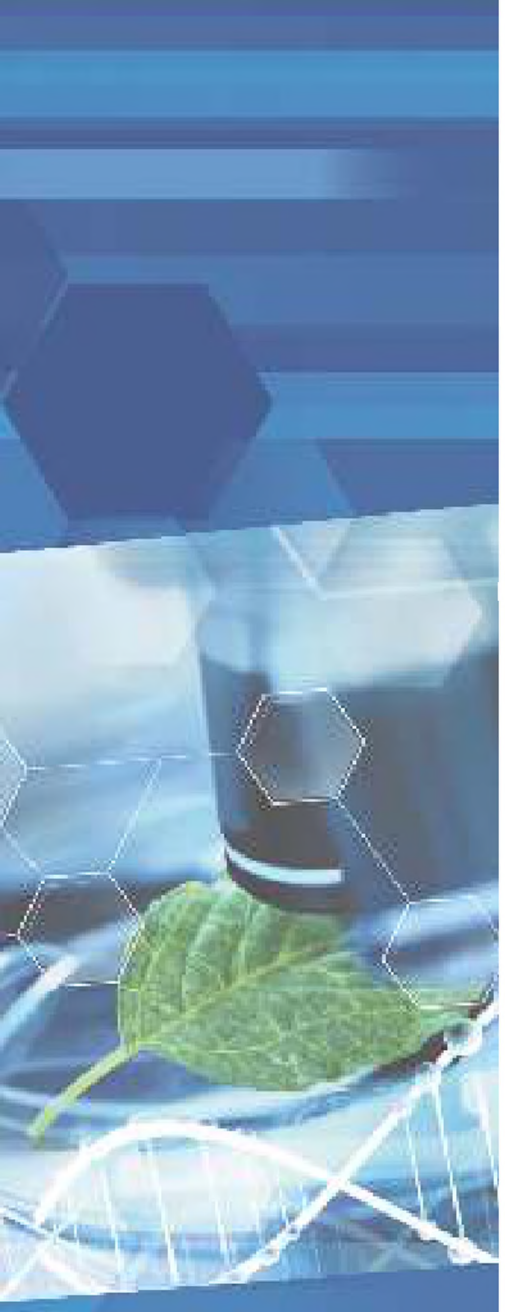
Г. Е. Рудзитис
Ф. Г. Фельдман

ХИМИЯ

10

УГЛУБЛЁННЫЙ УРОВЕНЬ



Г. Е. Рудзитис, Ф. Г. Фельдман

ХИМИЯ

10

КЛАСС

Учебник
для общеобразовательных
организаций

Углублённый уровень

Москва
«Просвещение»
2017

УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72
Р83

Рудзитис Г. Е.

Р83 Химия. 10 класс : учеб. для общеобразоват. организаций : углубл. уровень / Г. Е. Рудзитис, Ф. Г. Фельдман. — М. : Просвещение, 2017. — 351 с. : ил. — ISBN 978-5-09-050089-0.

Учебник углублённого уровня содержания ориентирован на учащихся инженерных классов школ естественно-научного профиля. Он включает основные сведения о важнейших классах органических веществ, о типах и механизмах реакций, протекающих с их участием. Особое внимание уделено организации и промышленным способам получения органических соединений, а также их использованию в технике. Вопросы и задания, содержащиеся в учебнике, а также рекомендованные электронные ресурсы позволят учащимся подготовиться к Единому государственному экзамену по химии.

Учебник написан в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта среднего (полного) общего образования.

УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72

ISBN 978-5-09-050089-0

© Издательство «Просвещение», 2017
© Художественное оформление.
Издательство «Просвещение», 2017
Все права защищены

Как работать с учебником

Вы уже знакомы с важнейшими химическими понятиями, основными законами химии и со свойствами многих классов неорганических соединений. Вы умеете составлять химические формулы и уравнения реакций, решать задачи, проводить химический эксперимент. Эти знания пригодятся вам в этом году при изучении органических соединений.

Материал учебника распределён по темам, состоящим из отдельных параграфов. Прежде всего познакомьтесь с тем, как построен параграф:

- как выделены основной и дополнительный тексты;
- какова система навигации (для чего служат рубрики и значки);
- как выделены в тексте понятия;
- какие иллюстрации есть в параграфе.

Материал, напечатанный мелким шрифтом, предназначен для тех, кто заинтересовался химией и хочет расширить и углубить свои знания. Основные понятия в конце параграфа нужно запомнить и уметь их объяснять. Их же удобно использовать, когда нужно найти информацию в Интернете.

Требования к освоению материала каждого параграфа сформулированы в рубрике «Личный результат». Ориентируясь на них, вы сможете осуществить самоконтроль и оценить свои знания.

Имеющиеся в учебнике схемы и таблицы могут послужить вам многократно — и при изучении и усвоении нового материала, и при повторении и обобщении уже изученного. Если вы что-то забыли, то, взглянув на соответствующую схему или таблицу, вы вспомните самое основное, существенное.

Очень важно правильно организовать самостоятельную учебную работу. Готовясь к урокам, одновременно с чтением материала учебника делайте заметки. Это будет ваш личный информационный ресурс. Заведите папку с файлами или используйте блокнот (обычную тетрадь) либо компьютер. К каждому уроку составляйте краткую схему-конспект. Выпишите главную идею, основные понятия, основные тезисы. Записывайте химические формулы, уравнения реакций, образцы решения задач, полезные ссылки и т. п.

Старайтесь ответить на все вопросы, выполнить упражнения и решить задачи, имеющиеся в параграфе. Контролируйте свой личный результат.

Желаем успеха!

ГЛАВА I

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§1 Предмет органической химии

- *Какой элемент лежит в основе всех органических соединений?*
- *С какими органическими соединениями вы сталкиваетесь в быту?*

Органические вещества. В 9 классе при изучении химии элемента углерода вы узнали, что такие соединения углерода, как оксид углерода(IV), оксид углерода(II), угольная кислота, карбонаты и ряд других, из-за их свойств относят к неорганическим веществам. А вот *углеводороды* (соединения углерода с водородом) относят к органическим веществам. Простейший углеводород — метан CH_4. Помимо углерода и водорода, в состав молекул органических веществ могут входить кислород, азот, фосфор, сера и галогены.

Органические вещества изучает особый раздел химии — ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

Выделение органической химии в самостоятельную науку вызвано, во-первых, многочисленностью органических соединений (их число уже превышает 100 млн и продолжает быстро увеличиваться) и, во-вторых, чрезвычайной важностью этих соединений для человека. Достаточно сказать, что из углеводородов состоит нефть — основа современной энергетики и химической промышленности.

Возникает вопрос: *почему органических веществ так много?* Их многообразие связано с тем, что атомы углерода могут соединяться между собой как простой, так и двойной и тройной связью, образуя цепочки разной длины (линейные, разветвлённые и замкнутые). К атомам углерода могут присоединяться атомы или группы атомов других элементов. Таким образом, органическим можно считать любое соединение, содержащее хотя бы одну связь C—C или C—H. Это связано с тем, что связи C—C обусловливают всё многообразие органических соединений, а соединения с одним атомом углерода и связью C—H можно рассматривать как простейших представителей разных классов органических соединений.

Необходимо отметить, что принципиальных различий между неорганическими и органическими веществами не существует. Особенность органических соединений состоит в том, что большинство из них имеет молеку-

лярное строение и как следствие — низкие температуры кипения и плавления. Почти все органические вещества горючи и разлагаются при нагревании.

Со многими органическими веществами вы знакомы из повседневной жизни: это уксусная и аскорбиновая кислоты, природный газ, бензин, резина, различные пластмассы, шерстяные и хлопчатобумажные изделия, изделия из синтетических волокон и многое другое (рис. 1).

Рис. 1. Ткани состоят из органических веществ

Становление органической химии как науки. В начале XIX столетия все известные вещества делили по их происхождению на две группы: *вещества минеральные* и *вещества органические*. Многие учёные того времени считали, что органические вещества могут образовываться только в живых организмах при помощи особой «жизненной силы». Такие взгляды назывались *виталистическими* (от лат. *vita* — жизнь).

Развитие науки позволило постепенно преодолеть устоявшиеся заблуждения. Так, в 1828 г. немецкий химик Ф. Вёлер впервые получил органическое вещество из неорганического: это была мочевина, которая образуется в организме человека и животных.

Дальнейшие органические синтезы (в 1845 г. немецкий учёный А. В. Кольбе искусственным путём получил уксусную кислоту, в 1854 г. французский учёный М. Бертло синтезировал жир, а в 1861 г. русский учёный А. М. Бутлеров получил сахаристое вещество) полностью опровергли утверждение виталистов о том, что органические вещества могут образовываться только в живых организмах. (В настоящее время синтезированы не только те органические вещества, которые встречаются в природе, но и те, которых в природе нет: красящие вещества, лекарственные препараты, различные полимеры, искусственные и синтетические волокна и др.)

К середине XIX столетия было установлено, что в состав всех органических веществ входит углерод. Органическую химию стали называть химией соединений углерода.

Вёлер Фридрих (1800—1882)
Немецкий химик. Иностранный член Петербургской АН (с 1853 г.). Его исследования посвящены как неорганической, так и органической химии. Открыл циановую кислоту (1822), получил алюминий (1827), бериллий и иттрий (1828).

Кекуле Фридрих Август (1829—1896)

Немецкий химик-органик. Его исследования были сосредоточены в области теоретической органической химии и органического синтеза. Высказал мысль о валентности как о целом числе единиц сродства, которым обладает атом (1857). Углерод считал четырёхосновным, т. е. четырёхвалентным, элементом.

В 50-е гг. XIX в. в науку вошло понятие «валентность». В 1858 г. немецкий учёный Ф. Кекуле установил, что *углерод в органических соединениях всегда четырёхвалентен.*

Развитие промышленности и торговли с начала XIX столетия предъявляло всё более высокие требования ко многим отраслям науки, в том числе и к органической химии. Например, нужно было обеспечить текстильную промышленность красителями. Для развития пищевой промышленности необходимо было совершенствовать методы переработки сельскохозяйственных продуктов. Начали разрабатываться новые методы синтеза органических веществ. Но всему этому мешало недостаточное теоретическое обоснование практических задач. Например, учёные не могли объяснить валентность углерода в таких соединениях, как этан C_2H_6, пропан C_3H_8 и др. Было непонятно, почему могут существовать различные вещества с одинаковой относительной молекулярной массой. Например, молекулярная формула глюкозы, как и фруктозы (одной из составных частей мёда), — $C_6H_{12}O_6$. Одинаковую молекулярную формулу C_2H_6O имеют этиловый спирт и диметиловый эфир. Учёные-химики также не могли объяснить, почему два элемента — водород и углерод — могут образовывать такое большое число различных соединений и почему органических веществ существует так много.

К 50-м гг. XIX в. особенно острой стала задача выявления зависимости свойств веществ не только от их состава, но и от строения. Требовалась разработка такой теории, которая смогла бы связать воедино отдельные факты, обобщить и систематизировать накопленный материал. Такой теорией стала *теория химического строения органических соединений.*

Углеводороды. Органическая химия

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие учёные экспериментально доказали ошибочность взглядов витали-стов? Кратко охарактеризуйте открытия этих учёных.

2. Почему органическую химию выделяют в отдельный раздел химии?

Личный результат

Я могу объяснить, почему органическую химию выделили в отдельный раздел химии.

Я знаю основные предпосылки возникновения теории химического строения.

Теория химического строения органических соединений § 2

• *Как зависят свойства вещества от строения его кристаллической решётки?*

Создание теории строения органических соединений связано с именами химиков XIX в.: Э. Франкланда, Ш. Жерара, Ф. Кекуле, А. Купера и др. Большая роль в развитии этой теории принадлежит великому русскому учёному А. М. Бутлерову. Он подробно разработал понятие о химическом строении, установил, что химическое строение определяет свойства вещества, и доказал, что его теория позволяет предсказывать существование новых веществ с заданными свойствами.

Бутлеров Александр Михайлович (1828—1886)
Русский химик, академик Петербургской АН (с 1874 г.). Развивал теорию химического строения органических веществ (1861). Предсказал и изучил изомерию многих органических соединений. Синтезировал многие вещества.

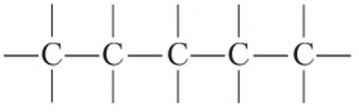
Основные положения теории химического строения органических веществ

1. *Все атомы, образующие молекулы органических веществ, связаны в определённой последовательности согласно их валентностям.*

Порядок соединения атомов в молекуле и характер их связей А. М. Бутлеров назвал *химическим строением*. Химическое строение молекулы можно изобразить с помощью *структурных формул*, учитывающих геометрическое расположение атомов.

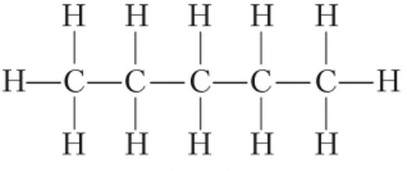
При составлении структурных формул органических веществ учитывают, что в органических соединениях углерод всегда четырёхвалентен, а также то, что его атомы способны образовывать цепи и циклы.

Соединение атомов углерода в цепи можно изобразить так:



Мы получили *углеродный скелет* молекулы.

К свободным связям атома углерода присоединяются атомы или группы атомов других элементов, например атомы водорода:

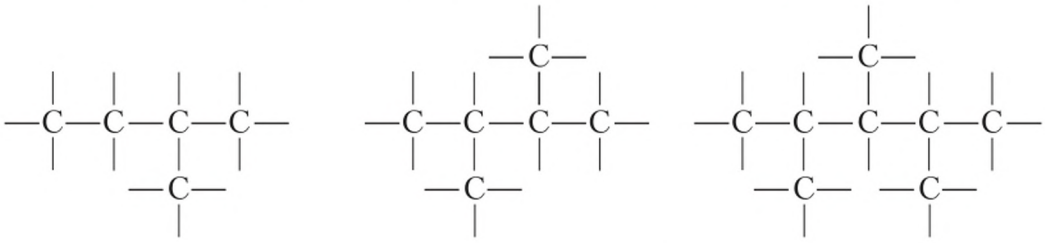


пентан

В структурных формулах органических веществ часто не изображают связи между атомами углерода и водорода. Такие формулы называют *сокращёнными структурными формулами*:

$$H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

Во многих соединениях атомы углерода располагаются вдоль прямой, образуя линейные цепи, как, например, в молекуле пентана. В других соединениях атомы углерода образуют разветвлённые цепи, например такие:

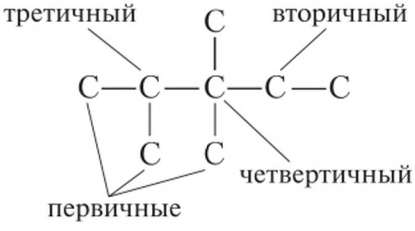


Атом углерода, который в углеродном скелете связан только с одним атомом углерода, называют *первичным атомом углерода*.

Вторичный атом углерода связан с двумя другими атомами углерода.

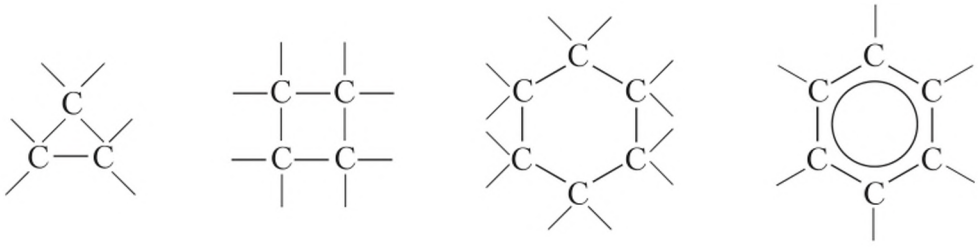
Третичный атом углерода связан с тремя другими атомами углерода.

Четвертичный атом углерода связан с четырьмя другими атомами углерода.



Положение углеродного атома часто определяет реакционную способность связанных с ним групп.

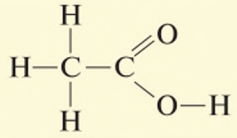
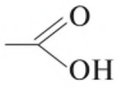
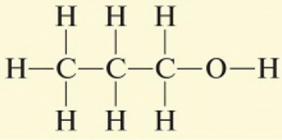
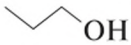
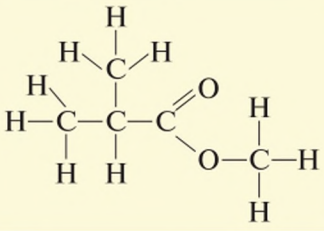
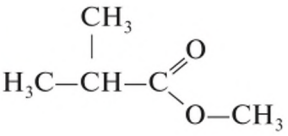
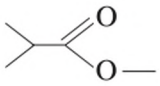
Атомы углерода могут образовывать замкнутые цепи, т. е. *циклы*, например такие:



Иногда в так называемых *скелетных формулах* атомы углерода и водорода вообще не указывают; изображают только связи C—C, причём под углом друг к другу. Подразумевается, что атомы углерода с необходимым числом атомов водорода находятся на концах, в местах изломов и в местах ветвлений получившейся цепи (табл. 1).

Таблица 1

Различные формы записи структурных формул

Полная	Сокращённая	Скелетная
	$H_3C—COOH$	
	$H_2C—CH_2—CH_2—OH$	
		

Выполните задание 3 после параграфа.

Часто используют *шаростержневые* или *объёмные модели* молекул органических веществ, которые позволяют судить о взаимном расположении атомов (рис. 2). Модели можно изготавливать из пластмассы, пластилина, металла и других материалов. Для каждого элемента установлен свой цвет (C — чёрный, H — белый, O — красный, N — синий, S — жёлтый и т. д.).

Уксусная кислота Метиламин

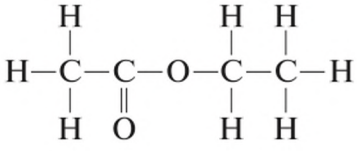
Рис. 2. Шаростержневые и объёмные модели органических веществ

2. *Свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и сколько их входит в состав молекул, но и от порядка соединения атомов в молекулах.*

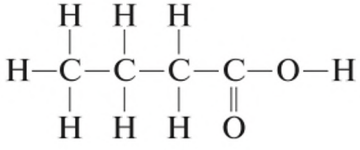
Данное положение теории строения органических веществ объяснило, в частности, явление изомерии.

ИЗОМЕРИЯ — это явление, заключающееся в существовании нескольких веществ, имеющих один и тот же состав и одну и ту же молекулярную массу, но различающихся строением молекул.

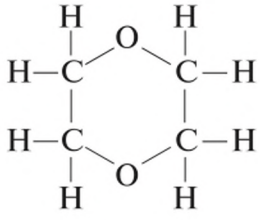
В неорганической химии принято описывать вещества ф*ормулами состава*. Например, формула состава серной кислоты — H_2SO_4. Однако для описания органических веществ формул состава недостаточно. Дело в том, что в случае органических соединений одному составу чаще всего соответствует несколько веществ, различающихся порядком соединения атомов, т. е. структурными формулами. Такие вещества и называют *изомерами*. Так, изомерами являются этилацетат, масляная кислота и диоксан:



этилацетат



масляная кислота



диоксан

Какую формулу состава имеют эти три изомера?

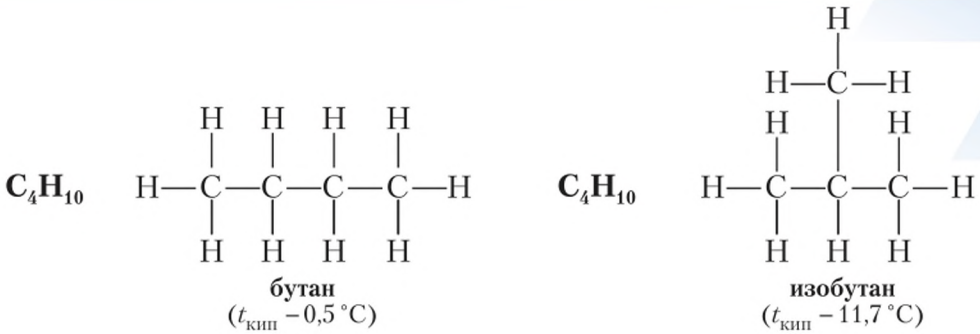
Лабораторный опыт. *Изготовление моделей молекул*

1) Используя конструктор для составления моделей молекул, соберите шаростержневую модель молекулы этилацетата. (При отсутствии конструктора шаростержневые модели можно изготовить из пластилина разных цветов и деревянных или металлических стержней либо спичек.)

2) Разорвав минимальное количество связей, превратите модель молекулы этилацетата в модель молекулы масляной кислоты.

3) Снова разорвав минимальное количество связей, превратите эту модель в модель молекулы диоксана.

Изомеры различаются по своим свойствам. Например, изомеры бутан и изобутан различаются, в частности, температурой плавления:



бутан
($t_{кип}$ – 0,5 °C)

изобутан
($t_{кип}$ – 11,7 °C)

Лабораторный опыт. *Сравнение свойств изомеров — этилацетата и масляной кислоты*

Опыт проводить в хорошо проветриваемом помещении!

1) Капните по капле каждого изомера на предметное стекло. Сравните скорость испарения изомеров.

2) Налейте по 1 мл каждого изомера в пробирку и добавьте воду. Сравните растворимость изомеров в воде.

3) К растворам изомеров добавьте раствор карбоната натрия. Сравните происходящие реакции.

4) Налейте по 1 мл каждого изомера в пробирку и добавьте немного безводного хлорида кобальта(II). В каком изомере растворяется $CoCl_2$?

Остатки масляной кислоты сливайте в стаканчик с раствором соды, чтобы связывать кислоту в нелетучую соль без запаха.

- Различаются ли свойства двух изомеров? С чем это связано?

Изомерия органических соединений очень распространена; с ней мы встретимся при изучении всех классов органических веществ.

3. *По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы — предвидеть свойства.*

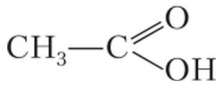
Например, многие органические вещества, содержащие карбоксильную группу —COOH, при реакции с водным раствором карбоната натрия выделяют углекислый газ. И наоборот, если органическое вещество при реакции с карбонатом натрия выделяет углекислый газ, то в нём, скорее всего, есть карбоксильная группа.

4. *Атомы и группы атомов в молекулах веществ влияют друг на друга.*

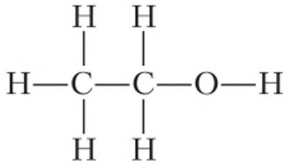
Например, уксусная кислота реагирует с цинком с выделением водорода:

$$2CH_3COOH + Zn = Zn(CH_3COO)_2 + H_2\uparrow$$

Этиловый спирт с цинком не реагирует. Между тем молекула уксусной кислоты отличается от молекулы этилового спирта только заменой двух атомов водорода на один атом кислорода. Но именно этот атом кислорода значительно усиливает кислотные свойства атома водорода группы –OH:



уксусная кислота



этиловый спирт

Значение теории строения органических веществ. Теория химического строения органических соединений не только объяснила строение молекул всех известных органических веществ и их свойства. Она позволила теоретически предвидеть существование неизвестных и новых веществ, найти пути их синтеза. На основе этой теории органическая химия стала быстро развиваться как отдельная отрасль науки. В сравнительно короткий срок было синтезировано множество органических соединений и возникли совершенно новые отрасли химической промышленности. Этот метод стал основой для производства синтетических красителей. По методу, разработанному академиком С. В. Лебедевым, в нашей стране в 1932 г. впервые в мире началось промышленное производство синтетического каучука. В развитие нефтяной промышленности огромный вклад внесли В. В. Марковников (1837—1904) и Н. Д. Зелинский (1861—1953).

В наши дни органической химии принадлежит особая роль в переработке сельскохозяйственных продуктов, нефти, природного газа и каменного угля.

Новейшие достижения науки пополняют теорию строения органических веществ, уточняют и находят всё новые подтверждения правильности её основных идей.

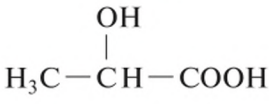
Теория химического строения веществ. Углеродный скелет. Изомерия. Изомеры

Подумайте, ответьте, выполните...

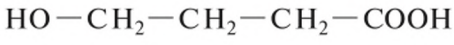
1. Что А. М. Бутлеров подразумевал под химическим строением вещества? В качестве примеров приведите как органические, так и неорганические вещества.

2. Изложите основные положения теории химического строения органических веществ.

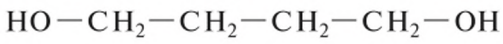
3. Изобразите сокращённые структурные формулы в виде полных структурных формул и скелетных формул.



молочная кислота

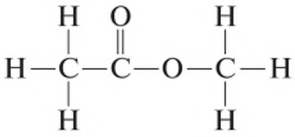


гамма-оксимасляная кислота

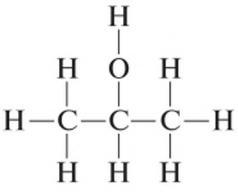


1,4-бутандион

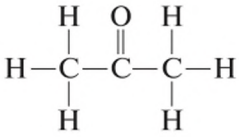
4. Среди приведённых структурных формул укажите формулы изомеров.



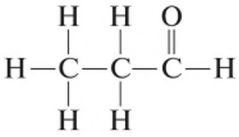
1



2



3



4

5. Составу C_2H_6 (этан) и составу CH_2O (формальдегид) отвечает только одна структурная формула. Нарисуйте структурные формулы этана и формальдегида.

6. У вещества с составом C_4H_{10} есть два изомера. Нарисуйте их структурные формулы.

7. Приведите примеры из курса неорганической химии, которые доказывают, что свойства веществ зависят от их строения, а строение веществ — от их свойств.

8. Приведите примеры, подтверждающие, что в молекулах атомы или группы атомов влияют друг на друга.

Проблемный вопрос

Двухвалентная сера, как и углерод, способна образовывать сколь угодно длинные цепочки —S—S—. Почему химия соединений серы не выделена в отдельный раздел?

Личный результат

Я знаю, что нужно учитывать при составлении структурной формулы органического вещества.

Я могу различить три основных типа углеродного скелета: разветвлённый, неразветвлённый и циклический.

Практическая работа 1. Качественное определение углерода, водорода и хлора в органических веществах

• *Повторите правила техники безопасности при использовании лабораторного оборудования.*

Оборудование. Штатив, пробирки, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка.

Реактивы. Порошок оксида меди(II) — 1 г, парафин (бензин, вазелин) — 0,2 г, безводный сульфат меди(II), известковая вода, тетрахлорметан или другое хлорсодержащее органическое вещество.

1. Качественное определение углерода и водорода. В сухую пробирку поместите около 1 г порошка оксида меди(II) и 0,2 г парафина, или бензина, или вазелина. Если в опыте используется парафин, тогда пробирку нагрейте до плавления парафина и затем содержимое её встряхните, чтобы вещества хорошо перемешались.

Пробирку закрепите в штативе в горизонтальном положении (рис. 3) и поместите в неё недалеко от открытого конца немного безводного сульфата меди(II). Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку с известковой водой. Содержимое пробирки слегка нагрейте и наблюдайте за происходящими изменениями.

• Почему изменяется цвет сульфата меди(II)? О содержании какого элемента в исследуемом веществе это свидетельствует?

• О содержании какого элемента свидетельствует помутнение известковой воды?

• Что образовалось из оксида меди(II) и какие наблюдения это подтверждают? Напишите уравнения всех реакций, которые происходят при этом. Для парафина используйте его усреднённую формулу $C_{23}H_{48}$.

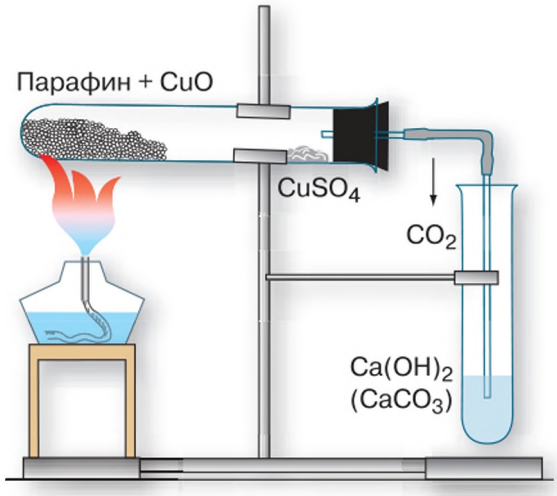


Рис. 3. Качественное определение углерода в органическом веществе

2. Качественное определение хлора. Возьмите спираль из медной проволочки и прокаливайте её в пламени до тех пор, пока пламя не перестанет окрашиваться в зелёный цвет. Прокалённую спираль опустите в пробирку с тетрахлорметаном или с другим органическим веществом, содержащим хлор, затем вновь поместите

спираль в пламя спиртовки. Наблюдайте зелёное окрашивание пламени, свидетельствующее о наличии хлора во взятом органическом растворителе.

При взаимодействии меди с хлором образуется хлорид меди(II), который окрашивает пламя в зелёный цвет.

• Какой элемент окрашивает пламя в зелёный цвет?

3. Отчёт о работе оформите в виде таблицы.

Что делали (названия опытов, рисунки приборов с обозначениями)	**Что наблюдали** (ваши наблюдения и соответствующие уравнения реакций)	**Выводы**

Личный результат

Я могу определить наличие атомов углерода, водорода и хлора в органических веществах.

§ 3 Классификация органических соединений

- *С какой целью в науке используют классификацию?*
- *Какие принципы классификации веществ вам известны?*
- *Что называют скелетом органической молекулы?*
- *Нарисуйте структурную формулу вещества с формулой состава* CH_4O.

Так как органических соединений очень много, то необходимо их сгруппировать по определённым *классам*, т. е. классифицировать. При ознакомлении с простейшими представителями каждого класса соединений можно получить общее представление о соединениях всех классов. Основой классификации органических веществ принято считать вещества, которые состоят только из углерода и водорода (углеводороды). Все остальные органические вещества — производные углеводородов.

ПРОИЗВОДНЫМИ УГЛЕВОДОРОДОВ называют продукты замены одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода атомами или группами атомов других элементов.

Химией углеводородов и их производных назвал органическую химию в 1871 г. К. Шорлеммер — немецкий химик-органик.

Любая классификация основана на определённых признаках. В основу современной классификации органических соединений положены следующие признаки:

- строение углеродного скелета молекулы;
- наличие в молекуле кратных (двойных или тройных) связей;
- наличие в молекуле функциональных групп.

Классификация органических соединений по строению углеродного скелета (схема 1). Вы уже знаете, что углеродный скелет может быть неразветвлённым (линейным), разветвлённым и циклическим. Кроме того, в цикле может присутствовать атом, отличный от атома углерода. Такие соединения называют *гетероциклическими*.

Классификация по кратности связей углерод—углерод (схема 2).

Наличие *кратных связей* (двойной или тройной) между атомами углерода придаёт органическим соединениям некоторые общие свойства. Соединения, содержащие такие связи, называют *непредельными*. Углеводороды, содержащие двойную связь С—С, называют *алкенами*, тройную связь — *алкинами*. Углеводороды, не содержащие кратных связей, называют *алканами*.

Схема 1

Классификация органических соединений по строению углеродного скелета

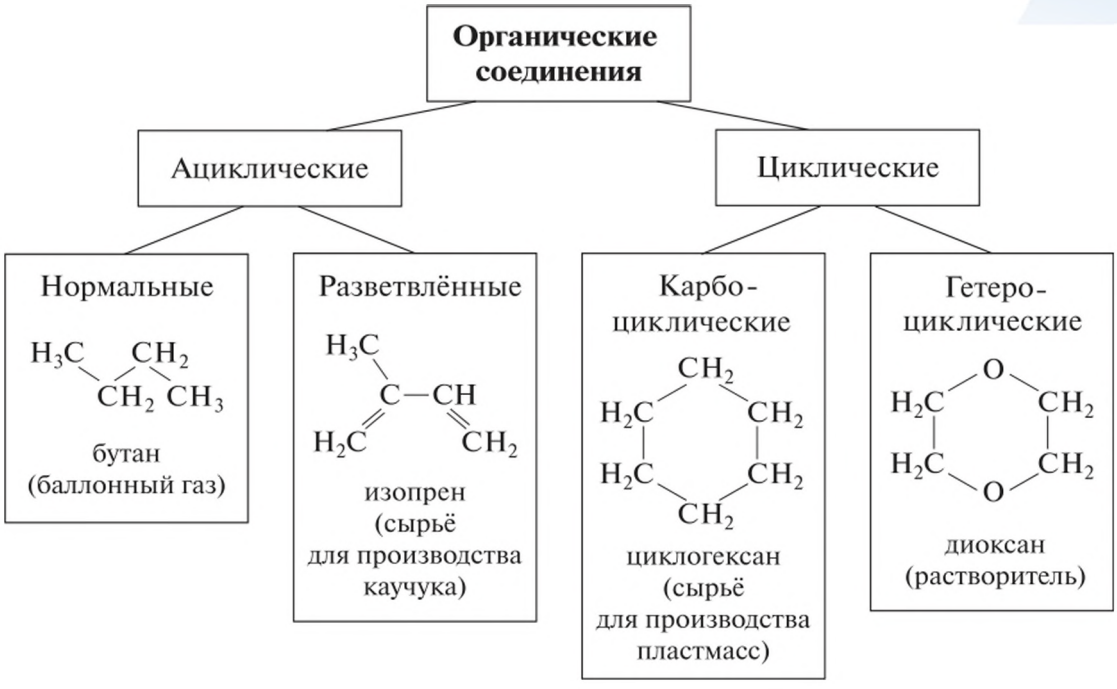


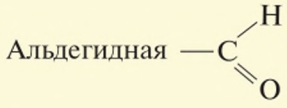
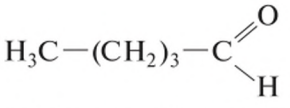
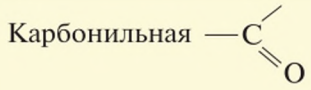
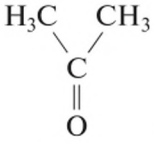
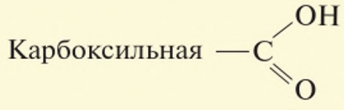
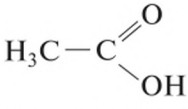
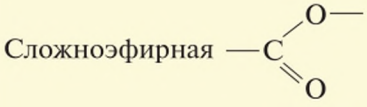
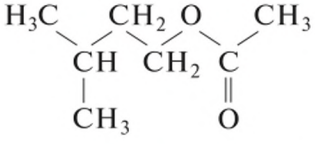
Схема 2

Классификация органических соединений по кратности связей углерод—углерод

Классификация органических соединений по наличию функциональных групп (табл. 2). Атом или группу атомов в молекуле вещества, определяющие его химические свойства, называют *функциональной группой*. К функциональным группам относят, например, гидроксильную группу (гидроксогруппу) —OH, аминогруппу $-NH_2$, карбоксильную группу (карбоксогруппу) —COOH, атомы галогенов (F—, Cl—, Br—, I—) и др.

Таблица 2

Некоторые функциональные группы и соответствующие им классы органических соединений

Группа	Класс	Пример
Гидроксильная —OH	Спирты	H_3C-CH_2-OH этанол (растворитель и антисептик)
Аминная $-NH_2$	Первичные амины	H_3C-NH_2 метиламин (обусловливает запах тухлой рыбы)
Альдегидная 	Альдегиды	 валериановый альдегид (обусловливает запах валерьянки)
Карбонильная 	Кетоны	 ацетон (растворитель)
Карбоксильная 	Карбоновые кислоты	 уксусная кислота
Сложноэфирная 	Сложные эфиры	 изоамилацетат (грушевая эссенция)

По функциональным группам определяют принадлежность данного соединения к тому или иному классу веществ.

Лабораторный опыт. *Свойства карбоксильной группы*

Испытайте действие реактивов метилового оранжевого, магния, оксида магния, карбоната натрия на растворы уксусной кислоты, винной кислоты и этилового спирта.

- Какие два вещества похожи друг на друга и отличаются от третьего? Чем это можно объяснить?
- Какие свойства придаёт карбоксильная группа органическим соединениям?

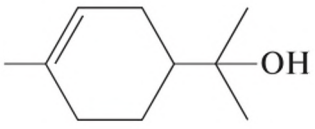
Из опыта видно, что карбоксильная группа обусловливает наличие у соединения кислотных свойств. Все органические соединения, содержащие карбоксильную группу, — кислоты, причём слабые. Их так и называют — карбоновые кислоты.

Многие органические соединения содержат в молекулах разные функциональные группы. Такие соединения называют *гетерофункциональными*. К гетерофункциональным соединениям относят, например, аминокислоты, молекулы которых содержат как аминогруппу, так и карбоксильную группу:

$$NH_2—CH_2—COOH$$

аминокислота глицин

Три вышеперечисленные классификации (по строению скелета, по кратности связей и по функциональным группам) не пересекаются друг с другом, т. е. любое соединение можно классифицировать отдельно по каждой классификации. Например, душистое вещество терпинеол — это циклический непредельный спирт:



Выполните задание 5 после параграфа.

Часть органической молекулы, связанную с функциональной группой, называют *углеводородным радикалом*. Его обычно обозначают латинской буквой R. Например, общую формулу спиртов можно записать как R—OH, а карбоновых кислот — как R—COOH. Углеводородными радикалами обычно являются остатки углеводородов, которые входят в состав молекул

многих органических соединений. Углеводородные радикалы принципиально не влияют на свойства соединений.

Выполните задание 7 после параграфа.

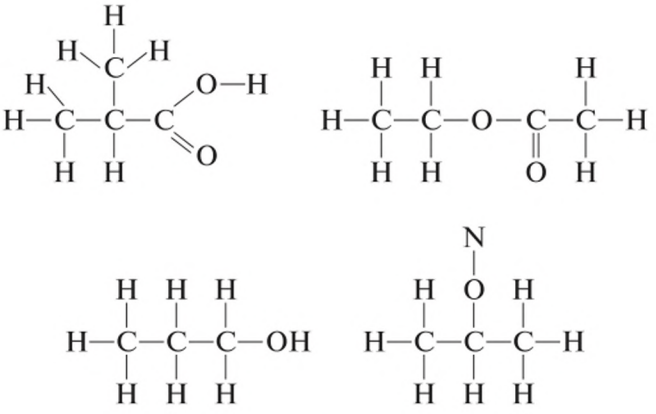
Кратные связи. Функциональная группа. Углеводородный радикал

Подумайте, ответьте, выполните...

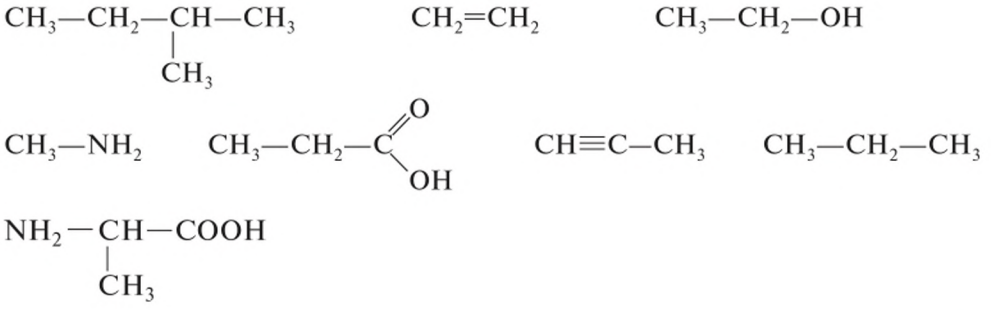
1. Какие признаки положены в основу современной классификации органических соединений? Приведите примеры.

