сложный эфир уксусной кислоты. Это – триацетат целлюлозы:

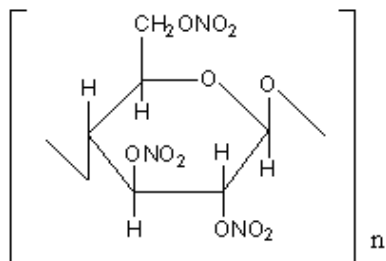


Ткань, изготовленная из волокон этого вещества, называется ацетатным шелком или ацетатом.

При взаимодействии целлюлозы со смесью концентрированных серной и азотной кислот образуется сложный эфир азотной кислоты – тринитрат целлюлозы или *пироксилин*:



Структурная формула мономерного звена тринитрата целлюлозы выглядит следующим образом:



Ткани из тринитрата целлюлозы не производят, это вещество очень легко воспламеняется и сгорает без следа. По сравнению с обычным (черным) порохом, это вещество обладает в 3 раза большей взрывчатой силой, давая при этом намного меньше дыма. Пироксилин используют в качестве основы для так называемого бездымного пороха.

К следующему занятию вы должны

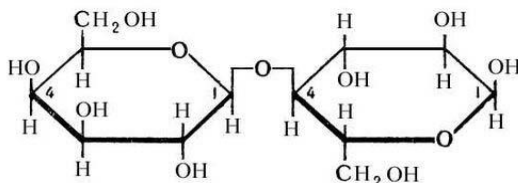
- знать, что такое олиго- и полисахариды;
- уметь объяснить, чем восстанавливающие углеводы отличаются от невосстанавливающих;
- знать состав сахарозы, целлюлозы и крахмала;
- знать основные свойства сахарозы, целлюлозы и крахмала.

Домашнее задание

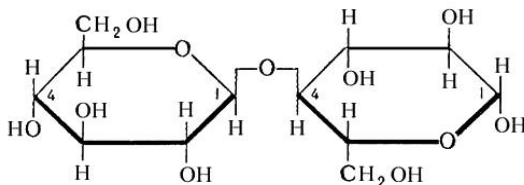
1. Сколько молекул воды получится при гидролизе одной молекулы а) мальтозы; б) пентасахарида?

2. Являются ли восстанавливающими дисахаридами:

а) лактоза:



б) целлобиоза?



Если да, то какой именно цикл раскрывается с образованием альдегидной группы?

Подсказка. Нужно определить, участвует ли гликозидный гидроксил в образовании связи между остатками моносахаридов.

3. Напишите уравнения реакций: а) гидролиза мальтозы; б) окисления мальтозы водно-аммиачным раствором оксида серебра; в) окисления мальтозы гидроксидом меди (II) в щелочной среде.

4. Составьте структурную формулу продукта взаимодействия сахарозы с избытком уксусного ангидрида.

5. Как различить водные растворы: а) глюкозы и сахарозы; б) фруктозы и сахарозы?

6. В результате гидролиза 500 кг древесины, содержащей 54,2 % целлюлозы, получили 140 кг глюкозы. Вычислите выход глюкозы в %.

7. При гидролизе сахарозы образовалось 54 г смеси фруктозы и глюкозы. Вычислите массу исходной сахарозы.

8. Из чего можно получить больше этанола: из 1 кг глюкозы, из 1 кг сахарозы или из 1 кг крахмала?

Подсказка. Сначала ответьте на вопрос, из чего можно получить больше глюкозы.

Азотсодержащие органические соединения

26. Нитросоединения, сложные эфиры азотной кислоты, амины

В состав органических соединений, кроме углерода, водорода и кислорода, часто входит азот. Простейшие представители азотсодержащих органических веществ – это нитросоединения, эфиры азотной кислоты и амины.

Нитросоединения – это углеводороды, в которых атом водорода замещен на нитрогруппу NO_2 . Их названия образуют, прибавляя к названию углеводорода приставку нитро- (если необходимо, с указанием положения нитрогруппы). Например: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ – 1-нитропропан, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ – 2-нитропропан.

Реакция получения нитропроизводных алканов названа по фамилии своего первооткрывателя реакций Коновалова. Она протекает по механизму радикального замещения под давлением и при повышенной температуре ($400 - 500^\circ\text{C}$):



В этой реакции участвует радикал NO_2 , образующийся из азотной кислоты при нагревании.

Чтобы ввести нитрогруппу в состав ароматического соединения, применяют нитрующую смесь – смесь концентрированных азотной и серной кислот:



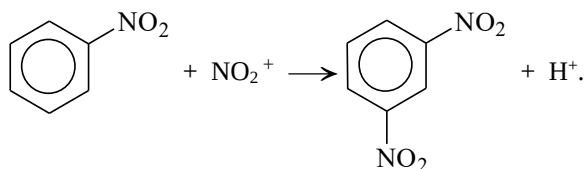
В реакционной смеси образуется частица NO_2^+ . Она замещает водород в бензольном кольце:



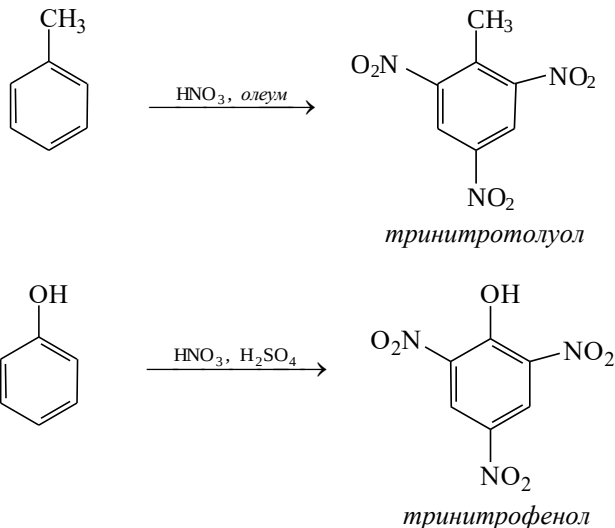
Нитрогруппа, кроме своей массы, привносит в молекулу значительную полярность. Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия у нитропроизводных велики, и даже самое легкое из них – нитрометан – является жидкостью, а не газом. Как правило, моонитропроизводные – жидкости желтоватого цвета. Вещества с несколькими нитрогруппами в

молекуле (например, тринитротолуол и тринитрофенол) – твёрдые, окрашены в желто-оранжевые тона.

Нитрогруппа состоит из сильно электроотрицательных атомов (кислород – второй элемент после фтора по электроотрицательности, азот – третий). В ароматических соединениях нитрогруппа, взаимодействуя с бензольным ядром, вытягивает из него электронную плотность и затрудняет реакции замещения положительно заряженными частицами. Ввести второй заместитель в бензольное кольцо в таких веществах, как нитробензол, очень трудно, для этого требуются жесткие условия и агрессивные реагенты. Если замещение все же происходит, то нитрогруппа направляет второй заместитель в *мета*-положение:



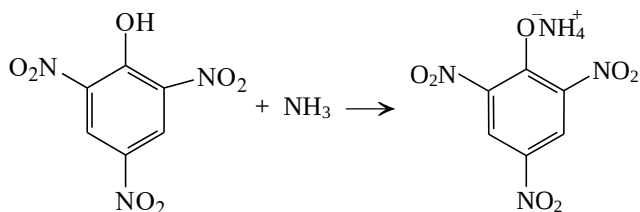
Если в молекуле уже есть заместитель, подающий в бензольное кольцо электронную плотность ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -, OH - и т. п.), замещение проходит в более мягких условиях, и возможно ввести в молекулу даже несколько нитрогрупп. В замещенных аренах и феноле можно заместить три атома водорода – в *пара*- и *орто*-положениях по отношению к углеводородному радикалу или OH -группе:



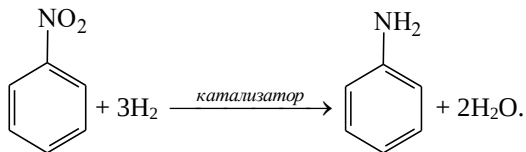
Так получают тринитротолуол и тринитрофенол (см. главу 15).

Присутствие нескольких нитрогрупп в молекуле делает ее нестабильной. Ди- и тринитропроизводные являются взрывчатыми веществами. Возможно, вам известны другие названия тринитротолуола – тротил, тол; а тринитрофенола – пикриновая кислота. Тринитротолуол – одно из самых старых (впервые получен в 1863 году) и самых широко используемых взрывчатых веществ. Тринитрофенол тоже служил военным с конца XIX века, им снаряжали снаряды, бомбы, мины. Сейчас это желтое вещество применяют в мирных целях – как индикатор для определения белков и аминокислот и при синтезе некоторых красителей.

Кстати, почему тринитрофенол называют кислотой? Ведь в его молекуле нет карбоксильной группы. Это еще один пример взаимного влияния атомов. Три нитрогруппы так сильно вытягивают электронную плотность из бензольного ядра, что оно стремится компенсировать эту потерю за счет оттягивания электронной плотности с OH-группы. В результате H⁺ отщепляется от тринитрофенола гораздо легче, чем от фенола. Пикриновая кислота по силе сравнима с серной кислотой, диссоциирующей по второй ступени. Её константа диссоциации равна $4,2 \cdot 10^{-1}$, на девять порядков больше, чем константа диссоциации фенола $1 \cdot 10^{-10}$ (если вы помните, фенол проявляет слабые кислотные свойства). Пикриновая кислота реагирует с активными металлами, щелочами, аммиаком, образуя соли – пикраты:



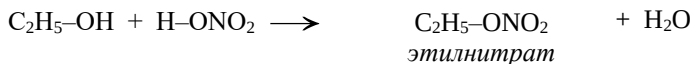
При действии восстановителей, например, водорода на катализаторе, сульфида аммония или цинка с соляной кислотой нитрогруппа превращается в аминогруппу NH₂. Эта реакция была открыта русским ученым Николаем Зининым (рис. 26.1) в 1842 г. и называется реакцией Зинина:



Можно сказать, что с реакции Зинина началась эпоха современного промышленного органического синтеза. Восстановление нитробензола –

это первая реакция, которую стали проводить в промышленных масштабах для получения синтетических продуктов – аминобензола (анилина), а из него – анилиновых красителей. Метод не устарел, анилин так получают до сих пор.

Эфиры азотной кислоты. Как вы уже знаете, сложные эфиры образуются при взаимодействии спиртов с кислотами. Кислота не обязательно должна быть карбоновой: сложные эфиры получаются и при реакциях спиртов с неорганическими кислородсодержащими кислотами. Азотная кислота не исключение – спирты также реагируют с азотной кислотой с образованием эфиров:



Многоатомные спирты могут образовывать эфиры с участием всех гидроксильных групп: так, при реакции глицерина с азотной кислотой получается глицеринтринитрат, который чаще называют просто нитроглицерином (рис. 26.2). Строго говоря, название «нитроглицерин» неверно, ведь в нитросоединениях атом азота связан с атомом кислорода. В данном же случае образуется сложный эфир азотной кислоты – нитрат. Нитроглицерин, как и другие эфиры азотной кислоты, взрывчат и наряду с этиленгликольдинитратом (рис. 26.3) применяется для изготовления динамита. Интересно, что нитроглицерин также употребляется в качестве лекарственного средства при сердечной недостаточности.

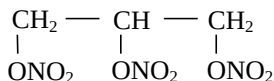


Рис. 26.2. Нитроглицерин

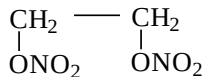


Рис. 26.3. Этиленгликольдинитрат

Амины можно рассматривать как производные аммиака NH_3 . Если заменить один из атомов водорода в аммиаке на органический радикал, получится первичный амин RNH_2 . Замена двух или трех атомов водорода дает вторичные R_2NH и третичные R_3N амины. Конечно, радикалы в составе вторичных и третичных аминов могут быть и разными.

Названия аминов чаще всего строятся, исходя из корня «амин». К нему присоединяются приставки, обозначающие радикалы. Например, вещество CH_3NH_2 называется метиламин; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{N}$ – метилдиэтиламин.



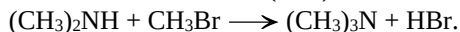
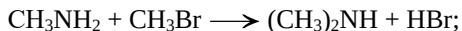
Рис. 26.1. Н.Н. Зинин (1812 – 1880)

Один из методов получения ароматических аминов мы уже рассмотрели – это восстановление нитросоединений (реакция Зинина).

Можно превратить галогеналкан в амин, действуя на него аммиаком. При этом атом галогена замещается на аминогруппу:



В избытке галогеналкана образуются вторичные и третичные амины:

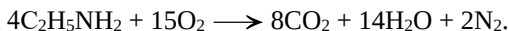


Большинство аминов – жидкости, лишь первые члены гомологического ряда метиламин и этиламин – газы при н. у. (а при обычных условиях – еще диметиламин и триметиламин, имеющие $T_{\text{кип}} +7^\circ\text{C}$ и $+3^\circ\text{C}$ соответственно). Амины имеют резкий запах, с одной стороны, похожий на запах аммиака, а с другой – на запах гниющей рыбы (в процессе гниения рыбы образуется триметиламин, он-то и придает ей неповторимый «аромат»). Амины есть в продуктах разложения белков, поэтому они присутствуют в отходах жизнедеятельности животных и выделяются при разложении их останков. Некоторые амины сильно ядовиты – достаточно сказать, что аминами являются печально известные трупные яды.

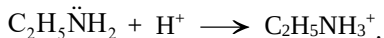
Амины полярны, а потому растворимы в воде (вспомните: подобное растворяется в подобном). Первичные и вторичные амины, имеющие связь N–H, образуют с водой водородные связи, что облегчает растворение. Растворимость третичных аминов меньше. Амины с большими углеводородными радикалами растворяются плохо (сравните с зависимостью растворимости спиртов от величины углеводородного радикала).

По строению насыщенные амины сходны с аммиаком и с алканами, поэтому они проявляют и схожие свойства. Но, поскольку аминогруппа влияет на углеводородный радикал, а он, в свою очередь, на аминогруппу, свойства аминов не являются простым повторением свойств аммиака и алканов.

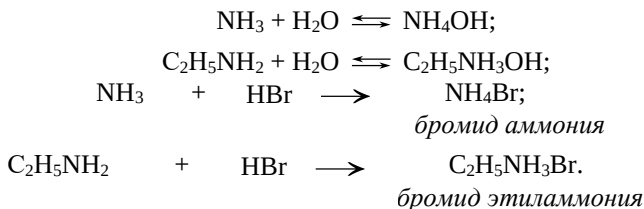
При поджигании амины, как и алканы, горят на воздухе. Азот аминогруппы при этом окисляется до молекулярного азота:



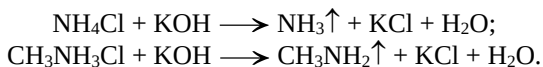
Так же, как и у аммиака, атом азота в аминах имеет неподелённую электронную пару, за счет которой может образоваться донорно-акцепторная связь с ионом водорода:



Таким образом, подобно аммиаку, амины проявляют свойства оснований:

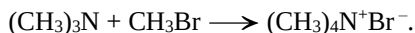


Водные растворы растворимых аминов имеют щелочную реакцию, с кислотами образуют соли алкиламмония. Сильные основания – щелочи – вытесняют из этих солей амины:



Основные свойства аминов несколько выше, чем у аммиака. Образование донорно-акцепторной связи с ионом водорода происходит тем легче, чем выше электронная плотность на атоме азота. Атомы водорода в аммиаке не могут предоставить атому азота значительную электронную плотность: ведь у них всего по одному электрону. Углеводородные же радикалы содержат много электронов и охотно «делятся» ими с атомом азота.

Амины, подобно аммиаку, способны реагировать с галогеналканами, замещая атом галогена (уравнения реакций см. выше). Остается добавить, что замещать галоген могут и третичные амины, так что реакция может пойти и дальше:



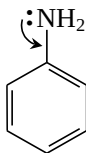
При этом образуется четвертичная аммониевая соль $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ – бромид тетраметиламмония.

Химические свойства аминосоединений во многом подобны химическим свойствам аммиака.

Простейший представитель класса ароматических аминов – анилин. Чистый анилин – бесцветная маслянистая жидкость, немного растворимая в воде.

Анилин состоит из бензольного кольца и присоединенной к нему аминогруппы, т. е. формально анилин – первичный амин. Однако свойства анилина (и прочих ароматических аминов) довольно существенно отличаются от свойств неароматических первичных аминов.

Если вы вспомните про строение и свойства фенола, то, возможно, сообразите, как отражается на свойствах вещества сочетание бензольного кольца и заместителя, имеющего неподеленную электронную пару.

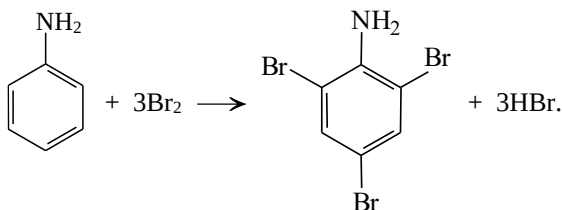


анилин

Неподеленная пара атома азота вовлекается в общую электронную плотность бензольного кольца. Давайте рассмотрим, к чему это приводит.

Основные свойства аминов и аммиака проявляются благодаря неподелённой электронной паре. Однако электронная пара анилина «втянута» в кольцо, и электронная плотность на азоте анилина понижена. Значит, анилин будет более слабым основанием, чем амины и аммиак (сравните с фенолом, который является более сильной кислотой, чем спирты и вода).

Электронная плотность в бензольном кольце у анилина, напротив, повышена. Это приводит к облегчению электрофильного замещения. В отличие от менее активного в подобных реакциях бензола, анилин реагирует с бромной водой, при этом сразу образуется 2,4,6-триброманилин¹ – белый осадок:



Это качественная реакция на анилин и другие аминокбензолы.

Высокая электронная плотность в кольце облегчает также его окисление. Так, анилин обычно окрашен в коричневый цвет из-за того, что часть его окисляется кислородом воздуха даже в нормальных условиях (напомним, что фенол также легко окисляется, в отличие от бензола). Из продуктов окисления анилина получают анилиновые красители, отличающиеся стойкостью и яркостью.

Бензольное кольцо и аминогруппа в анилине влияют друг на друга. Из-за влияния бензольного кольца на аминогруппу анилин – более слабое основание, чем амины и аммиак. Благодаря влиянию аминогруппы на бензольное кольцо анилин легче вступает в реакции замещения, чем бензол.

¹ На самом деле состав образующегося продукта несколько сложнее.

Многие производные ароматических аминов физиологически активны. Из анилина получают применяющиеся для местного наркоза анестезин и новокаин; противобактериальное средство стрептоцид (пара-аминобензолсульфамид); популярное обезболивающее и жаропонижающее средство парацетамол (пара-ацетоаминофенол) – действующее начало таких препаратов, как эффералган, панадол, калпол, тайленол (рис. 26.4).