2. Чем определяется отнесение органического вещества к тому или иному классу?

3. Перерисуйте структуры в тетрадь и обведите в каждой формуле функциональную группу.

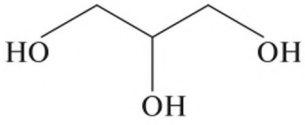


4. Перерисуйте в тетрадь нижеприведённые формулы. Выберите формулы веществ, содержащих функциональные группы, обведите и назовите эти группы. К какому классу относится каждое из этих соединений?

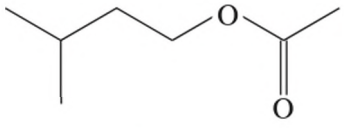


5. Изобразите скелетные формулы веществ в виде сокращённых структурных формул. Укажите, к каким классам относится каждое вещество (одно вещество может относиться к нескольким классам). Запишите формулы состава для этих

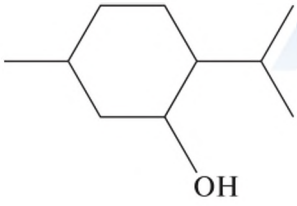
веществ. Какое из них будет реагировать с раствором карбоната натрия с выделением углекислого газа?



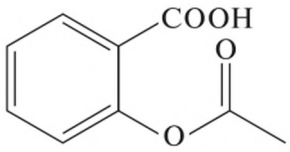
глицерин



этилацетат



ментол



ацетилсалициловая кислота

6. Изобразите структурные формулы: а) спиртов с одним и двумя атомами углерода в молекуле; б) карбоновых кислот с двумя и тремя атомами углерода в молекуле.

7. Изобразите структурную формулу соединения $R—NH_2$, если радикал R содержит три атома углерода.

8. Какое вещество больше похоже по свойствам на уксусную кислоту $H_3C—COOH$: этиловый спирт $H_3C—CH_2—OH$ или капроновая кислота $H_3C—(CH_2)_4—COOH$? Ответ обоснуйте. Проверьте правильность своего ответа, найдя свойства этих соединений в Интернете.

Личный результат

Я знаю принципы классификации органических соединений.
Я умею по структурной формуле органического вещества определить его принадлежность к тому или иному классу.

§ 4 Реакции органических соединений

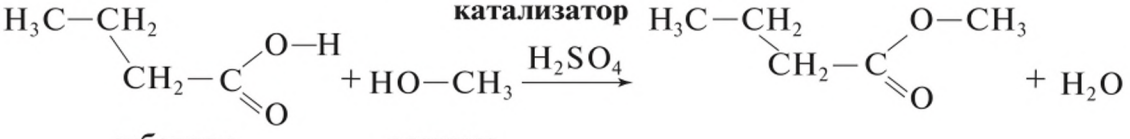
- *Какие вещества называют катализаторами?*
- *Чем отличается схема реакции от уравнения реакции в неорганической химии?*

Реакции, в которые вступают органические соединения, называют *органическими реакциями*. Они сводятся к изменениям в молекулах органических веществ. При этом, как правило, изменения затрагивают лишь небольшие фрагменты молекулы органического вещества. Именно в этом существенное отличие органических реакций от неорганических.

Выполните задания 1 и 2 после параграфа.

Чаще всего в реакции вступает одна большая молекула органического вещества (*субстрат*) и одна-две небольшие органические или неорганические частицы (*реагенты*). Кроме того, многие органические реакции требуют *катализаторов*, которые не входят в состав продуктов реакции, но ускоряют её. Субстрат обязательно есть в любой органической реакции, реагент и катализатор — не обязательно. Кроме того, часто реакции проводят в растворителе. Вещества, которые образуются в результате реакции, называют *продуктами*.

В уравнениях органических реакций продукты отделяют от исходных веществ стрелкой, над которой записывают условия проведения реакции (катализатор и др.). Знак равенства в органической химии используют редко, так как его можно спутать с двойной связью:



Выполните задание 3 после параграфа.

Иногда органические реакции записывают не уравнениями, а схемами. В схемах рисуют только формулы субстрата и продукта его превращения. Реагенты, катализаторы и растворители обозначают над стрелкой (катализаторы и растворители — после дробной черты). Неорганические продукты либо не записывают вообще, либо записывают под стрелкой со знаком «минус». Например, для реакции, уравнение которой

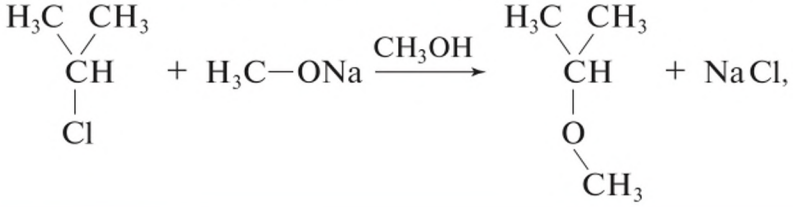
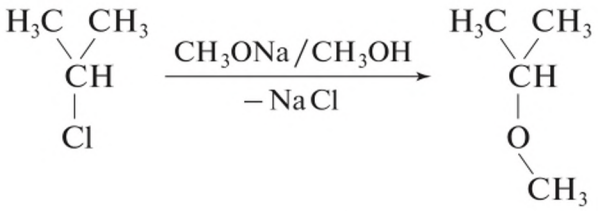


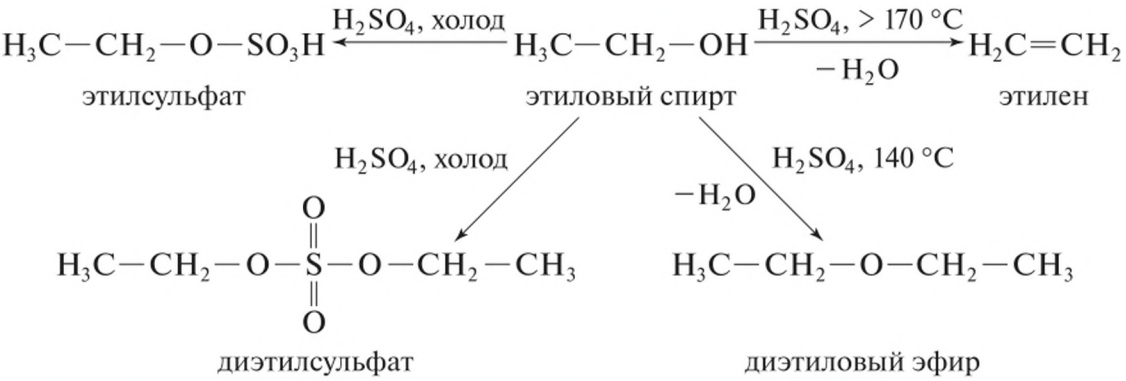
схема будет выглядеть так:



Для химиков-практиков органические реакции, как правило, имеют два принципиальных отличия от неорганических:

1) большинство органических реакций идёт медленно и часто не до конца. Для их проведения требуется несколько часов или даже несколько суток. Это следствие именно того, что в органическом субстрате реагирует лишь небольшой фрагмент, с которым реагенту ещё нужно столкнуться;

2) среди органических реакций много конкурирующих, т. е. реакций, в которых при смешивании одних и тех же веществ образуются разные продукты. При этом одно и то же вещество в одной конкурирующей реакции может, например, выступать как растворитель, а в другой — как реагент или в одной — как реагент, а в другой — как катализатор. Например, если смешать этиловый спирт C_2H_5OH с серной кислотой H_2SO_4, то в зависимости от условий они могут реагировать как минимум в четырёх направлениях:



Преобладание того или иного продукта зависит от условий, но чаще всего образуются продукты всех конкурирующих реакций. Случается и так, что реагенты просто превращаются в неприятно пахнущую коричневую вязкую массу (осмоляются).

Формальная классификация органических реакций. На основе того, что происходит с субстратом, выделяют четыре формальных класса органических реакций.

1. **Замещение** (обозначается S, от англ. *substitution*): один фрагмент субстрата заменяется на другой (2 исходных вещества → 2 продукта). Например:

$$H_3C-CH_2-Cl \xrightarrow[-NaCl]{NaOH} H_3C-CH_2-OH$$

Определите в субстрате, реагенте и продуктах фрагмент, который замещается, и фрагмент, на который происходит замещение.

2. **Присоединение** (обозначается A, от англ. *addition*): к субстрату добавляется некий новый фрагмент (2 исходных вещества → 1 продукт). Например:

$$H_2C=CH_2 \xrightarrow{Cl_2/H_2O} H_2C(Cl)-CH_2(Cl)$$

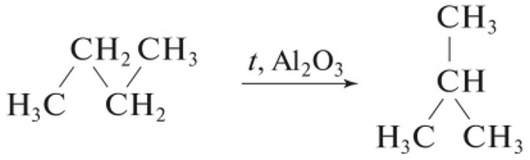
Определите в реагентах и продукте фрагмент, который присоединяется.

3. **Отщепление**, или **элиминирование** (обозначатся E, от англ. *elimination*): от субстрата отрывается какой-то фрагмент (1 исходное вещество → 2 продукта). Например:

$$H_2C(H)-CH_2(OH) \xrightarrow[-H_2O]{t,\ Al_2O_3} H_2C=CH_2$$

Определите в реагенте и продукте фрагмент, который отщепляется.

4. **Изомеризация**, или **перегруппировка** (обозначатся I, от англ. *isomerisation*): какой-либо фрагмент перемещается с одного места на другое (1 исходное вещество → 1 продукт). Например:

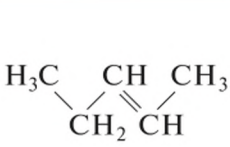


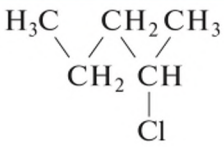
Определите в реагенте и продукте фрагмент, который перемещается с одного места на другое.

Органические реакции (замещения, присоединения, отщепления, изомеризации). Субстрат. Реагенты. Продукты

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Слева дана формула вещества, вступившего в реакцию, справа — образовавшегося в результате. Укажите фрагменты, которые изменились в ходе реакции.



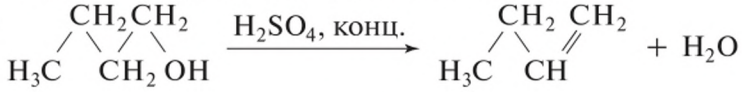


2. Нарисуйте структурную формулу вещества, которое получится, если в хлорпропане $H_3C—CH_2—CH_2—Cl$ заменить атом хлора группой —OH.

3. В уравнении реакции укажите субстрат, реагент, катализатор и продукт.

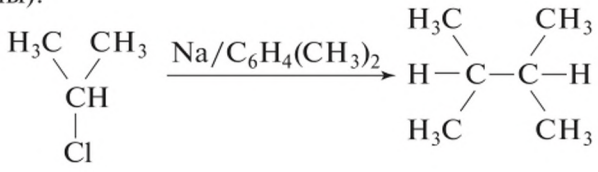
а) $H_3C—CH=CH—CH_3 + H_2O \xrightarrow{HCl} H_3C—\underset{H}{CH}—\underset{OH}{CH}—CH_3$

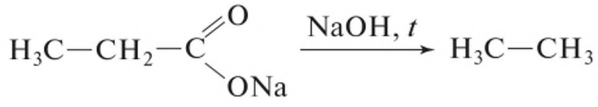
4. Перепишите уравнение реакции в виде схемы.

а) 

б) $H_3C—CH_2—OH + KBr + H_2SO_4 \rightarrow H_3C—CH_2—Br + KHSO_4 + H_2O$

5. Перепишите схему реакции в виде уравнения (неорганические продукты не указаны).

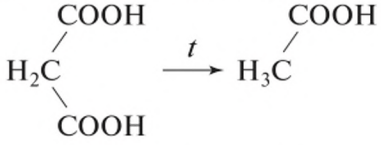
а) 

б) 

6. Укажите реагент, который нужен, чтобы провести следующее превращение:

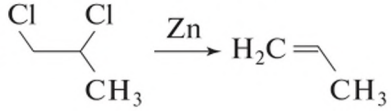
$$H_2C=CH_2 \rightarrow H_3C—CH_2—Cl$$

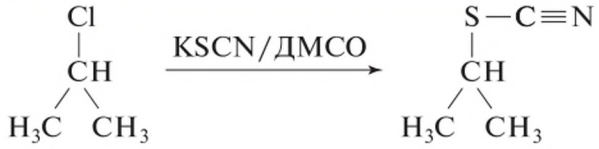
7. Укажите, какое вещество отщепится в следующей реакции:

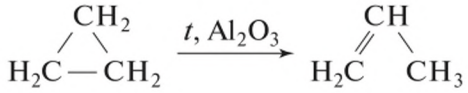


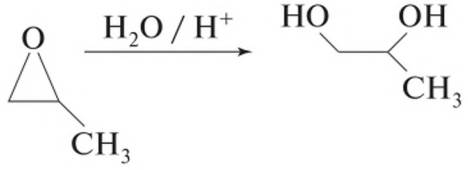
8. В предложенных схемах реакций: а) допишите продукты, если они не указаны; б) укажите, к какой реакции по формальной классификации (S, A, E или I) относится реакция; в) отметьте в субстрате и продуктах фрагмент, который изменяет своё место; г) отметьте в продукте фрагмент, которого не было в субстрате.

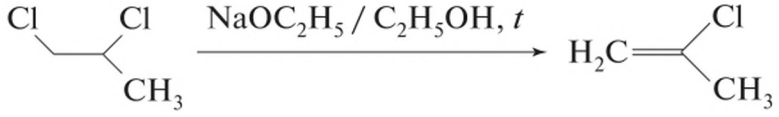
1) $H_3C—C\equiv C—CH_3 \xrightarrow{LiNH_2,\ NH_3\ ж,\ t} H_3C—CH_2—C\equiv CH$

2) 

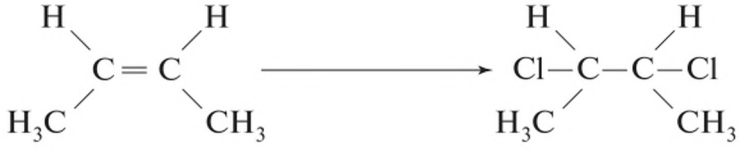
3) 

4) 

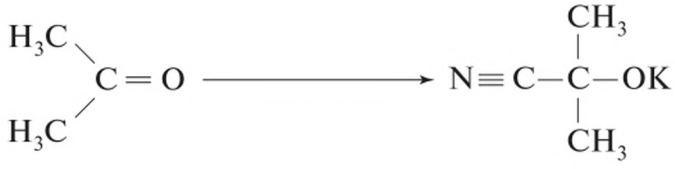
5) 

6) 

9. Укажите реагенты, которые нужны, чтобы провести реакцию, и к какой реакции по формальной классификации (S, A, E или I) относится данная реакция.

а) 

б)

в) 

Личный результат

Я умею различать субстрат, реагенты и катализаторы в уравнениях и схемах реакций.

Я умею классифицировать органические реакции по формальным признакам.

Я могу подбирать реагенты, нужные для простейших превращений.

Практическая работа 2. Перегонка

От теории к практике

При проведении органических синтезов часто получается смесь продуктов. Кроме того, в реакционной смеси могут присутствовать непрореагировавшие реагенты или растворитель. Поэтому очень часто смесь, полученную в результате органического синтеза, приходится разделять. Для этого есть много способов, один из которых — перегонка. Этот метод разделения веществ основан на разности в их температурах кипения. При перегонке смесь нагревают, её компоненты испаряются, образующиеся пары конденсируют и получают отгон.

В идеале при нагревании смеси нескольких жидкостей сначала испаряется жидкость с наименьшей температурой кипения, потом с более высокой и т. д. Однако большинство реальных случаев отличается от идеала по двум причинам.

Во-первых, существуют *азеотропные смеси* — смеси двух жидкостей, кипящие при температуре ниже, чем каждая жидкость в отдельности. Например, вода кипит при температуре 100 °С, чистый этиловый спирт — при температуре 78,3 °С, а их азеотропная смесь (96 %(масс.) спирта) — при температуре 78,2 °С. Это значит, что если в смеси воды больше чем 4 %, то будет отгоняться спирт с массовой долей не более 96 %.

Во-вторых, температура кипения смеси жидкостей зависит от её состава, как и температура конденсации смеси газов (рис. 4). В связи с этим над смесью двух жидкостей пар обогащён низкокипящим компонентом, а не полностью состоит из него. Например, смесь 40%-ного спирта с водой кипит при температуре 83 °С, а пар содержит 74 % спирта. Таким образом, однократной перегонкой 40%-ного спирта можно получить не более чем 74%-ный спирт.

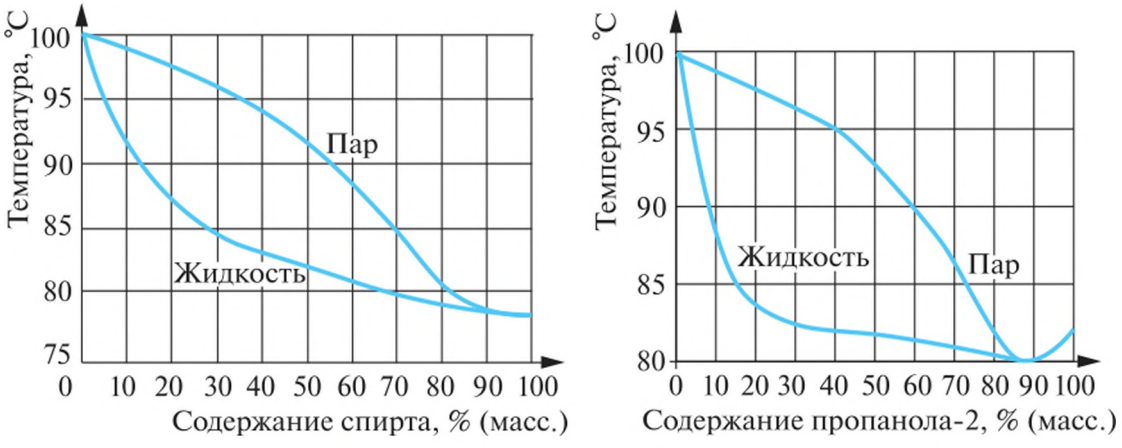


Рис. 4. Температура кипения смесей воды со спиртом (*слева*) и пропанолом-2 (*справа*) и состав пара над ними

Это значит, что для получения концентрированного спирта из разбавленного его нужно перегонять несколько раз. Кроме того, по мере выкипания спирта его доля в исходной смеси уменьшается, поэтому уменьшается и доля в парах, а значит, и в отгоне. Чтобы продукт не разбавлялся водой, перегонку приходится прекращать до полного испарения спирта, что приводит к его потерям.

Альтернатива многократной перегонке — **дефлегматор**, специальная колонка с большой внутренней поверхностью (рис. 5). В нём пары постоянно конденсируются, а жидкость испаряется. Результат получается аналогичным результату многократной перегонки.

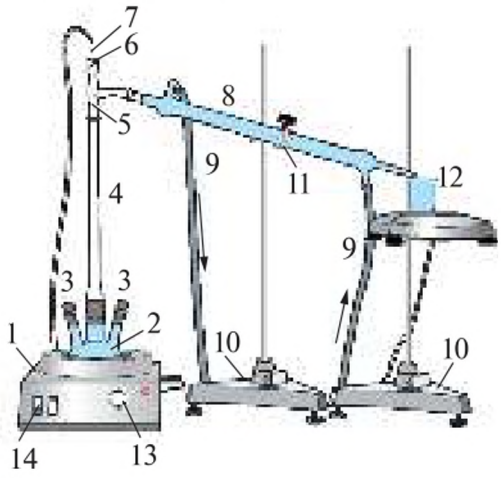


Рис. 5. Прибор для перегонки:
1 — колбонагреватель; 2— колба;
3— пробки; 4 — дефлегматор;
5 — насадка Вюрца; 6 — резиновая пробка; 7 — термодатчик;
8 — холодильник; 9 — шланги для подвода воды (стрелками обозначено направление движения воды);
10 — основание штатива;
11 — лапка; 12 — приёмный стакан;
13 — регулятор колбонагревателя;
14 — выключатель колбонагревателя

Оборудование. Круглодонная колба (допускается двух- или трёхгорлая с пробками) на 250 мл, дефлегматор, насадка Вюрца, холодильник прямой (всё с совместимыми шлифами), штатив с лапкой и муфтой, колбонагреватель, штатив с кольцом или подставка под весы, стакан химический на 100 мл, цилиндр мерный на 100 мл, кипелки (длинные капилляры, запаянные с одного конца, или фарфоровая крошка).

Цифровая лаборатория. Весы, датчик температуры в пробке под насадку Вюрца.

Реактивы. Смесь воды с пропанолом-1 (80 : 20 по массе) — 100 г.

Цель работы: перегнать смесь воды со спиртом (спирт можно заменить на пропанол-2), записать кривую перегонки (зависимость массы отгона от температуры паров) и оценить эффективность перегонки.

Для этого возьмите 100 г смеси. Перегоните её, записывая зависимость массы отгона от температуры (кривую перегонки). По температуре отгона определите массовую долю спирта в нём (см. рис. 4).

1. В круглодонную колбу налейте 100 г смеси для перегонки и поместите кипелки. Соберите прибор для перегонки (см. рис. 5). Запустите

цифровую лабораторию, к которой подключены весы и датчик температуры. Приёмник поставьте на весы и обнулите тару. В программе цифровой лаборатории выберите режим зависимости температуры от массы.

2. Включите колбонагреватель и охлаждающую воду. Запустите измерения. Нагревание продолжайте до тех пор, пока температура пара не составит 95 °С, после чего выключите нагрев и остановите измерения.

3. В **отчёте о работе** приведите график кривой перегонки и укажите, какая массовая доля спирта или пропанола-2 была в парах в начале и конце перегонки.

При наличии ареометра можно определить плотность отгона и по ней выяснить долю спирта или пропанола-2 в нём (данные по зависимости плотности водных растворов спирта или пропанола-2 от концентрации найдите самостоятельно).

Личный результат

Я умею проводить перегонку.
Я знаю, зачем нужна перегонка.

§ 5 Химическая промышленность

• *Вспомните, какими органическими веществами вы пользуетесь в быту.*

Химическая промышленность — одна из основ современной цивилизации. Химическая промышленность занимается переработкой сырья (нефти, природного газа, металлов, минералов и др.) в разнообразную продукцию. Продукты химической промышленности окружают нас везде. Это краски и синтетические волокна, косметические средства и конструкционные материалы, упаковка для пищевых продуктов и водопроводные трубы и многое-многое другое. В развитых странах на долю химической промышленности приходится от 7 % (если у них нет своего природного сырья) до 15 % (если сырьё есть) валового внутреннего продукта. Причём бóльшая часть этого продукта приходится на органические материалы.

Среди продуктов химической промышленности есть *крупнотоннажные*, которые производятся десятками миллионов тонн в год. В первую очередь это так называемые *инженерные полимеры* — полипропилен, поливинилхлорид и т. д. Из инженерных полимеров делают строительные конструкции, устройства для укрепления грунта, трубы и т. п. (рис. 6). Есть продукты, которые выпускают сотнями тысяч тонн в год: красители, защитные покрытия, средства защиты растений, смазочные материалы. К крупнотоннажным продуктам также можно отнести добавки, влияющие на качество топлива. Есть *малотоннажные продукты*, без которых тем не менее немыслима современная цивилизация. Это различные клеи, лекарства, жидкие кристаллы, полимерные плёнки для электроники и т. п.

Рис. 6. Теплицы — примеры применения полимеров в сельском хозяйстве

Обычно, чем больше производится продукта, тем он дешевле, поэтому суммарная выручка от продажи малотоннажных продуктов сопоставима с выручкой от продажи крупнотоннажных, хотя суммарная масса может различаться в десятки тысяч раз.

Промышленное производство органических соединений. Принципы химического производства — предмет науки *химической технологии*.

Производство органического материала начинается с соединений углерода, которые присутствуют в природе.

Теоретически к таким соединениям можно отнести углекислый газ или карбонаты. Однако производство из них любого органического вещества требует энергии. В природе эта проблема решается в процессе фотосинтеза — превращения углекислого газа и воды в глюкозу с выделением кислорода:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

В этом процессе используется энергия солнечного света. Однако искусственно фотосинтез провести пока не удаётся, а другие промышленные методы восстановления углекислого газа в органические продукты под действием света не разработаны. Поэтому человечеству в качестве соединений углерода приходится использовать продукты фотосинтеза: полезные ископаемые (нефть, газ и уголь) либо древесину и растительную массу. В основном используют полезные ископаемые, так как они, в отличие от растительного сырья, почти не содержат воду.

Нефть, газ и уголь проходят через цепочки химических реакций, в технологии именуемых *переделами*. На каждом переделе состав и свойства продукта регулируются. Нефть (сложную смесь индивидуальных соединений) разделяют на фракции (смеси, содержащие меньшее количество соединений). При дальнейшей переработке фракций получают индивидуальные соединения. Их в конечном итоге превращают в разнообразные продукты с заданными свойствами.

Чтобы химическое производство не накапливало отходов и не тратило слишком много ресурсов, оно должно удовлетворять принципам так называемой *«зелёной химии»*. К «зелёной химии» можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду. Основные принципы «зелёной химии» — принцип экономии атомов и принцип эффективного использования энергии.

ПРИНЦИП ЭКОНОМИИ АТОМОВ: в химических реакциях, задействованных в технологическом процессе, не должны быть задействованы атомы, не входящие в целевой продукт.

Так, хлорная технология получения оксида этилена (сырья для производства многих пластмасс)

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2,\ +H_2O} \underset{\displaystyle Cl\quad OH}{H_2C{-}CH_2} \xrightarrow[-HCl]{} \underset{\displaystyle O}{H_2C{-}CH_2}$$

не соответствует этому принципу, а каталитическая технология

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{O_2/Ag} \underset{\displaystyle O}{H_2C{-}CH_2}$$

соответствует.

В «зелёных» процессах также не приветствуется использование растворителей. По этому критерию хлорная технология получения оксида этилена тоже не «зелёная» — процесс проходит в воде, которая загрязняется.

Что касается использования энергии, то в современных технологиях стараются использовать принцип нулевого энергетического баланса.

ПРИНЦИП НУЛЕВОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА: суммарный тепловой эффект всех процессов на производстве должен быть близок к нулю.

Если этого сделать не удаётся, то химические предприятия проектируют так, чтобы энергия, выделяющаяся в одних процессах, расходовалась на проведение других. В обоих случаях значительное количество энергии тратится только на запуск процесса.

Воплощение на практике принципов «зелёной химии» требует следующих технологических решений:

- использование эффективных и селективных катализаторов (в первую очередь металлокомплексных;
- подбор «зелёных» реакций, не требующих катализаторов, и условий их проведения.

Кроме того, всё больше органических синтезов проводят с помощью микроорганизмов. Так получают метанол, молочную кислоту, акриловую кислоту и многие другие вещества.

К сожалению, запасы нефти и природного газа исчерпаемы. Поэтому учёные всего мира продолжают работать над методами превращения углекислого газа и карбонатов в органические вещества с использованием солнечной энергии.

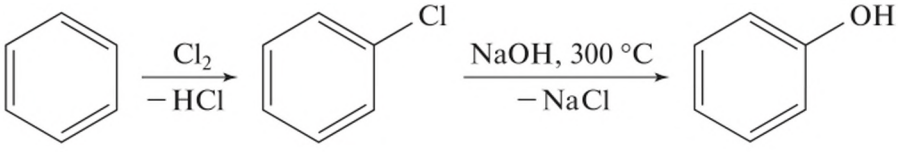
Химическая промышленность. Крупнотоннажные и малотоннажные продукты. Инженерные полимеры. Химическая технология. «Зелёная химия». Принцип экономии атомов. Принцип нулевого энергетического баланса

Подумайте, ответьте, выполните...

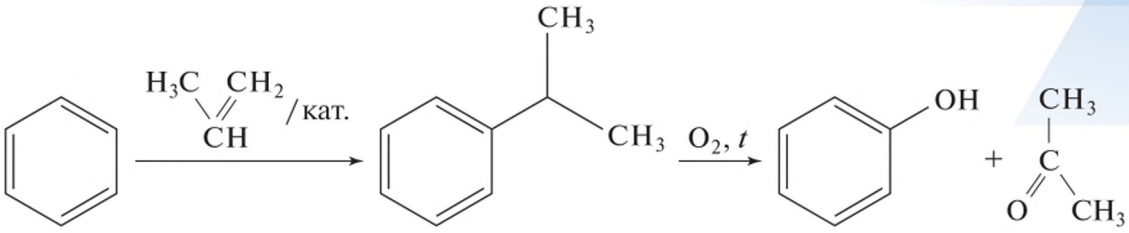
1. Найдите в Интернете формулировку всех принципов «зелёной химии».

2. Проанализируйте схемы промышленного получения веществ и укажите процессы, отвечающие принципам «зелёной химии».

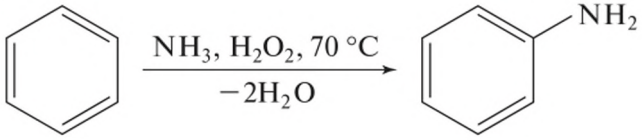
а) Синтез фенола:



б) Синтез фенола и ацетона:

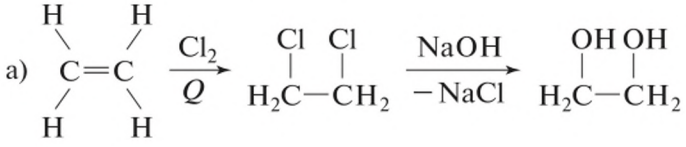


в) Синтез анилина:



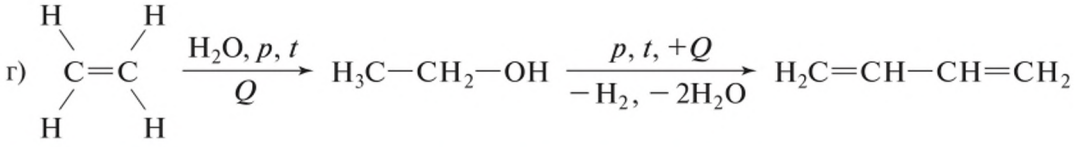
3. Почему для синтеза органических веществ из неорганических можно использовать только энергию Солнца?

4. К принципам «зелёной химии», помимо принципов экономии атомов и нулевого энергетического баланса, относят также принципы минимума стадий и минимума ядов. Работая в паре, определите, какие принципы «зелёной химии» нарушаются в следующих процессах:

а) 

б) $HC{\equiv}CH \xrightarrow{HCN} H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N$

в) $C \xrightarrow{S,\ t} CS_2 \xrightarrow[-S_2Cl_2]{Cl_2/AlCl_3,\ t} CCl_4$

г) 

Личный результат

Я знаю основные принципы «зелёной химии».
Я могу объяснить, как принципы «зелёной химии» реализуются в том или ином химическом процессе.

§ 6 Химическое предприятие

• *Приведите примеры органических веществ, которые производятся в промышленности, и реакций, согласно которым их производят.*

Устройство химического предприятия. Современное химическое предприятие — сложная производственная система. Большинство промышленных химических процессов требует строгого контроля параметров — температуры, давления, скорости поступления компонентов. В связи с этим все современные химические производства предельно автоматизированы и не требуют большой численности обслуживающего персонала. Так, постоянный штат крупного нефтеперерабатывающего предприятия, занимающего несколько квадратных километров, составляет около трёхсот человек.

Суть любого химического предприятия — переработка сырья в готовый продукт.

Иногда переработка заключается в химическом превращении, иногда (например, при приготовлении красок) — в смешивании компонентов, иногда (например, при нефтепереработке) — в их разделении. Сам процесс превращения протекает в *реакторе*. В него подают реагенты, перемешивают их (иногда смеситель стоит перед реактором), поддерживают в нём нужное давление и подводят или отводят тепло. По возможности стараются сделать так, чтобы реактор работал непрерывно (с постоянной скоростью подают реагенты, с постоянной скоростью отводят продукты), но это получается не всегда.

На многих предприятиях производят несколько видов продукции или реализуют сразу цепочку превращений. На таких предприятиях несколько реакторов: каждый для своего процесса.

Хотя реактор — ключевой элемент химического предприятия, он, как правило, занимает очень небольшую часть территории (рис. 7). Дело в том, что сырьё в реактор должно поступать в заданное время в заданных количествах, часто непрерывно. Но сырьё поставляется на предприятие и вывозится из него чаще всего партиями. Приехала цистерна — привезла сырьё, приехала фура — забрала готовую продукцию. В связи с этим почти весь производственный объём химического предприятия занимают *склад сырья* и *склад готовой продукции*. Кроме того, сырьё нужно готовить (очищать, измельчать и т. п.). Иногда готовую продукцию нужно очищать. На таких предприятиях довольно много места занимает блок подготовки сырья и *блок очистки продукции* с *подблоком утилизации отходов*. Если процессы требуют энергии, то добавляется *энергоблок*.

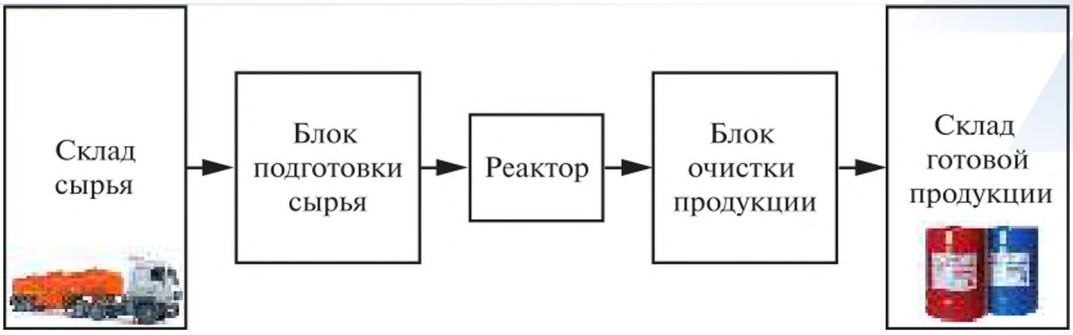


Рис. 7. Типичная схема химического предприятия с учётом площадей, занимаемых каждым блоком

Иногда продукции нужно придавать определённую форму (например, при производстве волокон), и тогда добавляется *блок формовки*. В зависимости от специфики производства возможны и другие блоки. Но реактор остаётся всегда.

Как работает химическое предприятие. В качестве примера можно привести небольшой завод по производству красок. Он занимает площадь 100×30 м и имеет оборот около 350 млн рублей в год. Производство заключается в смешивании нескольких компонентов: связующее, краситель, каолин (вещество, придающее красителю непрозрачность), сиккатив (вещество, ускоряющее застывание), бактерицид (чтобы избежать бактериальной порчи продукта) и др. В зависимости от соотношения компонентов получают продукты с разными свойствами (прозрачностью, густотой и т. д.). Химические реакции при этом не происходят. Полученную смесь фасуют в ёмкости и отправляют потребителям.

Сырьё на предприятие привозят на грузовиках или в автоцистернах и выгружают на склад готовой продукции. Жидкости из цистерн заливают в огромные резервуары. Те жидкости, которых нужно меньше, привозят и хранят в кубических баках или бочках. Сыпучие компоненты хранят в бункерах или (если их нужно меньше) в мешках. Перед отправкой на хранение сырьё обязательно проверяют на соответствие параметрам качества.

Реактор представляет собой бочкообразную ёмкость высотой в несколько метров, стоящую на мощных весах. К нему от резервуаров подводятся трубы, по которым в него можно подавать сырьё. Для загрузки твёрдых компонентов их отдельно смешивают с жидкими в специальном смесителе и тоже подают в реактор. Подача жидкостей осуществляется через компьютер. Оператор задаёт объёмы, которые нужно подать в реактор, и компьютер сам управляет открыванием и закрыванием кранов, основываясь на показаниях весов или датчиков потока жидкости. Твёрдые компоненты загружают в предварительный смеситель вручную.

В реакторе компоненты тщательно перемешиваются. Здесь важна форма мешалок: они должны обеспечить равномерное и быстрое перемешивание, без застойных зон.

Готовая смесь из реактора по команде оператора подаётся в ёмкость для готовой продукции. Там её качество контролируют и, если она соответствует нужным параметрам, её фасуют по ёмкостям. Оператор задаёт объём ёмкостей и ставит их на конвейер, а дозирование происходит автоматически.

Изготовив партию одной краски, предприятие приступает к изготовлению другой краски. При этом в некоторых случаях реактор приходится отмывать или очищать из-за несовместимости компонентов. Если компоненты совместимы, реактор можно не чистить. Естественно, последовательность партий планируют так, чтобы свести очистку реактора к минимуму.

Жидкость после мытья реактора приходится очищать от компонентов краски. Воздух в зоне смешения твёрдых компонентов нужно очищать от пыли. Отходы отправляют на свалку, так как их опасность для окружающей среды не больше, чем опасность бытового и строительного мусора.

На этом предприятии работает около тридцати человек. Только во время монтажа оборудования, запуска линии и ремонта может быть задействовано больше людей.

Велика ли прибыль подобного предприятия? Невелика. Дело в том, что производство достаточно примитивно и конкуренция между такими производствами высока. Залог выживания таких производств — чёткое соблюдение технологических регламентов, минимизация потерь и простоев оборудования. Химики на таких производствах осуществляют контроль продукции и иногда оптимизацию процессов. Основную прибыль получают производители оборудования и поставщики сырья.

Производство современного оборудования требует команды высококвалифицированных специалистов разного профиля: материаловедов (для подбора оптимальных материалов), электронщиков (для разработки систем автоматического управления), математиков (для расчёта процессов внутри реактора), инженеров (для проектирования собственно реактора) и т. д. Высококвалифицированные специалисты — редкость, а люди, умеющие работать с такими командами, ещё большая редкость. Соответственно игроков на рынке химического машиностроения не так уж и много.

Ещё больше прибыль производителей сырья, в нашем примере — связующего. Оно должно обладать множеством заданных свойств (скорость высыхания, прочное прилипание к поверхности, прочность в сухом состоянии, влагонепроницаемость и т. д.). Чтобы подобрать структуру и технологию производства веществ, обладающих такими свойствами, требуются серьёзные *научно-исследовательские и опытно-конструкторские разработки* (НИОКР). Их могут позволить себе либо крупные фирмы,

либо небольшие коллективы, финансируемые венчурными фондами (т. е. фондами, занимающимися инвестициями в рискованные разработки). В любом случае людей необходимой квалификации мало и подобные разработки оказываются монополизированы одной компанией, что позволяет этой компании получать неплохую прибыль.

Химическое предприятие. Реактор. Научно-исследовательские и опытно-конструкторские разработки (НИОКР)

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Отметьте характеристики современного химического предприятия: капиталоёмкое, наукоёмкое, трудоёмкое, энергоёмкое.