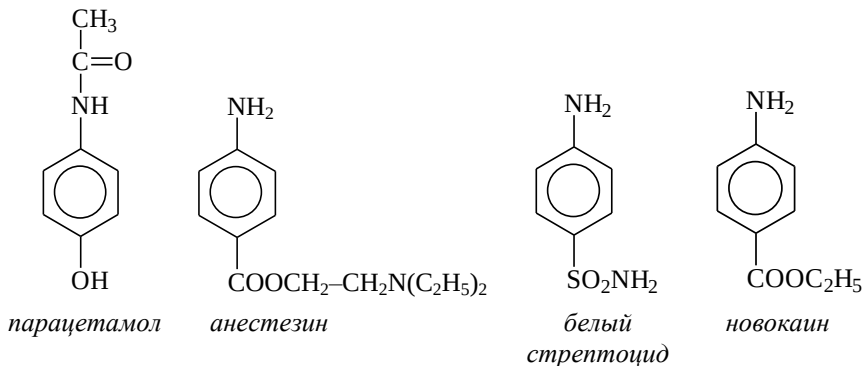


Рис. 26.4. Формулы некоторых лекарственных веществ

Анилин также является сырьем для производства пластмасс, фотореактивов, взрывчатых веществ. Структурная формула одного из них, под названием гексанитродифениламин или гексил, изображено на рис. 26.5. Обратите внимание, сколько в нем нитрогрупп. Именно им гексил обязан своими взрывчатыми свойствами.

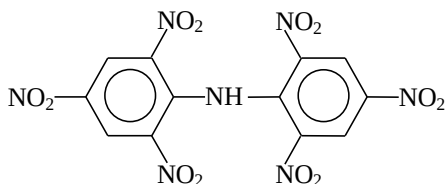


Рис. 26.5. Гексил

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое нитросоединения, сложные эфиры азотной кислоты и амины;
- уметь составлять структурную формулу амина по названию и название по структурной формуле;
- уметь объяснять причину основных свойств аминов;
- знать основные физические и химические свойства аминов.

Домашнее задание

1. Выберите из списка: а) кислоты; б) основания; в) вещества, проявляющие и те, и другие свойства; г) вещества, не проявляющие ни тех, ни других свойств.

а) C_2H_5OH ;

б) C_6H_5OH ;

в) $C_6H_5NH_2$;

г) $HO-C_6H_5-NH_2$ (*пара*);

д) CH_3COOH ;

е) $C_6H_5(COOH)-OH$ (*орто*);

ж) $C_6H_5(COOH)-NH_2$ (*орто*);

з) пикриновая кислота;

и) $C_6H_5NO_2$;

к) $HOOC-C_6H_5-NO_2$.

2. Нерадивый лаборант, заглянув в шкаф с реактивами, обнаружил, что от трех очень давно стоящих на полке баночек с твердыми веществами отвалились этикетки. На этикетках – подписи: фенол, анилин, пикриновая кислота. Предложите как можно больше способов определения, какое вещество находится в каждой баночке.

3. Тот же лаборант восстанавливал нитробензол по Зинину. Он смешивал нитробензол, железные стружки и соляную кислоту (при этом происходит реакция нитробензола с атомарным водородом в момент выделения последнего из кислоты).

А) Напишите уравнения обеих реакций.

Б) Рассчитайте, сколько нужно взять стружек и 20 %-ной соляной кислоты, чтобы они прореагировали с 12,3 г нитробензола.

В) Лаборант взял рассчитанные количества реагентов, однако у него получилась смесь, содержащая по 50 % (по массе) нитробензола и анилина. С каким выходом идет эта реакция?

Г) Как разделить полученную смесь?

4. Химик хотел синтезировать 2,4,6-тринитрофенол. Но вместо фенола он случайно взял метилбензол.

1) Приведите уравнения реакций и названия всех веществ по тривиальной номенклатуре и номенклатуре ИЮПАК.

2) На основании каких свойств продуктов химик мог заметить, что получил не то?

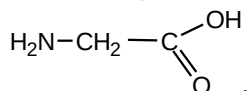
3) Узнав об ошибке, химик не расстроился. Как вы думаете, какова была область его интересов и для чего ему понадобился 2,4,6-тринитрофенол? Огорчился бы он, если бы спутал фенол не с метилбензолом, а с глицерином? Что он получил бы в этом случае? Напишите уравнение реакции.

27. Аминокислоты

Ранее в нашем курсе обсуждались в основном свойства органических соединений, содержащих одну или несколько одинаковых функциональных групп (моно- или полифункциональные соединения). Однако в природе очень широко распространены вещества, молекулы которых включают в себя несколько разных функциональных групп – *гетерофункциональные соединения*. Вы уже немного знакомы с ними на примере оксикислот и углеводов. Мы рассмотрим важнейшие для всего живого на Земле гетерофункциональные соединения – *аминокислоты*.

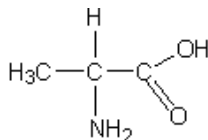
Аминокислоты – это органические соединения, молекулы которых содержат и карбоксильную группу, и аминогруппу.

Простейшая аминокислота – *глицин*:



Она выделена в 1820 г. французским ученым А. Браконо. Нагревая отходы от разделки мясных туш – кожу, хрящи, сухожилия – с водным раствором серной кислоты, он получил сладкие белые кристаллы. Вещество сначала называли гликокол и долгое время считали углеводом. Впоследствии оно получило название глицин.

По правилам номенклатуры ИЮПАК нумерация основной цепи аминокислот начинается с карбоксильной группы. Аминогруппу обозначают приставкой *амино-* и указывают ее номер. Так, глицин, согласно номенклатуре, называют аминокусусной (или аминоэтановой) кислотой, а *аланин*:

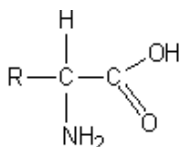


2-аминопропановой кислотой.

В биологии и химии широко распространены названия аминокислот, в которых расположение аминогруппы по отношению к карбоксильной группе обозначается греческими буквами. Если аминогруппа и карбоксильная группа находятся у одного и того же атома углерода, то такая аминокислота называется α -аминокислотой. В β -аминокислотах функциональные группы разделены двумя атомами углерода, в γ - – тремя и т. д. Согласно этой номенклатуре аланин называют α -аминопропановой кислотой.

Кроме того, многие природные аминокислоты имеют тривиальные названия. Такие кислоты принято сокращенно обозначать латинскими буквами. Так, например, глицин обозначают Gly.

Таблица 27.1. Примеры некоторых природных α -аминокислот с общей формулой



Название кислоты	Заместитель R	Сокращённое обозначение
Глицин	–H	Gly
Аланин	–CH ₃	Ala
Аспарагиновая кислота	–CH ₂ –COOH	Asp
Цистеин	–CH ₂ –SH	Cys
Лизин	–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –NH ₂	Lys
Тирозин	–CH ₂ –C ₆ H ₄ –OH	Tyr
Глутаминовая кислота	–CH ₂ –CH ₂ –COOH	Glu

Обратите внимание, что молекулы природных аминокислот могут включать и другие функциональные группы. Например, цистеин содержит меркапто-группу SH, тирозин – бензольное кольцо и фенольный гидроксил в *пара*-положении. В состав молекулы лизина входят две аминогруппы, а в состав молекул аспарагиновой и глутаминовой кислот – две карбоксильные группы и т. п.

Для аминокислот характерны *изомерия цепи и изомерия взаимного расположения аминогруппы и карбоксильной группы*. Приведем в качестве примера изомеры аминобутановой кислоты и их названия (табл. 27.2).

Важнейшие вещества органической жизни – белки – состоят из остатков только α -аминокислот. Но в организме встречаются и другие аминокислоты. Например, γ -аминомасляная кислота, ГАМК, играет важную роль в механизме передачи нервного импульса.

Для всех α -аминокислот с четырьмя различными заместителями у α -атома углерода возможно существование оптических (зеркальных) изомеров. В ряду аминокислот (как и углеводов) оптические изомеры

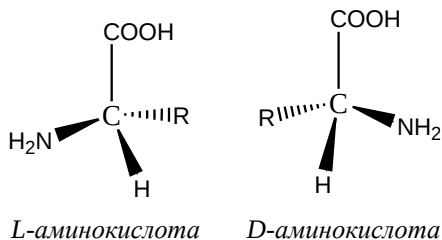
принято обозначать латинскими буквами *L*- (от лат. *laevus* – «левый») и *D*- (от лат. *dexter* – «правый»).

Таблица 27.2. Изомерные аминобутановые кислоты и их названия

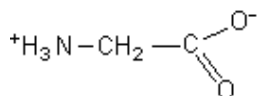
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$	2-аминобутановая кислота (2-аминомасляная кислота, α -аминомасляная кислота)
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	3-аминобутановая кислота (3-аминомасляная кислота, β -аминомасляная кислота)
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$	4-аминобутановая кислота (4-аминомасляная кислота, γ -аминомасляная кислота, ГАМК)
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2-амино-2-метилпропановая кислота
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	3-амино-2-метилпропановая кислота

Белки всех живых организмов на земле построены из аминокислот *L*-ряда. Есть исключения, но они только подтверждают правило. *D*-аминокислоты крайне редко, но все же встречаются. Например, они присутствуют в оболочке бактерии сибирской язвы. Именно поэтому она не разрушается ферментами, разрывающими белковые цепи *L*-аминокислот.

В молекуле аминокислоты присутствуют одновременно две функциональные группы противоположного химического характера – основная (аминогруппа) и кислотная

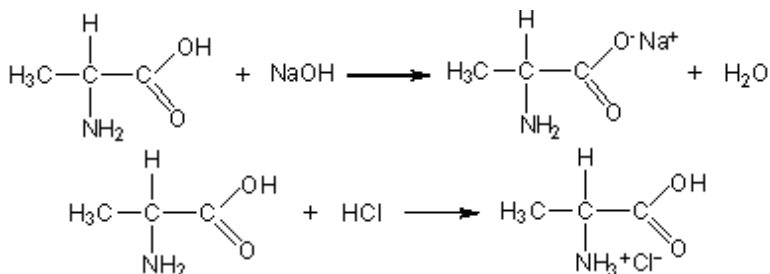


(карбоксильная группа). Эти группы взаимодействуют друг с другом. В нейтральных растворах и твердом состоянии ион водорода карбоксильной группы переходит на неподеленную электронную пару аминогруппы, т. е. она протонируется. Поэтому аминокислоты правильнее представлять в виде так называемых внутренних солей типа:



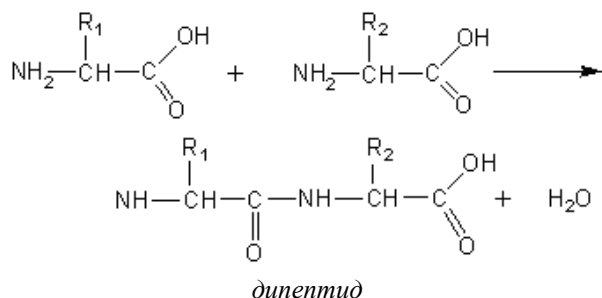
Эта особенность определяет физические свойства аминокислот. Подобно неорганическим солям, аминокислоты – твердые, кристаллические вещества, растворимые в воде и малорастворимые в органических растворителях. Некоторые аминокислоты обладают сладким вкусом.

Наличие двух противоположных по характеру групп определяет и химические свойства аминокислот. Эти вещества способны реагировать и с сильными кислотами, и с щелочами, а значит, являются *амфотерными* органическими соединениями.



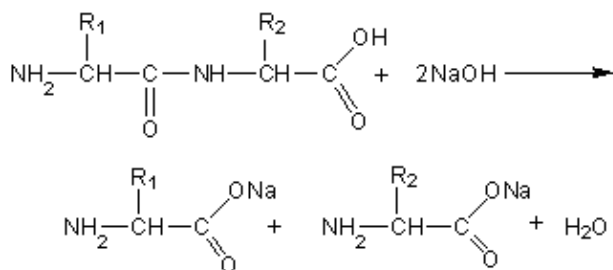
Аминокислоты – амфотерные органические соединения благодаря наличию в молекуле основной аминогруппы и кислотной карбоксильной группы.

В определенных условиях (например, при воздействии некоторых ферментов), аминокислоты способны реагировать друг с другом с выделением воды и образованием связи между атомом углерода карбоксильной группы и атомом азота. Связь, которой соединены остатки аминокислот, носит название *амидной* связи. Если же между собой соединены остатки α-аминокислот, то такую связь называют *пептидной*, а вещество, состоящее из остатков аминокислот – *пептидом*.

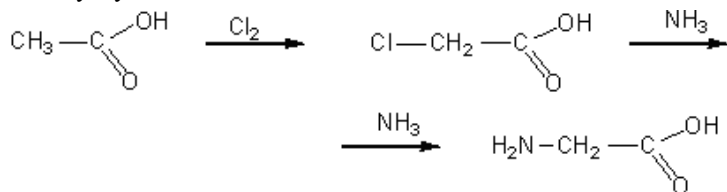


Из двух остатков α -аминокислот образуется *dipeptid*, из трех – трипептиды, из четырех – тетрапептид и т. д. Высокомолекулярное соединение, построенное из остатков α -аминокислот, называют *полипептидом*. *Белки* – это природные полипептиды с молекулярной массой более 6000.

Основным методом получения аминокислот является гидролиз природных полипептидов и белков. *Гидролиз* – реакция, обратная образованию пептида, – протекает при нагревании его в водном растворе кислоты или щелочи:



Глицин – единственную природную аминокислоту, не содержащую асимметрический атом углерода, – получают синтетическим путем в две стадии из уксусной кислоты:



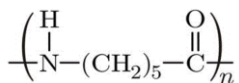
Роль природных α -аминокислот состоит прежде всего в том, что они являются «строительным материалом» белка. Для строительства всего многообразия белков живые организмы используют всего лишь около 20 аминокислот. Часть из этих аминокислот организм человека способен

синтезировать, а часть (8 аминокислот) может использовать только в готовом виде. Эти так называемые *незаменимые аминокислоты* должны в необходимом количестве поступать в организм с пищей. При нехватке даже одной из них организм не сможет строить новые белки. Вот поэтому пища обязательно должна содержать разнообразные белковые продукты.

Некоторые природные аминокислоты не участвуют в построении белков, но, тем не менее, очень важны для организма. Это, помимо ГАМК, гормон щитовидной железы аминокислота тироксин, образующаяся при йодировании тирозина (рис. 27.1). Недостаток или избыток тироксина в организме приводит к серьезным заболеваниям.

В качестве пищевой добавки используются соли глутаминовой кислоты (прежде всего, глутаминат/глутамат натрия). Они обладают интересным свойством усиливать вкус продуктов и поэтому являются непременной добавкой в сухих полуфабрикатных супах, «мясных» бульонных кубиках и т. п. Глутаминаты, первоначально выделенные из морских водорослей, широко используются в восточной – японской, корейской и китайской – кухне. Некоторые аминокислоты, например, глицин и ГАМК, используют как лекарственные средства.

Синтетические аминокислоты, в которых аминогруппа и карбоксильная группа разделены несколькими атомами углерода, применяют в промышленности для синтеза *полиамидов*, идущих на изготовление волокон и тканей. Например, всем известный полимер капрон образован из ϵ -аминокапроновой кислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$:



Капрон получают реакцией поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты в виде смолы, а затем вытягивают из нее волокна. Капроновые ткани удобны, легки, не пропускают влагу, но не лишены ряда недостатков. Капрон неустойчив к действию кислот, щелочей, высоких температур. Изделия из капрона нельзя гладить горячим утюгом ($T_{\text{пл}} 215^\circ\text{C}$).

Поликонденсацией *пара*-диаминобензола и терефталевой (*пара*-бензолдикарбоновой кислоты) получают ещё один полиамидный материал –

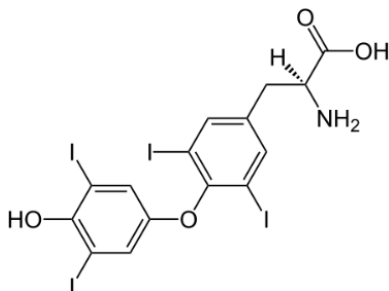


Рис. 27.1. Тироксин

кевлар (рис. 27.2). Это очень прочное и при этом лёгкое вещество выдерживает нагревание 400°C . Кевлар настолько прочен, что его используют для изготовления бронежилетов и защитных касок для мотоциклистов.

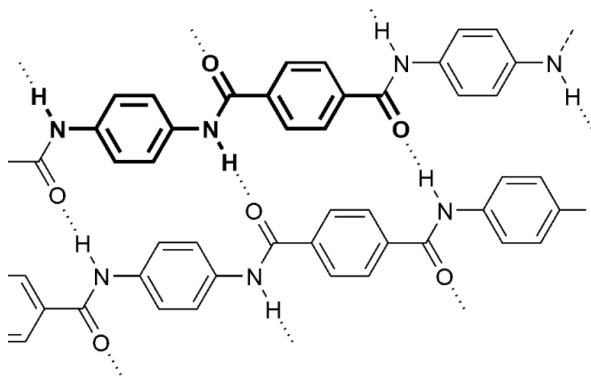


Рис. 27.2. Кевлар

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое аминокислоты;
- знать структурные формулы глицина и аланина;
- уметь объяснять причину амфотерных свойств аминокислот;
- уметь составлять уравнения реакций, характеризующих кислотные и основные свойства аминокислот, образования пептидов и их гидролиза.

Домашнее задание

1. Приведите структурные формулы всех изомерных аминокислот состава: а) $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$; б) $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК. Какие из них существуют в виде оптических изомеров?

Подсказка. Проверьте наличие асимметрических атомов в этих молекулах.

2. Приведите структурные формулы аминокислот: а) α -аминокапроновой; б) γ -аминовалериановой; в) 2,4-диаминогексановой; г) 2,5-диаминогександиовой.

3. Напишите уравнения реакций получения α -аланина: а) гидролизом дипептида; б) вытеснением сильной кислотой из соли; в) взаимодействием 2-бромпропановой кислоты с аммиаком.

4. Составьте схему синтеза α -аланина из пропановой кислоты.

5. Напишите уравнения реакций взаимодействия α -аланина с: а) натрием; б) оксидом лития; в) гидроксидом рубидия; г) соляной кислотой; д) серной кислотой; е) этиловым спиртом. Предложите еще 2 вещества, с которыми будет взаимодействовать α -аланин.

6. Растворы каких природных α -аминокислот имеют а) кислую; б) основную среду? В какой цвет окрасятся в этих растворах лакмус, метилоранж, фенолфталеин?

Подсказка. Поскольку аминогруппа и карбоксильная группа компенсируют кислотно-основные свойства друг друга, в молекуле должны присутствовать дополнительные кислотные или основные группы.

7. Сколько разных дипептидов можно получить, если имеются цистеин и тирозин? Запишите их условные формулы в виде последовательности аминокислот (Cys–Tyr). Напишите уравнение реакции образования одного из них.

8. Сколько разных дипептидов можно получить, если имеются цистеин, тирозин и аланин? Запишите их условные формулы в виде последовательности аминокислот. Напишите уравнение реакции образования одного из них.

9. Сколько разных трипептидов можно получить, если имеются аланин и глицин? Запишите их условные формулы в виде последовательности аминокислот. Напишите уравнение реакции гидролиза одного из них.

28. Пептиды и белки

Пептиды, как уже говорилось – природные молекулы, построенные из остатков *L*- α -аминокислот, соединенных пептидной связью. Природные высокомолекулярные пептиды называют белками.

Пептидная связь любых пептидов, как упоминалось в предыдущей главе, гидролизуетея в кислой или щелочной среде, а также под воздействием определенных ферментов. Ферменты расщепляют белки не только в организме (в желудке и кишечнике), их добавляют в стиральные порошки для устранения белковых загрязнений при низкой температуре.