2. Почему большинство химических предприятий вынуждено содержать большие склады сырья?

3. Каким химическим производствам не требуется склад сырья?

Проблемный вопрос

Почему банки неохотно кредитуют НИОКР? Обсудите этот вопрос в классе.

Личный результат

Я могу объяснить, как работает химическое предприятие и какие проблемы перед ним стоят.

Я понимаю, хочу ли я работать в химической отрасли.

ГЛАВА II

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 7 Состояние электронов в атоме

- *Приведите примеры, доказывающие, что атомы имеют сложное строение.*
- *Какое строение имеют ядра атомов?*
- *Что называют энергетическим уровнем? Изобразите схемы строения атомов углерода, натрия, хлора и аргона.*

При изучении неорганической химии вы узнали, что атом — сложная частица. В центре атома находится положительно заряженное ядро, вокруг ядра располагаются отрицательно заряженные электроны. Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных протонов и нейтральных частиц — нейтронов.

В нейтральном атоме электроны в зависимости от энергии их связи с ядром распределяются по нескольким *энергетическим уровням*, обозначаемым латинской буквой n.

Число энергетических уровней в атоме элемента соответствует номеру периода, в котором находится этот элемент.

Электроны, наиболее прочно связанные с ядром и обладающие наименьшим запасом энергии, находятся на первом энергетическом уровне ($n = 1$).

Максимальное число электронов N на энергетическом уровне определяют по формуле

$$N = 2n^2$$

Согласно этой формуле на первом энергетическом уровне ($n = 1$) могут находиться два электрона ($N = 2 \cdot 1^2 = 2$), на втором ($n = 2$) — восемь электронов ($N = 2 \cdot 2^2 = 8$), на третьем ($n = 3$) — восемнадцать электронов ($N = 2 \cdot 3^2 = 18$) и т. д.

Точно определить положение электрона в атоме невозможно. На основе расчётов и опытных данных установлено, что электрон может находиться на различных расстояниях от ядра. Удалось также установить *вероятность* пребывания электронов на определённом расстоянии от ядра.

Пространство вокруг атомного ядра, в котором наиболее вероятно нахождение данного электрона, называют его ОРБИТАЛЬЮ.

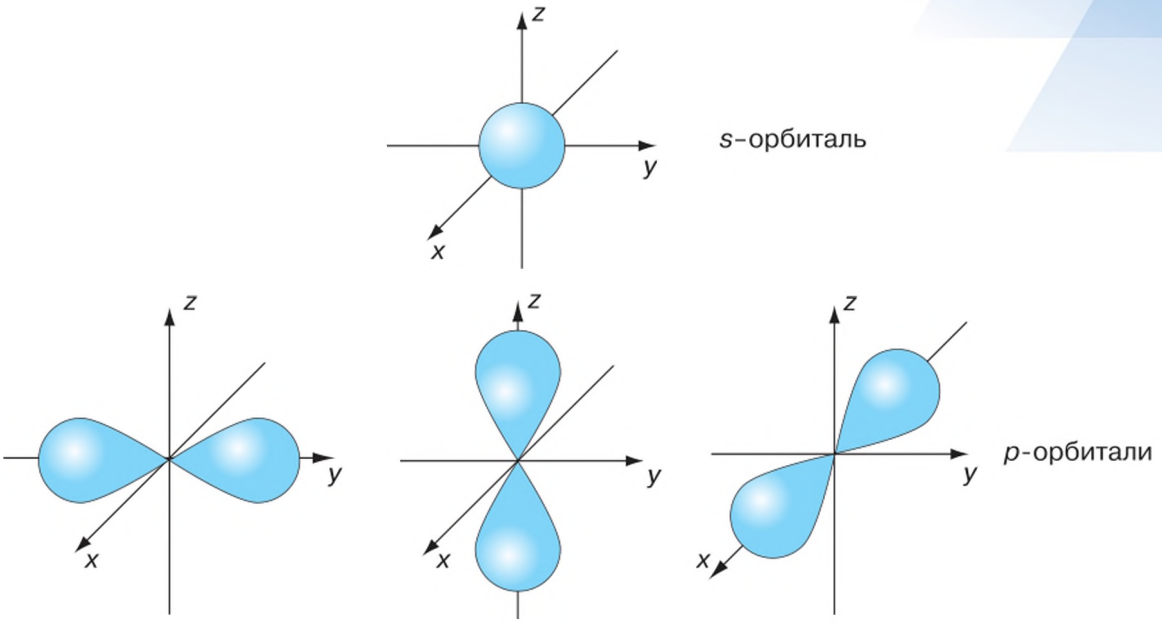


Рис. 8. Возможное расположение *s*- и *p*-орбиталей в пространстве

Различают четыре типа орбиталей, которые обозначают латинскими буквами *s, p, d* и *f*. Каждой орбитали соответствует свой уровень энергии электрона. Орбитали различаются формой (рис. 8). Так, *s*-орбитали имеют сферическую форму, а *p*-орбитали — форму гантели.

Единственный электрон атома водорода — это *s-электрон*. В атоме гелия He имеется уже два *s*-электрона, находящиеся на одной орбитали. На каждой орбитали может находиться не более двух электронов. Возникает вопрос: *как могут два электрона сосуществовать на одной электронной орбитали?* Принято считать, что электроны обладают внутренним свойством, характеризующим их отношение к магнитному полю, — *спином* (от англ. *spin* — веретено). В магнитном поле энергия электрона с одним направлением спина увеличивается, а с противоположным направлением спина уменьшается.

На одной орбитали могут находиться максимум два электрона, обладающие противоположными (антипараллельными) спинами.

Если на орбитали находится один электрон, его называют *неспаренным*, если два, то это *спаренные электроны*, или *неподелённая электронная пара*. Спаренные электроны имеют противоположно направленные спины.

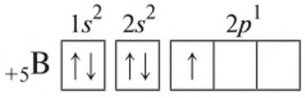
Распределение электронов по уровням и орбиталям называют *электронной конфигурацией атома*. Существуют разные формы отображения электронной конфигурации (*электронные формулы*), например такая:

Более наглядно распределение электронов по орбиталям можно изобразить с помощью *графических электронных формул*:

где клетка — орбиталь, стрелка — электрон, разнонаправленные стрелки — электроны с противоположными (антипараллельными) спинами.

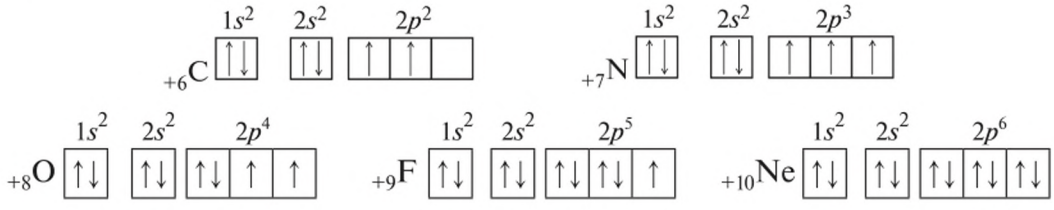
У лития Li третий, а у бериллия Be четвёртый электроны располагаются на втором энергетическом уровне. Эти электроны тоже образуют орбитали сферической формы, но большего размера:

У бора B появляется пятый электрон (третий на втором энергетическом уровне), который занимает одну из трёх *p*-орбиталей:



На каждом энергетическом уровне, начиная со второго, могут находиться три *p*-орбитали. Они взаимно перпендикулярно ориентированы в пространстве вдоль осей *x*, *y*, *z* (p_x, p_y, p_z).

В атомах бора B, углерода C и азота N на 2*p*-орбиталях находится по одному электрону. В атомах кислорода O, фтора F и неона Ne происходит спаривание электронов:



Таким образом, на одном и том же энергетическом уровне могут находиться электроны с различной формой орбиталей. Такие электроны отличаются друг от друга энергией связи с ядром. Поэтому принято энергетические уровни делить на *подуровни*. На первом энергетическом уровне имеется один *s*-подуровень, на втором — *s*- и *p*-подуровни, на третьем — *s*-, *p*- и *d*-подуровни.

Подуровень	Число орбиталей	Максимальное число электронов	С какого уровня появляется
s	1	2	1
p	3	6	2
d	5	10	3
f	7	14	4

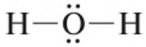
Согласно современным представлениям электроны в атоме могут обладать только определённой энергией и переходить с одного энергетического уровня на другой лишь скачком.

Химиков чаще всего интересует не полная электронная конфигурация атома, а электронная конфигурация *валентного уровня*, т. е. уровня, электроны которого участвуют в образовании химических связей. У элементов А-групп это последний уровень.

У всех элементов А-групп, кроме водорода, валентный уровень содержит одну *s*- и три *p*-орбитали, а число валентных электронов равно номеру группы в периодической системе.

Для элементов А-групп удобно изображать электронную конфигурацию валентного уровня в виде так называемых *льюисовых* формул (формул Льюиса). Для этого символ элемента мысленно вписывают в квадрат. Каждая сторона квадрата — одна из четырёх валентных орбиталей. По ним нужно распределить валентные электроны так, чтобы на каждой орбитали был по возможности один, а максимум два электрона. Например, у атома фосфора пять валентных электронов, которые распределяются по четырём валентным орбиталям. В результате у атома фосфора одна *неподелённая пара* (два электрона на орбитали) и три неспаренных электрона (по одному электрону на орбитали):

Неподелённые пары у атомов остаются при их соединении в молекулы. Например, атом кислорода сохраняет две неподелённые пары в молекуле воды:



Энергетические уровни и подуровни. Орбиталь. Спин электрона. Спаренные электроны. Неподелённая пара электронов. Электронная конфигурация. Электронные формулы. Графические электронные формулы. Формулы Льюиса

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Что называют орбиталью?

2. Какие электроны называют *s*-электронами? *p*-электронами? Изобразите их орбитали.

3. Изобразите электронные конфигурации атомов кислорода и фтора с помощью разных электронных формул.

4. Нарисуйте графические электронные формулы и формулы Льюиса для атомов бора, углерода, азота, кислорода и хлора. Для каждого элемента укажите число неподелённых пар.

5. Изобразите льюисовы формулы для атомов алюминия (все электроны неспаренные), серы и фтора.

Личный результат

Я знаю строение электронных оболочек атомов 1-го и 2-го периодов.
Я могу изображать электронные конфигурации атомов элементов 1-го и 2-го периодов с помощью электронных и графических электронных формул.
Я умею изображать электронные конфигурации валентных уровней элементов А-групп с помощью льюисовых формул.

§ 8 Электронная природа химических связей в органических соединениях

- *Какие виды химической связи вам известны?*
- *Как составляют формулы Льюиса?*
- *Что называют электроотрицательностью?*
- *Что такое вектор? Как складывают векторы?*

Способы образования ковалентной связи. Органические соединения отличаются от неорганических в основном тем, что имеют молекулярное строение. Атомы в их молекулах связаны ковалентными связями. Ковалентная связь представляет собой пару электронов, общую для двух атомов. Чаще всего она образуется, если каждый атом предоставляет по одному неспаренному электрону:

Идею, что ковалентная химическая связь образуется за счёт обобществления пары электронов, высказал в 1916 г. американский физикохимик Г. Льюис. Он также предположил, что при образовании химической связи наиболее устойчивой оказывается конфигурация, при которой вокруг всех атомов, кроме атома водорода, оказывается восемь электронов (октет электронов). Этот октет складывается как из собственных электронов атома, так и из электронов других атомов, образующих с ним химическую связь.

ПРАВИЛО ОКТЕТА: при образовании химической связи атом каждого элемента стремится приобрести устойчивую восьмиэлектронную оболочку, подобную электронной конфигурации благородных газов.

Обобществление электронов происходит при перекрывании атомных орбиталей, на которых эти электроны находятся. При этом зона перекрывания может лежать на линии, соединяющей атомные ядра (рис. 9). Образу-

Гилберт Ньютон Льюис (1875—1946)

Выдающийся американский физикохимик. Предложил электронную теорию химической связи, разработал методы расчёта свободных энергий химических реакций. Сформулировал электронную теорию кислот и оснований (теория Льюиса). Согласно этой теории кислота — акцептор электронных пар, а основание — донор электронных пар. Предложил обозначать электроны точками у символа элемента.

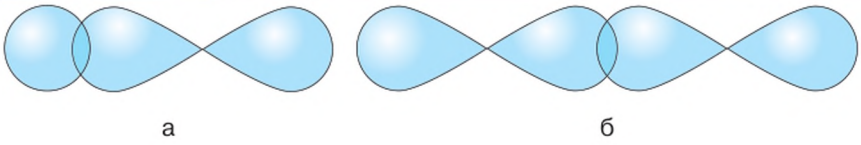


Рис. 9. Схема образования σ-связи

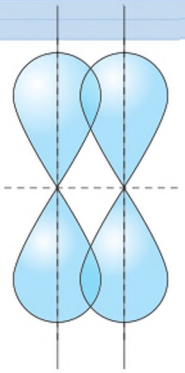


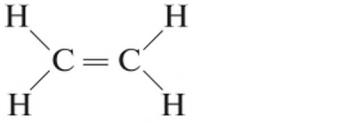
Рис. 10. Схема образования π-связи

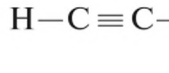
ющуюся при этом связь называют σ-*связью* (читается «сигма-связь»). Кроме того, две *p*-орбитали могут перекрыться «боками», в результате чего область перекрывания оказывается в стороне от линии, соединяющей ядра атомов (рис. 10). Такую связь называют π-*связью* (читается «пи-связь»).

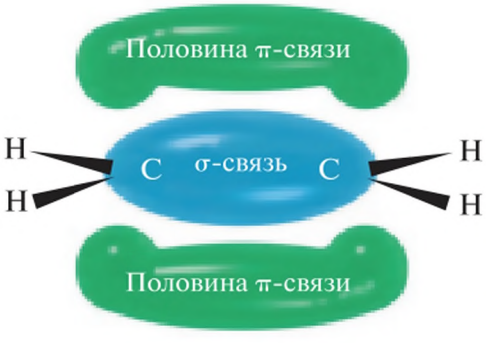
Как правило, σ-связи прочнее, чем π-связи. Поэтому одинарные связи — это всегда σ-связи. В кратных связях одна из связей всегда σ-связь, а остальные — π-связи. Например, в этене (этилене) одна из связей C—C представляет собой σ-связь, а другая — π-связь. В ацетилене одна из связей C—C является σ-связью, а две другие — π-связями (рис. 11).

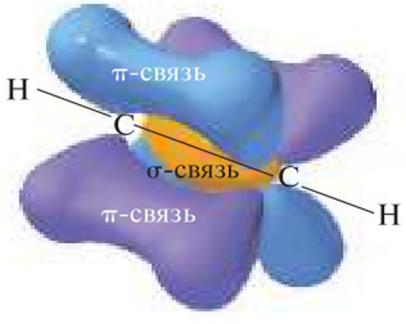
Выполните задание 5 после параграфа.

Нужно отметить, что π-связи не только менее прочные, чем σ-связи. Их электронные облака к тому же ничем не прикрыты и легко доступны для атаки разными реагентами. Поэтому если в соединении есть π-связь, то именно она будет участвовать в различных реакциях.









этилен ацетилен

Рис. 11. Схема образования двойной связи в этилене (*слева*) и тройной связи в ацетилене (*справа*)

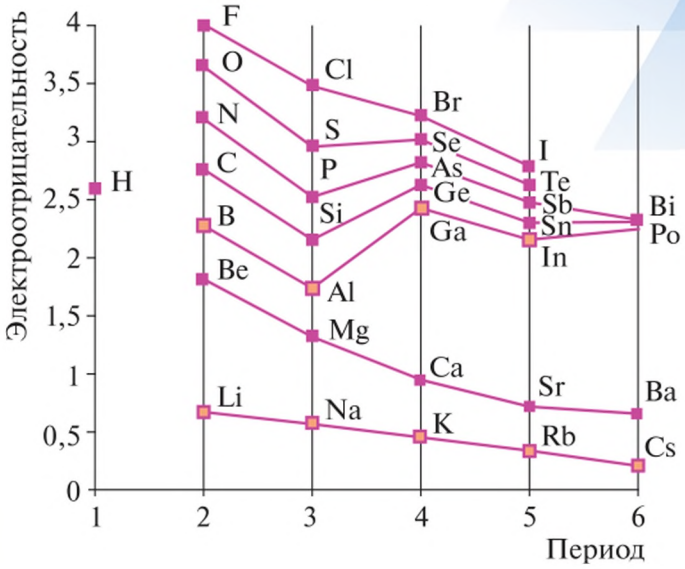


Рис. 12. Шкала электроотрицательности по Сандерсу

Полярность связей и индуктивный эффект. Каждый атом стремится сместить (приблизить к себе) общие электроны ковалентной связи. Одни атомы способны сместить общую электронную пару сильно, другие — слабо. Говорят, что, чем сильнее атом смещает к себе общую электронную пару, тем больше его электроотрицательность (рис. 12).

Если ковалентная связь образована двумя разными атомами, то общая электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому. В таком случае говорят, что связь *полярная*. Более электроотрицательный элемент при этом приобретает частичный отрицательный заряд (δ–, читается «дельта минус»), а менее электроотрицательный — частичный положительный заряд (δ+, читается «дельта плюс»):

$$\overset{\delta+}{\mathrm{H}}\rightarrow\overset{\delta-}{\mathrm{Cl}}$$

Чем больше разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов, тем полярнее связь.

Полярные связи могут расположиться так, что электронная плотность сместится к какой-то из частей молекулы. Тогда одна часть молекулы приобретёт частично отрицательный заряд, а другая — частично положительный. Такие молекулы называют *полярными*.

Если каждую связь, по которой происходит смещение электронной плотности, и каждую неподелённую пару представить как вектор,

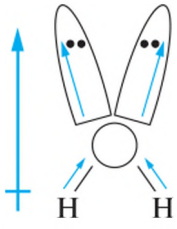


Рис. 13. Дипольный момент молекулы воды как сумма векторов, соответствующих смещению электронной плотности по связям

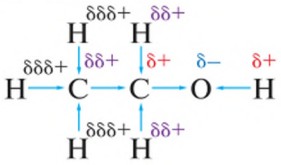


Рис. 14. Индуктивный эффект в молекуле этилового спирта

длина которого пропорциональна смещению, то их векторная сумма охарактеризует полярность количественно (рис. 13). Такую векторную сумму называют *дипольным моментом*.

В соответствии с вышесказанным связь углерод—углерод неполярная. Из рисунка 12 видно, что связь углерод—водород малополярная, причём электронная плотность немного смещена к атому углерода. Зато связи углерод—кислород и углерод—хлор сильно полярные.

Выполните задания 7 и 8 после параграфа.

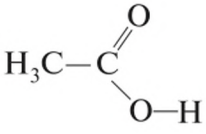
Если более электроотрицательный атом сместил электроны с менее электроотрицательного, последний приобретает частичный положительный заряд и, в свою очередь, смещает к себе электроны остальных связей. В результате соседние атомы приобретают «частично частичный» положительный заряд (рис. 14).

Смещение электронной плотности от менее электроотрицательных атомов к более электроотрицательным, передающееся по цепи σ-связей, называют ИНДУКТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ.

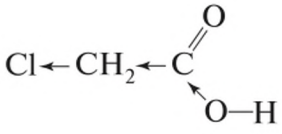
Индуктивный эффект затухает через три-четыре связи.

Группы, смещающие на себя электронную плотность с атома углерода, называют *электроноакцепторными*. Ещё говорят, что они обладают *отрицательным индуктивным эффектом* (*–I*-эффект), забирая электронную плотность у соседних атомов. Группы, смещающие электронную плотность на атом углерода, называют *электронодонорными* (*положительный индуктивный эффект*, *+I*-эффект). К электроноакцепторным группам относят, например, карбоксильную группу –COOH и гидроксильную —OH. Слабые электронные доноры — метильные группы CH_3, сильные — различные группы, содержащие атомы металлов.

Индуктивный эффект — одна из причин взаимного влияния атомов в молекуле. Например, благодаря индуктивному эффекту атома хлора хлоруксусная кислота оказывается гораздо сильнее уксусной. Атом хлора дополнительно поляризует связь O—H, облегчая её разрыв с образованием иона H^+:



уксусная кислота

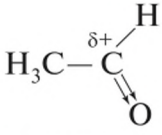


хлоруксусная кислота

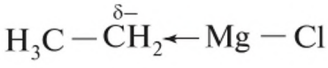
Выполните задание 9 после параграфа.

Почему так важно знать полярность связей? Дело в том, что полярность и длина связи (расстояние между центрами ядер связанных атомов) обусловливают условия и лёгкость её разрыва, а с разрыва связи начинаются все реакции. Таким образом, полярность и длина связей между атомами обусловливают свойства функциональных групп и реакционную способность соединений, а также их физические свойства. Например, метан CH_4 с короткими неполярными связями C—H плохо растворим в воде (вода — полярный растворитель) и при комнатной температуре практически ни с чем не реагирует. Формальдегид H_2CO, содержащий полярную (хотя и короткую) связь C=O, хорошо растворим в воде и реагирует со многими веществами, содержащими ионы или полярные молекулы.

В результате смещения электронной плотности в молекулах могут появиться атомы углерода с большим частичным положительным зарядом δ+. Такие атомы называют *электрофильными центрами* (они «любят» отрицательные заряды — электроны; по-гречески «филео» — люблю). Если же на атоме углерода сосредоточен значительный частичный отрицательный заряд δ–, то такой атом будет *нуклеофильным центром* (он «любит» положительные заряды, которые содержатся в ядре, по-латыни «нуклеус»):



электрофильный центр



нуклеофильный центр

Выполните задание 10 после параграфа.

Нуклеофильные свойства также проявляют неполярные π-связи. Электроны этих связей доступны для атаки частицами, несущими положительный заряд.

σ-Связь. π-Связь. Полярность связи. Индуктивный эффект. Дипольный момент. Электроноакцепторные и электронодонорные группы. Электрофильный центр. Нуклеофильный центр

Подумайте, ответьте, выполните...

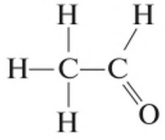
1. Нарисуйте льюисовы формулы хлорметана CH_3Cl и аммиака NH_3.

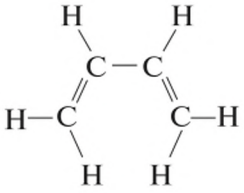
2. В чём сущность образования ковалентных связей?

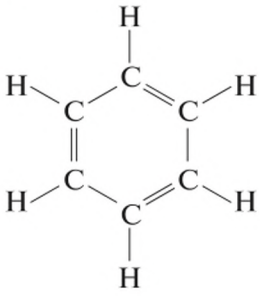
3. В чём различие σ-связи и π-связи?

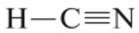
4. К какому виду по способу перекрывания орбиталей относят связи в соединениях H_2, I_2, HCl и H_2O?

5. Найдите π-связи в следующих структурах:

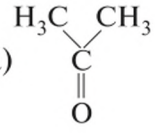


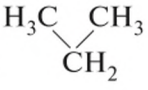


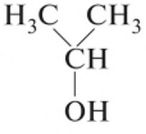


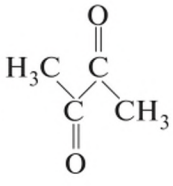


6. Укажите порядок убывания величины δ+ на выделенном атоме углерода в следующих структурах:

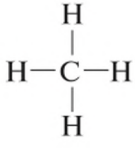
а) 

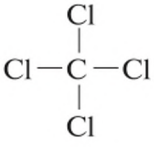
б) 

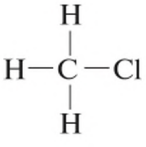
в) 

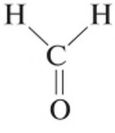
г) 

7. Укажите самую полярную связь и расставьте частичные заряды.

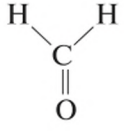


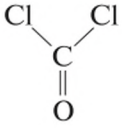


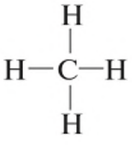


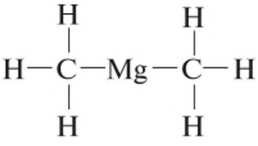


8. Укажите знак частичного заряда на атоме углерода. Расположите структуры в порядке увеличения величины этого заряда.

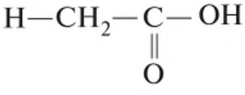
а) 

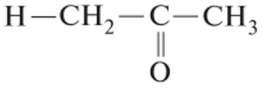
б) 

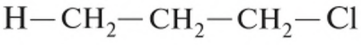
в) 

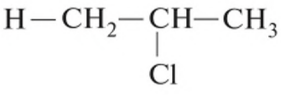
г) 

9. Расположите структуры в порядке уменьшения частичного положительного заряда на выделенном атоме водорода.

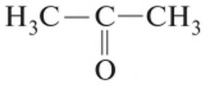
а) 

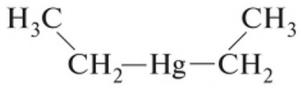
б) 

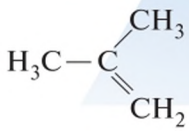
в) 

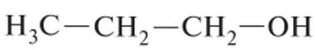
г) 

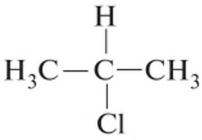
10. Укажите нуклеофильные и электрофильные центры в следующих структурах:

а) 

б) 

в) 

г) 

д) 

Личный результат

Я умею объяснять механизм образования и особенности σ- и π-связей.
Я умею выявлять в органических соединениях полярные связи, а также электрофильные и нуклеофильные центры.
Я знаю, на что влияет полярность связей и частичные заряды в органических соединениях.
Я могу объяснить, в чём заключается индуктивный эффект.

Практическая работа 3. Исследование полярности растворителей

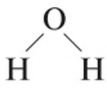
Оборудование. Пробирки, штатив для пробирок, промывалка, стакан для слива, конструктор для построения моделей молекул.

Реактивы. Набор растворителей (вода, гексан, пропанол-2, этилацетат) (можно брать и другие растворители), твёрдый иод I_2 (измельчённый), безводный хлорид кобальта $CoCl_2$ (свежепрокалённый).

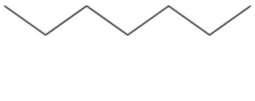
От теории к практике

Полярность молекул определяет многие свойства вещества. В первую очередь существует общее правило: «Подобное растворяется в подобном». Это означает, что вещества, состоящие из полярных молекул, растворяются в растворителях, состоящих из полярных молекул (полярных растворителях). Вещества, состоящие из неполярных молекул, растворяются в неполярных растворителях.

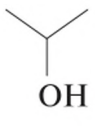
В этой работе вы будете оценивать полярность следующих растворителей:



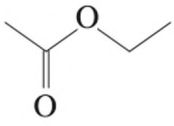
вода



гексан



пропанол-2



этилацетат

Первым тестовым реактивом будет иод I_2. Его молекула неполярна, но из-за большого количества электронов в оболочке легко поляризуема. Поляризованные молекулы иода придают раствору коричневый цвет, неполяризованные — малиновый. Таким образом, полярность растворителя можно определить по цвету раствора иода в нём.

Вторым тестовым реактивом будет хлорид кобальта $CoCl_2$. Связь Co—Cl в нём носит в значительной мере ковалентный характер. Растворители средней полярности не способны порвать её, и в раствор уходят молекулы $CoCl_2$, придающие ему голубой цвет. В сильнополярных растворителях молекулы $CoCl_2$ диссоциируют, и цвет раствора отличается от голубого. В малополярных растворителях полярный $CoCl_2$ не растворяется.

Третьим тестовым реактивом будет вода, которая смешивается только с растворителями, близкими к ней по полярности.

---

1. В четыре пробирки налейте по 1—2 мл каждого растворителя и добавьте одну-две крупинки твёрдого иода. Перемешайте. Обратите внимание на цвет раствора. Запишите наблюдения. Жидкости слейте в специальную ёмкость для слива.

2. В четыре другие пробирки снова налейте по 1—2 мл каждого растворителя. В каждую пробирку добавьте несколько крупинок безводного хлорида кобальта. Перемешайте и запишите наблюдения.

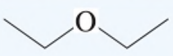
3. В следующие четыре пробирки снова налейте растворители и добавьте немного воды. С какими растворителями вода смешивается?

- Расположите растворители по убыванию полярности.
- Объясните такое изменение полярности растворителей. Можете собрать для этого модели их молекул из конструктора.

4. Отчёт о работе оформите в виде таблицы.

Проблемный вопрос

Почему диэтиловый эфир плохо смешивается с водой, а содержащий то же количество атомов углерода и относящийся к тому же классу соединений тетрагидрофуран — хорошо?



диэтиловый эфир

тетрагидрофуран

Личный результат

Я знаю, как связаны свойства растворителей с их строением.
Я умею оценивать полярность растворителей.

§ 9 Взаимосвязь структуры и физических свойств органических соединений

- *Что такое растворимость?*
- *Какой раствор называют насыщенным?*
- *Какие группы смещают на себя электронную плотность?*

Для органических соединений очень важны такие свойства, как температура плавления, температура кипения, плотность и растворимость в воде. Эти свойства вещества находятся в зависимости от структуры его молекулы.

Лабораторный опыт

На предметное стекло нанесите по одной капле имеющихся у вас предельных углеводородов с неразветвлённой цепью. Отметьте скорость испарения.

- Как зависит скорость испарения от длины углеводородной цепи?

Температура кипения. Наиболее очевидно зависит от структуры молекулы температура кипения. Она определяется силами взаимодействия между молекулами, которые тем больше, чем больше площадь поверхности молекулы и число полярных связей в ней. Особенно сильно повышают температуры кипения группы, способные к образованию водородных связей, — гидроксильные —OH и карбоксильные —COOH.

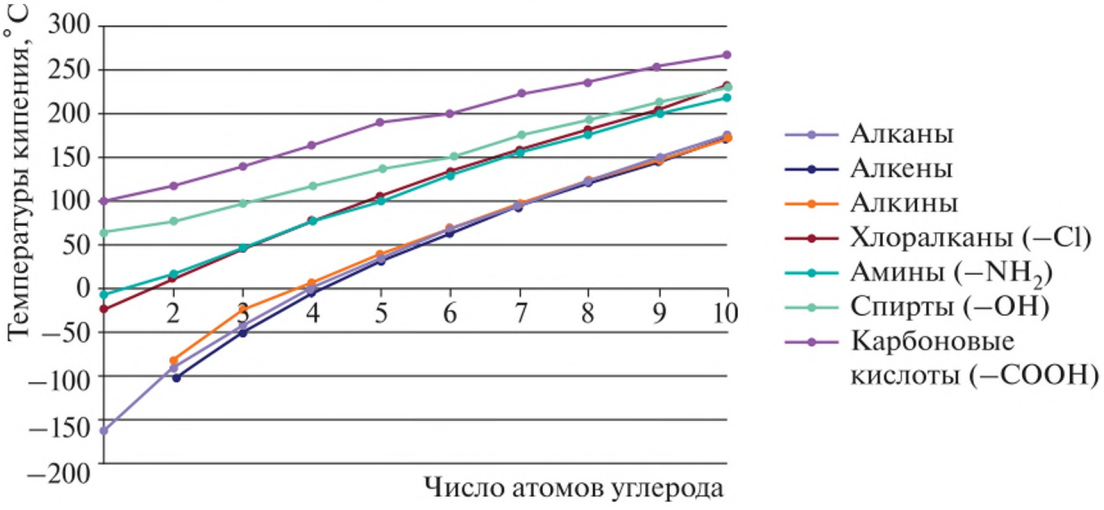
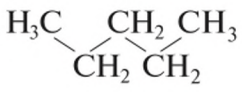


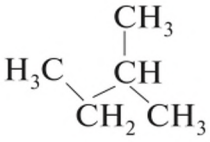
Рис. 15. Температуры кипения соединений разных классов с неразветвлённой цепью, в молекулах которых функциональная группа расположена у крайнего атома углерода

Таким образом, на температуру кипения в первую очередь влияют функциональные группы. Также важную роль играет длина углеродного скелета (рис. 15).

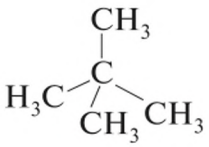
Чем разветвлённее молекула, тем меньше площадь её поверхности, а значит, тем ниже температуры кипения веществ. Сравните температуры кипения изомеров пентана:



36 °C

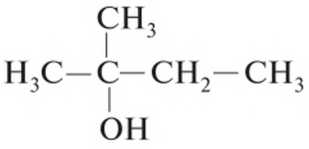


28 °C

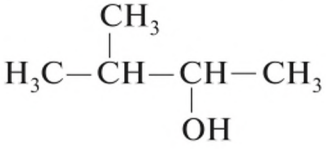


9 °C

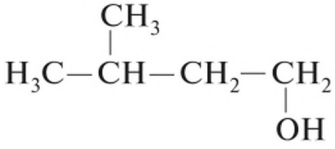
Чем сильнее электроноакцепторная функциональная группа закрыта углеводородными радикалами, тем температура кипения ниже. Сравните температуры кипения трёх изомеров, различающихся положением группы —OH:



102 °C



112 °C



130 °C

Выполните задание 3 после параграфа.

Температура плавления зависит не только от прочности межмолекулярных связей, но и от того, насколько плотно можно уложить соответствующие молекулы в кристаллическую решётку. Поэтому температуры плавления гораздо менее предсказуемы, чем температуры кипения (рис. 16). Одно можно утверждать почти уверенно: если соединение содержит одну функциональную группу и до восьми атомов углерода, то оно при комнатной температуре не будет твёрдым.

Растворимость в воде. Как и температура кипения, растворимость в воде зависит от вида функциональной группы и длины углеродного скелета. Наличие азотсодержащих и кислородсодержащих функциональных групп способствует растворимости вещества. Длинные углеводородные радикалы, наоборот, снижают растворимость (рис. 17).

Выполните задание 5 после параграфа.

Плотность. Плотность органических соединений (если они жидкости) зависит в первую очередь от вида функциональной группы (рис. 18). Чем больше атомные массы содержащихся в функциональных группах атомов,

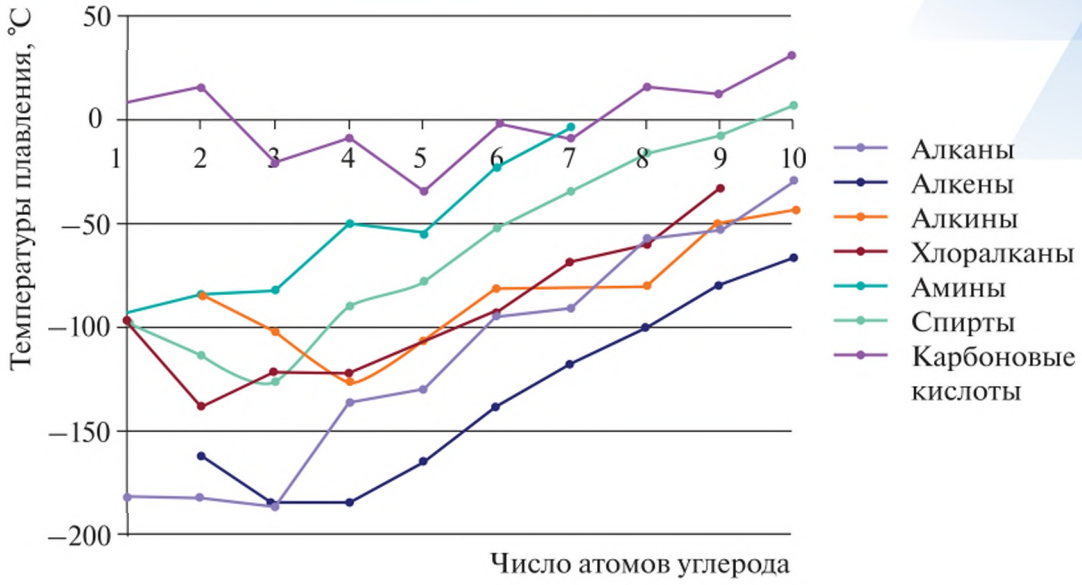


Рис. 16. Температуры плавления соединений с неразветвлённой цепью, относящихся к разным классам, в которых функциональная группа расположена у крайнего атома углерода

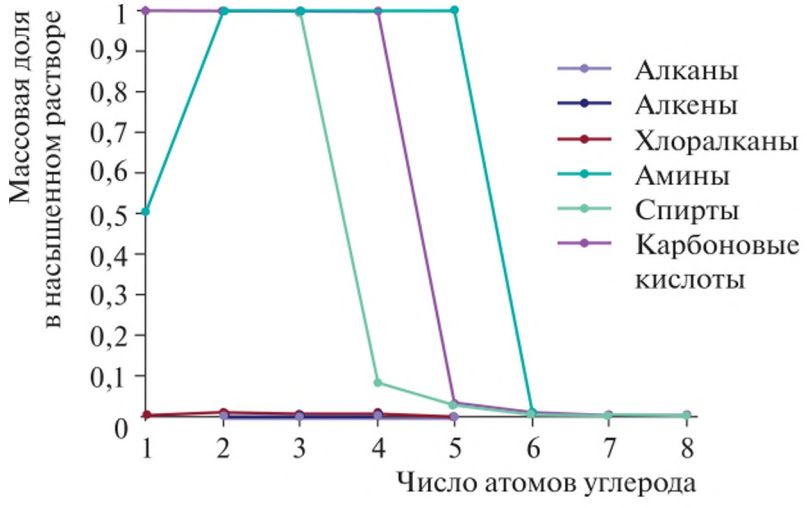


Рис. 17. Растворимость в воде соединений с неразветвлённой цепью, относящихся к разным классам, в которых функциональная группа расположена у крайнего атома углерода

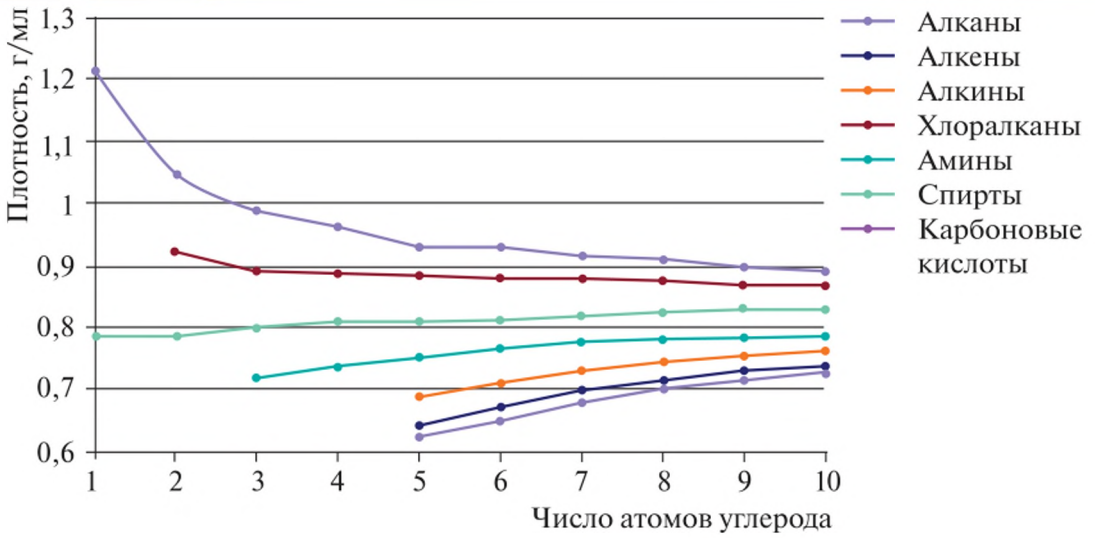


Рис. 18. Плотность жидких при комнатной температуре соединений с неразветвлённой цепью, относящихся к разным классам, в которых функциональная группа расположена у крайнего атома углерода

тем выше плотность. При увеличении числа атомов углерода в углеводородном радикале (вне зависимости от его ветвления) плотность медленно стремится к значению 0,8. Это значит, что большинство органических соединений легче воды, поэтому нерастворимые в воде органические соединения в смеси с ней оказываются в верхнем слое.