При гидролизе получается смесь аминокислот. Изучение продуктов частичного и полного гидролиза пептидов и белков играло важную роль в установлении их строения. Так было установлено, что все разнообразие белков построено примерно из 20 аминокислот.

Но изучение строения белка не ограничивается определением аминокислотного состава. Важной и сложной научной задачей является определение последовательности аминокислотных остатков – *первичной структуры белка*. В 50 гг. XX века английский биохимик Ф. Сенджер получил Нобелевскую премию за расшифровку последовательности аминокислот в инсулине. На выяснение первичной структуры инсулина Сенджеру потребовалось 10 лет, а инсулин содержит всего 51 аминокислотный остаток. Он состоит из двух цепей, одна из которых включает в себя 21, а другая – 30 аминокислотных остатков. Для сравнения – белок гемоглобин состоит

из 4 пептидных цепочек, каждая из которых содержит по 140 остатков аминокислот. Есть белки, содержащие около 3000 аминокислотных остатков.

Свойства белка зависят не только от первичной структуры, но и от расположения полипептидной цепи в пространстве. Между различными частями белковой молекулы существуют дополнительные взаимодействия, формирующие ее структуру. Чем отличается сырое яйцо от вареного? Различной структурой одного и того же белка.

В молекуле белка между атомом кислорода карбоксильной группы и атомом водорода аминогруппы разных аминокислотных остатков возникают водородные связи. Структуры, которые возникают при этом, называют *вторичной структурой белка*. Часто полипептидные цепи образуют α -спираль, закрученную в правую сторону (связи образуют атом кислорода группы $\text{C}=\text{O}$ i -той аминокислоты и атом водорода группы NH_2 $(i + 4)$ -той аминокислоты (рис. 28.1).

Это не единственный способ упаковки. С помощью водородных связей молекулы белков могут образовывать, например, слои или жгуты. β -Структура (складчатый лист) образуется межцепочечными водородными связями или связями между участками одной полипептидной цепи, изогнутой в обратном направлении (рис. 28.2). Так устроен фиброин – белок натурального шелка.

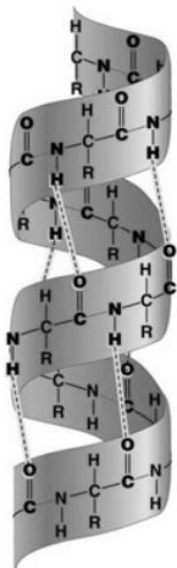


Рис. 28.1. Вторичная структура белка, α -спираль

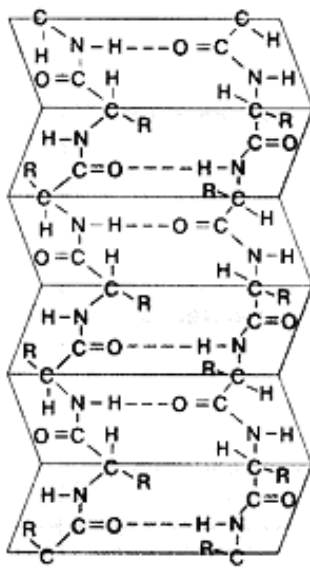


Рис. 28.2. Вторичная структура белка, β -структура

Витки спирали или «гармошка» β -структуры могут так или иначе складываться или изгибаться. В результате полипептидная цепь может принимать еще одну степень упорядочения – *третичную структуру*. При этом между участками полипептидной цепи возникают различные взаимодействия (рис. 28.3). Это образование дисульфидных мостиков между цистеиновыми остатками, ионные связи между боковыми карбоксильными группами и аминогруппами (солевые мостики), сложноэфирные связи между боковыми карбоксильными группами и ОН-группами остатков серина или треонина (сложноэфирные мостики), а также гидрофобные взаимодействия – стремление молекулы свернуться так, чтобы углеводородные остатки были сближены друг с другом внутри клубка, а внешний слой составляли группы, взаимодействующие с полярными молекулами воды. К гидрофобным относят также такое необычное взаимодействие, как π - π -стэкинг – притяжение между плоскостями двух бензольных колец за счет частичного перекрывания p -орбиталей атомов углерода.

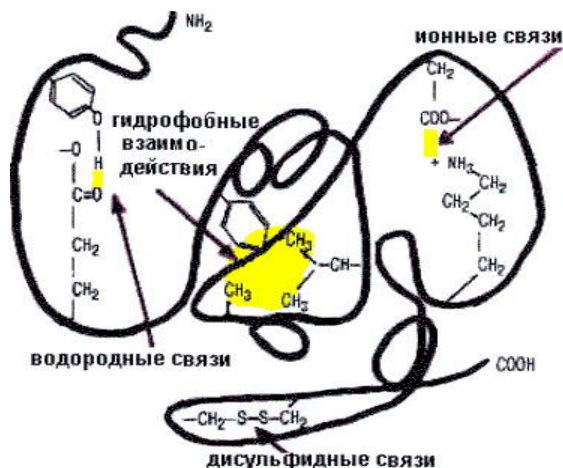


Рис. 28.3. Внутрибелковые взаимодействия, ответственные за формирование третичной структуры

Разрыв и образование дисульфидных мостиков используется при химической завивке волос: вначале природная структура волос разрушается под действием реагентов-восстановителей, разрывающих связи S-S, затем волосам придается желаемая структура, и под действием реагентов-окислителей формируются новые дисульфидные мостики в других местах.

Четвертичная структура – объединение нескольких полипептидных цепей в один белок.

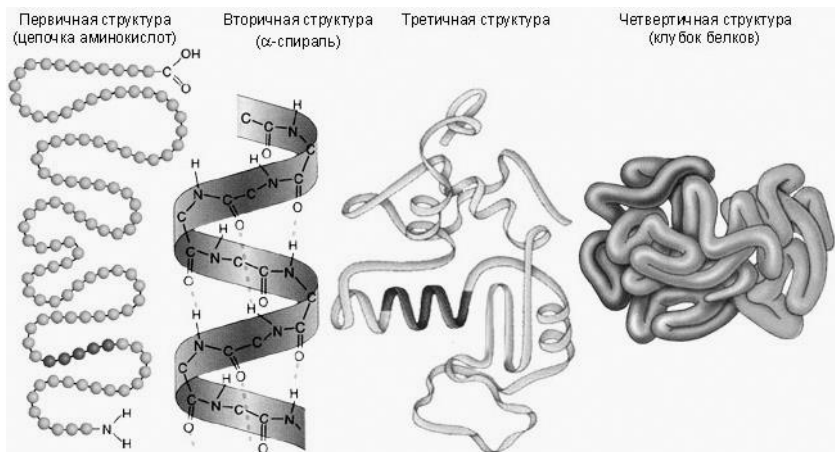


Рис 28.4. Структуры белка

Вторичная, третичная и четвертичная структуры белка легко разрушаются при самых разных воздействиях: нагревании, действии растворов кислот и щелочей, спирта, солей тяжёлых металлов и др., иногда даже при энергичном встряхивании. При воздействиях такого рода исчезают свойства природного белка – происходит его *денатурация*. Денатурация белка протекает, например, при варке яйца или скисании молока,

Какие химические свойства, кроме денатурации и гидролиза, характерны для белков? Во-первых, поскольку полипептидная цепь содержит в среднем одинаковое число боковых аминогрупп и карбоксильных групп, у белков наблюдается амфотерность.

Во-вторых, при нагревании белки разлагаются с выделением летучих продуктов, издавая характерный запах жженных перьев. Это свойство можно использовать как качественную реакцию на белок (например, чтобы отличить шерсть или шелк от их искусственных заменителей – полиакрилонитрила и полиэфирных волокон).

Есть и другие качественные реакции на белок: например, *ксантопротеиновая* – пожелтение белка при действии концентрированной азотной кислоты (окраска появляется за счет нитрования бензольных колец, входящих в состав остатков ароматических аминокислот). *Биуретовая* реакция – окрашивание в ярко-фиолетовый цвет при действии раствора соли меди (II) в щелочной среде – обусловлена образованием комплексов иона меди (II) с боковыми аминогруппами.

Кратко рассмотрим *функции белков и пептидов в организме*. Белки и пептиды – важнейшие вещества живого организма. Не менее 50% по массе органических соединений животной клетки составляют именно белки.

Как правило, в состав фермента, кроме белка, входит активная группа – органическое соединение небелковой природы, часто содержащее ион металла, «пришитое» к белку химическими связями. Белковая часть молекулы обеспечивает распознавание и нужное расположение реагентов, а активная группа разрывает одни химические связи и помогает образоваться другим. Названия ферментов чаще всего производят от реакции, которую они проводят, и добавляют суффикс *-аза*: так, алкогольдегидрогеназа – фермент, который дегидрирует спирт, переводя его в альдегид; РНК-полимераза строит полимерную цепь рибонуклеиновой кислоты и т. п.

Рис. 28.5. Вазопрессин

Рис. 28.6. Инсулин

Гормоны и некоторые другие белки (гистоны, репрессоры, частично ферменты) выполняют *регуляторную функцию*. Например, водный обмен в организме контролирует нонапептид (9 аминокислотных остатков) вазопрессин (рис. 28.5). А полипептид инсулин контролирует метаболизм сахаров в организме (рис. 28.6). Нарушение инсулинового обмена приводит к тяжелой болезни – сахарному диабету.

Однако регулирование невозможно без контроля. *Сигнальная функция* обеспечивается рецепторными белками, такими как родопсин (фоторецептор, воспринимающий действие света на сетчатку глаза), холинорецептор (отвечает за передачу нервных импульсов) и др.

Белки являются также переносчиками веществ в организме, выполняя тем самым *транспортную функцию*. Так, гемоглобин крови, о котором мы уже упоминали, переносит кислород. В «захвате» молекулы кислорода участвует активная группа – гем, прикрепленная к белку. Гем содержит ион железа; присоединяя кислород, Fe^{+2} переходит в Fe^{+3} , а в клетках идет обратный процесс. Объединение четырех белков с гемами в четвертичную структуру гемоглобина значительно повышает эффективность транспорта кислорода по сравнению, например, с миоглобином – белком без четвертичной структуры, отвечающим за перенос кислорода внутри мышечной клетки.

Некоторые организмы используют для переноса кислорода гемоцианин – белок, в активной группе которого содержится ион меди. Их кровь не красного цвета, а голубого².

Защитную функцию выполняют, в частности, белки, отвечающие за иммунитет, уничтожающие «интервентов» (иммуноглобулины, интерферон), белки свертываемости крови, предохраняющие организм от чрезмерной кровопотери, токсины и яды. Действующее начало яда бледной поганки – дипептиды, из смеси пептидов и белков состоят змеиные яды. Некоторые антибиотики имеют белковую природу (неокарциностатин, актиностатин).

Белки несут также *энергетическую функцию*, представляя собой питательные вещества. При полном окислении 1 г белка выделяется в среднем 17 кДж. Типичные питательные белки – альбумин (яичный белок), казеин (содержится в молоке).

Интересно, что некоторые пептиды обладают сладким вкусом. Дипептид аспартам слаще сахара в 200 раз и является распространенным его заменителем (рис. 28.7). Существуют природные полипептиды, в 3000 раз более сладкие, чем сахар.

² Это довольно примитивные существа, а вовсе не аристократы. Гемоглобин эффективнее гемоцианина, и, видимо, не случайно именно организмы, использующие гемоглобин, получили дальнейшее эволюционное развитие.

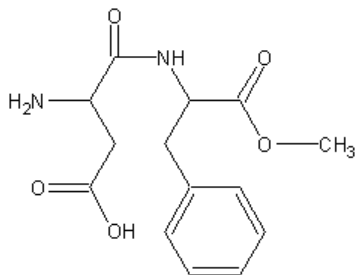


Рис. 28.7. Аспартам

К следующему занятию вы должны

- знать, что такое белки;
- уметь объяснить, за счёт каких взаимодействий образуются структуры белка;
- знать, что такое гидролиз белка и денатурация белка;
- знать основные функции белков в организме.

Домашнее задание

1. При гидролизе пентапептида были обнаружены 3 трипептида: Gly–Gly–Tyr, Met–Phe–Gly и Phe–Gly–Gly. Определите последовательность аминокислот в этом пептиде.

2. В смеси продуктов гидролиза пентапептида были обнаружены Gly, Ala, Tyr, Tyr–Ala, Ala–Ala, Gly–Ala. Предположите последовательность аминокислот в этом пептиде.

3. Изобразите схему образования связи между боковыми группами аспарагиновой кислоты и лизина. Как называется эта связь?

4. Изобразите схему образования дисульфидного мостика между двумя молекулами цистеина.

5. Изобразите схему образования сложноэфирной связи между серином $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{OH}$ и боковой карбоксильной группой глутаминовой кислоты.

6. К каким взаимодействиям при образовании третичной структуры способен остаток:

- а) фенилаланина $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ (Phe);
- б) метионина $\text{CH}_3\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ (Met);
- в) треонина $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ (Tre)
- г) аргинина $\text{HN=C(NH}_2\text{)-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ (Arg)?

29. Гетероциклические азотсодержащие соединения

Гетероциклами называют циклические органические соединения, в состав цикла которых, помимо атомов углерода, входят и атомы других элементов – гетероатомы. Наибольшее значение имеют соединения, в которых в состав шести- и пятичленных колец входят атомы азота, кислорода или серы. Изученные нами циклические формы углеводов относятся к кислородсодержащим гетероциклам.

Гетероциклическими являются и другие важные природные вещества, ряд ценных лекарственных препаратов, красители и т. д. Синтетические гетероциклы – краун-эфиры и криптанды – используются как эффективные комплексообразователи (рис. 29.1). Мы лишь кратко познакомимся с некоторыми азотсодержащими гетероциклами.

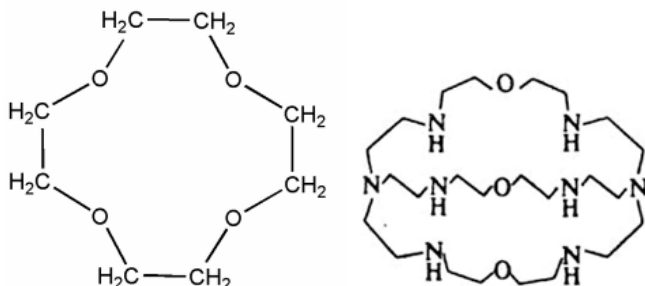
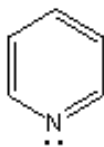
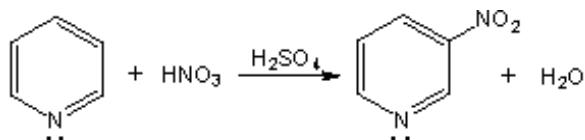


Рис. 29.1. Краун-эфир (слева) и криптанд (справа)

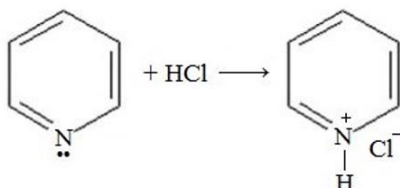
Ненасыщенный шестичленный гетероцикл с одним атомом азота в кольце – *пиридин* – можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа CH заменена атомом азота:



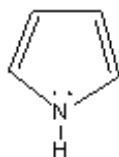
Шесть p -электронов двойных связей пиридина образуют единое π -электронное облако. Поэтому пиридин, подобно бензолу, проявляет ароматические свойства. Пиридин устойчив к действию окислителей, для него нехарактерны реакции присоединения по двойным связям. Пиридин вступает в реакции электрофильного замещения, но в этих процессах он существенно менее реакционноспособен, чем бензол.



Неподеленная электронная пара азота не входит в π -электронное облако ароматической системы, поэтому атом азота пиридина, подобно азоту в молекулах аминов, способен присоединять ион водорода. Таким образом, пиридин проявляет основные свойства. Реагируя с кислотами, пиридин образует соли:



Ненасыщенный пятичленный азотсодержащий гетероцикл – *пиррол* – так же, как и пиридин, проявляет ароматические свойства, однако характер образования π -электронного облака из шести электронов другой. По одному электрону в шестерку вносят четыре атома углерода, а еще два электрона – неподеленная электронная пара азота.

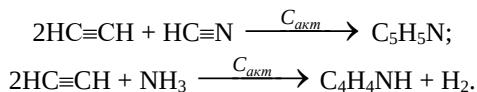


Неподеленная электронная пара пиррольного азота, вовлеченная в образование π -электронного облака, не может присоединять ион водорода. Поэтому пиррол лишен основных свойств. Напротив, за счет атома водорода, связанного с азотом, он способен проявлять свойства очень слабой кислоты, реагируя, например, с калием с образованием соли:

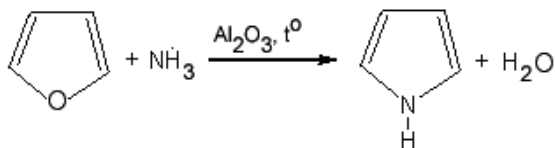


Пиридин и его гомологи выделяют из каменноугольной смолы. Кроме того, пиридин и пиррол можно получить способом, аналогичным синтезу бензола тримеризацией ацетилена. Вместо одной молекулы

ацетилена в случае пиридина участвует циановодород $\text{HC}\equiv\text{N}$, а в случае пиррола – аммиак NH_3 . Смесь ацетилена и циановодорода или ацетилена и аммиака пропускается над активированным углем или некоторыми оксидами металлов (Cr_2O_3 , Fe_2O_3):



Пиррол также получают из других гетероциклов, например:



Пиридин и пиррол – бесцветные жидкости со специфическим запахом, чуть легче воды.

Гетероциклы, содержащие несколько атомов азота, входят в состав важнейших соединений живого организма – нуклеиновых кислот (ДНК и РНК). На основе пиримидина и пурина построены пиримидиновые и пуриновые основания (рис. 29.2).

Нуклеиновые кислоты – дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК) – природные высокомолекулярные соединения, обеспечивающие хранение и передачу наследственной информации и синтез белков в живом организме. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пиримидиновых и пуриновых оснований, ортофосфорная кислота и углевод (рибоза в случае РНК и дезоксирибоза в случае ДНК).

При частичном гидролизе нуклеиновых кислот выделяют смесь нуклеотидов, молекулы которых состоят из остатков фосфорной кислоты, углевода и азотистого основания. На основе рибозы построены рибонуклеотиды – основная структурная единица РНК (рис. 29.3), а ДНК построена из дезоксирибонуклеотидов (рис. 29.4).

Нуклеотиды в молекулах ДНК и РНК соединены друг с другом за счет образования сложных эфиров фосфорной кислоты и гидроксильных групп при третьем и пятом атомах углерода углеводного остатка (рис. 29.5).