Выполните задание 6 после параграфа.

Лабораторный опыт

В пробирку налейте немного воды и добавьте столько же гексана C_6H_{14}.

- Смешиваются ли жидкости?
- Как экспериментально определить, в каком слое находится гексан?

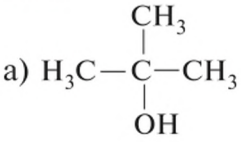
Подумайте, ответьте, выполните...

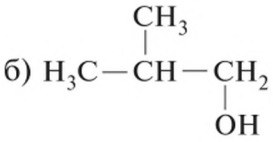
1. Сколько атомов углерода содержится в молекуле карбоновой кислоты, кипящей при температуре 141 °C?

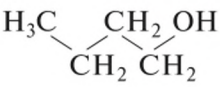
2. Расположите изомерные амины по возрастанию температуры кипения.

а) $H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}-CH_3$ б) $H_3C-NH-CH_2-CH_3$ в) $H_2N-CH_2-CH_2-CH_3$

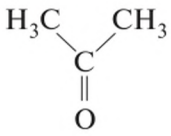
3. Расположите изомерные бутиловые спирты по возрастанию температуры кипения.

а) 

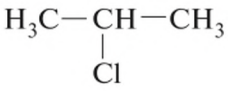
б) 

в) 

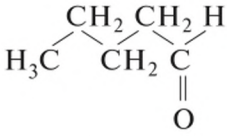
4. Из приведённых соединений только одно неограниченно смешивается с водой. Укажите это соединение.



ацетон

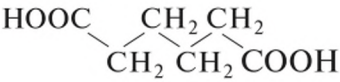


2-хлорпропан

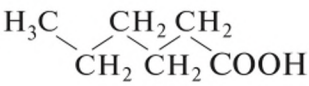


валериановый альдегид

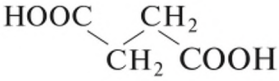
5. Расположите вещества в порядке увеличения растворимости в воде.



адипиновая кислота



капроновая кислота



янтарная кислота

6. Нефть — сложная смесь алканов, содержащих от 8 до 20 атомов углерода. Какова её примерная плотность? Ответ проверьте самостоятельно, используя интернет-ресурсы.

Личный результат

Я умею предсказывать температуры плавления и кипения, плотность и растворимость в воде органических соединений по их структурным формулам.

Практическая работа 4. Определение физических свойств органических соединений

Оборудование. Электроплитка, шприцы на 2 мл, штатив лабораторный с двумя лапками и муфтами, пробирки, штатив для пробирок, промывалка с водой, стакан для слива.

Цифровая лаборатория. Весы, датчик температуры.

Реактивы. Четыре-пять органических веществ разных классов (из них минимум три жидкости; могут быть разными для разных учащихся), этанол или пропанол-2, гексан.

1. Исследование растворимости. В три пробирки поместите несколько капель или крупинок исследуемого вещества. В первую пробирку налейте на 1—2 см по высоте воды, во вторую — столько же этанола или пропанола-2, в третью — столько же гексана. Какие вещества в каких растворителях растворяются? Результат запишите в таблицу «Вещество — растворитель».

• Можно ли сформулировать какие-то закономерности в растворимости исследованных веществ?

2. Определение плотности. Возьмите шприц на 2 мл, положите его на весы и обнулите тару. Наберите в шприц 2 мл исследуемой жидкости. Взвесьте её. Запишите массу в таблицу по определению плотности. Рассчитайте плотность, поделив массу на объём.

В пробирку налейте исследуемую жидкость и положите кусочек деревянной лучины. В каких жидкостях лучина тонет, а в каких плавает?

• Оцените по этому результату плотность дерева.

3. Определение температуры кипения. На электрическую плитку поставьте стакан с водой (30—50 мл). В пробирку налейте исследуемую жидкость на 2—3 см по высоте. Закрепите пробирку в штативе и погрузите в неё датчик температуры. Погрузите пробирку в стакан с водой (рис. 19). Нагревайте воду и следите за изменением температуры. Температура жидкости в пробирке достигнет температуры кипения, после чего рост температуры остановится.

При смене жидкости замените также стакан с водой.

• Сформулируйте закономерность в изменении температур кипения исследованных веществ.

Примечание: этим методом можно определить температуры кипения жидкостей ниже 100 °С. Если вместо воды взять 50%-ный раствор хлорида кальция или расплав его кристаллогидрата, то этот предел можно увеличить до 130 °С.

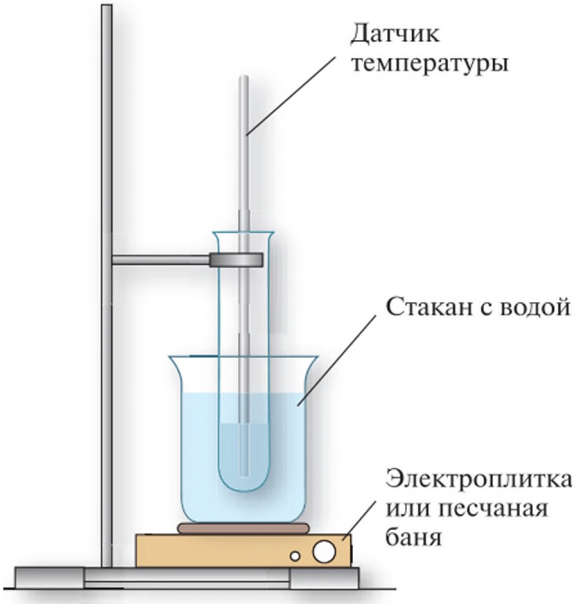


Рис. 19. Установка для определения температуры кипения жидкости

4. Отчёт о работе. Составьте таблицу «Вещество — растворитель», в которой укажите растворимость исследованных вами веществ. Запишите выводы о закономерностях растворимости веществ.

Составьте таблицу по определению плотности жидкостей (название жидкости, масса 2 мл этой жидкости, плотность, плавает ли в ней дерево). Запишите вывод о плотности дерева.

Составьте таблицу с результатами измерения температур кипения.

Личный результат

Я умею определять растворимость, плотность и температуру кипения вещества.

Я умею устанавливать закономерности в изменениях свойств веществ в зависимости от их строения.

§ 10 Сопряжённые π-системы и резонансные формы

Электроны, образующие π-связи, по сравнению с электронами, образующими σ-связи, более подвижны. Если рядом с π-связью находится ещё одна *p*-орбиталь, параллельная орбиталям π-связи, то они перекроются. В результате образуется сопряжённая π-система.

СОПРЯЖЁННОЙ π-СИСТЕМОЙ называют систему, состоящую из трёх и более перекрывающихся *p*-орбиталей. Оси симметрии *p*-орбиталей при этом параллельны.

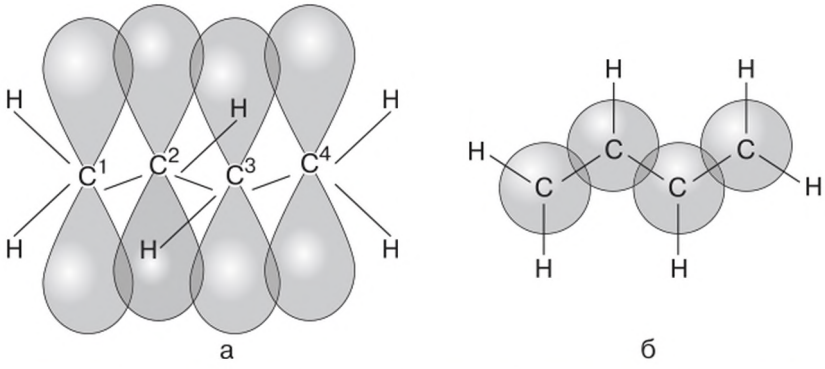
Сопряжённые π-системы интересны тем, что они, во-первых, устойчивы и, во-вторых, часто ведут себя как единое целое.

Простейший случай сопряжённой π-системы — две π-связи, разделённые σ-связью, как в молекуле бутадиена-1,3:

$$\overset{1}{H_2C}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$$

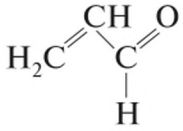
В этой молекуле две π-связи: одна между атомами 1 и 2, вторая между атомами 3 и 4. Однако *p*-орбитали этих π-связей частично перекрываются и между атомами 2 и 3. Тем самым получается единая π-система из четырёх *p*-орбиталей. Она содержит четыре центра (атомы) и четыре электрона (по два в каждой двойной связи или по одному на каждой *p*-орбитали).

Сопряжённые π-системы представляют собой многоцентровые многоэлектронные связи.



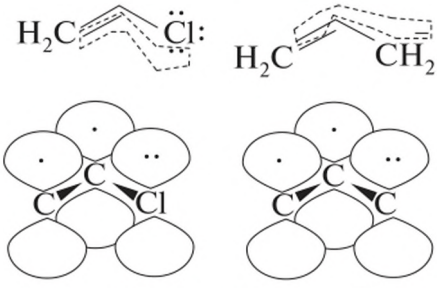
Сопряжённая π-система в молекуле бутадиена-1,3: а — вид сверху, б — вид сбоку

В сопряжённую π-систему могут входить не только атомы углерода, но и другие атомы, образующие двойные связи, как, например, в акролеине (вещество, обусловливающее запах кухонного чада):



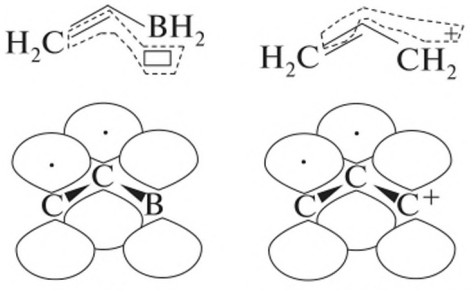
Кроме π-связей, в сопряжённую π-систему могут входить:

• неподелённые электронные пары (так как они находятся на *p*-орбиталях), как в винилхлориде или аллильном анионе:



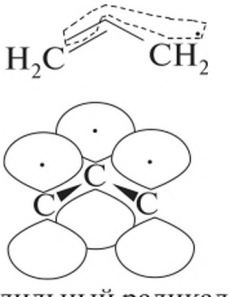
винилхлорид аллильный анион

• пустые *p*-орбитали, как в винилборане или аллильном катионе:



винилборан аллильный катион

• орбитали, на которых находится неспаренный электрон, как в аллильном радикале:

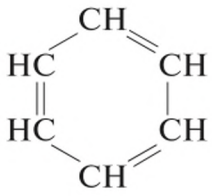


аллильный радикал

Подсчитайте число электронов в каждой из приведённых π-систем.

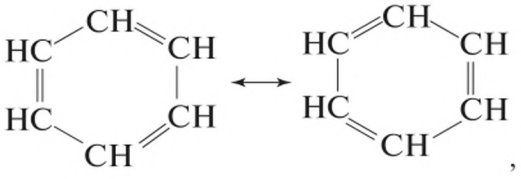
Выполните задание 1 после параграфа.

Сопряжённые π-системы нельзя описать классическими валентными структурными формулами. Классические формулы предполагают, что все связи — двухцентровые и двухэлектронные (т. е. возникают между двумя атомами и образованы двумя электронами). В π-системах это не так. Например, в молекуле бензола



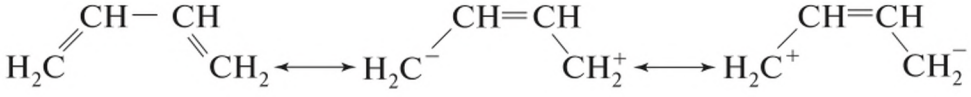
все шесть связей C—C одинаковы, но нарисовать эти связи одинаковыми и так, чтобы атомы углерода при этом оставались четырёхвалентными, невозможно.

В таких случаях реальную структуру представляют как среднюю из нескольких классических (канонических) структур. Такие канонические структуры часто называют *резонансными формами*. Так, бензол можно представить в виде двух резонансных форм:



винилхлорид — тоже в виде двух форм:

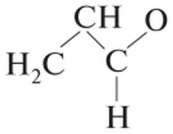
а бутадиен — в виде трёх, причём основной вклад в реальную структуру вносит первая:



Как рисовать резонансные формы? Рассмотрим это на примере составления резонансных форм акролеина ($H_2C{=}CH{-}HC{=}O$).

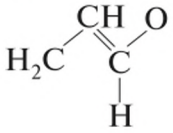
Порядок составления резонансных форм

1) Все атомы и все σ-связи мысленно приклеиваем к рисунку:



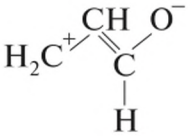
Резонансные формы различаются только положением π-связей и распределением зарядов.

2) Если π-связи или *p*-орбитали сопряжены, то хотя бы в одной из резонансных форм между ними должна оказаться двойная связь:



3) Валентности элементов сохраняются. Если в какой-то из форм никак не удаётся связать атом нужным числом ковалентных связей, значит, на нём должен появиться положительный или отрицательный заряд. В случае акролеина валентности должны сохраниться у крайнего атома углерода и у атома кислорода; значит, на них должны появиться заряды.

4) На самых электроотрицательных атомах в π-системе возможен только отрицательный заряд, на наименее электроотрицательных — только положительный. В случае акролеина наиболее электроотрицателен атом кислорода. Значит, на нём появится отрицательный заряд, а на атоме углерода — положительный:



5) Между получившимися резонансными формами ставим двусторонние стрелки:

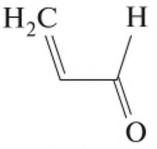
Из приведённой резонансной формы для акролеина следует неочевидный вывод, что положительный заряд сосредоточен на крайнем атоме углерода, а не на атоме, соседнем с атомом кислорода. Это значит, что отрицательно заряженные частицы будут атаковать именно его.

Выполните задание 4 после параграфа.

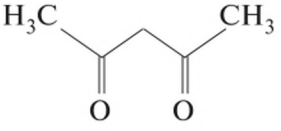
Сопряжённая π-система. Резонансные формы

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Перерисуйте формулы в тетрадь. Обведите сопряжённые π-системы и под каждой формулой подпишите число центров и число электронов в ней.

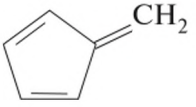


акролеин



ацетилацетон

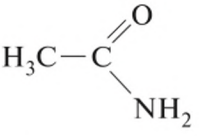
бензол



фульвен

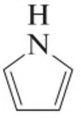
2. Перерисуйте формулы в тетрадь. Дорисуйте неподелённые пары, пустые орбитали и обведите π-системы.

хлорциан



ацетамид

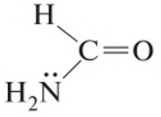
циклопентадиен



пиррол

3. Нарисуйте остальные резонансные формы для структур из предыдущего задания (по одной для хлорциана и ацетамида, две для циклопентадиена, четыре для пиррола).

4. Нарисуйте вторую резонансную форму формамида



Личный результат

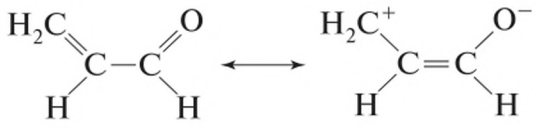
Я знаю, как образуется сопряжённая π-система.
Я умею рисовать резонансные формы.

Мезомерный эффект и делокализация заряда

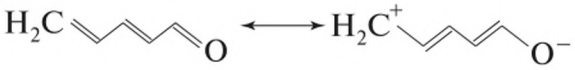
§ 11

- *Что такое сопряжённая π-система?*
- *Как составляют резонансные формы?*

Если написать резонансные формы акролеина, то можно увидеть, что в одной их них заряды разделены:



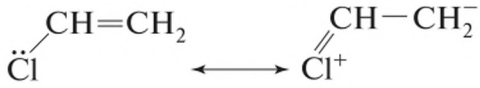
Атом кислорода по системе π-связей смещает электронную плотность с атома углерода, находящегося от него через два других атома. Если удлинить цепочку сопряжённых связей, то отдалится и атом углерода, с которого смещается электронная плотность:



Такое явление получило название «мезомерный эффект». Его обозначают латинской буквой *M*.

МЕЗОМЕРНЫМ ЭФФЕКТОМ называют смещение электронной плотности по цепи сопряжённых π-связей.

Если в сопряжённой π-системе есть двойная связь с электроотрицательным атомом (как связь C=O в молекуле акролеина), то этот атом будет смещать электронную плотность на себя. Говорят, что он обладает $-M$-эффектом. Если же в π-систему входит атом (даже электроотрицательный) с неподелённой электронной парой, то он, наоборот, подаёт электронную плотность (обладает $+M$-эффектом):

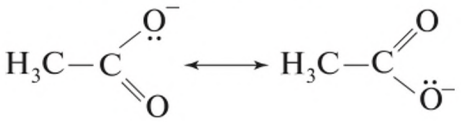


В отличие от индуктивного эффекта мезомерный эффект практически не затухает с расстоянием и ограничивается только длиной сопряжённой π-системы.

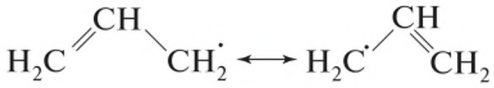
Выполните задание 1 после параграфа.

Рассмотрим ситуацию, когда в π-систему входит атом с зарядом (неважно, положительным или отрицательным). Положительному заряду соответствует пустая *p*-орбиталь, отрицательному — неподелённая электронная пара на *p*-орбитали. Тогда заряд распространяется по всей π-системе,

т. е. *делокализуется*. Например, в ацетат-ионе отрицательный заряд равномерно распределён (делокализован) между двумя атомами кислорода:



Аналогично делокализуются неспаренные электроны, входящие в π-систему:

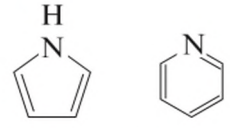


Делокализация заряда или неспаренного электрона стабилизирует соответствующие частицы, из чего возникает множество важных следствий. Из-за стабилизации соответствующих анионов карбоксильные группы проявляют довольно сильные кислотные свойства. Из-за стабилизации промежуточных частиц атом водорода рядом с двойной связью оказывается очень реакционноспособным и т. д.

Мезомерный эффект. Делокализация заряда

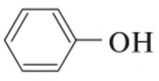
Подумайте, ответьте, выполните...

1. В какой из приведённых структур атом азота проявляет $+M$-эффект (отдаёт электроны в сопряжённую π-систему), а в какой — $-M$-эффект (смещает электроны π-системы на себя)? Ответ обоснуйте.

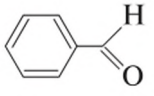


пиррол пиридин

2. Отметьте атомы углерода, на которых будет сосредоточен частичный заряд в приведённых структурах, и укажите знак этого заряда.

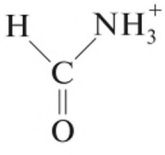


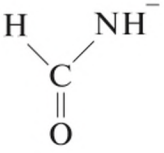
фенол

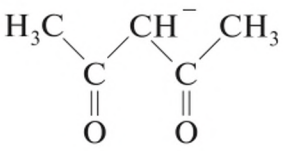


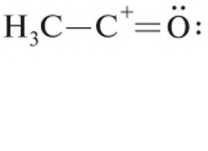
бензальдегид

3. Отметьте структуры с делокализацией заряда. Если сможете, нарисуйте их резонансные формы.









Личный результат

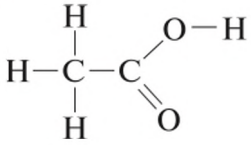
Я могу объяснить, чем обусловлен мезомерный эффект.
Я знаю причины и следствия делокализации заряда.
Я умею распознавать структуры с делокализацией заряда.

Кислоты и основания в органической химии

§ 12

- *Что такое кислота с позиций теории электролитической диссоциации?*
- *Чем сильная кислота отличается от слабой?*
- *Что такое делокализация заряда и как она происходит?*

Вы знаете, что с позиций теории электролитической диссоциации кислоты — это вещества, способные диссоциировать с образованием иона H^+. Чем полярнее связь с участием соответствующего атома водорода, тем сильнее кислота. Именно поэтому уксусная кислота, содержащая четыре атома водорода, одноосновна:



Связи C—H недостаточно полярны, чтобы ион H^+ был способен оторваться от атома углерода. Поэтому только атом водорода, связанный с кислородом, является кислотным.

Дополнительно усиливает кислоту делокализация заряда, стабилизирующая анионы, образующиеся при диссоциации.

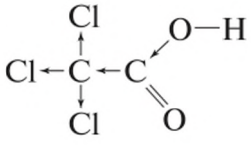
Лабораторный опыт (демонстрационный). *Сравнение кислотных свойств уксусной кислоты и этанола*

1) В одну пробирку налейте этанол, в другую — уксусную кислоту. В обе пробирки добавьте щепотку магниевых опилок. Сравните интенсивность реакции.

2) Повторите опыт, взяв вместо магния натрий.

• Какое вещество сильнее проявляет кислотные свойства? Как это связано с его строением?

Кроме того, кислотные свойства усиливаются индуктивным эффектом, по которому электронная плотность смещается с соответствующего атома водорода. Поэтому трихлоруксусная кислота гораздо сильнее уксусной:

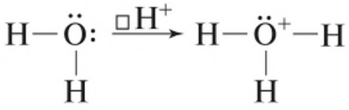


Выполните задание 2 после параграфа.

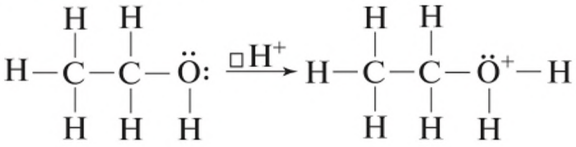
В реальности свободного иона H^+ не существует, так как он представляет собой протон — заряженную частицу с радиусом примерно в 10 тыс. раз меньше радиуса любого атома. Весь заряд протона сосредоточен на очень маленькой поверхности. Такая частица атакует любые электроны, и в первую очередь неподелённые электронные пары:

$$H^+\square + :A \longrightarrow H \leftarrow A^+$$

В частности, в воде при диссоциации сильных кислот ион H^+ присоединяется к неподелённой паре в атоме кислорода. При этом образуется ион гидроксония H_3O^+:



Аналогично при растворении сильных кислот в этаноле C_2H_5OH образуется ион этанолия $C_2H_5OH_2^+$:



Выполните задание 3 после параграфа.

Если принять невозможность существования свободного иона H^+, то получается, что кислотно-основные реакции сводятся к передаче этого иона от одной частицы к другой. Такие реакции описываются *теорией Брёнстеда—Лоури*, которую ещё называют *протолитической (протонной) теорией кислот и оснований*. Эту теорию предложили независимо друг от друга датский физикохимик Йоханнес Брёнстед и английский химик Томас Лоури в 1923 г.

В рамках протолитической теории КИСЛОТА — это частица, отдающая ион H^+, а ОСНОВАНИЕ — частица, принимающая ион H^+.

Например, в реакции

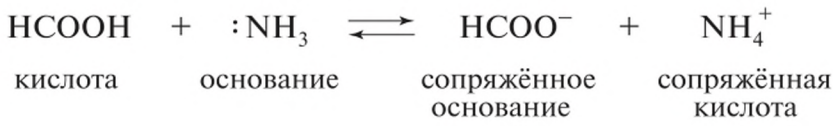
$$HCOOH + :NH_3 \longrightarrow HCOO^- + NH_4^+$$

кислота HCOOH, а основание NH_3.

Выполните задание 4 после параграфа.

Кислоту и основание, различающиеся на один ион H^+, называют СОПРЯЖЁННЫМИ.

Если рассмотреть обратную кислотно-основную реакцию по Брёнстеду—Лоури, то окажется, что она тоже сводится к передаче иона H^+. А значит, среди продуктов тоже есть кислота и основание. Так, в продуктах приведённого выше примера кислотой будет NH_4^+, а основанием — $HCOO^-$. Таким образом, при кислотно-основных реакциях по Брёнстеду—Лоури кислота превращается в сопряжённое основание, а основание — в сопряжённую кислоту:



Выполните задания 5 и 6 после параграфа.

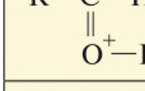
Согласно теории Брёнстеда—Лоури некоторые частицы могут быть как кислотами, так и основаниями. Например, молекула воды H_2O может как принять ион H^+ (превратившись в ион H_3O^+), так и отдать его (превратившись в ион OH^-). В первом случае вода выступает как основание, во втором — как кислота. Но нужно учитывать следующее:

- если у частицы нет неподелённых электронных пар, она не может быть основанием;
- если частица не содержит атомов водорода, она не может быть кислотой.

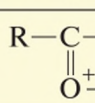
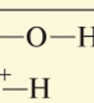
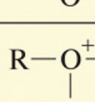
Кислотно-основные реакции по Брёнстеду—Лоури идут от более сильной кислоты к более слабой. Силу кислоты, т. е. её способность отдать ион H^+, характеризует такой показатель, как *константа кислотности* pK_a (табл. 3). Чем она меньше, тем сильнее кислота и тем слабее сопряжённое ей основание.

Таблица 3

Сила кислот

Кислота	Основание	pK_a	Кислота	Основание	pK_a
SbF_5/HF	SbF_6^-	∞	R—COOH	$R—COO^-$	4÷5
HSO_3F	SO_3F^-	∞	NH_4^+	NH_3	9,4
		−10	ArOH	ArO^-	8÷11
$R—C{\equiv}NH^+$	$R—C{\equiv}N$	−10	$R—NH_3^+$	$R—NH_2$	10÷11
H_2SO_4	HSO_4^-	−10	**H_2O**	**OH^-**	**15,7**
HCl	Cl^-	−7	$R—CH_2—OH$	$R—CH_2—O^-$	16

Продолжение

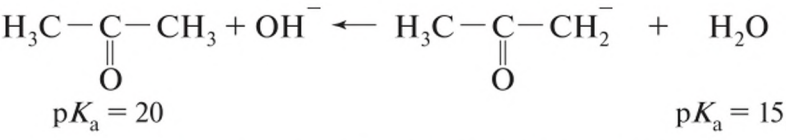
Кислота	Основание	pK_a	Кислота	Основание	pK_a
		–7			16
		–7	$R_3C—OH$	$R_3C—O^-$	17
		–6,5	R–C≡C–H	R–C≡C$^-$	25
	R—O—R	–3,5	H_2	H^-	35
	R—O—H	–2	NH_3	NH_2^-	38
H_3O^+	**H_2O**	**–1,7**	$H_2C=CH—CH_3$	$H_2C=CH—CH_2^-$	43
HSO_4^-	SO_4^{2-}	2,0	$H_2C=CH_2$	$H_2C=CH^-$	44
$ArNH_3^+$	$ArNH_2$	3÷5	R—H	R^-	50÷51

Примечание. Ar = бензольное кольцо.

Например, реакция муравьиной кислоты с аммиаком идёт (карбоновая кислота сильнее иона аммония NH_4^+):

$$\underset{pK_a = 4}{HCOOH} + :NH_3 \longrightarrow HCOO^- + \underset{pK_a = 9}{NH_4^+}$$

А вот реакция ацетона со щёлочью не идёт:



(точнее, идёт обратная реакция, что обозначают стрелкой в соответствующем направлении).

По этой же причине в водном растворе не могут существовать кислоты, более сильные, чем H_3O^+ (например, HCl в водном растворе нацело диссоциирует), и основания, более слабые, чем OH^-. Так, этилат натрия C_2H_5ONa практически полностью превращается в гидроксид:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$
$$pK_a = 15{,}7 \quad pK_a = 16$$

Лабораторный опыт. *Сравнение силы уксусной и щавелевой кислот*

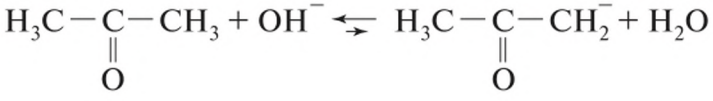
1) В ступку насыпьте немного щавелевой кислоты $(COOH)_2$ и ацетата натрия CH_3COONa. Перетрите. Какой запах ощущается?

2) Ополосните ступку и оботрите её до исчезновения запаха. Налейте в ступку немного уксусной кислоты CH_3COOH и убедитесь, что запах имеется. Теперь засыпьте кислоту оксалатом натрия $Na_2C_2O_4$ или калия $K_2C_2O_4$. Перетрите. Как изменяется запах?

- Обсудите наблюдения и сделайте вывод, какая кислота сильнее.
- Обоснуйте разницу на основании строения кислот. Для подтверждения своих догадок можете найти в Интернете данные по их pK_a.

Выполните задание 7 после параграфа.

Следует, однако, помнить, что кислотно-основные реакции — это *реакции обратимые*. В них устанавливается химическое равновесие. В связи с этим утверждение «реакция не идёт», строго говоря, следует заменить утверждением «концентрация продуктов реакции ниже, чем концентрация реагентов». Так, реакция ацетона с гидроксидом натрия «не идёт», но тем не менее в водном растворе смеси этих реагентов примерно одна тысячная часть молекул ацетона существует в виде основания:



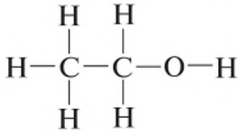
1000 1

Именно благодаря этой незначительной доле становятся возможными некоторые реакции ацетона.

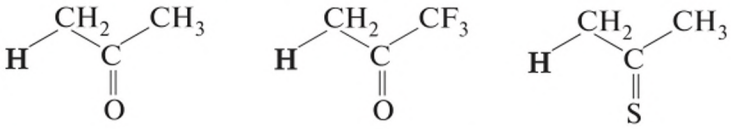
Теория кислот и оснований Брёнстеда—Лоури. Константа кислотности. Сопряжённая кислота и сопряжённое основание

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Укажите самый кислотный атом водорода в молекуле этанола.



2. Расположите кислоты в порядке уменьшения их силы (кислотный атом водорода выделен жирным шрифтом).



3. Какая частица образуется при диссоциации кислот, если растворителем служит аммиак NH_3?

4. Укажите кислоту и основание в реакции $HF + CN^- \rightarrow HCN + F^-$.

5. Укажите кислоту, сопряжённую: а) этанолу C_2H_5OH; б) цианид-иону CN^-.

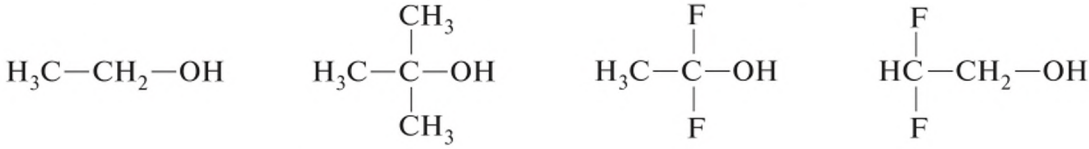
6. Укажите основание, сопряжённое: а) этанолу C_2H_5OH; б) уксусной кислоте CH_3COOH.

7. Укажите соединения, которые не могут существовать в водном растворе: $NaNH_2$, CH_3COONa, CH_3COOH, H_2SO_4.

8. Объясните, почему малоновый альдегид гораздо более сильная кислота, чем тетрахлорпропан.

малоновый альдегид тетрахлорпропан

9. Расположите вещества по возрастанию их силы как кислот.



10. Закончите уравнения реакций, если они идут.

$NaNH_2 + H_3C{-}C{\equiv}CH \rightarrow$

$H_5C_2MgBr + C_2H_5OH \rightarrow$

$NH_3 + C_2H_5ONa \rightarrow$

Личный результат

Я могу объяснить, как зависит сила кислоты или основания от их структуры.
Я знаю, какие кислоту и основание называют сопряжёнными.
Я умею предсказывать направление кислотно-основных реакций по таблице силы кислот.

Механизмы органических реакций

§ 13

- *Что представляет собой химическая связь?*
- *Что такое полярная связь и какие группы смещают на себя электронную плотность?*

В молекулах органических веществ содержится много атомов и химических связей. Однако в реакциях затрагивается только небольшая их часть. Чтобы понять, какие атомы и связи будут затронуты, важно понимать возможные механизмы реакций, т. е. порядок разрыва и образования связей. Чаще всего, чем легче разрывается та или иная связь, тем вероятнее, что реакция пойдёт с её разрывом.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ — это последовательность разрыва старых связей и образования новых на пути от исходных веществ к продуктам.

Любые реакции сводятся к разрыву старых связей и образованию новых. Различают два способа разрыва ковалентной химической связи. Если при разрыве связи каждый фрагмент молекулы получает по одному электрону из общей пары, то такой способ разрыва связи называют *гомолитическим*:

$$X\!:\!Y \longrightarrow X\cdot + \cdot Y$$

Если же оба электрона связи получает один фрагмент молекулы, а на другом фрагменте остаётся пустая орбиталь, то это *гетеролитический способ* разрыва связи:

$$X\!:\!Y \longrightarrow X^{+} + :Y^{-}$$

При гомолитическом разрыве образуются частицы, содержащие неспаренный электрон. Такие частицы называют *радикалами*. Например, при гомолитическом разрыве связи в молекуле хлороводорода образуются радикал хлора и радикал водорода:

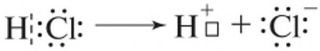
$$H{-}Cl \longrightarrow H^{\cdot} + Cl^{\cdot}$$

Следует иметь в виду, что «радикал» — понятие многозначное. С одной стороны, оно может означать частицу с неспаренным электроном, а с другой — определённую группу в молекуле, связанную с остальной молекулой одинарной ковалентной связью (например, углеводородный радикал). Когда говорят о механизмах реакций, имеют в виду радикал в первом смысле, когда говорят о строении молекулы — во втором.

При гетеролитическом разрыве связи образуются катион и анион. Например, при гетеролитическом разрыве связи в молекуле хлороводорода образуются катион H^{+} и анион Cl^{-}:

$$H{-}Cl \longrightarrow H^{+} + Cl^{-}$$

При этом на соответствующем катионе появляется пустая орбиталь, а на соответствующем анионе — дополнительная неподелённая электронная пара:



Как правило, частицы, образующиеся при разрыве связей, очень реакционноспособны и быстро вступают в дальнейшие реакции, т. е. они выступают *промежуточными частицами*. Их время жизни крайне ограниченно, в реакционной смеси их очень мало, но именно они обеспечивают дальнейшее протекание реакций. Чем труднее разорвать связь, тем труднее образуются промежуточные частицы, тем меньше их концентрация в реакционной смеси и тем медленнее идёт реакция.

Механизм реакции определяет, какие связи будут разрываться в первую очередь, а значит, в конечном итоге какие продукты образуются.

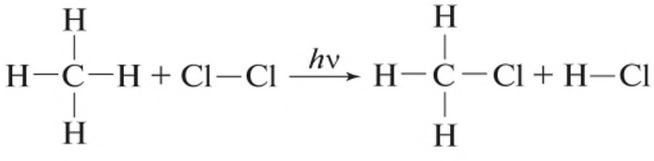
Реакции, протекающие через гомолитический разрыв связей, называют *радикальными*, через гетеролитический — *ионными*. Реализация ионного или радикального механизма реакции зависит от вида связи в субстрате и условий протекания реакции (табл. 4).

Таблица 4

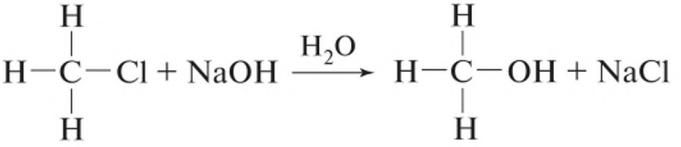
Характеристика реакций, протекающих по ионному и радикальному механизму

	Ионный механизм	**Радикальный механизм**
Разрываемая связь в субстрате	Полярная	Неполярная или малополярная
Реагент или катализатор	Ионы; полярные молекулы	Неполярные вещества, металлы
Среда	Полярный растворитель	Неполярный растворитель или газовая фаза
Подвод энергии	Низкие температуры	Высокие температуры, свет

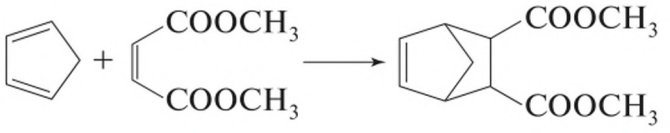
Например, реакция метана с хлором в газовой фазе на свету — радикальная (субстрат и реагент — малополярные соединения, требуется освещение, реакция протекает в газовой фазе):



Реакция хлорметана с гидроксидом натрия в воде — ионная (субстрат содержит полярную связь C—Cl, ионный реагент, полярный растворитель):



Кроме ионных и радикальных реакций, существуют так называемые *синхронные реакции*. В этих реакциях нельзя выделить определённые моменты разрыва связей. Они начинаются с перекрывания сразу нескольких электронных облаков с последующим перераспределением электронов между ними. В них вступают довольно сложные субстраты и реагенты, как, например, в реакции Дильса—Альдера:

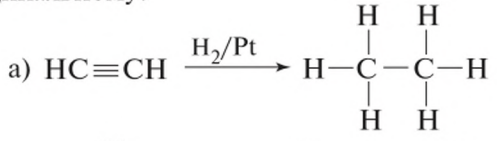


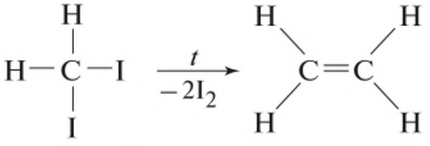
Эти реакции изучают в высшей школе.

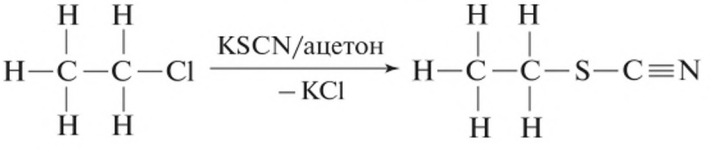
Механизмы реакции: ионный и радикальный. Способы разрыва связи: гомолитический и гетеролитический. Радикал. Лимитирующая стадия реакции

Подумайте, ответьте, выполните...

Какие из приведённых реакций протекают по ионному механизму, а какие — по радикальному?

а) 

б) 

в) 

Личный результат

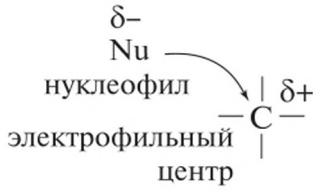
Я знаю, что называют механизмом реакции и на что он влияет.
Я умею различать ионный и радикальный механизмы реакций.