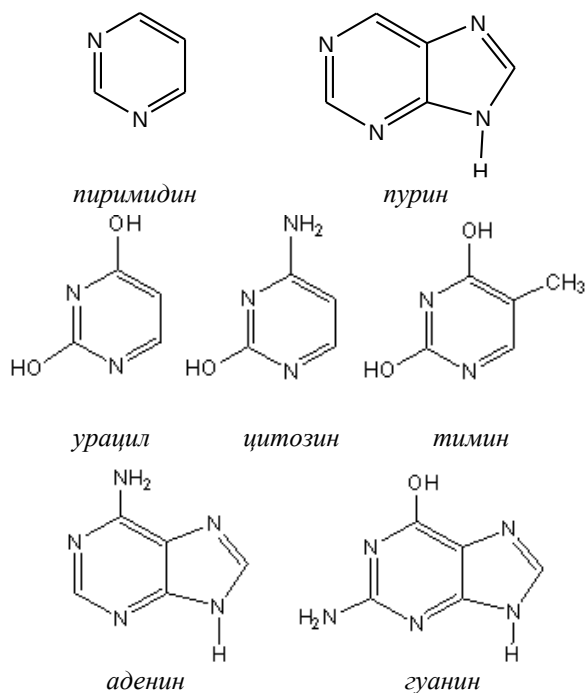


Рис. 29.5. Пиримидиновые и пуриновые основания

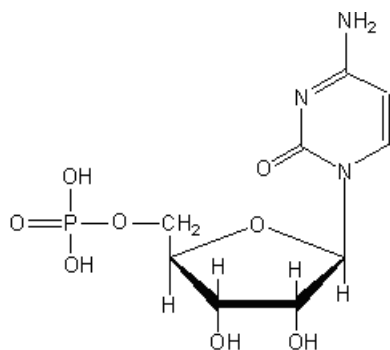


Рис. 29.3. Рибонуклеотид

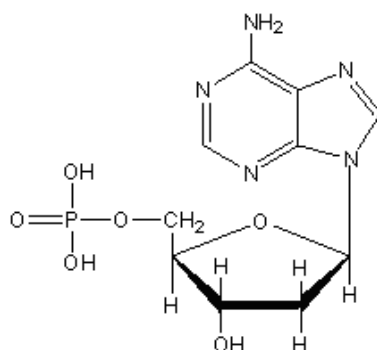


Рис. 29.4. Дезоксирибонуклеотид

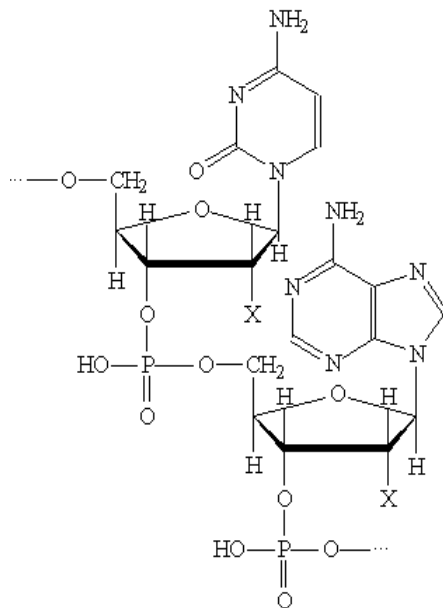


Рис. 29.5. Фрагмент цепочки ДНК

Молекула ДНК представляет собой двойную спираль, в которой цепочки двух полинуклеотидов закручены вокруг общей оси и связаны друг с другом за счет водородных связей между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями. Биологические функции ДНК определяются последовательностью нуклеотидов в молекуле. Важнейшее свойство ДНК – комплементарность, т. е. избирательность. Тимин образует водородные связи только с аденином, а цитозин – только с гуанином (рис. 29.6). Таким образом, последовательность нуклеотидов в одной спирали однозначно определяет их последовательность в спирали другой.

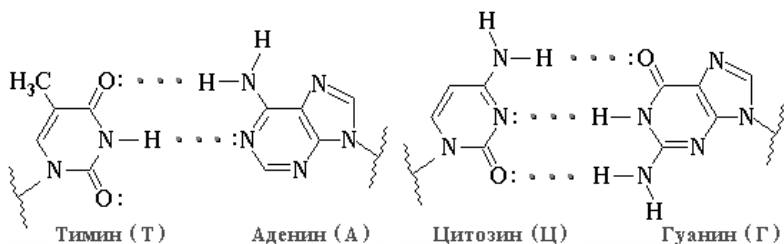


Рис. 29.6. Комплементарность азотистых оснований

В молекуле ДНК закодирована вся генетическая информация каждого из нас. Так, последовательности из трех нуклеотидов (триплет или кодон) однозначно кодируют все 20 природных аминокислот. При участии ДНК синтезируются рибонуклеиновые кислоты, выполняющие различные функции в синтезе белка.

К следующему занятию вы должны

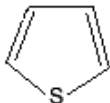
- знать, что такое азотистые основания;
- знать структурные формулы пиридина, пиррола, пурина и пиримидина;
- иметь общее представление о строении нуклеиновых кислот.

Домашнее задание

1. Напишите уравнение синтеза пиримидина способом, аналогичным синтезу бензола тримеризацией ацетилена. Какие побочные продукты могут быть получены в этой реакции?

2. Напишите структурные формулы всех изомеров, имеющих в своем составе а) пиридиновое кольцо и радикал метил; б) пиримидиновое кольцо и радикал *n*-пропил; в) пуриновую систему гетероциклов и радикал этил.

3. Напишите уравнение реакции получения тиафена



из пиррола способом, аналогичным получению пиррола из фурана (кислородсодержащего пятичленного гетероцикла).

4. Какой гетероцикл получится, если пропускать над нагретым оксидом алюминия смесь: а) ацетилена и паров воды; б) ацетилена и сероводорода?

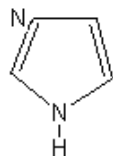
5. Сравните основные свойства и способность к реакциям замещения а) пиридина и 2,6-диметилпиридина; б) пиридина и 3-нитропиридина; в) пиридина и пиримидина.

Подсказка. Вспомните, как влияют заместители в бензоле и анилине на их свойства.

6. Сравните кислотные свойства а) пиррола и 2,5-диэтилпиррола; б) пиррола и 2-нитропиррола; в) пиррола и имидазола.

Подсказка. Вспомните, как влияют заместители в феноле на кислотные свойства.

7. Составьте структурную формулу нуклеотида аденозинмонофосфата (АМФ), если он состоит из остатка



имидазол

аденина, остатка фосфорной кислоты и остатка рибозы. Чем будут отличаться формулы аденозинтрифосфата (АТФ) и аденозиндифосфата (АДФ)?

Подсказка. Дифосфорная кислота образуется из фосфорной отщеплением воды:



30. Органическая химия и лекарства

С древнейших времён люди боролись с болезнями, используя различные лекарственные средства, прежде всего, целебные растения. Арсенал лекарственных препаратов многократно увеличился за последние 200 лет, с тех пор, как химики научились сначала выделять из растений вещества, оказывающие целебное действие, а затем и синтезировать эти и другие органические соединения. Лекарственные свойства обнаруживались и у веществ, аналогов которых в природе нет. В настоящее время применяются тысячи лекарств как природного, так и синтетического происхождения. Благодаря новым лекарствам были побеждены многие инфекционные болезни, которые ещё в первой половине XIX в. были главной причиной смерти, стало возможным обезболивание при операциях, больные тяжёлыми хроническими болезнями получили возможность жить полноценной жизнью и т. д.

Конечно, прежде чем новое вещество станет лекарством, его необходимо всесторонне исследовать, изучить не только его лекарственное действие, но и возможные побочные эффекты. Науку о лекарственных веществах и их действии на организм называют фармакологией. Химики и фармакологи исследуют большое количество веществ, и лишь одно из нескольких тысяч может стать лекарством.

Фармакологи классифицируют лекарственные препараты по типу воздействия на организм. Существуют обезболивающие, противовоспалительные, антисептические, дезинфицирующие, антимикробные и многие другие средства. Конечно, мы не в состоянии познакомить вас со всеми лекарствами, можем привести только несколько примеров.

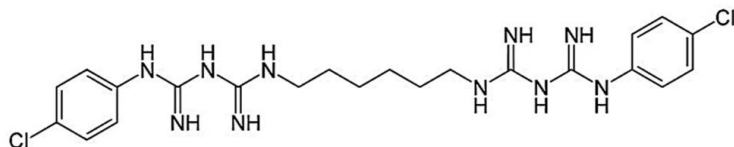
Антисептики – спиртовые растворы иода, красителя бриллиантового зелёного («зелёнка»), хлоргексидин, мирамистин, перекись водорода, перманганат калия и др. – должны всегда быть под рукой.

Аптечная перекись водорода (3 %-ный раствор пероксида водорода H_2O_2), попадая на открытую ранку, разлагается с образованием кислорода и воды (*почему в растворе не разлагается?*). Это очень хороший антисептик. Обратите внимание, что пероксид водорода продаётся не только как 3 %-ный раствор аптечной перекиси, но и в виде 30 %-ного раствора под

названием «пергидроль», который входит, например, в некоторые краски для волос. При неосторожном использовании пергидроля можно получить сильные ожоги.

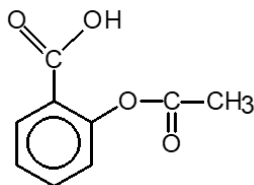
Перманганат калия KMnO_4 «марганцовку» много лет применяли для дезинфекции в виде очень разбавленного (розового) раствора. Это вещество не очень хорошо растворимо в воде, и при приготовлении растворов на дне могут остаться нерастворившиеся кристаллики. Если такой кристаллик попадёт, например, на слизистую оболочку, он может вызвать ожоги. Поэтому раствор после приготовления следует аккуратно перелить в другую посуду. В настоящее время применения этого вещества как антисептика ограничено.

Некоторые антисептики имеют сложное строение, как, например, хлоргексидин:



Водный раствор хлоргексидина не менее эффективен, чем перекись водорода и спиртовые растворы йода и зелёнки, но, в отличие от них, он не обладает раздражающим действием (не «щиплет»), что делает процесс обработки ран не таким болезненным.