§ 14 Ионные механизмы реакций. Нуклеофилы и электрофилы

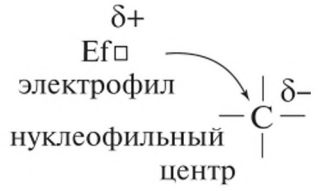
• *Что называют электрофильным и нуклеофильным центрами?*

Ионные механизмы реакций разделяют на две большие группы: нуклеофильные и электрофильные.

В реакциях, протекающих по *нуклеофильному механизму*, молекула или анион реагента (*нуклеофила*) атакует электрофильный центр субстрата (т. е. атом углерода с пониженной электронной плотностью):



В реакциях, протекающих по *электрофильному механизму*, молекула или катион реагента (*электрофила*) атакует нуклеофильный центр субстрата (атом углерода с повышенной электронной плотностью):



Иными словами, все реакции, протекающие по ионному механизму, начинаются с взаимодействия положительно заряженного фрагмента одного вещества и отрицательно заряженного фрагмента другого.

Выполните задание 2 после параграфа.

НУКЛЕОФИЛ — это молекула или анион, атакующие атом углерода с пониженной электронной плотностью.

ЭЛЕКТРОФИЛ — это молекула или катион, атакующие атом углерода с повышенной электронной плотностью.

Нуклеофил обязательно имеет неподелённую электронную пару и частичный или полный отрицательный заряд на атакующем атоме. Электрофилы, наоборот, имеют пустую орбиталь и частичный или полный положи-

тельный заряд. Кроме того, атакующий атом нуклеофила или электрофила должен быть способным образовывать ковалентную связь с атомом углерода. Чем прочнее эта связь, тем нуклеофил или электрофил сильнее.

Выполните задание 4 после параграфа.

Как уже говорилось выше, электрофилы и нуклеофилы могут быть как молекулами, так и ионами. Ионы образуются в результате диссоциации электролитов либо генерируются в ходе некоторых реакций.

Выполните задание 5 (а, б) после параграфа.

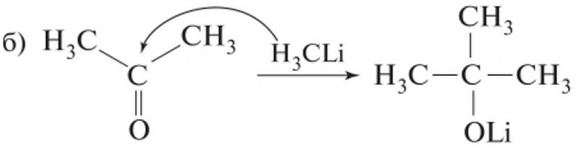
Нуклеофильный и электрофильный механизмы реакций. Электрофил. Нуклеофил

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Укажите среди следующих частиц нуклеофилы и электрофилы: Na^+, OH^-, H_2O, NO_2^+, NO_2^-, CH_4, BF_3, $HgCl_2$.

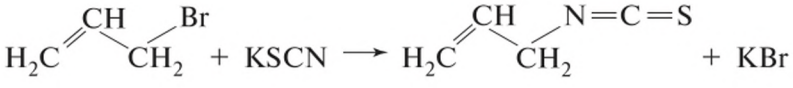
2. Укажите, по какому механизму (нуклеофильному или электрофильному) протекает каждая реакция.

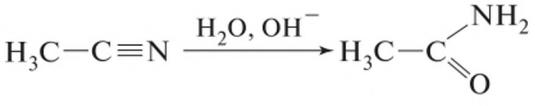
а) $H_3C-CH_2-Cl \xrightarrow[-Cl^-]{OH^-} H_3C-CH_2-OH$

б) 

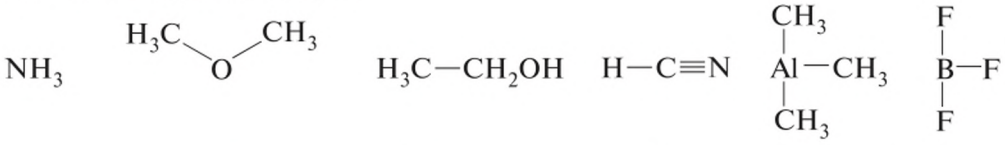
в) $H_3C-CH_2-Mg^+Cl^- \xrightarrow[-MgCl_2]{HgCl_2} H_3C-CH_2-Hg-Cl$

3. Какие из перечисленных реакций относят к нуклеофильным, а какие — к электрофильным? Отметьте нуклеофилы, электрофилы, нуклеофильные центры, электрофильные центры.





4. Перерисуйте в тетрадь формулы веществ. Дорисуйте пустые орбитали и неподелённые электронные пары.



Какие из этих веществ могут быть нуклеофилами? электрофилами?

5. Запишите уравнения диссоциации: а) HCl; б) KCN; в) Na_2SO_3; г) KSCN; д) C_2H_5ONa. Укажите среди образующихся частиц нуклеофилы и электрофилы.

Личный результат

Я умею определять, какие реакции протекают по электрофильному механизму, а какие — по нуклеофильному.

Я умею распознавать нуклеофилы и электрофилы.

§ 15 Классификация органических реакций с учётом механизмов

- *Какие бывают реакции по формальной классификации?*
- *Какие типы механизмов реакций вы знаете?*

Вы уже знаете, что различают ионные и радикальные механизмы реакций, причём среди ионных механизмов выделяют нуклеофильные и электрофильные. Кроме того, вы знаете, что существует четыре формальных класса реакций: замещение S, отщепление E, присоединение A и изомеризация I. Объединение формальной классификации с классификацией механизмов теоретически должно дать нам 12 типов реакций. Однако их количество можно сократить. Во-первых, изомеризацию с точки зрения механизмов можно рассматривать как последовательное внутримолекулярное замещение. Во-вторых, при отщеплении не образуется C—C-связей, поэтому нельзя говорить о нуклеофильном или электрофильном отщеплении. Если отщепление протекает по ионному механизму, то в большинстве случаев оно происходит под действием кислот или оснований.

См. § 4

Таким образом, остаётся восемь классов, семь из которых сведены в таблицу 5.

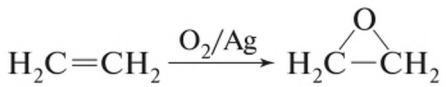
Таблица 5

Типы реакций в органической химии и их обозначения

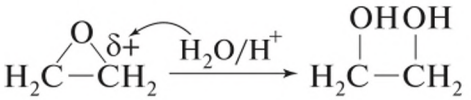
	Радикальное	**Нуклеофильное**	**Электрофильное**
Замещение	S_R	S_N	S_E
Присоединение	A_R	A_N	A_E
Отщепление	E_R	—	—

В эту таблицу не попадает отщепление, проходящее по ионным механизмам. Кроме того, за рамками этой таблицы оказываются различные окислительно-восстановительные реакции и упоминавшиеся в § 13 синхронные механизмы.

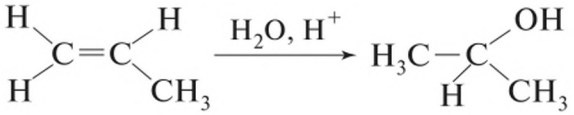
Имея под рукой эту таблицу, вы можете классифицировать бóльшую часть простых органических реакций. Например, промышленно важная реакция получения оксида этилена из этилена (газовая фаза, серебряный катализатор) — это реакция радикального присоединения A_R:



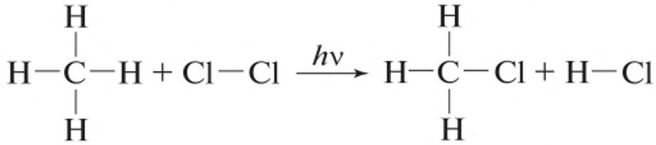
А дальнейшее превращение оксида этилена в этиленгликоль (полярные реагенты) — это реакция нуклеофильного присоединения A_N (нуклеофил — вода):



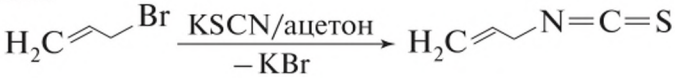
Третья промышленно важная реакция — получение пропанола-2 из пропена — относится к реакциям электрофильного присоединения A_E. Электрофильное потому, что двойная связь есть центр с высокой и доступной для атаки электронной плотностью:



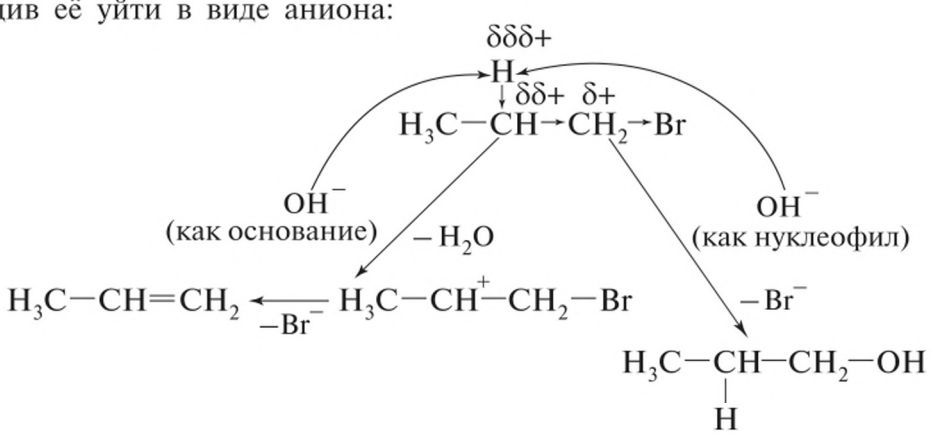
Реакция метана с хлором — это реакция радикального замещения S_R:



К нуклеофильному замещению S_N относится огромное количество реакций галогеналканов, например лабораторная реакция получения аллигорчичного масла:



Часто между реакциями нуклеофильного замещения и отщепления возникает конкуренция. Дело в том, что практически все нуклеофилы в той или иной мере обладают свойствами оснований, и наоборот. Если реагент выступает как нуклеофил, то он замещает уходящую группу. Если же тот же реагент будет выступать как основание, он оторвёт ион H^+ рядом с ней, вынудив её уйти в виде аниона:



Преобладание того или иного процесса зависит от того, насколько сильна частица как основание и как нуклеофил (табл. 6). Например, роданид-анион SCN^- — сильный нуклеофил (образует прочную ковалентную связь с углеродом), но слабое основание. Он практически всегда вступает в реакцию замещения. Наоборот, сильное основание, но слабый нуклеофил пиридин способствует отщеплению. Кроме того, отщеплению способствует высокая температура.

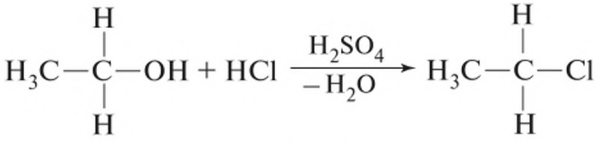
Таблица 6

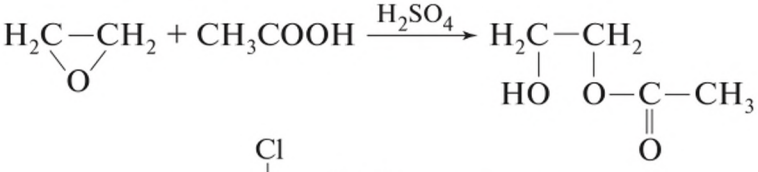
Сила оснований и нуклеофилов

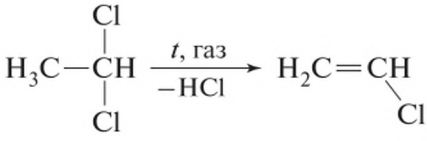
	Нуклеофилы		
Основания	Сильные	Средние	Слабые
Сильные	$R{-}C{\equiv}C^-$, R^-	NH_2^-, RO^-, OH^-	R_2N^-
Средние	NH_3	RNH_2, $RCOO^-$	R_3N, F^-
Слабые	SCN^-, CN^-,	H_2O, RCOOH, ROH	Cl^-, Br^-, I^-

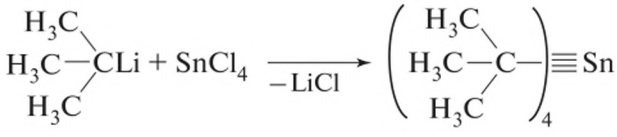
Подумайте, ответьте, выполните...

1. Укажите тип реакции с учётом механизма.

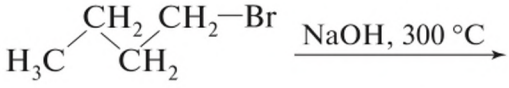








2. Какая реакция — замещение или отщепление — пойдёт в указанных условиях?



Ответ обоснуйте.

Личный результат

Я знаю основные типы реакций органических соединений с учётом их механизмов.

Я знаю, почему возникают некоторые конкурирующие реакции.

Практическая работа 5. Реакции нуклеофильного замещения

Оборудование. Водяная баня (плитка и стакан с водой или стакан с кипятком из чайника), пробирки, штатив для пробирок, держатель для пробирок, датчик температуры (желательно), песчаная баня (у учителя), пробки под пробирку с оттянутыми трубками.

Реактивы. Любой жидкий бромалкан C_4—C_6 (1 мл в шприце), ацетон, этанол, натрий (у учителя), роданид калия KSCN.

Меры безопасности. Опыты проводить под тягой или в хорошо проветриваемом помещении!

1. Получение алкилизотиоцианата. Процесс идёт согласно уравнению

$$R—Br + KSCN \longrightarrow R—N{=}C{=}S + KBr$$

Процесс проводят в ацетоне. Роданид калия KSCN хорошо в нём растворяется (около 20 г/100 г). Бромид калия KBr растворяется плохо и в процессе реакции выпадает в осадок. Прекращение выпадения осадка — признак прекращения реакции.

В пробирку насыпьте роданид калия KSCN на 0,5 см по высоте и налейте ацетон на 2—3 см по высоте. Растворите роданид калия. Если не растворится, добавьте ещё немного ацетона. Поставьте пробирку с раствором в горячую воду (оптимально 70—80 °C, чтобы не допускать кипения ацетона) и, когда она нагреется, прилейте из шприца 0,5 мл бромалкана. Продолжайте греть 5—10 мин, пока в пробирке не прекратится выпадение осадка. Алкилизотиоцианаты обладают очень неприятным запахом. Продукты реакции слейте в специальную ёмкость под тягой.

2. Получение простого эфира. Простой эфир можно получить по реакции бромалкана с алкоголятом (реакция Уильямсона):

1) $2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H\uparrow$ (получение алкоголята натрия)

2) $R—Br + C_2H_5ONa \rightarrow R—O—C_2H_5 + NaBr$

Первую часть опыта (получение алкоголята натрия) проводит учитель. Для этого он наливает в пробирку 3 мл этанола и помещает туда примерно 0,2 г натрия. Затыкает пробирку с реакционной смесью пробкой с оттянутой трубкой (чтобы изолировать продукт от воздуха). Ждёт, пока весь

натрий прореагирует. Если натрий не растворяется, аккуратно нагревает на песчаной бане или добавляет ещё этанола.

К полученному раствору прилейте 0,5 мл бромалкана, перемешайте и погрейте 5 мин на водяной бане. Наблюдайте образование осадка, после чего извлеките пробирку и добавьте в неё воды на 5—7 см по высоте. Подождите, пока образующийся эфир отслоится. Эфиры пахнут приятно, причём, чем длиннее алкильная цепочка, тем приятнее запах.

3. В **отчёте** опишите продукты обеих реакций (цвет, агрегатное состояние, растворимость в воде, растворимость в этаноле). Оформите отчёт в виде таблицы.

Личный результат

Я умею проводить медленные органические реакции.
Я знаю, какие реакции относятся к реакциям нуклеофильного замещения.

ГЛАВА III

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ — АЛКАНЫ

§ 16 Электронное и пространственное строение молекулы метана

- *Какие вещества называют углеводородами?*
- *Что показывает структурная формула вещества?*
- *Что такое электроотрицательность?*

Существует огромное количество углеводородов. Вам уже известно строение молекул таких углеводородов, как метан CH_4, бутан C_4H_{10} и пентан C_5H_{12}. В молекулах этих веществ валентные возможности углерода и водорода полностью использованы, и атомы других элементов к ним присоединиться не могут.

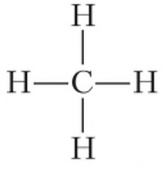
Углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2}, которые не присоединяют водород и другие элементы, называют ПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ или АЛКАНАМИ.

В *общей формуле предельных углеводородов* C_nH_{2n+2} буква n — целое число, показывающее, сколько атомов углерода содержится в молекуле данного углеводорода. Так, например, в молекуле углеводорода декана содержится 10 атомов углерода. Его молекулярная формула $C_{10}H_{2\cdot 10+2}$, т. е. $C_{10}H_{22}$.

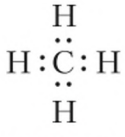
Согласно международной номенклатуре (см. § 17) предельные углеводороды называют *алканами*. Исторически сложившееся название предельных углеводородов — *парафины* (от лат. *parrum affinis* — не обладающие сродством) связано с тем, что по сравнению с другими углеводородами они относительно менее активны (не взаимодействуют ни с кислотами, ни со щелочами).

Простейшим представителем алканов является метан.

Строение молекулы метана. Молекулярная формула метана CH_4:



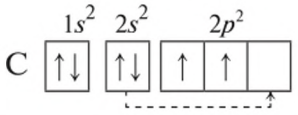
структурная формула метана



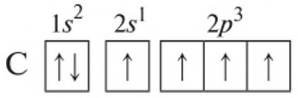
электронная формула метана

Так как атом углерода имеет бóльшую электроотрицательность (2,5), чем атом водорода (2,1), то в молекуле метана происходит незначительное смещение общих электронных пар в сторону атома углерода.

Чтобы выяснить пространственное строение молекулы метана, необходимо вспомнить о формах электронных орбиталей и размещении электронов по энергетическим уровням и подуровням. Например, строение атома углерода изображают следующей схемой:



Так как на *p*-подуровне второго энергетического уровня имеется свободная орбиталь, то её может занять один из 2*s*-электронов:



В результате все четыре наружных электрона второго энергетического уровня в атоме углерода окажутся неспаренными. Такое состояние атома углерода называют *возбуждённым состоянием*.

Атом углерода в возбуждённом состоянии становится четырёхвалентным.

В молекуле метана к атому углерода присоединяются четыре атома водорода. Можно предположить, что четыре ковалентные связи, которые образует углерод с водородом, будут неравноценными: одна связь образована *s*—*s*-орбиталями и три связи — *s*—*p*-орбиталями. Однако экспериментально доказано, что все связи C—H в метане равноценны и направлены к вершинам правильного тетраэдра под углом 109° 28′.

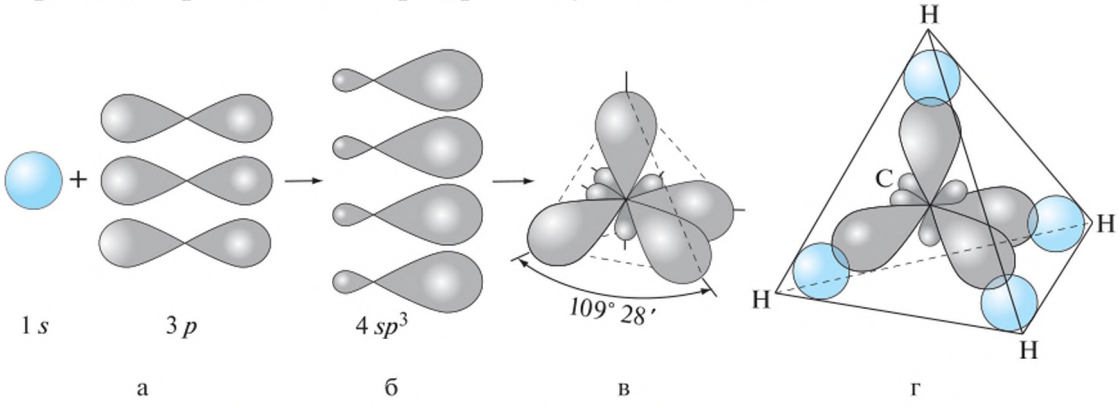


Рис. 20. Схема выравнивания (гибридизации) одной *s*- и трёх *p*-орбиталей в атоме углерода *(а, б)* и расположение гибридных орбиталей в пространстве *(в)*; перекрывание гибридных орбиталей атома углерода с *s*-орбиталями атомов водорода в молекуле метана *(г)*

Чтобы объяснить этот факт, используют представления о *гибридизации* *s*- и *p*-орбиталей в атоме углерода (рис. 20, *а*, *б*).

Гипотетический процесс «смешивания» разных, но близких по энергии орбиталей данного атома с возникновением того же числа новых гибридных орбиталей, одинаковых по форме и энергии, называют ГИБРИДИЗАЦИЕЙ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.

Гибридные электронные орбитали атома углерода благодаря взаимному электростатическому отталкиванию располагаются в пространстве так, что их оси оказываются направленными к вершинам тетраэдра (рис. 20, *в*). Вершины этих гибридных орбиталей перекрываются с орбиталями электронов атомов водорода (рис. 20, *г*), образуя *s*-связи. Так как в этом случае в гибридизации участвуют один *s*-электрон и три *p*-электрона, то такой её вид называют sp^3-*гибридизацией*.

Электронное и пространственное строение молекул других представителей предельных углеводородов сходно со строением молекулы метана. В молекуле этана C_2H_6 образуется семь σ-связей: одна σ-связь между двумя атомами углерода за счёт перекрывания двух гибридных электронных орбиталей и шесть *s*-связей за счёт перекрывания электронных орбиталей между атомами углерода и водорода (рис. 21).

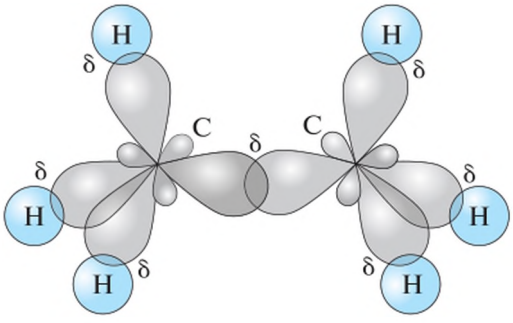


Рис. 21. Образование молекулы этана

Так как гибридные электронные орбитали атомов углерода направлены к вершинам тетраэдра, то при образовании молекулы пропана C_3H_8 направление химической связи между вторым и третьим атомами углерода не может совпадать с направлением

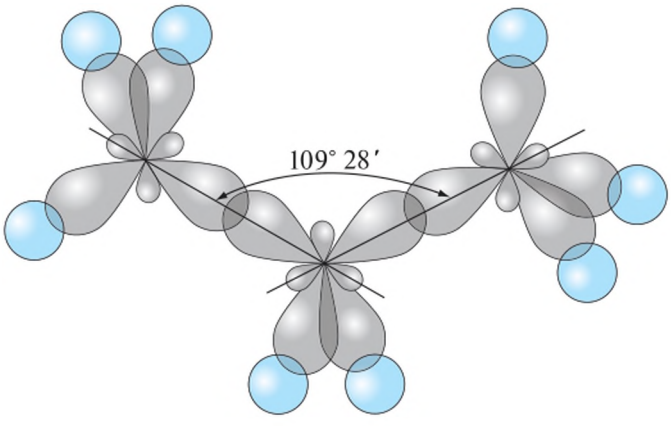


Рис. 22. Направление химических связей в молекуле пропана

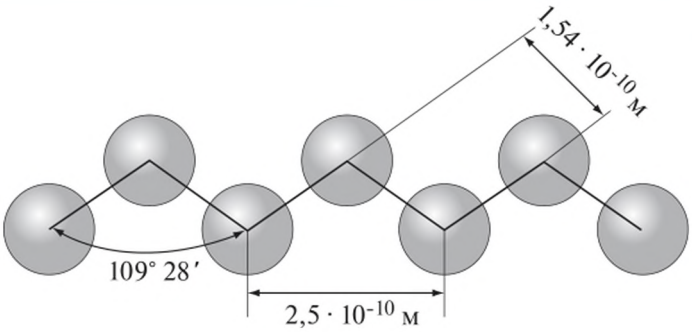


Рис. 23. Зигзагообразная форма углеводородной цепи

связи между первым и вторым атомами углерода. Образуется угол 109° 28’ (рис. 22). Такие же углы существуют между четвёртым, пятым и другими атомами углерода. Углеродная цепь поэтому принимает *зигзагообразную форму* (рис. 23), но при изображении структурных формул эти углы, как правило, не показывают.

Лабораторный опыт. *Изготовление моделей молекул углеводородов*

Изготовьте шаростержневые модели указанных ниже веществ из пластилина и деревянных или металлических стержней либо спичек. (Можно использовать конструктор для составления моделей молекул.)

Модель молекулы метана. Из пластилина одного цвета изготовьте четыре шарика одинакового размера. Из пластилина другого цвета изготовьте шарик, диаметр которого в 1,5 раза больше диаметра предыдущих. На поверхности шарика большего размера (атом углерода) примерно на одинаковых расстояниях наметьте четыре точки. В намеченные места вставьте стержни, к концам которых присоедините четыре маленьких шарика (атомы водорода).

- Почему для изготовления моделей молекул требуются шарики различных размеров?

Модель молекулы пропана. Из пластилина одного цвета изготовьте восемь шариков одинакового размера. Из пластилина другого цвета изготовьте три шарика, диаметр которых в 1,5 раза больше диаметра предыдущих. Три шарика большего размера (атомы углерода) при помощи стержней соедините между собой под углом примерно 109°.

В соответствии со структурной формулой пропана к шарикам большего размера при помощи стержней присоедините восемь шариков меньшего размера, которые условно изображают атомы водорода.

Модель молекулы 1-хлорпропана. С одного стержня модели молекулы пропана снимите один маленький шарик (атом водорода). Вместо него прикрепите шарик другого цвета (атом хлора), диаметр которого примерно в 2 раза больше диаметра маленького шарика.

- Какое из основных положений теории строения органических веществ вы использовали при изготовлении моделей молекул?
- Почему при изготовлении модели молекулы пропана атомы углерода нужно соединять под углом примерно 109°?

Предельные углеводороды (алканы). Возбуждённое состояние атома углерода. Гибридизация атомных орбиталей

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Как распределены электроны по энергетическим уровням и подуровням в атоме углерода? Почему в атоме углерода возможно распаривание 2s-электронов?

2. Изобразите структурные формулы метана и этана. Поясните, как образуются химические связи в молекулах этих веществ при перекрывании соответствующих электронных орбиталей.

3. Опытным путём доказано, что молекула метана имеет тетраэдрическую форму. Как этот экспериментальный факт объясняют представления о формах электронных орбиталей и их гибридизации?

4. Какие соединения называют предельными углеводородами или алканами? Приведите примеры.

5. Вычислите, во сколько раз пропан легче или тяжелее воздуха. Чему равна масса (в г) 1 л пропана (н. у.)?

6. Какой объём (в $м^3$) оксида углерода(IV) образуется при сжигании: а) 5 $м^3$ этана; б) 5 кг этана (н. у.)?

7. Какой объём кислорода и какой объём воздуха потребуются для сжигания 67,2 $м^3$ бутана (н. у.)?

Личный результат

Я могу объяснить пространственное строение молекул алканов на основе представлений о гибридизации орбиталей атома углерода.

Я умею изготавливать модели молекул алканов, руководствуясь теорией химического строения органических веществ.

§ 17 Гомологи и изомеры алканов

- *Какие вещества называют углеводородами?*
- *Какова общая формула алканов?*
- *Что такое изомерия?*
- *Чем определяется многообразие углеводородов?*

Гомологический ряд метана. Существует много углеводородов, сходных с метаном. В их молекулах имеются два, три, четыре и более атомов углерода. *Каждый последующий углеводород отличается от предыдущего группой атомов* CH_2. Например, если мысленно к молекуле метана CH_4 добавить группу CH_2 (группу CH_2 называют *гомологической разностью*), то получается следующий углеводород — этан C_2H_6 и т. д. Эти соединения называют *гомологами*.

ГОМОЛОГИ — это органические соединения, сходные по своему строению и свойствам, но отличающиеся друг от друга по составу на одну или несколько групп CH_2.

Ряд органических соединений, образованный гомологами, называют *гомологическим рядом*. Все углеводороды в этом гомологическом ряду имеют одинаковое строение и обладают сходными химическими свойствами. Физические свойства гомологов могут различаться (табл. 7).

Таблица 7

Гомологический ряд алканов

Формула	Название	Температура кипения (°С) и состояние при нормальных условиях		Углеводородный радикал	Название радикала
CH_4	Метан	−161,6	Газы	CH_3—	Метил
C_2H_6	Этан	−88,6		C_2H_5—	Этил
C_3H_8	Пропан	−42,1		C_3H_7—	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	−0,5		C_4H_9—	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	36,07	Жидкости	C_5H_{11} —	Пентил
C_6H_{14}	Гексан	68,7		C_6H_{13}—	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	98,5		C_7H_{15}—	Гептил
C_8H_{18}	Октан	125,6		C_8H_{17}—	Октил
C_9H_{20}	Нонан	150,7		C_9H_{19}—	Нонил
$C_{10}H_{22}$	Декан	174,0		$C_{10}H_{21}$—	Децил

Номенклатура и изомерия. Так как углеводородов (в том числе предельных) очень много, то для них Международным союзом теоретической и прикладной химии[1] (сокращённо ИЮПАК) принята специальная *номенклатура* (правила составления названий).

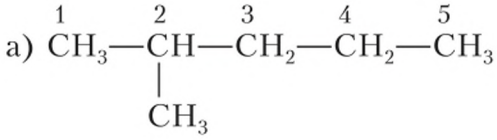
В таблице 7 даны формулы десяти первых предельных углеводородов. Если мысленно вычесть из их формул по одному атому водорода, то получатся формулы углеводородных радикалов. Их названия образуют от названий соответствующих углеводородов путём изменения суффикса **-ан** на суффикс **-ил,** например: метил $CH_3–$, этил $CH_3–CH_2–$, пропил $CH_3–CH_2–CH_2–$ и т. д.

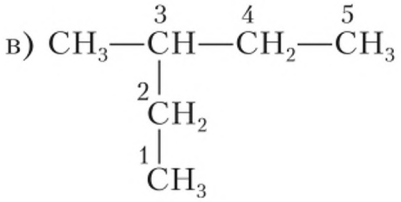
Многочисленность углеводородов объясняется не только явлением гомологии, но и явлением *изомерии углеродного скелета* (он может быть линейным или разветвлённым). С возрастанием числа атомов углерода в молекуле число изомеров резко увеличивается. Так, например, у бутана их два, у пентана три, у гексана пять, а у декана $C_{10}H_{22}$ уже 75.

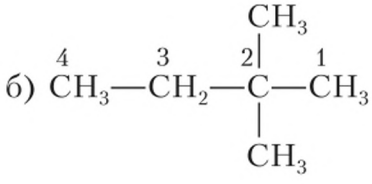
Для составления названий предельных углеводородов с разветвлённой цепью принимают, что в их молекулах все или часть атомов водорода замещены радикалами. Чтобы дать название какому-либо углеводороду, придерживаются определённого порядка.

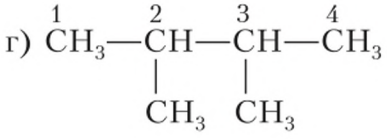
Правила составления названий алканов

1. Выбирают в формуле наиболее длинную углеродную цепь и символы атомов углерода в ней нумеруют начиная с того конца цепи, к которому ближе разветвление:

а) 

в) 

б) 

г) 

2. *Называют радикалы* (начиная с простейшего) *и при помощи цифр показывают, с какими атомами углерода они связаны*. Если у одного и того же атома углерода находятся два одинаковых радикала, тогда номер

[1] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

повторяют дважды. Число одинаковых радикалов указывают при помощи греческих числительных («ди» — два, «три» — три, «тетра» — четыре и т. д.) (см. формулы в табл. 7):

а) 2-метил...
б) 2,2-диметил...
в) 3-метил...
г) 2,3-диметил...

3. Полное название данному углеводороду дают по числу атомов углерода в пронумерованной цепи:

а) 2-метилпентан
б) 2,2-диметилбутан
в) 3-метилпентан
г) 2,3-диметилбутан

Гомологи. Гомологическая разность. Гомологический ряд. Международная номенклатура органических веществ. Изомерия углеродного скелета

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие вещества называют гомологами? Приведите примеры.

2. Напишите формулы и назовите радикалы, которые можно вывести из первых шести предельных углеводородов.

3. Составьте сокращённые структурные формулы всех возможных изомеров гексана и назовите эти изомеры.

4. Изобразите структурную формулу 2,2,4-триметилпентана.

5. Какой объём воздуха (н. у.) потребуется, чтобы сжечь 50 $м^3$ газа, содержащего 90 % метана, 5 % этана, 3 % оксида углерода(IV) и 2 % азота?

6. Углеводород содержит 81,82 % углерода. Масса 1 л этого углеводорода (н. у.) составляет 1,964 г. Найдите молекулярную формулу углеводорода, составьте его структурную формулу и назовите его.

7. При сжигании 8,6 г углеводорода получили 26,4 г оксида углерода(IV) и 12,6 г воды. Найдите молекулярную формулу этого углеводорода, если его плотность по отношению к воздуху равна 2,966. Напишите структурные формулы всех изомеров этого углеводорода и назовите эти изомеры.

Личный результат

Я могу отличить гомологи от изомеров.
Я умею давать названия алканам по международной номенклатуре.

§ 18 Химические свойства алканов

- *Какие углеводороды называют алканами?*
- *Что вы можете сказать о полярности связей в алканах?*
- *В чём заключается радикальный механизм органических реакций?*

Алканы состоят из атомов углерода и водорода, связанных друг с другом прочными и малополярными связями, поэтому алканы с большим трудом вступают в химические реакции. Как правило, эти реакции идут при высоких температурах. Практически все реакции алканов протекают по радикальному механизму.

Реакции с галогенами. Алканы могут реагировать с галогенами (кроме иода). При этом реакция может протекать двумя путями.

Первый путь — реакция радикального замещения с образованием галогеналкана:

$$\mathrm{R{-}H + Hal{-}Hal \longrightarrow \underset{\text{галогеналкан}}{R{-}Hal} + HHal}$$

(Hal обозначает атом галогена.)

Второй путь — реакция радикального отщепления, заканчивающаяся образованием сажи:

$$\mathrm{C_nH_{2n+2} + (n + 1)Cl_2 = nC + (2n + 2)HCl}$$

Реакция радикального замещения идёт с бромом на свету (спокойно), с хлором при освещении ультрафиолетом и избытке одного из реагентов (бурно), с фтором даже в темноте. При нагревании смеси алкана с хлором чаще всего образуется сажа.

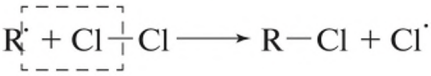
Реакция радикального замещения относится к так называемым *цепным реакциям*. В цепных реакциях появляются промежуточные активные частицы, которые вызывают цепь превращений исходных веществ в продукты реакции. Такими промежуточными активными частицами могут быть, например, *свободные радикалы* — частицы, содержащие неспаренные электроны.

На первой стадии (*инициирование цепи*) под действием нагревания или света разрывается связь в молекуле галогена и образуются два свободных радикала хлора:

$$\mathrm{Cl{-}Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}}$$

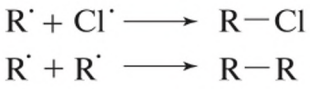
Далее радикалы хлора отрывают атомы водорода от молекул алкана, образуя новую частицу с неспаренным электроном — *свободный алкильный радикал (продолжение цепи)*:

Свободный алкильный радикал может оторвать атом хлора у другой молекулы хлора (*продолжение цепи*):

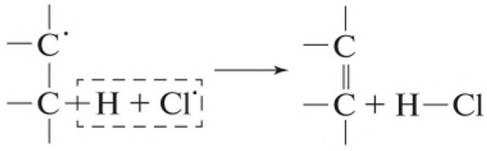


Образовавшийся свободный радикал хлора, в свою очередь, вступит в реакцию с алканом, и цепная реакция замены атомов водорода на атомы хлора будет продолжаться.

Свободных радикалов в реакционной системе довольно мало, поэтому друг с другом они сталкиваются редко. Однако иногда это происходит, и тогда цепь обрывается:



Кроме того, обрыв цепи возможен, если атом хлора отберёт атом водорода рядом с неспаренным электроном:



Если по этому механизму оторвать у алкана все атомы водорода, то в конечном итоге получится сажа.

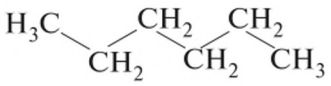
Цепные радикальные реакции протекают очень быстро; если они начались, их довольно сложно остановить.

Лабораторный опыт (демонстрационный). *Реакция алканов с бромом*

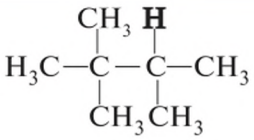
В две пробирки налейте гексан, в две другие — изооктан. Одну пробирку из каждой пары закройте тёмной бумагой. Во все пробирки добавьте по одной-две капле брома и выставьте на яркий свет. Через 2—3 мин снимите бумагу.

- Сравните окраску жидкостей во всех пробирках.

Видно, что изооктан реагирует с бромом только на свету, а гексан практически не реагирует. С чем это связано? Для того чтобы это понять, сравним строение молекул гексана и изооктана:



гексан



изооктан

В молекуле изооктана имеется так называемый *третичный атом водорода* (на рисунке обозначен жирным шрифтом), т. е. атом водорода, связанный с третичным атомом углерода. Выражение «третичный атом углерода», как вы знаете, означает, что этот атом углерода связан с тремя другими атомами углерода. При отрыве третичного атома водорода на его месте остаётся третичный радикал, а третичные радикалы — самые устойчивые из всех алкильных радикалов. Поэтому радикал брома легче всего отрывает именно третичный атом водорода, который есть в изооктане, но которого нет в гексане. А в реакциях алканов с хлором разница в устойчивости радикалов роли практически не играет, так как при образовании хлороводорода HCl выделяется гораздо больше энергии, чем при образовании бромоводорода HBr.

Устойчивость свободных алкильных радикалов растёт в ряду: первичный — вторичный — третичный.

Горение. Все алканы горят. При полном сгорании алканов образуется углекислый газ CO_2 и вода H_2O:

$$2C_{40}H_{82} + 121O_2 \rightarrow 80CO_2 + 82H_2O$$

Лабораторный опыт. *Горение свечи*

Свечи часто делают из парафина — смеси алканов с большим числом атомов углерода в молекуле. Зажгите парафиновую свечу и наблюдайте её горение. Внесите в пламя холодный предмет, например чашку для выпаривания.

- Что наблюдается?

Внесите в пламя металлическую сетку.

- Что происходит с пламенем?

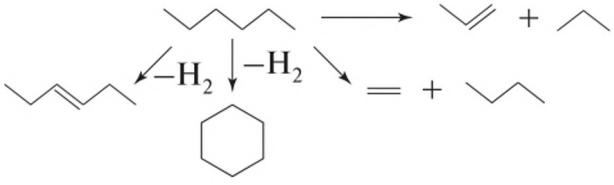
При недостатке воздуха или слишком быстром отводе тепла алканы сгорают не полностью. В результате образуется сажа или различные продукты неполного сгорания, которые ядовиты и имеют неприятный запах. Так, продукты неполного сгорания бензина серьёзно загрязняют атмосферу городов.

Реакция горения тоже протекает по цепному механизму, но здесь цепь разветвляется, т. е. на этапе развития цепи из одного свободного радикала

может образовываться два. Такая реакция может развиваться очень быстро, поэтому смеси алканов с воздухом при некоторых условиях взрываются (*детонируют*). Детонация, в частности, может происходить в двигателях внутреннего сгорания, что приводит к преждевременному износу цилиндров двигателя.

Изомеризация. При температурах около 500 °С на катализаторах алканы изомеризуются, причём линейные алканы превращаются в разветвлённые. Эти реакции используют в нефтепереработке для повышения качества топлива:

Разложение. При высоких температурах без доступа воздуха алканы способны разлагаться: в зависимости от условий могут отщепляться атомы водорода, рваться углеродные цепи или даже образовываться циклы. При этом даже из одного реагента получается смесь продуктов:



При ещё более жёстких условиях алканы могут разложиться на углерод (сажу) и водород.

Получение алканов. В лаборатории метан получают при сплавлении ацетата натрия CH_3COONa с твёрдым гидроксидом натрия (рис. 24):

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

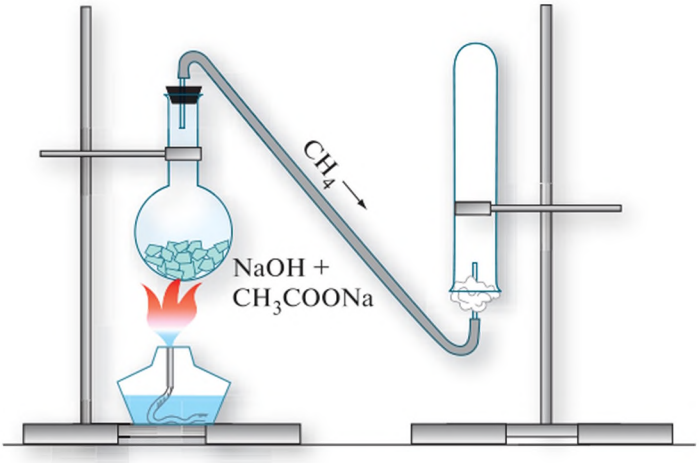
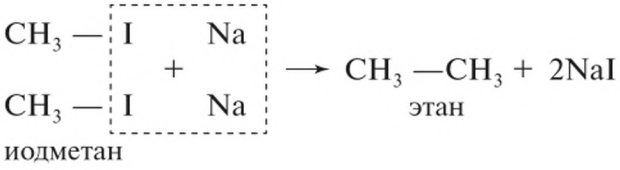


Рис. 24. Получение метана в лаборатории

Этан и другие предельные углеводороды с более длинной углеродной цепью можно получить при взаимодействии однородных галогенопроизводных предельных углеводородов с металлическим натрием:



Первым эту реакцию в 1855 г. осуществил французский химик Шарль Адольф Вюрц (*реакция Вюрца*).

Реакции радикального замещения. Цепные реакции. Свободные радикалы. Алкильный радикал. Детонация

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Нарисуйте структурные формулы всех возможных продуктов замещения одного атома водорода на хлор в пентане.

2. Напишите уравнение реакции горения: а) пропана; б) бутана.

3. При какой реакции — бутана с хлором или бутана с бромом — больше вероятность образования сажи?

4. Какую из цепных реакций труднее остановить: разветвлённую или неразветвлённую?

Проблемный вопрос

Почему примеси кислорода затрудняют радикальное замещение водорода хлором в алканах?

Для проведения реакции радикального замещения водорода хлором в алканах нужно соблюдать множество условий: подбирать соотношение реагентов, условия запуска реакции, отводить тепло и т. д. Если просто нагреть смесь метана с хлором, то скорее всего получится сажа. Тем не менее в учебниках много пишут о реакции замещения и практически не пишут об образовании сажи. Почему?

Личный результат

Я знаю, как алканы реагируют с галогенами и кислородом.
Я могу объяснить, как протекает цепная радикальная реакция.

§ 19 Расчётные задачи по теме «Углеводороды»

• *Как формулируется закон Авогадро? Какие следствия имеет этот закон?*

Задачи на соотношения объёмов газов в реакции. При взаимодействии газов важно правильно подбирать их соотношения. Чтобы газы реагировали друг с другом без остатка, их соотношение должно соответствовать коэффициентам в уравнении реакции. Такое соотношение называют *стехиометрическим соотношением*. Например, при горении метана

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

стехиометрическое соотношение метан : кислород составляет 2 : 1.

Поскольку одинаковое количество различных газов при одинаковых условиях занимает примерно одинаковый объём, объёмное соотношение газов равно соотношению их количеств.

Пример. Какой объём кислорода нужно смешать с 50 мл метана (н. у.), чтобы получить стехиометрическую смесь?

Решение. Стехиометрическое соотношение метан : кислород составляет 1 : 2. Значит, объём кислорода в 2 раза больше, чем объём метана, т. е. 100 мл.

Задачи на установление формулы газа по его молярной массе. Существует не очень много веществ, газообразных при комнатной температуре. Почти все они — соединения неметаллов, причём с небольшими молекулярными массами. А это значит, что для установления формулы газа часто достаточно знать его молярную массу. В редких случаях нужно знать хотя бы один элемент, входящий в его состав.

Пример. Установите формулу газа с молярной массой 26 г/моль.

Решение. Неметаллов с атомной массой меньше 26 всего шесть: H, B, C, N, O, F. Если один из них — фтор ($A_r = 19$), то на оставшиеся элементы приходится семь единиц молярной массы. Это соответствует только семи атомам водорода, что не отвечает никаким разумным представлениям о валентности. Если один из неметаллов — кислород ($A_r = 16$), остаётся десять единиц молярной массы — десять атомов водорода, что опять-таки не укладывается в наши представления о валентности. Если один из неметаллов — азот, то остаток равен 12. Это либо углерод, либо бор + водород, но соответствующие соединения тоже не проходят по валентности. Если в состав газа входит углерод, то остаток равен 14. Этому соответствует ещё один атом углерода и два атома водорода, т. е. формула газа C_2H_2.

Задачи на установление формулы газа по его плотности. Молярную массу газа часто определяют по его плотности. Плотность может

быть относительной. Например, плотность по водороду D_{H_2} показывает, во сколько раз плотность (а следовательно, и молярная масса) газа больше плотности водорода. Если плотность газа по водороду составляет 14, то его молярная масса равна $14 \cdot 2 = 28$ г/моль. Иногда говорят о плотности газа по воздуху. В этом случае молярную массу воздуха можно принять за 29.

Задачи на установление формулы углеводорода по его молярной массе. Задача на установление формулы углеводорода (не обязательно газообразного) по его молярной массе, по сути, есть задача на деление на 12 с остатком. Например, если молярная масса углеводорода составляет 82, то, разделив 82 на 12, получаем 6 и 10 в остатке. Это соответствует углеводороду C_6H_{10}. При молярной массе 86 и более однозначно решить задачу не всегда возможно. Указанной молярной массе соответствует либо углеводород C_6H_{14} (гексан), либо углеводород C_7H_2. Выбор тут определяется дополнительными условиями задачи.

Внимание: молярные массы углеводородов всегда чётные!

Стехиометрическое соотношение

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Каким должно быть объёмное соотношение бутан : кислород, чтобы смесь была стехиометрической?

2. Какой объём бутана полностью сгорит в 1 л кислорода (н. у.)?

3. Какой объём воздуха нужен, чтобы полностью сжечь 20 л метана (н. у.)? (Считать, что воздух содержит 20 % кислорода по объёму.)

4. Для получения хлорметана хлорированием метана реакционная смесь должна содержать минимум восьмикратный избыток метана по сравнению с хлором. Какой объём метана нужно взять на 1 л хлора (н. у.) для проведения этой реакции?

5. Определите формулу газа с молярной массой 42 г/моль.

6. Определите формулу углеводорода с молярной массой 60 г/моль.

7. Углеводород имеет плотность по водороду 22. Установите формулу углеводорода. Какие другие газы могут иметь такую же молярную массу?

Проектная работа

Предложите и сконструируйте установку, позволяющую определить плотность газа. Оцените погрешность определения плотности газа на вашей установке.

Личный результат

Я знаю, что газы реагируют друг с другом стехиометрически.
Я могу установить стехиометрическое соотношение газов, необходимое для проведения реакции.
Я могу установить формулу газа по его молярной массе и плотности и формулу углеводорода по его молярной массе.

Практическая работа 6. Горение смесей бутана с воздухом

- *Повторите правила техники безопасности при работе с горючими веществами.*
- *Какие соотношения называют стехиометрическими?*

Задача. Определить, при каких соотношениях реагентов горит смесь бутана с воздухом. (Рекомендуем исследовать стехиометрическое соотношение и примерно двукратный избыток каждого из реагентов.)

Оборудование. Бутылка пластиковая с завинчивающейся крышкой (1—2 л), кристаллизатор, цилиндр мерный на 100—250 мл, трубка пластиковая, внутренний диаметр которой 1—1,5 мм и длина около 30 см, зажигалка со снятым защитным колпачком, тигельные щипцы, лучина, спички. Бутаном заправляют газовые зажигалки, откуда вы и будете его получать.

Меры безопасности. В объёмах, предлагаемых в этой работе, смеси бутана с воздухом не взрывоопасны: они сгорают примерно за 0,5—1 с без детонации. При этом из горлышка бутылки вырывается пламя, а сама бутылка разогревается. Поэтому при поджигании газовой смеси следует использовать тигельные щипцы, а над горлышком не держать рук и горючих материалов. Горлышко бутылки может слегка оплавиться, поэтому использовать её повторно нельзя. Категорически запрещается использовать сосуды большего объёма, чем рекомендовано в этой работе, и смеси, обогащённые кислородом, из-за опасности взрыва! Кроме того, категорически запрещается использовать стеклянные сосуды, так как они могут треснуть. Следует использовать бутылку без внутренних сужений, так как они задерживают фронт горения и могут привести к разрыву стенок в месте сужения.

1. Рассчитайте объём газообразного бутана, который нужен для получения заданного соотношения бутан : кислород.

2. Измерьте объём бутылки, налив в неё воду и перелив её в мерный цилиндр. Если объём цилиндра меньше объёма бутылки, это придётся сделать в несколько приёмов и объёмы просуммировать.

3. С помощью мерного цилиндра налейте в бутылку объём воды, равный рассчитанному объёму бутана. Зажмите горлышко пальцами или завинтите крышкой. Переверните бутылку и погрузите её горлышком в кри-

сталлизатор с водой (рис. 25). Под водой откройте горлышко или отвинтите крышку.

4. На спрыск зажигалки наденьте трубку. Второй конец трубки заведите в бутылку. Отожмите клапан зажигалки и заполните бутылку газом. Как только вода из бутылки будет вытеснена, прекратите наполнение бутылки газом.

5. Завинтите бутылку прямо под водой и потрясите её 2—3 мин, чтобы газы перемешались.

6. Переверните бутылку вверх горлышком. Возьмите лучину тигельными щипцами и зажгите её. Теперь один из выполняющих работу пусть отвинтит крышку (не держать руки над горлышком!), а другой тигельными щипцами внесёт в бутылку горящую лучину.

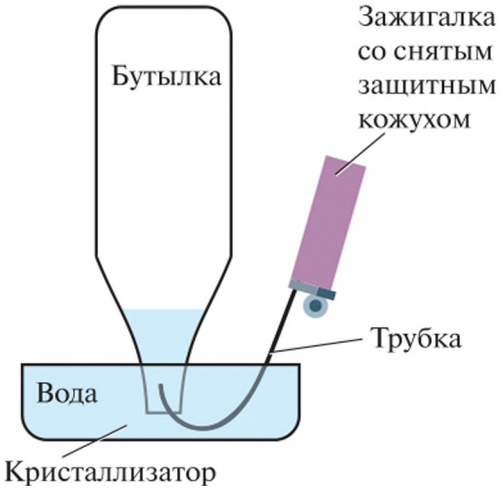


Рис. 25. Установка для получения смеси бутана с воздухом

• В каком диапазоне соотношений смесь бутана с воздухом горит?

Личный результат

Я умею готовить газовые смеси.
Я понимаю смысл стехиометрического соотношения.

Исследовательская работа

Исследование реакции хлора с алканами при разных условиях. В этой работе вы можете исследовать продукты реакций алканов с хлором в зависимости от вида алкана, соотношения алкан : хлор и условий запуска реакций. В качестве алканов можно использовать:

• метан, который получается при сплавлении ацетата и гидроксида натрия;

• бутан из газовых зажигалок;

• гексан (определённый объём испаряют в пластиковой бутылке, предварительно наполненной хлором).

Хлор можно получать по реакции соляной кислоты с перманганатом калия $KMnO_4$ или оксидом марганца MnO_2 (с оксидом марганца — при нагревании).

Для получения определённых соотношений газов можно использовать пластиковый шприц на 150 мл. Готовую газовую смесь можно перенести в пластиковую ёмкость объёмом не больше 100 мл. Для запуска реакции можно использовать освещение газовой смеси прямым солнечным светом или ультрафиолетовым фонариком, поджигание горящей лучиной или горящим магнием.

§ 20 Органическое топливо

- *Перечислите важнейшие химические свойства алканов.*
- *Что такое перегонка?*
- *Из курса физики вспомните, что называют фазовым переходом.*

Алканы горят на воздухе с выделением большого количества тепла.

В настоящее время алканы — важнейший источник энергии для нашей цивилизации.

Больше половины энергии, которую использует человечество, выделяется при сжигании алканов.

Огромные запасы алканов встречаются в природе в виде нефти и природного газа, которые образовывались в течение сотен миллионов лет при разложении органических остатков. Сейчас люди используют эти запасы в миллионы раз быстрее, чем они образовывались.

Технология получения и области использования углеводородного топлива зависят от его физических свойств, в первую очередь от температуры плавления и кипения (рис. 26).

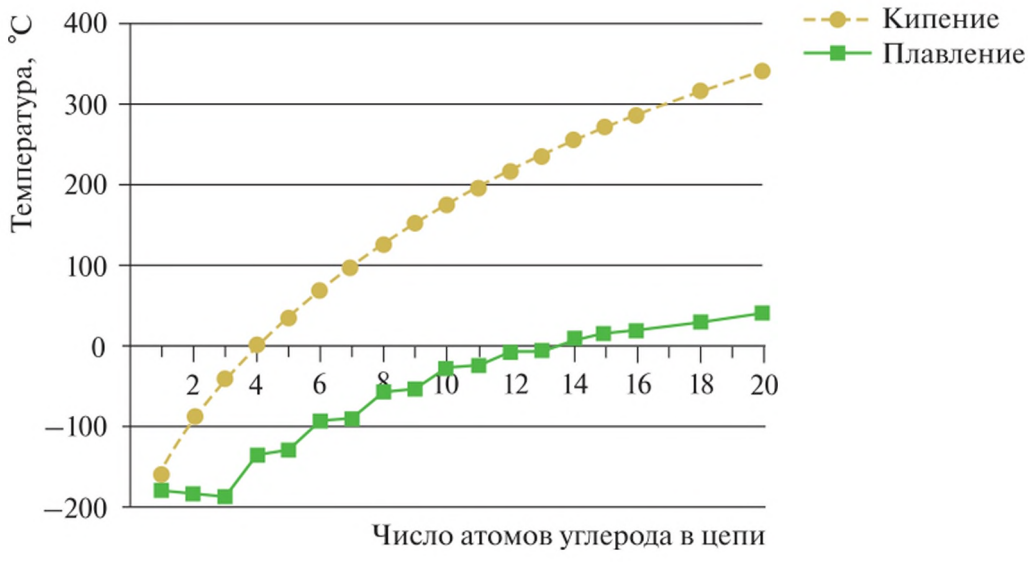


Рис. 26. Температуры фазовых переходов неразветвлённых алканов

Рис. 27. Баллон с пропаном

Газообразные углеводороды как органическое топливо. Самый легкокипящий углеводород — метан в огромных количествах встречается в природе. Метан — основной компонент *природного газа* (в природном газе также содержатся этан, пропан и бутан). Природный газ удобно передавать по трубам, но неудобно хранить, поэтому его используют в крупномасштабных газовых котельных и электростанциях, в меньшей степени — в качестве бытового топлива. Смеси метана с воздухом в больших объёмах взрывоопасны, поэтому при работе с метаном и его использовании нужно соблюдать меры предосторожности. Так как метан не имеет запаха, в природный газ, используемый в быту, добавляют специальные неприятно пахнущие отдушки, чтобы его утечку можно было почувствовать по «запаху газа».

Этан в природе встречается редко. Его используют в первую очередь как сырьё для синтезов.

Пропан C_3H_8 и бутан C_4H_{10} при комнатной температуре тоже газы, но под давлением их можно сжать в жидкости. Такие сжиженные алканы удобно хранить в баллонах (рис. 27). Баллоны часто используют там, где нет магистрального газа, и в автомобилях, заправляемых газом. Бутан используют также в газовых зажигалках (рис. 28). Пропан и бутан не имеют запаха. Смеси пропана и бутана с воздухом в больших объёмах взрывоопасны, поэтому в них, как и в магистральный газ, добавляют отдушки.

Рис. 28. Газовая зажигалка. Жидкость — бутан под давлением

Углеводороды нефти как органическое топливо. Углеводороды, начиная с пентана (пять атомов углерода), при комнатной температуре — жидкости или твёрдые вещества. Их получают из нефти, которой в 2014 г. было добыто больше 4 млрд т.

НЕФТЬ представляет собой сложную смесь различных углеводородов и некоторых других органических соединений.

Нефть — горючая маслянистая жидкость от светло-бурого до чёрного цвета с характерным запахом

Рис. 29. Нефть

(рис. 29). Она немного легче воды и практически в ней не растворяется. В зависимости от месторождения нефть имеет различный качественный и количественный состав.

Залежи нефти находятся в недрах Земли на разной глубине. Нефть заполняет свободное пространство между некоторыми породами. Если она находится под давлением газов, то поднимается по скважине на поверхность земли.

По запасам и добыче нефти наша страна занимает одно из ведущих мест в мире.

Существуют две гипотезы происхождения нефти. Согласно гипотезе органического происхождения нефти она образовалась из остатков морских животных и растений, которые скапливались в течение миллионов лет и под давлением покрывших их пород, а также под воздействием тепла превращались в углеводороды. Согласно другой гипотезе (неорганического происхождения) нефть образовалась в результате взаимодействия воды с соединениями углерода с металлами (карбидами), находящимися в ядре Земли. Существуют и другие гипотезы, согласно которым нефть образуется и в наши дни путём неорганических превращений.

Компоненты из нефти выделяют на огромных нефтеперерабатывающих заводах. Там её разделяют на *фракции* с разными температурами кипения (рис. 30). Чем ниже температура кипения, тем меньше атомов углерода в молекулах, составляющих фракцию. Из лёгких фракций (температура кипения ниже 350 °С) получают сжиженный газ, *бензин* (топливо для карбюраторных двигателей), авиационный керосин (топливо для реактивных двигателей) и *дизельное топливо*. Тяжёлые фракции (мазут) далее разделяют под вакуумом, что позволяет понизить температуру кипения и тем

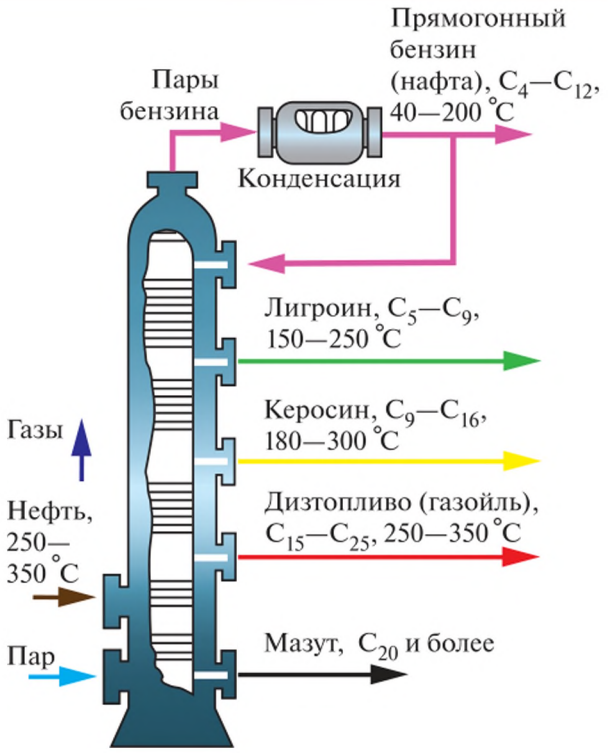


Рис. 30. Фракции нефти

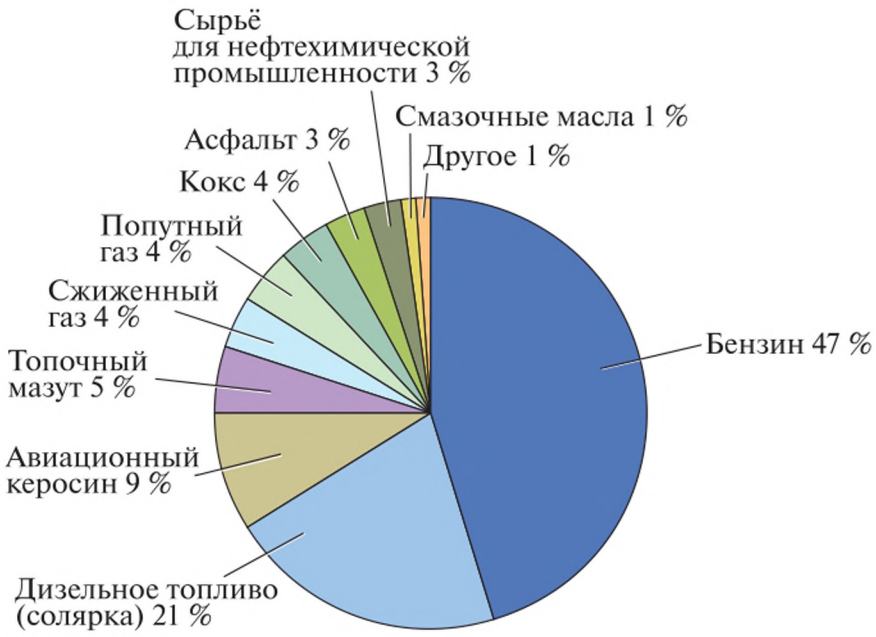


Рис. 31. Продукты переработки нефти

самым сэкономить энергию. Из мазута выделяют машинные масла и различные виды котельного топлива. Остаток, который не кипит даже под вакуумом (битум), идёт на производство асфальта (рис. 31).

Особые технические проблемы создаёт подготовка топлива для двигателей внутреннего сгорания. Существует две системы двигателей внутреннего сгорания: *система Отто* (работают на бензине) и *система Дизеля* (работают на дизельном топливе). В двигателях системы Отто пары горючего смешиваются с воздухом в карбюраторе и полученная смесь подаётся в цилиндры двигателя. В более современных двигателях этой системы бензин впрыскивается в цилиндр инжектором и испаряется прямо в цилиндре. После этого смесь паров бензина с воздухом сжимается и поджигается электрической искрой от свечи зажигания. В дизельном двигателе в цилиндры подаётся воздух и резко сжимается, в результате чего температура сжатого воздуха сильно повышается. В момент максимального сжатия в цилиндры впрыскивается жидкое топливо, которое из-за высокой температуры сжатого воздуха воспламеняется.

Горючее для двигателей системы Отто должно иметь относительно низкую температуру кипения, чтобы концентрация его паров в смеси с воздухом была достаточно высокой. При сжатии эта смесь может самопроизвольно детонировать (взрываться), что приводит к преждевременному износу двигателя. Устойчивость паров бензина к детонации характеризуют *октановым числом*: чем оно выше, тем сильнее можно сжимать смесь без детонации, а значит, тем выше КПД двигателя. Наиболее легко детонируют неразветвлённые углеводороды, например гептан (его детонационная стойкость принята за ноль). Детонационная стойкость разветвлённых углеводородов выше: октановое число изооктана (2,2,4-триметилпентана) принято за 100. Если октановое число бензина равно 95, это означает, что он имеет такие же детонационные свойства, как смесь 95 % (по объёму) изооктана и 5 % гептана. Использование бензина с меньшим октановым числом, чем требуется по техническим условиям эксплуатации двигателя, приводит к детонации и, как следствие, к быстрому износу двигателя, а с бóльшим — к неэффективному расходу топлива и прогоранию уплотнителей клапанов.

Ещё одна проблема любых двигателей внутреннего сгорания — необходимость тщательно регулировать состав смеси паров горючего с воздухом (на что влияет температура). Избыток горючего в этой смеси приводит к неполному сгоранию, выделению ядовитых продуктов в атмосферу и перерасходу топлива. Недостаток горючего приводит к снижению температуры горения из-за необходимости греть лишний воздух, а значит, к снижению КПД двигателя.

Дизельное топливо должно иметь высокую температуру кипения. Кроме того, в дизельном двигателе сжимается воздух без горючего, а значит,

детонировать нечему. Поэтому в дизеле степень сжатия может быть очень высокой, что приводит к высокому КПД. Автомобили с дизельным двигателем более долговечны, экономичны по расходу топлива, но имеют большую массу двигателя, дороже в производстве и ремонте, а также требовательны к чистоте топлива (хоть и более дешёвого). Дизельные двигатели устанавливают на автомобили большой грузоподъёмности, но есть и легковые автомобили с дизельным двигателем.

К сожалению, бензин прямой перегонки не годится в качестве топлива для двигателей системы Отто. Дело в том, что он содержит в основном неразветвлённые алканы, которые легко детонируют. Чтобы повысить октановое число бензина, нужно превратить неразветвлённые алканы в изомерные им разветвлённые. Для этого прямогонный бензин нагревают с катализаторами.

Исчерпание нефти с большим содержанием бензиновых фракций потребовало разработки технологий их получения из более высококипящих фракций, для чего их в смеси с водородом или метаном нагревают под давлением на катализаторе. В результате углеводородные цепочки укорачиваются.

Процесс расщепления углеводородов нефти на углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле называют КРЕКИНГОМ[1].

Первый завод для очистки нефти был построен в России на Ухтинском нефтяном промысле в 1745 г. В Петербурге и в Москве для освещения тогда ещё пользовались свечами, а во многих церквях уже горели «неугасимые» лампады, в которых использовалась очищенная нефть с растительным маслом.

Попутные нефтяные газы находятся над залежами нефти или растворены в ней под давлением. В попутных газах содержится меньше метана, чем в природном газе, но в них значительно больше его гомологов. Ещё недавно попутные нефтяные газы не находили применения и их сжигали. В настоящее время их улавливают и используют как топливо и ценное химическое сырьё.

Для практических целей попутные газы разделяют на смеси более узкого состава (табл. 8). Иногда их подвергают более тщательному разделению и извлекают из них индивидуальные углеводороды (этан, пропан и т. д.), из которых затем получают непредельные углеводороды (этилен, пропилен, изобутен, бутадиен), а из них, в свою очередь, — разнообразные продукты, в основном пластмассы.

[1] От англ. *to crask* — расщеплять.

Таблица 8

Характеристика попутных нефтяных газов

Название	Состав	Применение
Газовый бензин	Смесь пентана, гексана и других углеводородов	Добавляют к бензину для улучшения запуска двигателя
Пропан-бутановая фракция	Смесь пропана и бутана	Применяют в виде сжиженного газа как топливо
Сухой газ	По составу сходен с природным газом	Используют для получения C_2H_2, H_2 и других веществ, а также как топливо

Природный газ. Нефть. Фракции нефти. Попутные нефтяные газы. Бензин. Дизельное топливо. Октановое число. Крекинг

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Сколько атомов углерода содержится в алканах, газообразных при комнатной температуре?

2. Начиная с какого числа атомов углерода алканы становятся твёрдыми при комнатной температуре?

3. Из чего состоит природный газ?

4. Расположите продукты переработки нефти в порядке возрастания температур кипения: бензин, битум, дизельное топливо, керосин, мазут.

5. Почему бензин, полученный прямой перегонкой нефти, практически не используется?

6. У какого топлива выше температура кипения: у бензина или дизельного топлива?

7. В чём принципиальное отличие (с химической точки зрения) двигателей системы Отто от двигателей системы Дизеля?

8. Зачем в бытовой газ добавляют неприятно пахнущую отдушку?

9. Почему в бензиновых двигателях нельзя использовать дизельное топливо и наоборот?

10. Работая в группе, найдите информацию о способах переработки мазута в бензин и оцените их рыночные перспективы.

11. Используя дополнительные источники информации, узнайте, какие бывают марки нефти. Расположите их по уменьшению рыночной цены. С чем связана такая разница в цене? Оцените перспективы переработки нефти самых дешёвых марок.

12. Предложите сценарии развития событий на рынке углеводородов в случае разработки дешёвых солнечных батарей с высоким КПД.

Проектная работа

Конструирование ректификационной колонны. Ректификационная колонна — это установка, в которой сложная смесь жидкостей разделяется по температурам кипения в непрерывном режиме. Как правило, она представляет собой колонну, которая нагревается снизу. При этом снизу вверх температура в ней уменьшается. В неё поступает сырьё (например, нефть), чаще всего — непрерывно. На разных уровнях колонны конденсируются фракции с разными температурами кипения (чем выше уровень, тем ниже температура). Эти фракции, опять-таки непрерывно, собирают в разные ёмкости. Ваша задача — сконструировать такую колонну и разделять в ней смесь жидкостей по вашему выбору и возможностям. Это может быть нефть, смесь разных нефтепродуктов и др.

Личный результат

Я знаю виды углеводородного топлива.
Я могу объяснить, что означает октановое число бензина.

Нефтехимическая промышленность

§ 21

- *Из чего состоит нефть?*
- *Какие фракции нефти вам известны?*
- *Что называют крекингом?*

Нефть — основа современного органического синтеза. Около 80 % органических веществ, которых вы видите вокруг себя (краски, пластики, синтетические волокна, лекарства), в конечном итоге сделаны из нефти. Как же эти вещества были получены?

Вы уже знаете, что в процессе перегонки нефть разделяют на фракции. Разделение на фракции — это так называемый *первый передел нефти*. Далее из отдельных фракций делают крупнотоннажные продукты *второго передела* (рис. 32). Именно этим и занимается нефтехимическая промышленность.

Продукты нефтехимического синтеза получают в ходе крекинга (высокотемпературного или каталитического) и риформинга.

Высокотемпературный крекинг. При высокотемпературном крекинге поток паров нефти пропускают через трубки с температурой 900 °C и

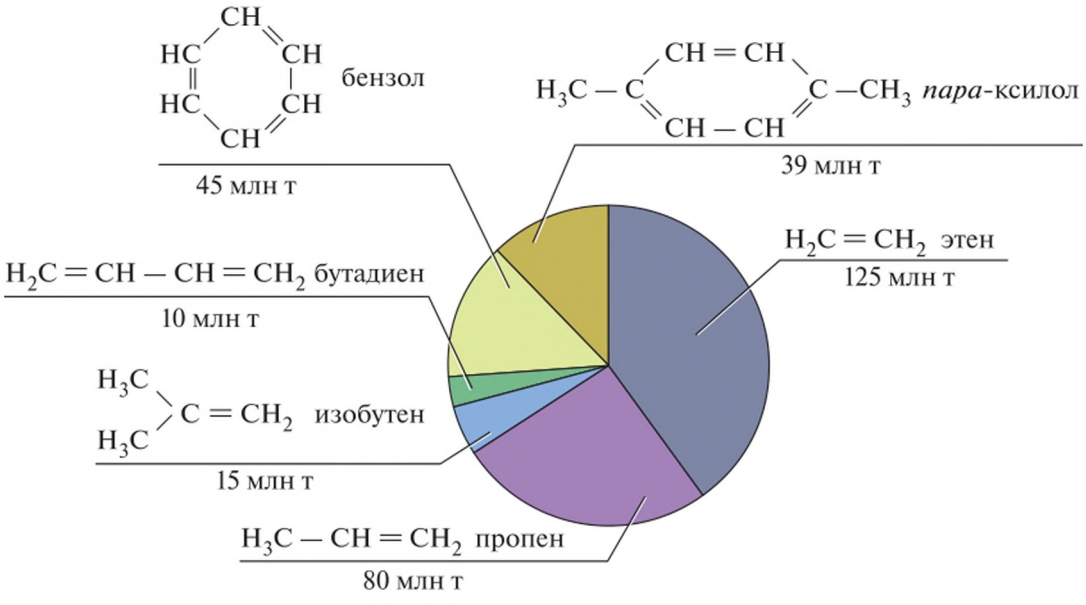


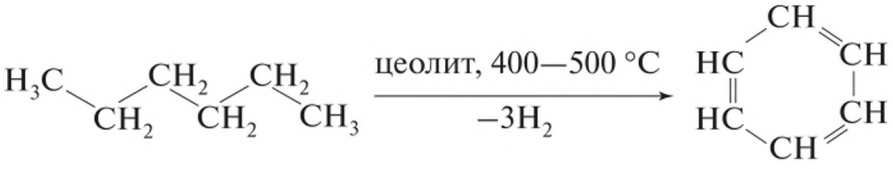
Рис. 32. Наиболее крупнотоннажные продукты второго передела нефти (производство в 2012 г.)

выше. Трубки обычно нагревают газовыми горелками, так что процесс оказывается энергозатратным. В результате от длинных цепочек алканов отщепляются короткие фрагменты:

$$H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_3C{-}CH{=}CH_2 + H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

На выходе получается моторное топливо и смесь этилена, пропилена, метана, бутиленов и бутадиена (в порядке убывания доли). Варьируя сырьё (фракции нефти) и условия крекинга (температуру и время нагрева), можно менять соотношение продуктов. Полученную смесь потом последовательно разделяют на нескольких колоннах, выделяя из неё индивидуальные газы.

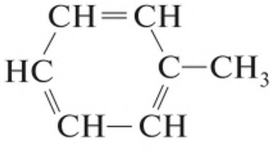
Каталитический крекинг. При каталитическом крекинге пары газойля продувают снизу через слой цеолитов (алюмосиликатных минералов с определённым размером внутренних пор), разогретых до 400—500 °C (так называемый «процесс в кипящем слое»). В этом процессе, помимо отщепления короткоцепочечных алкенов, происходит расщепление и циклизация длинноцепочечных алканов:



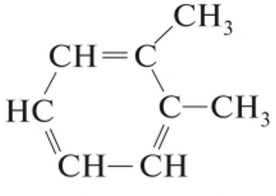
Так, вместе с топливом, этиленом, пропиленом и бутиленами получают бензол и его производные (см. главу VI).

Риформинг. Для получения циклических углеводородов, в том числе бензола и циклогексана, используют каталитический *риформинг*[1] бензиновой и лигроиновой фракции нефти. Для этого нефтяные пары пропускают при нагревании над платиновым катализатором.

Из производных бензола наиболее ценен *пара*-ксилол. Однако он в ходе крекинга почти не образуется, так как для этого изначально нужна разветвлённая цепочка. Зато образуются многочисленные производные бензола, в первую очередь толуол и *орто*-ксилол:



толуол



орто-ксилол

[1] От англ. *to reform* — переделывать, улучшать.

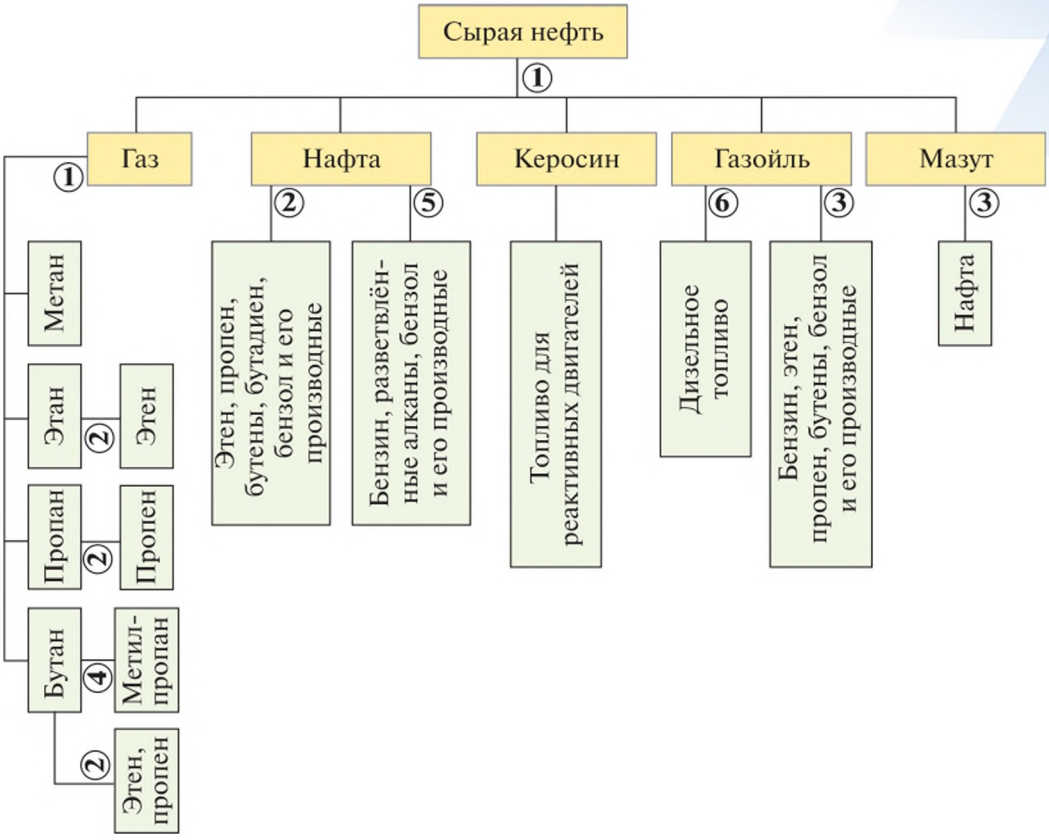


Рис. 33. Схема первого и второго передела сырой нефти: 1 — перегонка; 2 — высокотемпературный крекинг; 3 — каталитический крекинг; 4 — изомеризация; 5 — риформинг; 6 — удаление серы

Чтобы превратить производные бензола в *пара*-ксилол, смесь их паров нагревают под давлением в атмосфере водорода на цеолитах. В результате *орто*-ксилол изомеризуется в более энергетически выгодный *пара*-ксилол, а толуол превращается в бензол и *пара*-ксилол.

Схема первого и второго передела нефти представлена на рисунке 33.

Высокотемпературный крекинг. Каталитический крекинг. Риформинг. Первый передел нефти. Второй передел нефти

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какая доля нефти идёт на получение продуктов нефтехимического синтеза?

2. Зачем нужно уметь управлять соотношением продуктов крекинга?

3. Почему при каталитическом крекинге получаются циклические углеводороды C_6, но почти не получаются углеводороды с другим числом атомов углерода в цикле?

4. Почему толуол стараются превратить в *пара*-ксилол?

5. Можно ли получить этен из мазута?

6. Почему мазут не подвергают высокотемпературному крекингу?

Личный результат

Я понимаю, как нефть превращают в индивидуальные вещества.

§ 22 Синтез-газ — важнейшее химическое сырьё сегодняшнего дня

- *Каковы важнейшие химические свойства метана?*
- *Как осуществляют газификацию топлива?*

СИНТЕЗ-ГАЗ — это смесь водорода и угарного газа в разных соотношениях.