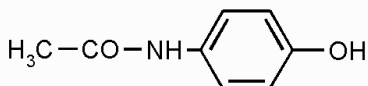
Жаропонижающие и болеутоляющие средства, так же как и дезинфицирующие, можно найти в каждой домашней аптечке. А среди них наиболее известна ацетилсалициловая кислота:



Это одно из первых синтетических лекарственных веществ, его точного аналога в природе нет. В фирме «Байер», где более 100 лет назад были изучены лечебные свойства этого соединения, новому лекарству дали название «аспирин». Ацетилсалициловая кислота – твёрдое малорастворимое в воде вещество, проявляющее кислотные свойства. Как у большинства лекарств, у нее есть побочные действия. Крупинка этого вещества, прилипая к стенкам желудка, может вызывать раздражение его слизистой оболочки, а у людей, страдающих желудочными заболеваниями, привести к обострению гастрита или язвы. Чтобы этого избежать,

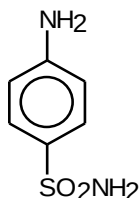
таблетку перед употреблением следует растолочь. В последнее время появились менее вредные для желудка растворимые в воде формы этого лекарственного препарата. Они растворяются с выделением углекислого газа.

Другое распространенное средство – *n*-гидроксиацетанилид (парацетамол):



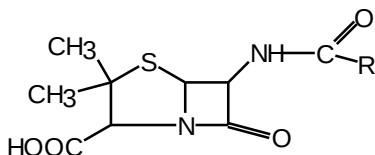
Это лекарство является основным действующим веществом многих обезболивающих и жаропонижающих веществ, в том числе и предназначенных для маленьких детей.

Антибактериальные средства (антибиотики) – в первую очередь, сульфаниламидные препараты – произвели настоящий переворот в жизни человечества. То, что сульфаниламид способен излечить различные инфекционные заболевания, стало известно в 30-е гг. XX в. Интересно, что это вещество до открытия его лекарственных свойств производили тоннами и использовали, как промежуточный продукт при производстве красителей.



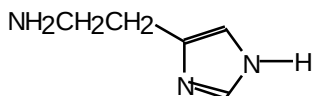
Благодаря препаратам на основе сульфаниламида перестали быть смертельными многие заболевания – скарлатина, воспаление лёгких, заражение крови и т. д. Сейчас в медицине используются препараты – производные сульфаниламида: стрептоцид, сульфаметоксазол (входит в состав лекарства бисептол), сульгин и т.п.

Часто открытие лекарственного эффекта происходит случайно. Так были открыты природные антибиотики – вещества, которые производятся микроорганизмами и препятствуют росту других микроорганизмов. Британский учёный А. Флеминг оставил на долгое время чашечку с бактериальной культурой, и она заплесневела. К своему удивлению, Флеминг обнаружил, что бактерии вокруг плесневых грибов умерли. Флеминг выделил из плесени вещество, разрушающее клетки бактерий. Так был открыт первый антибиотик – пенициллин:



В настоящее время известно более 4000 антибиотиков, но на практике используется около 100.

Антигистаминные средства. Современный образ жизни, к сожалению, сопровождается увеличением числа некоторых заболеваний, в том числе аллергических. Аллергия – это чрезмерная чувствительность организма к специфическим внешним раздражителям – аллергенам. Организм воспринимает аллерген, как опасность, одно из следствий действий аллергена на организм – повышенное содержание в крови гистамина.



Гистамин провоцирует в организме симптомы воспаления – от насморков и конъюнктивитов до угрожающих жизни отёков. Лечение аллергических заболеваний основано на подавлении действия гистамина, поэтому группа лекарств так и называется – антигистаминные препараты (тавегил, супрастин, кларитин и пр.). Часто врачи назначают эти препараты, чтобы предотвратить возможное аллергическое действие какого-либо другого лекарства, например, антибиотика. Важно учитывать, что многие антигистаминные средства вызывают сонливость.

Небольшая аптечка есть практически в каждом доме, обязательный набор лекарств должен присутствовать и в автомобиле. С лекарствами в своей жизни сталкивается каждый человек, поэтому очень важно знать, как грамотно с ними обращаться.

Техника безопасности:

Принимая лекарственные препараты, обязательно нужно соблюдать дозировку, прописанную врачом или указанную в аннотации. Слишком низкая доза не окажет лечебного действия, а слишком высокая может привести к отравлению. Это относится и к тем средствам, которые традиционно считаются безопасными, например, к витаминам. Передозировка витамина А может вызвать даже смертельный исход.

Лекарства обязательно надо держать в месте, недоступном для маленьких детей.

Большинство лекарств, кроме основного действия, имеет побочное действие, т. е. влияет на другие органы и системы организма. Далеко не

всегда это действие полезно. Поэтому надо принимать лекарство, только если это действительно необходимо. Чтобы купить некоторые лекарственные препараты, нужен рецепт врача. Многие лекарства продаются без рецепта, но тем не менее перед их приёмом также лучше посоветоваться с врачом. Это обязательно, если человек уже страдает каким-то заболеванием. Дело в том, что некоторые лекарственные средства противопоказано принимать людям с теми или иными заболеваниями, они могут вызвать осложнения.

Принимая лекарство впервые, нужно быть предельно осторожным, так как может проявиться аллергическая реакция – индивидуальная непереносимость препарата.

Обязательно перед приёмом лекарства прочитайте аннотацию к нему. Сочетание некоторых веществ в организме может вызывать неожиданные эффекты, в том числе приводить к отравлениям. Большинство лекарств плохо сочетается со спиртными напитками. Если сочетание данного лекарства с какими-то продуктами, согласно аннотации, нежелательно, исключите их на время лечения из своего рациона.

Оглавление

Часть I. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	3
1. Предмет органической химии	3
2. Определение состава органических веществ. Решение задач	6
3. Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова.....	11
4. Электрон в атоме	18
5. Природа химических связей. Ковалентная связь.....	25
6. Классификация и номенклатура органических веществ (общие принципы).....	37
Часть II. УГЛЕВОДОРОДЫ	53
7. Природные источники и физические свойства углеводов.....	53
8. Топливо и его эффективность. Бензин	61
9. Химические свойства алканов.....	68
10. Циклоалканы.....	73
11. Алкены и алкины. Названия, изомерия и методы получения ..	79
12. Свойства непредельных соединений	84
13. Полимеризация непредельных соединений	91
14. Каучук и резина. Алкадиены. Синтез каучука.....	96
15. Строение и получение ароматических углеводов (аренов).....	101
16. Химические свойства и применение аренов	108
Часть III. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	116
17. Спирты. Физические свойства и получение	116
18. Химические свойства спиртов. Простые эфиры.....	122
19. Многоатомные спирты и фенолы	128
20. Физиологическое действие спиртов. Альдегиды и кетоны	133
21. Карбоновые кислоты.....	140
22. Некоторые представители карбоновых кислот.....	148
23. Сложные эфиры. Жиры.....	154
24. Углеводы. Строение и свойства моносахаридов	160
25. Олиго- и полисахариды.....	169
Часть IV. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	176
26. Нитросоединения, сложные эфиры азотной кислоты, амины..	176
27. Аминокислоты	185
28. Пептиды и белки.....	192
29. Гетероциклические азотсодержащие соединения	199
30. Органическая химия и лекарства	205
ОГЛАВЛЕНИЕ	210



Менделеева Екатерина Александровна

Доцент СУНЦ МГУ, закончила химический факультет МГУ, кандидат химических наук. Основное занятие – преподавание химии школьникам 10-11 классов СУНЦ МГУ, методическая работа, разработка дистанционных курсов для СУНЦ МГУ и МЭО (<http://mob-edu.ru/>), преподаватель интернет-школы БИТ. Автор более 100 учебных, методических, научно-популярных публикаций и 19 учебных курсов. Автор видеокурса по органической химии (<http://www.shatalovschools.ru>), соавтор учебника по химии для 9 класса.



Морозова Наталья Игоревна

Закончила химический факультет МГУ, кандидат химических наук. Основное занятие – преподавание химии школьникам 10-11 классов СУНЦ МГУ, методическая работа, научная работа в области радиохимии и органического катализа. Заведующая кафедрой химии СУНЦ МГУ, директор Центра дистанционного обучения СУНЦ МГУ. Автор более 180 публикаций (научных, научно-популярных, учебно-методических) и 17 учебных курсов. Автор сценариев по химии рубрики «Эксперименты» телепередачи «Галилео», соавтор видеоуроков по химии (InternetUrok.ru). С 2011 г. – научный редактор журнала «Потенциал. Химия. Биология. Медицина».

МЕНДЕЛЕЕВА Екатерина Александровна
МОРОЗОВА Наталья Игоревна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Научное издание

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-издательский центр «Луч»
и редакция журнала «Самообразование»
Свидетельство о регистрации средств массовой информации в
Комитете РФ по печати № 015159 от 06 августа 1996 г.

сайт <https://internat.msu.ru/>
для переписки: Mr.Logic@list.ru
сайт www.logicae.ru



Подписано к печати 03 августа 2020 года.
Формат 60*90/16, объем 13.25 п.л., тираж 400 экз.
Печать цифровая.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами
в ПАО «Т8 Издательские Технологии»
109316, Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корпус 5.
Тел: 8 (495) 322 38 30 www.t8print.ru



Гидроксид меди (II) – нерастворимое вещество синего-голубого цвета.

При добавлении глицерина осадок гидроксида меди исчезает и образуется ярко-синий раствор комплексного соединения.



Глюкоза, как многоатомный спирт, также образует синее комплексное соединение с гидроксидом меди (II).



При нагревании комплексное соединение разрушается, и гидроксид меди (II) окисляет альдегидную группу глюкозы, превращаясь в желтый гидроксид меди (I), разлагающийся до красного оксида меди (I).