Базовые реакции получения синтез-газа — *конверсия метана*:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - 207 \text{ кДж/моль}$$

или *газификация угля* (рис. 34):

$$C + H_2O = CO + H_2 - 132 \text{ кДж/моль}$$

Также его можно получать при нагревании разных фракций нефти с парами воды или их аккуратным окислением:

$$C_nH_{2n+2} + (n/2)O_2 = nCO + (n+1)H_2$$

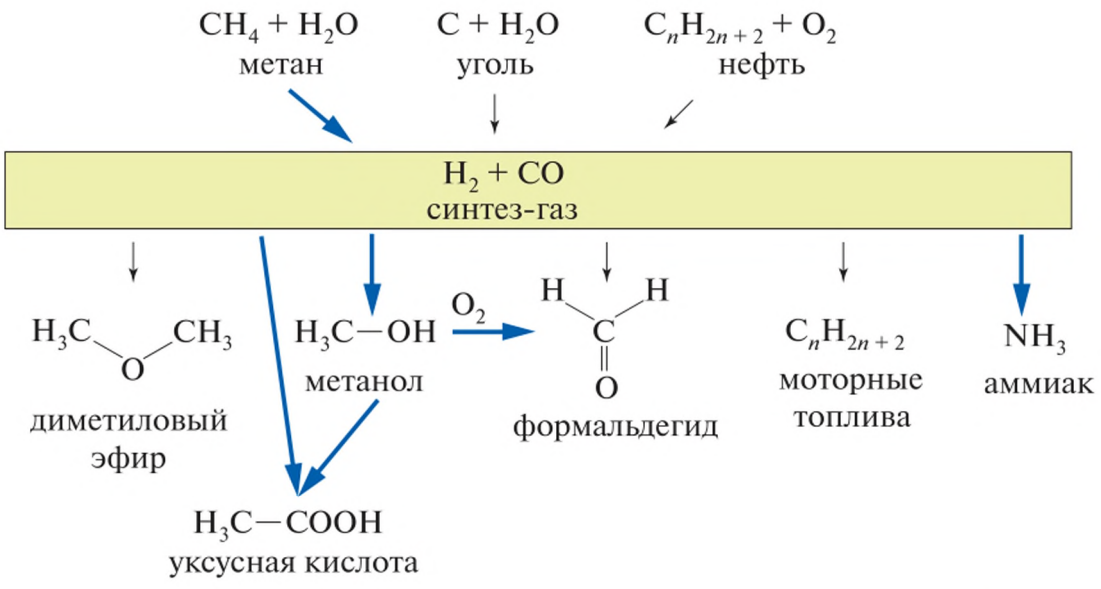


Рис. 34. Получение и использование синтез-газа. Жирные стрелки обозначают крупнотоннажные процессы, тонкие — перспективные

Каменный уголь образовался при разложении остатков древних растений примерно 300—350 млн лет назад. Он представляет собой смесь высокомолекулярных органических соединений, а также воды и летучих веществ с небольшими количествами минеральных примесей. В состав каменного угля, кроме углерода, входят водород, кислород, сера и азот. Содержание углерода в каменном угле, в зависимости от его сорта, составляет от 75 до 95 %.

В настоящее время используют в основном конверсию метана, так как она даёт наиболее удобное для дальнейших синтезов соотношение $H_2 : CO$.

Все эти реакции требуют энергии. Чтобы не использовать внешние нагреватели (что снижает КПД процесса), к реакционной смеси примешивают кислород. В результате в зависимости от условий в продуктах реакции либо увеличивается доля CO, либо появляются примеси CO_2.

Синтез-газ — важнейшее сырьё для современной химической промышленности (см. рис. 34). Разработано огромное количество катализаторов, позволяющих при определённых соотношениях газов получать самые разные продукты. В наибольших масштабах из синтез-газа получают метанол (65 млн т в 2012 г.):

$$CO + 3H_2 = H_3COH + 91 \text{ кДж/моль}$$

Водород из синтез-газа также идёт на производство аммиака.

В 1920-е гг. в Германии был разработан процесс получения синтетического бензина из синтез-газа (*процесс Фишера—Тропша*):

$$nCO + 2nH_2 = (CH_2)_n + nH_2O$$

В принципе при удачном подборе катализатора из синтез-газа можно напрямую получить самые разные продукты: этилен C_2H_4 (сырьё для производства пластмасс), уксусную кислоту, этанол C_2H_5OH, диметиловый эфир $(CH_3)_2O$ (хладагент, топливо и растворитель) и т. д. Многие подобные процессы уже разработаны, как на уровне опытных установок, так и на уровне коммерческих производств.

Использование синтез-газа для получения тех или иных продуктов во многом определяется экономической ситуацией. Так, процесс Фишера—Тропша активно использовался в Германии во время Второй мировой войны, когда Германия была отрезана от источников нефти, но имела свои запасы угля. При этом вставала проблема удаления избытка CO. В наше время этот процесс оказывается рентабельным, только если цена нефти превышает 100 долларов за баррель. При дешёвой нефти, наоборот, синтез-газ выгодно получать из тяжёлых нефтяных фракций.

При этом можно смело говорить, что синтез-газ есть сырьё сегодняшнего, но не завтрашнего дня. В самом деле, бóльшая часть синтез-газа идёт на производство метанола. При этом сначала нужно затратить энергию на

получение синтез-газа, а потом отвести энергию, выделяющуюся при образовании метанола. Энергетически гораздо более выгодно подобрать катализатор прямого окисления метана до метанола:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 = CH_3OH + 126 \text{ кДж/моль}$$

Принципиальных запретов для этого нет, но технически очень сложно подобрать катализатор, который будет разрывать только одну связь из четырёх одинаковых. Тот, кто это сделает, — возможный кандидат на получение Нобелевской премии.

Синтез-газ. Конверсия метана. Газификация угля

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Почему для синтеза метанола удобнее использовать синтез-газ, полученный из метана, а не из угля?

2. Каким должно быть соотношение $H_2 : CO$ в синтез-газе для прямого получения из него: а) формальдегида CH_2O; б) этилена C_2H_4?

3. Почему при получении синтез-газа к реакционным смесям добавляют кислород? К каким негативным последствиям это приводит?

Личный результат

Я знаю способы получения и области использования синтез-газа.

ГЛАВА IV

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ, АЛКАДИЕНЫ, АЛКИНЫ)

Алкены: строение молекул, гомология и изомерия

- *На какие классы делят углеводороды (см. табл. 2)?*
- *Какие вещества называют гомологами? изомерами?*
- *Что такое сопряжённая π-система?*

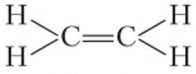
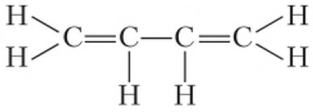
Общая характеристика непредельных соединений. Атомы углерода в молекуле органического вещества могут соединяться друг с другом не только простыми (одинарными) ковалентными связями (C—C), но и двойными связями, образованными двумя парами электронов (C=C), или тройными, образованными тремя парами электронов (C≡C). Двойные и тройные связи называют кратными связями.

Углеводороды, молекулы которых содержат хотя бы одну кратную связь углерод—углерод, называют НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ.

Среди непредельных углеводородов выделяют *алкены* (углеводороды, содержащие двойную связь), *алкадиены* (содержат две двойные связи) и *алкины* (содержат тройную связь) (табл. 9).

Таблица 9

Непредельные углеводороды

Общая формула	Представитель	Число связей
Алкены		
C_nH_{2n}	 этилен	Одна двойная связь
Алкадиены (диеновые углеводороды)		
C_nH_{2n-2}	 бутадиен-1,3	Две двойные связи

Продолжение

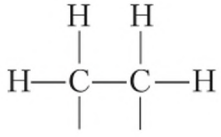
Общая формула	Представитель	Число связей
Алкины		
C_nH_{2n-2}	H—C≡C—H ацетилен	Одна тройная связь

Непредельные соединения, состав которых соответствует общей формуле C_nH_{2n}, относят к АЛКЕНАМ.

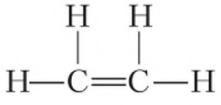
Простейший представитель алкенов — *этен* C_2H_4. Историческое название этена — *этилен*, поэтому его гомологический ряд часто называют *рядом этилена*.

Электронное и пространственное строение молекулы этилена. Молекулярная формула этена, или этилена, C_2H_4 (рис. 35).

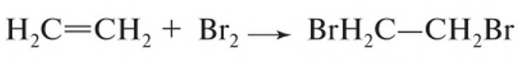
Если между двумя взаимно связанными атомами углерода разместить четыре атома водорода, то структурную формулу этилена следовало бы изобразить так:



Однако свободных связей в молекуле не должно быть. Поэтому в структурной формуле этилена между атомами углерода изображают двойную связь:



Экспериментально доказано, что в молекулах этилена и других углеводородов этого ряда одна из связей, составляющих двойную связь, относительно легко разрывается, а другая является более прочной. Так, например, если пропустить этилен через бромную воду, то происходит её обесцвечивание в результате присоединения к нему атомов брома:



$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромэтан}}{BrH_2C{-}CH_2Br}$$

Рис. 35. Объёмная модель молекулы этилена

Почему в молекуле этилена одна из связей, составляющих двойную связь между атомами углерода, менее прочная? Ответить на этот вопрос можно, основываясь на современных представлениях о σ- и π-связях. Следует также вспомнить, что в атоме углерода в результате распаривания 2s-электронов на наружном энергетическом уровне имеются как *s*-, так и *p*-электроны, орбитали которых могут подвергаться гибридизации.

В молекуле этилена подвергаются гибридизации одна *s*- и две *p*-электронные орбитали атомов углерода — происходит sp^2-гибридизация.

Алкены ещё часто называют олефинами. Это историческое название появилось после получения в XVIII в. продукта взаимодействия этилена с хлором — дихлорэтана, представляющего собой жидкое маслянистое вещество. Тогда и назвали этилен «маслородным газом» (от лат. gas olefiant).

Таким образом, каждый атом углерода имеет по три (всего шесть) гибридных электронных орбитали (рис. 36, *а*) и по одной (всего две) негибридной *p*-орбитали. Две из гибридных электронных орбиталей атомов углерода взаимно перекрываются и образуют между атомами углерода σ-связь. Остальные четыре гибридные электронные орбитали атомов углерода перекрываются в той же плоскости с четырьмя s-электронными орбиталями атомов водорода и также образуют четыре σ-связи. Две негибридные *p*-орбитали атомов углерода взаимно перекрываются в плоскости, которая расположена перпендикулярно плоскости σ-связей, т. е. образуется одна π-связь (рис. 36, *б*). Следовательно, в молекуле этилена между атомами углерода имеется одна σ- и одна π-связь. В углеродных соединениях π-связь значительно слабее, чем σ-связь. Под действием реагентов π-связь легко разрывается.

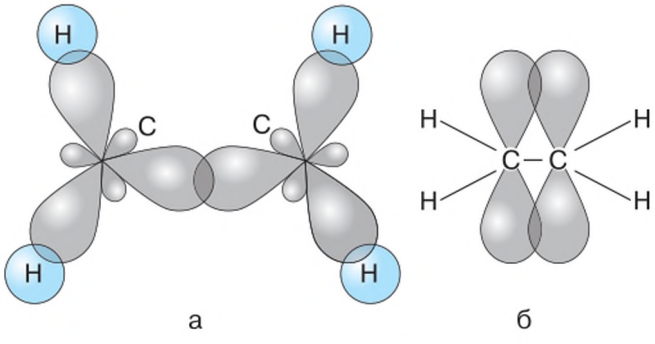


Рис. 36. Образование σ-связей (а) и π-связи (б) в молекуле этилена

Легко понять, что в молекулах предельных углеводородов атомы углерода могут свободно вращаться вокруг σ-связи. Если же между атомами углерода существует не только σ-связь, но и π-связь, то такое вращение без разрыва последней невозможно.

Номенклатура и изомерия алкенов. Формулы углеводородов ряда этилена можно вывести из соответствующих формул предельных углеводородов.

Названия углеводородов ряда этилена образуют путём изменения суффикса **-ан** соответствующего предельного углеводорода на суффикс **-ен** (или **-илен**):

$$\underset{\text{этан}}{CH_3—CH_3} \xrightarrow[-2H]{} \underset{\text{эт}\mathbf{ен}\ \text{(этилен)}}{CH_2=CH_2}$$

$$\underset{\text{пропан}}{CH_3—CH_2—CH_3} \xrightarrow[-2H]{} \underset{\text{проп}\mathbf{ен}\ \text{(пропилен)}}{CH_2=CH—CH_3}$$

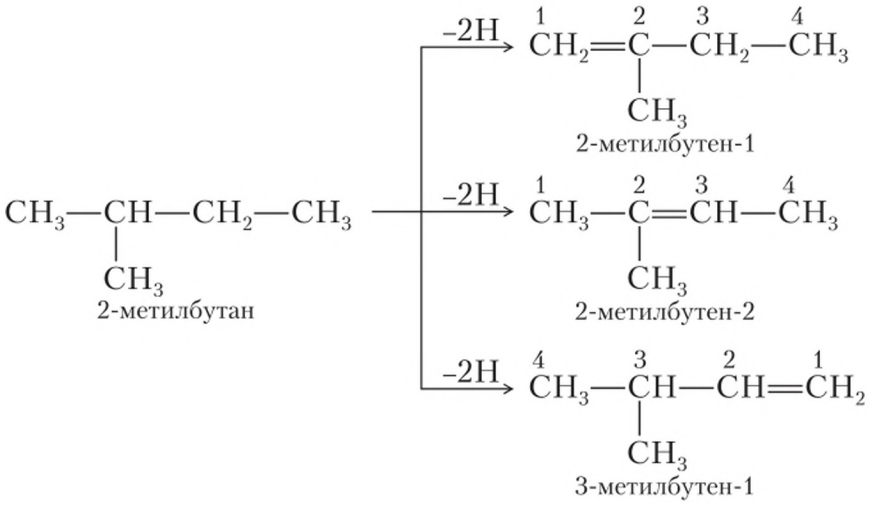
У углеводородов ряда этилена изомерия проявляется не только в строении углеродного скелета, как у предельных углеводородов, но и в положении двойной связи в молекуле (*изомерия положения двойной связи*). Так, например, из формулы нормального бутана можно вывести формулы двух непредельных изомеров. Чтобы их назвать, атомы углерода нумеруют, начиная с того конца цепи, к которому ближе двойная связь. Положение двойной связи обозначают в конце названия номером того углеродного атома, от которого она начинается:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{-2H} \underset{\text{бутен-1}}{CH_2=CH—CH_2—CH_3} \\ \xrightarrow{-2H} \underset{\text{бутен-2}}{CH_3—CH=CH—CH_3} \end{cases}$$

Из формулы 2-метилпропана (изобутана) можно вывести формулу одного непредельного изомера:

$$\underset{\text{2-метилпропан (изобутан)}}{CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3} \xrightarrow{-2H} \underset{\text{2-метилпропен (изобутилен)}}{CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CH_3}$$

Из формулы 2-метилбутана можно вывести формулы трёх непредельных изомеров:



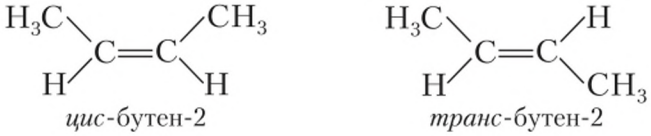
Молекулярные и структурные формулы простейших гомологов этилена даны в таблице 10.

Таблица 10

Простейшие гомологи этилена

Молекулярная формула	Структурная формула	Название
C_2H_4	$CH_2=CH_2$	Этен (этилен)
C_3H_6	$CH_3—CH=CH_2$	Пропен (пропилен)
C_4H_8	$CH_3—CH_2—CH=CH_2$	Бутен-1
C_4H_8	$CH_3—CH=CH—CH_3$	Бутен-2
C_4H_8	$CH_3—C(CH_3)=CH_2$	2-Метилпропен

У этиленовых углеводородов возможна также *пространственная изомерия* (*стереоизомерия*). Так, например, в молекулах бутена-2 метильные группы в пространстве могут располагаться в двух разных положениях. Если замещающие группы в молекуле изомера находятся по одну сторону двойной связи, то его называют *цис-изомером*, а если по разные — *транс-изомером* (от лат. *cis* — на этой стороне, *trans* — через, на другой):



цис-бутен-2

транс-бутен-2

Для понимания химических свойств алкенов будет необходимо понятие «аллильный радикал». *Аллилом* называют углеводородный радикал, образующийся из молекулы пропена при удалении атома водорода от третьего атома углерода: $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$. Принято говорить, что атомы водорода, связанные с третьим от двойной связи атомом углерода, находятся в *аллильном положении*.

Соединения с аллильной группой часто встречаются в природе в растениях. Своё название аллил получил от латинского названия чеснока — Allium sativum. Аллигорчичное масло $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}{-}N{=}C{=}S$ обусловливает запах и едкое действие горчицы и входит в состав чеснока.

Атомы и группы, находящиеся в аллильном положении, легко вступают в реакции замещения, причём как по радикальному механизму, так и по ионным.

Так происходит потому, что промежуточные частицы таких реакций, будь то свободный аллильный радикал, аллильный катион или аллильный анион, стабилизированы сопряжением (см. § 10). В свободном радикале неспаренный электрон находится на *p*-орбитали, перекрывающейся с π-связью:

В аллильном катионе с π-связью перекрывается пустая орбиталь:

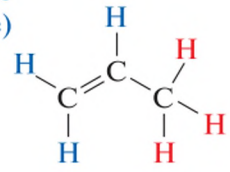
И наконец, в аллильном анионе отрицательному заряду соответствует неподелённая электронная пара, которая также находится на *p*-орбитали и перекрывается с π-связью:

Кроме аллильного положения, в алкенах выделяют *винильное положение*: в нём находятся атомы водорода, связанные непосредственно с атомами углерода двойной связи.

Атомы водорода, находящиеся в винильном положении, химически неактивны.

В этом положении атом водорода связан с sp^2-гибридной орбиталью атома углерода. Такая связь оказывается короче, чем связь с sp^3-гибридным атомом, а значит, прочнее.

Винильное положение (малореакционноспособное)



Аллильное положение (реакционноспособное)

Непредельные углеводороды. Алкены. sp^2-Гибридизация. Этен (этилен). Изомерия положения двойной связи. Пространственная изомерия (стереоизомерия). Аллильный радикал. Аллильное положение. Винильное положение

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие углеводороды называют непредельными и на какие группы их подразделяют? Напишите общую формулу алканов.

2. На основе современных представлений об электронных орбиталях охарактеризуйте природу химических связей в молекуле этилена.

3. Какие виды изомерии наблюдают у предельных и непредельных углеводородов?

4. Изобразите сокращённые структурные формулы всех углеводородов, молекулярная формула которых C_5H_{10}. Назовите эти соединения.

5. Почему число изомеров у углеводородов ряда этилена больше, чем у предельных углеводородов? Для доказательства составьте формулы изомеров углеводородов с молекулярными формулами C_4H_{10} и C_4H_8.

6. Какой объём воздуха потребуется для сжигания 50 л пропена (н. у.)?

Личный результат

Я могу объяснить пространственное строение молекулы этилена на основании представлений о гибридизации атомных орбиталей углерода.

Я умею изображать структурные и пространственные изомеры алкенов, называть их по международной номенклатуре, составлять формулы алкенов по их названиям.

Получение и свойства алкенов

§ 24

• *Как образуется π-связь? Каковы её характерные свойства?*

Получение алкенов. 1. В лаборатории этилен теоретически можно получить при нагревании смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{t > 140\ ^\circ C,\ H_2SO_4(конц.)} \underset{этилен}{H_2C{=}CH_2\uparrow} + H_2O$$

Проблема заключается в том, что, во-первых, спирт кипит при температуре 78 °С и, во-вторых, в этой реакции образуется множество побочных продуктов. Поэтому, если нужно получить этилен из этанола, надёжнее пропускать пары этилена через разогретый хотя бы до 300 °С оксид алюминия, кирпич или цеолиты.

2. Углеводороды ряда этилена можно получить также дегидрированием предельных углеводородов:

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{550\ ^\circ C,\ Ni} \underset{этилен}{H_2C{=}CH_2\uparrow} + H_2$$

3. В промышленности этилен получают из природного газа и при переработке нефти.

Физические свойства. Этилен — бесцветный газ, почти без запаха, немного легче воздуха, плохо растворим в воде. Пропилен и бутилены (бутены) при нормальных условиях также газообразны, от пентена C_5H_{10} до октадецена $C_{18}H_{36}$ включительно углеводороды находятся в жидком состоянии, а начиная с нонадецена $C_{19}H_{38}$ — в твёрдом.

Химические свойства алкенов. В молекулах алкенов имеется два важнейших реакционных центра (рис. 37):

1) двойная связь;

2) подвижные атомы водорода в аллильном положении.

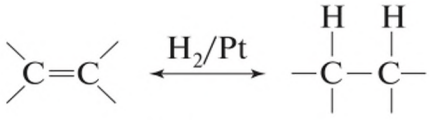
Для соединений, содержащих двойную связь, характерны реакции:

- электрофильного присоединения;
- радикального присоединения (протекает труднее, чем электрофильное присоединение). Частный случай реакции присоединения — реакция полимеризации;
- окисления с разрывом одной или обеих С—С связей;
- радикального замещения (для атомов водорода в аллильном положении).

Рис. 37. Важнейшие реакционные центры алкенов

Кроме того, все алкены горят, но это свойство большинства органических соединений.

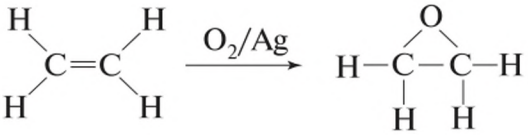
Реакции радикального присоединения. Наиболее характерны для алкенов *реакции присоединения по двойной связи*. В газовой фазе на платиновом катализаторе они присоединяют водород (радикальный механизм):



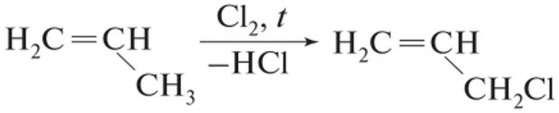
Именно поэтому непредельные углеводороды ещё называют ненасыщенными: их можно «насытить» водородом.

Выполните задание 1 после параграфа.

Из реакций радикального присоединения промышленно важен (26 млн т в 2012 г.) процесс получения оксида этилена (реакция эпоксидирования):



Возможно также радикальное присоединение галогенов (в газовой фазе при нагревании), но конкуренцию этому процессу составляет радикальное замещение водорода в аллильном положении. Промежуточная частица — аллильный радикал — стабилизируется сопряжением, поэтому такое замещение идёт легко:



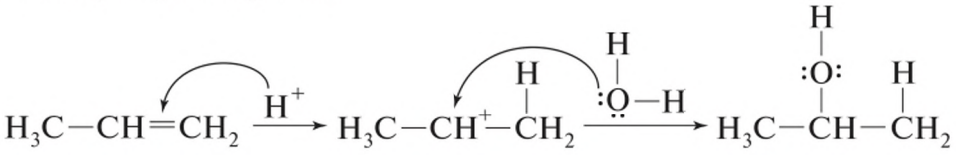
У какого алкена замещение аллильного водорода не может конкурировать с радикальным присоединением?

Реакции нуклеофильного присоединения. Поскольку π-облака алкенов представляют собой область с повышенной электронной плотностью, к ним возможно *электрофильное присоединение*. В роли электрофилов могут выступать самые разные частицы. Если присоединяется кис-

лота (например, HBr), то в качестве электрофила выступает ион H^+. Он разрывает π-связь, в результате чего образуется *карбокатион* — частица с положительным зарядом на атоме углерода. С карбокатионом связывается нуклеофил. Это либо противоион к электрофилу (например, Br^- при присоединении HBr):

карбокатион

либо молекула растворителя:



При присоединении в нуклеофильном растворителе всегда происходят конкурирующие реакции: на втором этапе может присоединиться либо фрагмент реагента, либо фрагмент растворителя.

Выполните задание 2 после параграфа.

В приведённом примере присоединения бромоводорода к пропену реакция могла бы пойти двумя путями: атом водорода мог присоединиться к крайнему атому углерода, а мог — к среднему. *Какое направление будет преимущественным?* На этот вопрос отвечает правило, сформулированное русским химиком-органиком, учеником А. М. Бутлерова В. В. Марковниковым.

ПРАВИЛО МАРКОВНИКОВА: при присоединении водородсодержащих реагентов к алкенам и алкинам атом водорода присоединяется к тому атому углерода, с которым уже связано максимальное число атомов водорода.

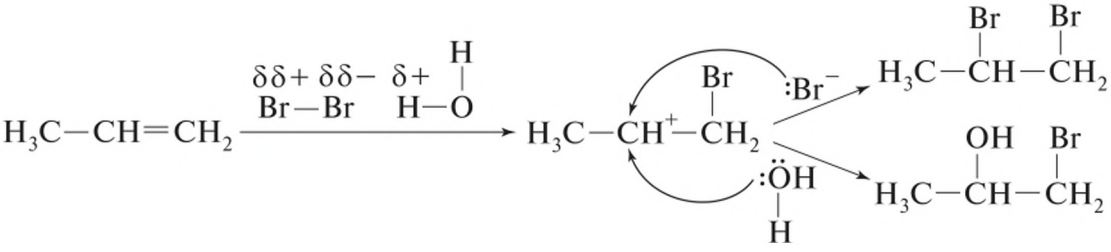
Чтобы объяснить правило Марковникова (сформулированное задолго до того, как учёные поняли механизмы реакций), нужно вспомнить, что промежуточный продукт в реакции присоединения бромоводорода — кар-

***Марковников Владимир Васильевич* (1837—1904)**

Русский химик-органик, профессор Московского университета. Сформулировал (1869) правила о направлении реакций замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации в зависимости от химического строения. Исследовал (с 1880 г.) состав нефти, заложил основы нефтехимии как самостоятельной науки. Открыл (1883) новый класс органических веществ — циклоалканы (циклопарафины, или нафтены).

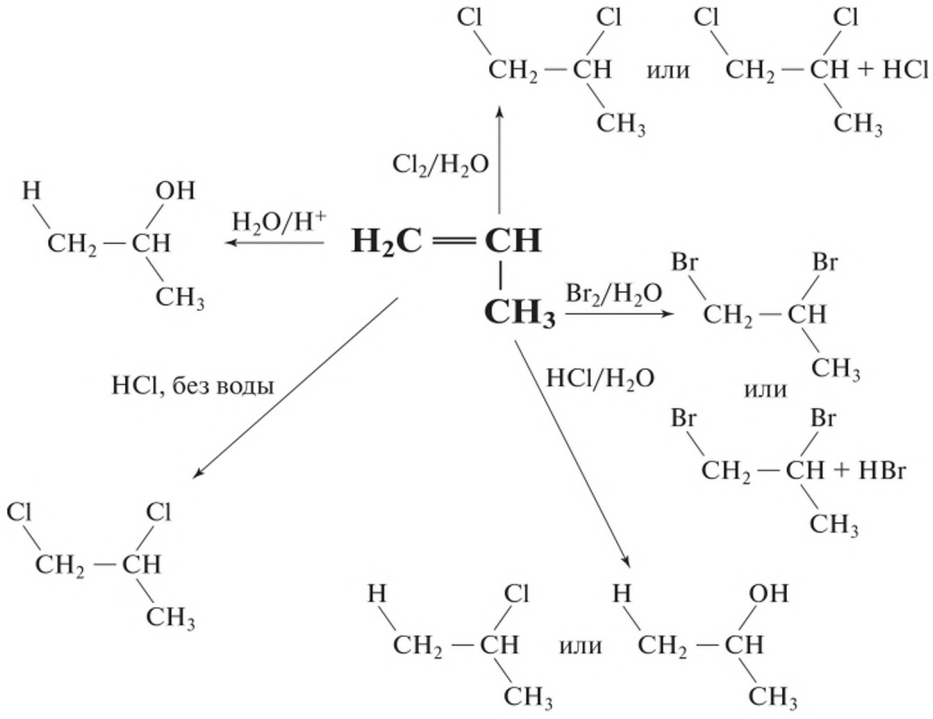
бокатион. Реакция идёт так, чтобы карбокатион был максимально устойчив, а устойчивость карбокатионов растёт от первичного к третичному.

Некоторые неполярные вещества в полярных растворителях поляризуются и тоже присоединяются по двойной связи. Так, к двойной связи легко присоединяется бром, из-за чего обесцвечивание бромной воды оказывается *качественной реакцией на алкены*. При этом, как и в остальных случаях, к карбокатиону может присоединиться либо анион, либо остаток нуклеофильного растворителя. (В экзаменационных заданиях обычно требуется записать только первую реакцию.)

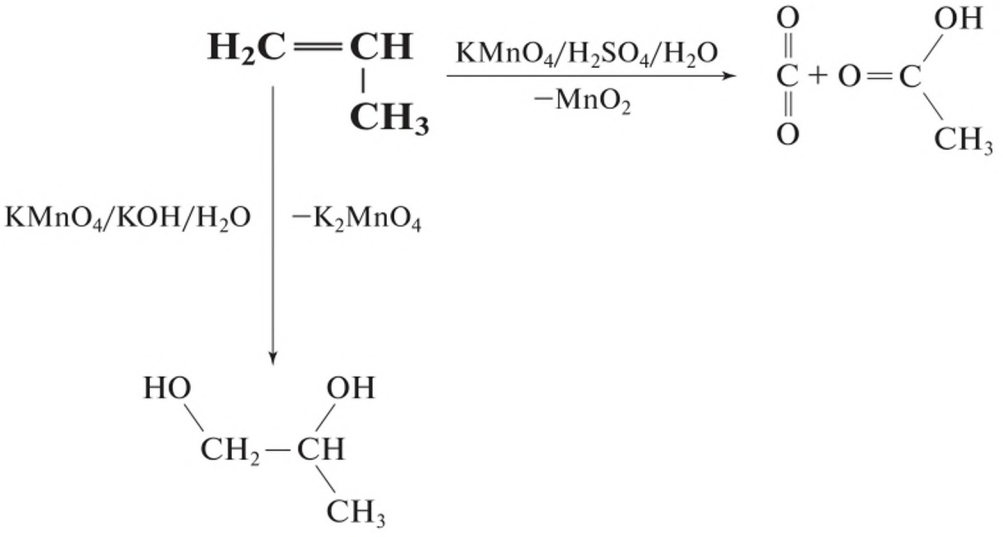


Некоторые реакции электрофильного присоединения приведены на схеме 3.

Схема 3



Реакции окисления. Под окислением в органической химии чаще всего понимают замещение атомов водорода или углерода на атомы кислорода. Формально это приводит к повышению степени окисления соответствующего углеродного атома. Соединения с двойными связями легко окисляются с разрывом этих связей. Окисление может протекать до разных продуктов, но чаще всего до диолов (соединений, содержащих две группы –OH на соседних атомах углерода). Окисление с полным разрывом C=C-связи протекает до кетонов, карбоновых кислот или (если двойная связь концевая) до CO_2:



Карбокатион. Правило Марковникова. Качественная реакция на алкены

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Нарисуйте структурную формулу продукта присоединения водорода к бутену-1. Какой ещё алкен даст такой же продукт присоединения?

2. Нарисуйте структурную формулу продукта присоединения хлороводорода к этилену (считать, что фрагменты растворителя не присоединяются).

3. Нарисуйте структурную формулу продукта присоединения хлороводорода к бутену-1 (считать, что фрагменты растворителя не присоединяются).

4. Нарисуйте структурные формулы возможных продуктов присоединения брома к бутену-1.

5. Нарисуйте структурные формулы возможных продуктов окисления бутена-1 в водных растворах.

6. Напишите уравнения реакций горения этилена и пропилена и их взаимодействия с бромной водой и раствором перманганата калия.

7. Вычислите, какой объём абсолютного (безводного) этилового спирта (плотность 0,8 г/см^3) можно получить из 100 м^3 этилена (н. у.).

8. При пропускании этилена через бромную воду масса раствора увеличилась на 7 г. Какой объём газа вступил в реакцию (н. у.)? Считая, что в результате образуется только 1,2-дибромэтан, рассчитайте его массу.

9. Какой объём этилена (н. у.) потребуется для получения 126 кг оксида этилена, если массовая доля производственных потерь этилена составляет 0,1?

Личный результат

Я знаю важнейшие свойства алкенов.
Я умею составлять схемы химических реакций, характеризующих химические свойства алкенов.

Практическая работа 7. Изучение свойств алкена

Реактивы. Циклогексен (или любой другой жидкий алкен), 1%-ный раствор $KMnO_4$ (свежий!), 10%-ный раствор NaOH, 20%-ный раствор H_2SO_4, 85%-ный раствор H_3PO_4, бромная вода ($Br_2 \cdot aq$), циклогексанол или другой спирт C_6—C_{10}.

Оборудование. Пробирки (10 шт.), водяная баня, песчаная баня, штатив для пробирок, стакан объёмом 250 мл, стеклянная палочка, штатив с лапкой и муфтой, подъёмный столик, грушевидная колба с пробкой и Г-образной трубкой.

Меры безопасности. Работу проводить в хорошо проветриваемом помещении. Работать в защитных очках. При попадании кислоты на кожу или одежду смыть кислоту струёй холодной воды и промыть кожу раствором питьевой соды.

1. Физические свойства. Нанесите каплю циклогексена на бумажку, понюхайте и запомните запах.

В пробирку налейте 1—2 см воды и капните 2—3 капли циклогексена.

• Смешивается ли циклогексен с водой?

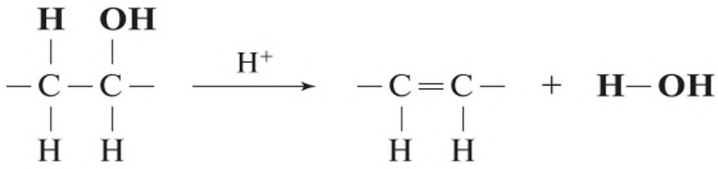
2. Присоединение воды. В ту же пробирку налейте 20%-ный раствор серной кислоты H_2SO_4 на 1 см по высоте. Оберните горлышко пробирки фольгой так, чтобы закрыть его. Поставьте пробирку на водяную баню. Периодически вынимайте пробирку и аккуратно перемешивайте содержимое. Пока идёт этот опыт, выполняйте остальные.

• В этом опыте вода под каталитическим действием кислоты присоединяется к алкену. Нарисуйте схему реакции, используя структурные формулы.

3. Реакция с бромной водой. Налейте в пробирку бромную воду и добавьте каплю циклогексена. Перемешайте. Что наблюдается?

• В этом опыте бром присоединяется по двойной связи. Запишите схему реакции, используя структурные формулы. Какого цвета продукт реакции?

4. Получение циклогексена дегидратацией циклогексанола. Распространённый способ получения алкена — дегидратация спирта (отщепление молекулы воды от молекулы спирта):



Эта реакция обратна присоединению воды и тоже требует кислоты как катализатора. Чтобы сместить равновесие вправо, нужна концентрированная кислота и нагревание. Мы будем использовать концентрированную фосфорную кислоту H_3PO_4. (Можно использовать и серную кислоту, но в этом случае происходит много побочных реакций.)

В грушевидную колбу налейте 5 мл циклогексанола и прилейте такой же объём фосфорной кислоты H_3PO_4. Закрепите колбу в лапке штатива и соберите установку (рис. 38). При необходимости поднимите баню и поставьте её на подъёмный столик. Резиновую пробку оберните алюминиевой фольгой, иначе она растворится в продуктах реакции.

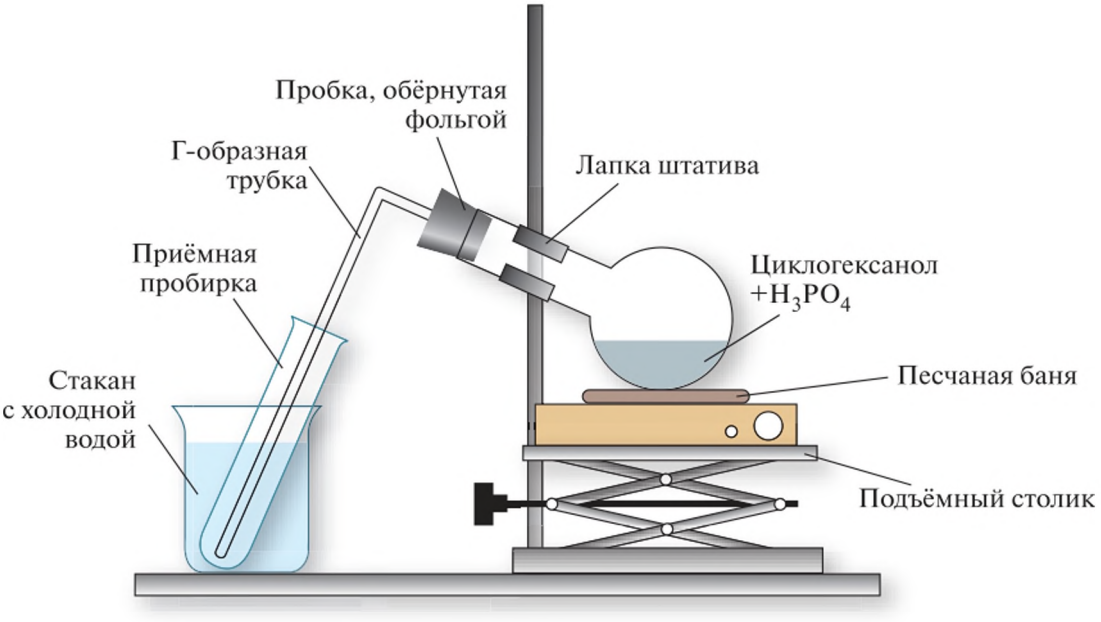


Рис. 38. Установка для получения алкена

Нагревайте грушевидную колбу с реагентами на песке.

• Что происходит в приёмной пробирке? На что похож запах её содержимого? Какое вещество обусловливает этот запах? Что за вещество собирается в приёмной пробирке?

5. Реакция с перманганатом калия в щелочной среде. В пробирку налейте раствор перманганата калия $KMnO_4$ на 1—2 см по высоте. Прилейте столько же гидроксида натрия NaOH. Капните 1 каплю циклогексена и энергично перемешайте.

• Что наблюдается? Нарисуйте схему реакции, используя структурные формулы (считайте, что образуется диол).

6. Реакция с перманганатом калия. В пробирку налейте раствор перманганата калия на 2—3 см по высоте, капните 1 каплю циклогексена и энергично перемешайте.

• Что наблюдается? Нарисуйте схему реакции, используя структурные формулы (считайте, что атомы углерода двойной связи окисляются до карбоксильных групп).

Завершение опыта 2. Извлеките пробирку из водяной бани и осторожно понюхайте содержимое. Ответьте на вопросы к опыту 2.

7. В **отчёте** о работе приведите описания наблюдений и схемы реакций к каждому опыту (отчёт оформите в виде таблицы).

Личный результат

Я могу соотносить наблюдения со схемами реакций.
Я умею обращаться с едкими веществами (серной и фосфорной кислотами и гидроксидом натрия).

Реакция полимеризации

§ 25

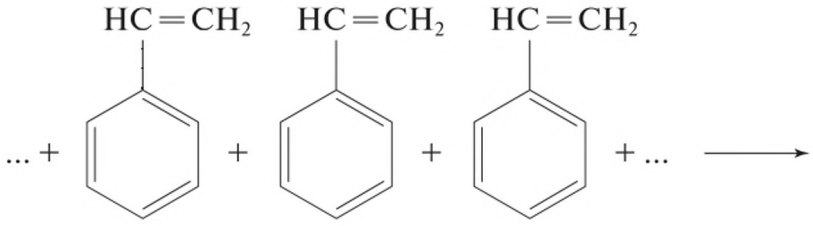
- *Какие реакции характерны для алкенов?*
- *Какие механизмы органических реакций вам известны?*
- *Что называют карбокатионом?*

Лабораторный опыт. *Полимеризация стирола*

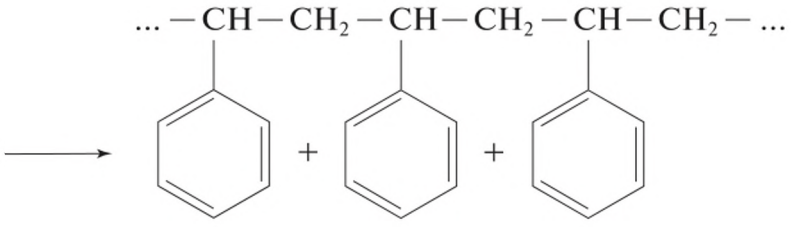
Налейте в пробирку стирола на высоту 1—2 см. Добавьте несколько капель раствора серной кислоты и энергично взболтайте.

- Что наблюдается?

В этом опыте стирол превращается в вязкую массу — полимеризуется:



стирол

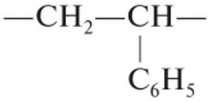


полистирол

РЕАКЦИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ заключается в том, что много одинаковых молекул (МОНОМЕРОВ) объединяются в одну длинную молекулу (ПОЛИМЕР).

В реакции полимеризации стирола мономер — молекула стирола, полимер — образующийся полистирол.

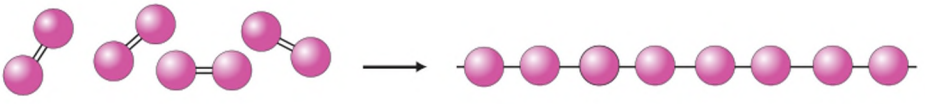
Многократно повторяющуюся в молекуле полимера группу атомов называют *структурным звеном*. Например, структурное звено полистирола — это следующая группа атомов:



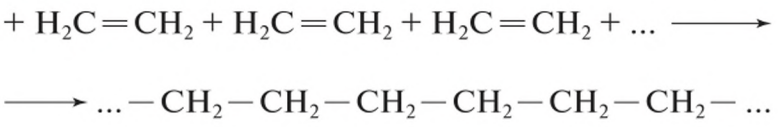
См. § 57

Реакция полимеризации — одна из важнейших реакций в промышленной химии. С помощью этой реакции в год производится более ста миллионов тонн разных пластмасс — полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, полиакриламида, тефлона и др. Кроме того, именно побочные реакции полимеризации приводят к тому, что во многих органических синтезах вместе с целевыми продуктами (или даже вместо них) образуется просто смола.

Формально реакция полимеризации — это реакция присоединения. Схематично её можно изобразить так:



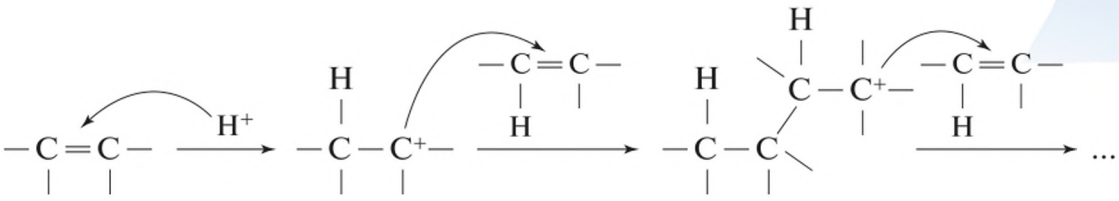
В реакцию полимеризации легко вступают соединения с двойными связями. За счёт раскрытия двойных связей образуются связи между мономерами. Простейший пример — образование полиэтилена из этилена:



Выполните задания 1 и 2 после параграфа.

Механизм реакции полимеризации. Механизм реакции полимеризации может быть любым: радикальным (*радикальная полимеризация*), электрофильным (*катионная полимеризация*), нуклеофильным (*анионная полимеризация*). При этом реакция полимеризации всегда цепная. Она начинается с того, что частица-инициатор присоединяется к двойной связи, разрывая её. Если инициатор радикал, то на втором атоме углерода образуется свободный радикал, если катион — на этом атоме возникает положительный заряд, если анион — на этом атоме возникает отрицательный заряд. Образовавшаяся частица атакует следующую молекулу мономера («передача цепи») и т. д. Каждый раз молекула полимера удлиняется на одну молекулу мономера, и реакционный центр оказывается на конце образующейся цепочки.

Рассмотренная нами полимеризация стирола — пример катионной полимеризации. В ней инициатором выступал ион H^+ из кислоты:

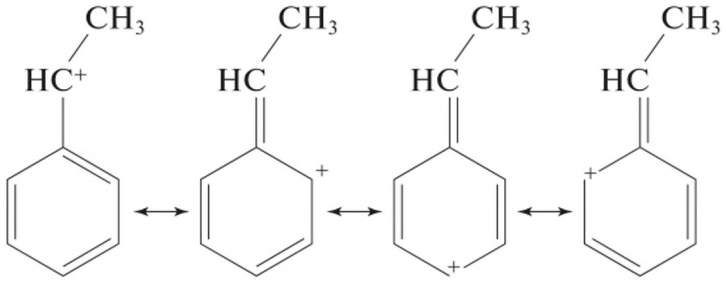


Чем длиннее цепочка полимера, т. е. чем больше число мономеров, вошедших в её состав (как говорят, чем больше *степень полимеризации*), тем прочнее получаемая из него пластмасса. Однако цепочка полимеризации может оборваться, причём тут возможно несколько механизмов. Простейший — взаимодействие реакционного центра с противоионом к инициатору. В примере с полистиролом положительно заряженный атом углерода соединяется с анионом HSO_4^-, образовавшимся при диссоциации кислоты. Этого легко избежать при анионной полимеризации, так как противоионом может быть ион щелочного металла, не образующий ковалентных связей с углеродом. Но при катионной полимеризации противоионы, как правило, легко образуют ковалентную связь с углеродом и тем самым обрывают цепочку. Реакционный центр также может прореагировать с примесями, поэтому от примесей нужно избавляться. И наконец, радикал или катион H^+ может оторваться от растущей полимерной цепочки, на конце которой останется двойная связь.

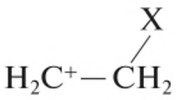
Сколько инициатора нужно брать, чтобы полимерная цепочка была бы как можно длиннее?

Стирол полимеризуется очень легко. Этилен, наоборот, для полимеризации требует высоких температур, давлений и катализаторов. Почему? Это связано с устойчивостью промежуточной активной частицы.

Когда на двойную связь молекулы стирола «садится» ион H^+, образуется ион, стабилизированный сопряжением:



Ни катион, ни анион, ни радикал, которые образуются при полимеризации этилена, ничем не стабилизированы:



Таким образом, зная механизм реакции полимеризации и устойчивость образующихся при этом промежуточных частиц, можно предсказать, легко или тяжело будет протекать реакция полимеризации.

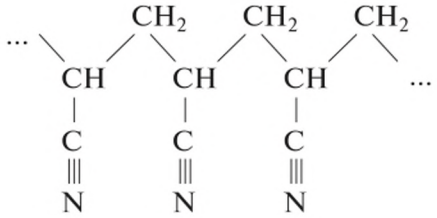
Выполните задание 6 после параграфа.

Реакция полимеризации. Мономер. Полимер. Элементарное звено. Степень полимеризации

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Нарисуйте структурную формулу поливинилхлорида, полученного полимеризацией винилхлорида $H_2C{=}CH{-}Cl$.

2. Нарисуйте структурную формулу мономера, из которого получается полиакрилонитрил



3. Укажите, какие из перечисленных веществ не способны вступать в реакцию полимеризации: этан, пропен, пропин, бутен-1.

4. Какая химическая реакция пойдёт, если в цистерну со стиролом вылить стакан серной кислоты? Что при этом произойдёт с цистерной?

5. Какая полимеризация — катионная или анионная — позволяет получать более длинные молекулы полимеров?

6. Как легче полимеризовать акрилонитрил $H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N$ — катионной или анионной полимеризацией? Ответ обоснуйте.

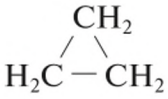
Личный результат

Я знаю механизм реакции полимеризации.
Я могу определить, легко или тяжело будет протекать реакция полимеризации.

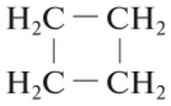
Циклоалканы

§ 26

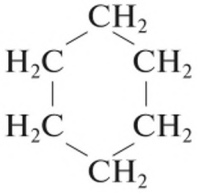
В отличие от ранее рассмотренных предельных углеводородов, в молекулах которых все углеродные атомы образуют открытые цепи, имеются углеводороды с замкнутыми цепями (циклами) — *циклоалканы* (старое название — циклопарафины):



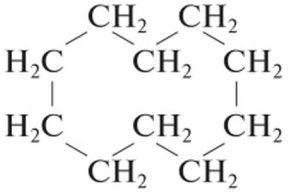
циклопропан



циклобутан



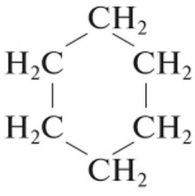
циклогексан



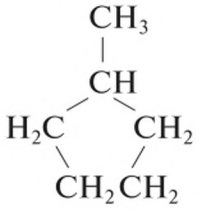
циклодекан

Гомологический ряд циклоалканов имеет формулу C_nH_{2n}, как и гомологический ряд алкенов. Иными словами, циклоалканы и алкены с одинаковым числом атомов углерода изомерны друг другу. Такую изомерию называют *межклассовой изомерией*. Названия циклоалканов образуют от названий алканов с тем же числом атомов углерода и с добавлением приставки **цикло-**.

Среди циклоалканов возможна изомерия углеродного скелета, например:

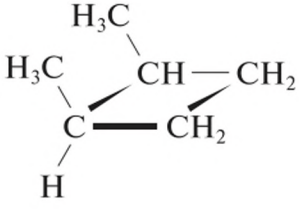


циклогексан

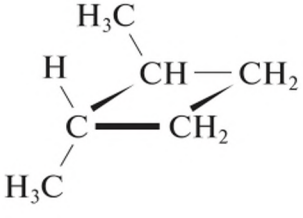


метилциклопентан

У производных циклоалканов возможна *цис-транс*-изомерия в зависимости от того, с одной стороны кольца находятся два заместителя или с разных:



цис-1,2-диэтилбутан

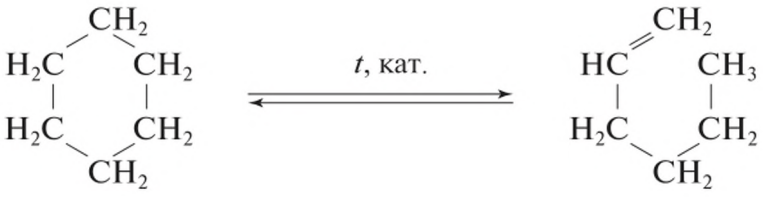


транс-1,2-диэтилбутан

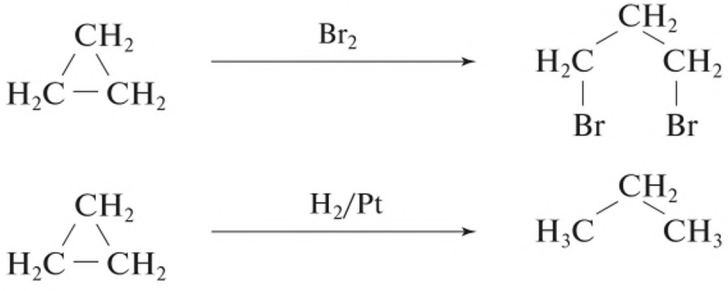
Нахождение в природе. Циклоалканы главным образом находятся в составе некоторых нефтей. Отсюда и другое название циклоалканов — *нафтены*. Пяти- и шестичленные циклоалканы были впервые выделены из нефти и изучены В. В. Марковниковым.

Физические свойства циклоалканов очень похожи на физические свойства алканов с тем же числом атомов углерода. Циклопропан и циклобутан при нормальных условиях — газы, следующие шесть гомологов (C_5—C_{10}) — жидкости, последующие — твёрдые вещества. Циклоалканы, будучи неполярными соединениями, практически не растворяются в воде.

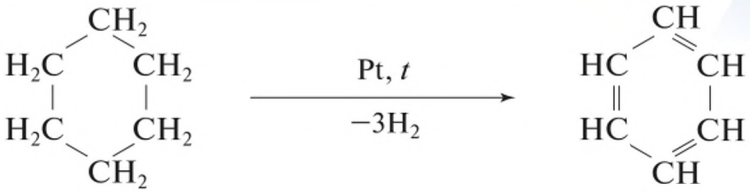
Химические свойства почти всех циклоалканов практически не отличаются от свойств соответствующих алканов. Как и алканы, они вступают преимущественно в реакции радикального замещения при тех же условиях. Единственное различие — способность при нагревании на кислотных катализаторах (Al_2O_3 или цеолитах) изомеризоваться в алкены с разрывом цикла:



Исключение составляют так называемые малые циклы: C_3 (циклопропан) и C_4 (циклобутан). Почему? Дело в том, что нормальный угол между валентными орбиталями при атоме углерода составляет 109°. Однако из геометрических соображений следует, что в циклопропане угол CCC составляет 60°, а в циклобутане — 90°. В результате циклы оказываются напряжёнными, т. е. обладающими избытком потенциальной энергии. В связи с этим напряжённые циклы легко раскрываются, вступая в реакции присоединения. В этом смысле они похожи на алкены (хотя присоединение к ним требует более жёстких условий):

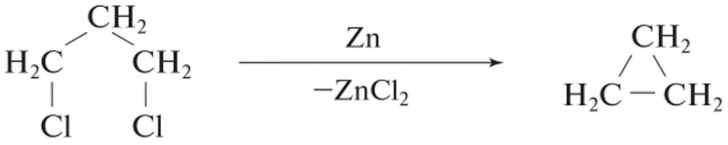


Ещё одним интересным свойством обладает циклогексан. При нагревании на платине он превращается в бензол с отщеплением водорода:



Такое исключительное свойство циклогексана связано с устойчивостью молекулы бензола (см. § 39).

Получение. В лаборатории циклоалканы C_3 и C_4 получают из дигалогенопроизводных предельных углеводородов, действуя на них активными металлами:



Циклоалканы C_5—C_6 можно выделить из нефти.

Применение. Из циклоалканов практическое значение имеют циклогексан, диметилциклогексан и некоторые другие. В процессе ароматизации нефти эти соединения превращаются в ароматические углеводороды — бензол, *пара*-ксилол и другие вещества, которые широко используют для синтеза пластмасс, красителей, медикаментов и т. д.

Циклоалканы. Межклассовая изомерия

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие углеводороды относят к циклоалканам и почему их так назвали?

2. Сколько различных циклоалканов соответствуют молекулярной формуле C_5H_{10}? Изобразите их структурные формулы и подпишите названия.

3. Где циклоалканы встречаются в природе и при помощи каких реакций их можно получить? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. С чем связана уникальность свойств циклопропана по сравнению с остальными циклоалканами?

5. Почему свойства циклоалканов (кроме C_3 и C_4) похожи на свойства алканов с тем же числом атомов углерода?

6. Нарисуйте схему реакции радикального замещения, которая протекает при действии хлора на циклогексан.

Личный результат

Я могу объяснить, с чем связана специфика свойств циклоалканов с малым размером цикла.

§ 27 Алкадиены

- *Какие связи называют кратными?*
- *Охарактеризуйте природу σ- и π- связей.*
- *Что называют сопряжённой π-системой?*

К АЛКАДИЕНАМ (диеновым углеводородам) относят органические соединения с общей формулой C_nH_{2n-2}, в молекулах которых имеются две двойные связи.

Углеводородов с двумя двойными связями очень много. В зависимости от взаимного расположения двойных связей выделяют:

• *сопряжённые диены*, в молекулах которых две двойные связи разделены одинарной связью, например бутадиен-1,3:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

• *кумулированные диены*, в молекулах которых две двойные связи идут подряд, например 1,2-пропадиен:

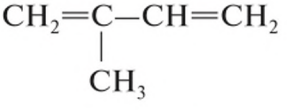
$$CH_2{=}C{=}CH_2$$

• *изолированные диены*, в молекулах которых двойные связи разделены несколькими одинарными связями, например пентадиен-1,4:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

(Диены с изолированными двойными связями менее устойчивы, чем изомерные им сопряжённые диены.)

Строение молекул сопряжённых диенов. Практически значимыми диеновыми углеводородами являются бутадиен-1,3, или *дивинил* $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (винилом называют группу атомов $CH_2{=}CH{-}$), и 2-метилбутадиен-1,3, или *изопрен*:

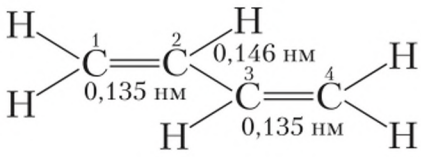


См. § 10

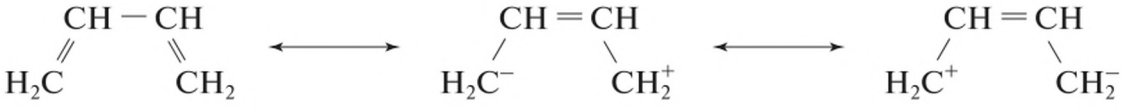
У этих диеновых углеводородов двойные связи разделены одной простой (одинарной) связью. Вы уже знаете, что в этом случае образуется сопряжённая π-система. В ней перекрываются *p*-орбитали между вторым и третьим атомами углерода:

$$\overset{1}{H_2C}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$$

В результате здесь нет ни простой, ни двойных связей. Это доказывают и длины связей между атомами углерода (длина связи С—С обычно равна 0,154 нм, связи С=С — 0,133 мм):



Это отображают либо в виде трёх резонансных форм:



либо в виде делокализованной π-системы:

$$H_2C\text{---}CH\text{---}CH\text{---}CH_2$$

Из-за наличия сопряжённой π-системы вращение вокруг связи C_2—C_3 затруднено и молекула бутадиена плоская.

Получение алкадиенов. В нашей стране производство бутадиена-1,3 началось с 1932 г. Метод получения его из этилового спирта был разработан академиком С. В. Лебедевым. По этому методу этиловый спирт одновременно подвергали дегидратации (отщеплению воды) и дегидрированию (отщеплению водорода):

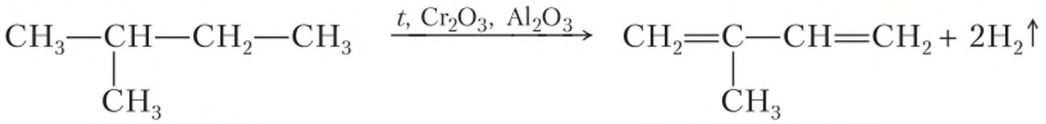
$$2CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{425\ ^\circ C,\ Al_2O_3,\ ZnO} H_2C=CH—CH=CH_2 + 2H_2O + H_2\uparrow$$

В настоящее время промышленным методом получения бутадиена является дегидрирование бутана, содержащегося в нефтяных газах. Для этой цели бутан пропускают над нагретым катализатором:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{t,\ \text{кат.}} \underset{\text{бутадиен-1,3}}{H_2C=CH—CH=CH_2} + H_2\uparrow$$

Бутадиен-1,3 выделяют также из продуктов пиролиза нефти.

Изопрен, или 2-метилбутадиен-1,3, получают дегидрированием 2-метилбутана, который содержится в нефтяных газах и в нефти. В упрощённом виде этот процесс можно изобразить так:



2-метилбутан

2-метилбутадиен-1,3

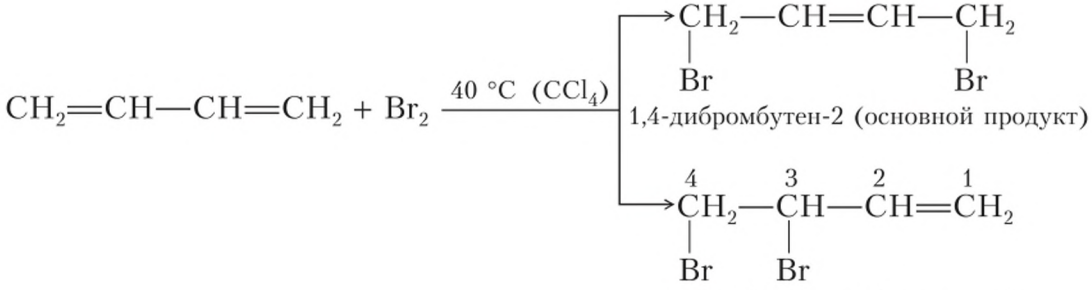
Лебедев Сергей Васильевич (1874—1934)

Русский химик, академик. Основные научные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных углеводородов. Получил (1928) синтетический каучук полимеризацией бутадиена-1,3 под действием натрия.

Физические свойства. Низшие диены — бесцветные легкокипящие жидкости. Бутадиен-1,3 при нормальных условиях — газ, который сжижается при температуре –4,5 °С. 2-Метилбутадиен-1,3 — летучая жидкость, кипящая при температуре 34,1 °С. Высшие диены — твёрдые вещества.

Химические свойства. В молекулах диенов имеются двойные связи. Следовательно, эти углеводороды должны вступать в *реакции присоединения*.

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



1,4-дибромбутен-2 (основной продукт)

3,4-дибромбутен-1 (примесь)

При взаимодействии бутадиена-1,3 с избытком брома образуется 1,2,3,4-тетрабромбутан.

Диеновым углеводородам свойственны также *реакции полимеризации* (см. § 25), например:

бутадиен-1,3

бутадиеновый каучук

Полимеризацией алкадиенов и их производных получают важнейшие полимеры — *синтетические каучуки* (см. § 60):

изопрен — изопреновый каучук

хлоропрен — хлоропреновый каучук

Алкадиены (диеновые углеводороды). Сопряжённые диены. Кумулированные диены. Изолированные диены. Дивинил (бутадиен-1,3). Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие соединения относят к диеновым углеводородам?

2*. Какие основные способы получения диенов вы знаете? Напишите уравнения реакций.

3. Охарактеризуйте физические и химические свойства бутадиена-1,3. Составьте уравнения соответствующих реакций.

4. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

$$CH_3{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl \rightarrow H_2C{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2-)_n$$

5. Какую массу 2-метилбутадиена-1,3 можно получить из 180 т 2-метилбутана, если массовая доля выхода продукта реакции составляет 0,89 от теоретического?

Личный результат

Я умею составлять уравнения химических реакций, характеризующих не предельный характер алкадиенов.

§ 28 Алкины

- *Каковы важнейшие химические свойства алкенов?*
- *Зная, что в молекуле ацетилена C_2H_2 есть тройная связь, предположите, какие химические свойства будут для него характерны.*

АЛКИНЫ (АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ) — это углеводороды, содержащие в молекулах тройную связь между атомами углерода.

Простейший представитель алкинов — *ацетилен* (по международной номенклатуре — *этин*). Его молекулярная формула C_2H_2, структурная формула $H—C{\equiv}C—H$.

Общая формула алкинов C_nH_{2n-2}. Она совпадает с общей формулой диеновых углеводородов. Иными словами, алкины и алкадиены с одинаковым числом атомов углерода — межклассовые изомеры. Например, бутадиен-1,3 $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ и бутин-2 $H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ — межклассовые изомеры с молекулярной формулой C_4H_6.

Строение молекул. При образовании молекулы ацетилена у каждого атома углерода гибридизуются одна *s*- и одна *p*-электронные орбитали (*sp-гибридизация*). В результате этого каждый атом углерода приобретает по две гибридные электронные орбитали, а две *p*-электронные орбитали остаются негибридными. Две гибридные электронные орбитали (от каждого атома по одной) взаимно перекрываются, и между атомами углерода образуется σ-связь. Остальные две гибридные электронные орбитали перекрываются с *s*-электронными орбиталями водорода, и между ними и атомами углерода тоже образуются σ-связи (рис. 39). Две пары негибридных *p*-орбиталей (по одной от каждого атома углерода) образуют две π-связи. Соответствующие пары облаков перпендикулярны друг другу.

Номенклатура. Номенклатура алкинов аналогична номенклатуре алкенов, только вместо суффикса **-ен** используют суффикс **-ин** (табл. 11).

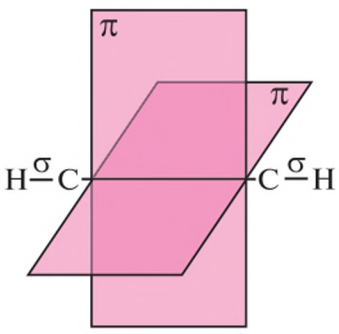


Рис. 39. Расположение σ- и π-связей в молекуле ацетилена

Таблица 11

Простейшие алкины

Молекулярная формула	Структурная формула	Название	Температура кипения (°С)
C_2H_2	$H—C\equiv C—H$	Ацетилен (этин)	−83,8
C_3H_4	$H_3C—C\equiv C—H$	Пропин	−23,3
C_4H_6	$H_3C—CH_2—C\equiv CH$	Бутин-1	+8,5
C_4H_6	$H_3C—C\equiv C—CH_3$	Бутин-2	+27,0

Получение. В лаборатории ацетилен получают при взаимодействии карбида кальция с водой:

$$CaC_2 + 2OH \longrightarrow HC\equiv CH\uparrow + Ca(OH)\downarrow$$

В промышленности более 50% ацетилена получают сильным нагреванием — *пиролизом*[1] природного газа. Метан (основная составная часть природного газа) при высокой температуре разлагается на углерод и водород:

$$CH_4 \xrightarrow{t} C + 2H_2$$

В этом процессе одним из промежуточных продуктов является ацетилен, но он тут же разлагается на углерод и водород:

$$2CH_4 \xrightarrow{t} C_2H_2 + 3H_2$$

$$C_2H_2 \xrightarrow{t} 2C + H_2$$

Если образующийся ацетилен быстро удалить из зоны высокой температуры и охладить, то его удаётся предохранить от разложения. В промышленности это осуществляют при помощи различных устройств. Разработаны также методы выделения ацетилена из продуктов пиролиза нефти.

Физические свойства. Ацетилен — газ, легче воздуха, малорастворим в воде, в чистом виде почти без запаха. Изменения физических свойств углеводородов ряда ацетилена (так же как у алканов и алкенов) подчиняются общим закономерностям: при увеличении относительной молекулярной массы повышаются температуры кипения веществ (см. § 17, табл. 7).

Химические свойства. Алкины горят на воздухе коптящим пламенем. Однако если в пламя добавить кислород, оно становится бесцветным и очень жарким:

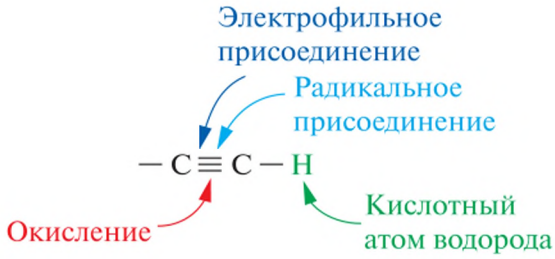
$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$$

[1] От герч. «пирос» — огонь и «лизис» — разложение.

Рис. 40. Ацетиленовая сварка

Температура пламени ацетилена около 3000 °С, поэтому его используют в газовой сварке и резке металлов (рис. 40).

Тройная связь вступает в те же реакции, что и двойная. Но поскольку тройная связь короче, эти реакции протекают медленнее и с меньшим числом реагентов. Кроме того, атом водорода при тройной связи проявляет слабые кислотные свойства:



Реакция радикального присоединения (гидрирование). Алкины под давлением на катализаторах присоединяют водород. На платине происходит полное гидрирование, на некоторых других катализаторах удаётся провести только первую стадию:

$$H_3C{-}CH_3 \xleftarrow{H_2/Pt} HC{\equiv}CH \xrightarrow{H_2/Pd/BaSO_4} H_2C{=}CH_2$$

Реакции электрофильного присоединения

Галогенирование. Как и в случае алкенов, по тройной связи к молекулам алкинов могут присоединяться хлор и бром, причём реакция идёт в две стадии:

$$HC{\equiv}CH + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромэтен}}{CHBr{=}CHBr}$$

$$CHBr{=}CHBr + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,1,2,2-тетрабромэтан}}{CHBr_2{-}CHBr_2}$$

Выполните задание 4 после параграфа.

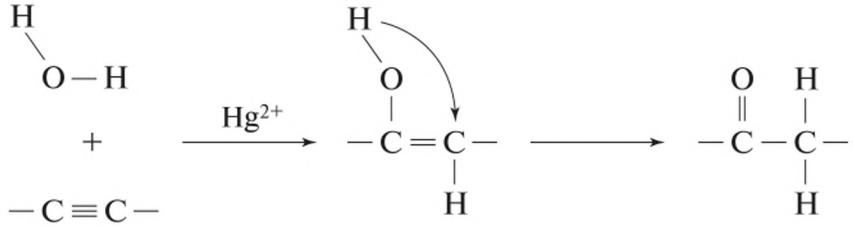
Гидрогалогенирование. По тому же механизму к молекулам алкинов присоединяются хлороводород и бромоводород (реакция идёт в две стадии, обе подчиняются правилу Марковникова):

$$H_3C{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_3C{-}CCl{=}CH_2$$

$$H_3C{-}CCl{=}CH_2 + HCl \longrightarrow H_3C{-}CCl_2{-}CH_3$$

Во всех случаях присоединение к алкинам идёт труднее, чем к алкенам. Например, чистый ацетилен не обесцвечивает холодную бромную воду — для реакции требуется использовать катализаторы. Хлор обычно присоединяют в газовой фазе на катализаторах, например $AlCl_3$. Если прошло первое присоединение по первой стадии, то присоединение по второй стадии протекает легче.

Гидратация. К алкину может присоединяться вода, но ион H^+ не катализирует этот процесс. Для этого используют соли Hg^{2+} (*реакция Кучерова*). При этом образуется *енол* (соединение, содержащее группу –OH у двойной связи), который практически моментально изомеризуется: атом водорода мигрирует от атома кислорода на атом углерода, и получается кетон или альдегид:

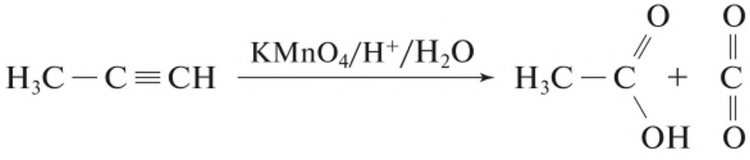


енол

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O/Hg^{2+}} H_3C{-}CH{=}O$$

Выполните задание 5 после параграфа.

Реакции окисления. Окислить тройную связь труднее, чем двойную. При этом, как правило, связь рвётся полностью и получается карбоновая кислота или (если атом углерода связан с атомом водорода) углекислый газ:



Кислотные свойства. Алкины с тройной связью у крайних атомов углерода (терминальные алкины) проявляют очень слабые кислотные свойства. При нагревании терминальные алкины реагируют с натрием или амидом натрия. Образующаяся соль натрия $R{-}C{\equiv}C^-Na^+$ — очень сильный нуклеофил с зарядом на углероде, её используют в органических синтезах.

Связь терминального углерода с одновалентным серебром и одновалентной медью настолько прочна, что соответствующие соли ацетилена (*ацетилениды*) получают, пропуская ацетилен через водно-аммиачные растворы их солей:

$$C_2H_2 + 2AgNO_3 + 2NH_3 \longrightarrow Ag_2C\downarrow + 2NH_4NO_3$$

Ацетилениды серебра и меди взрываются при нагревании.

Ацетиленид кальция («карбид») образуется при нагревании оксида или карбоната кальция с углём в электродуговых печах. Этот процесс исключительно энергозатратен:

$$CaCO_3 + 4C \longrightarrow CaC_2 + 3CO - 705 \text{ кДж/моль}$$

Поскольку ацетилен более слабая кислота, чем вода, он выделяется при действии воды на карбид кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H\uparrow + 147 \text{ кДж/моль}$$

Алкины. Ацетилен (этин). *sp*-Гибридизация. Ацетилениды. Пиролиз

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Основываясь на современных представлениях об электронных орбиталях и их перекрывании, поясните, как образуются химические связи в молекуле ацетилена, и сравните их с химическими связями в молекуле этилена. Какие качественные реакции доказывают, что ацетилен — непредельное соединение?

2. Почему у алкинов, в отличие от алкенов, нет *цис-транс*-изомерии?

3. Какой углеводород является ближайшим гомологом этина?

4. Нарисуйте структурную формулу продукта присоединения брома к пропину.

5. Нарисуйте структурную формулу продукта присоединения воды к пропину, учитывая, что реакция идёт по правилу Марковникова.

6. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaC_2 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow H_3C{-}CH{=}O$$

7. Массовая доля углерода в углеводороде равна 0,8889, его плотность по воздуху равна 1,862. Найдите молекулярную формулу этого углеводорода.

8. Опишите внешние проявления реакции карбида кальция с водой.

Личный результат

Я могу объяснить пространственное строение молекулы ацетилена.
Я умею называть гомологи ацетилена по международной номенклатуре и составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства ацетилена.

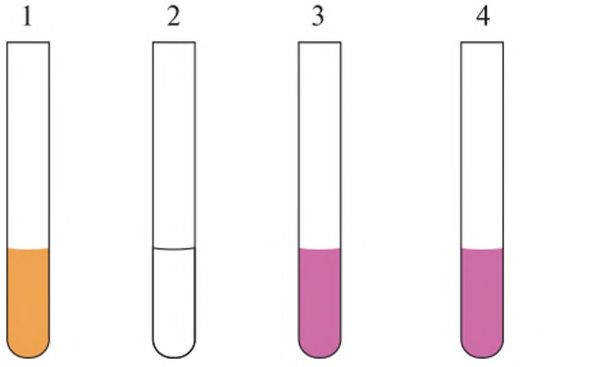
Практическая работа 8. Получение и реакции ацетилена

Реактивы. Циклогексен, карбид кальция CaC_2, 1%-ный раствор $KMnO_4$ (свежий!), бромная вода $Br_2 \cdot aq$, 20%-ный раствор серной кислоты H_2SO_4, 1—2%-ный раствор нитрата серебра $AgNO_3$, 10%-ный раствор аммиака NH_3.

Оборудование. Пробирки — 5 шт., двухколенная пробирка с пробкой и гибкой трубкой, штатив для пробирок, штатив с лапкой и муфтой, зажигалка.

Меры безопасности. Все опыты проводить в очках! Работу выполнять в паре.

1. Поставьте в штатив четыре пробирки. В первую налейте бромную воду (3—4 см по высоте), во вторую — раствор нитрата серебра $AgNO_3$ и раствор аммиака NH_3, в третью — раствор перманганата калия, в четвёртую — тот же раствор, к которому добавьте 20%-ный раствор серной кислоты H_2SO_4.



2. В одно колено двухколенной про бирки поместите несколько кусочков карбида кальция CaC_2, а в другое налейте воды на 3—4 см по высоте. Закрепите пробирку в штативе. Закройте пробирку пробкой с отводной трубкой и направьте трубку в пробирку с бромной водой (рис. 41).

3. Теперь один партнёр поворачивает пробирку, очень медленно приливая воду к карбиду кальция. По прошествии 10—15 с после начала выделения газа второй партнёр переносит трубку во вторую пробирку, ещё

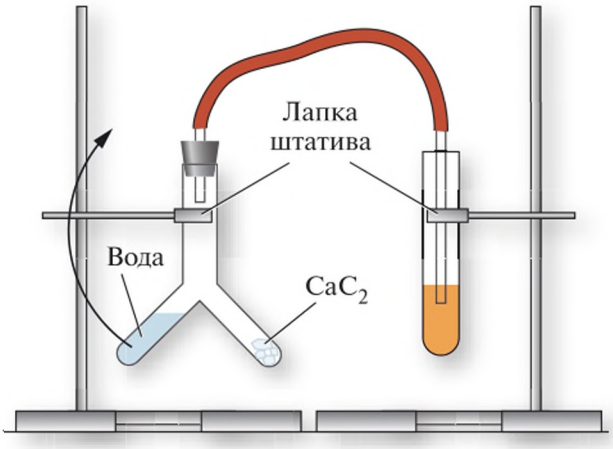


Рис. 41. Получение ацетилена

через 10—15 с — в третью и, наконец, ещё через 10—15 с — в четвёртую. Под конец поднимите отводную трубку вверх и подожгите выделяющийся газ. Когда он немного погорит, потушите огонь, резко накрыв трубку чистой пробиркой.

Если карбид прореагировал раньше, чем газ пропустили через все четыре пробирки, содержимое двухколенной пробирки вылейте, промойте под краном и 2—3 раза ополосните ацетоном (чтобы избавиться от остатков воды). Повторите процедуру, начиная с той пробирки, через которую газ не прошёл.

• Что наблюдается в каждой пробирке?

В пробирке 1 ацетилен присоединяет по тройной связи бром, но поскольку тройная связь короче, а потому и прочнее двойной, эта реакция протекает медленно.

• Запишите схему реакции бромирования ацетилена.

В пробирке 2 образуется ацетиленид серебра. В нём атомы водорода ацетилена замещены на атомы серебра.

• Запишите уравнение реакции образования ацетиленида серебра.

В пробирках 3 и 4 алкины медленно окисляются с разрывом тройной связи.

• Запишите формулы продукта окисления ацетилена и продукта восстановления перманганата калия.

Исследовательская работа

Реакции чистого ацетилена. Из карбида кальция получается ацетилен с примесями разных восстановителей, в первую очередь фосфина PH_3. Есть подозрение, что запах ацетилена и часть реакций, которые вы наблюдали в практической работе, обусловлены именно этими примесями, а не ацетиленом. Ваша задача — подтвердить или опровергнуть это подозрение, очистив ацетилен от примесей и проведя те же реакции, что и в практической работе.

Личный результат

Я умею получать ацетилен и экспериментально подтверждать его свойства в соответствии с правилами и приёмами безопасной работы с химическими веществами и лабораторным оборудованием.

Я умею соотносить свои наблюдения с уравнениями реакций.

§ 29 Элементный анализ органических веществ. Определение молекулярной формулы вещества

С математической точки зрения молекулярная формула вещества есть целочисленное соотношение количеств элементов, входящих в вещество, иногда умноженное на какое-то целое число. Например, если соединение содержит углерод, водород и кислород в соотношении 2 : 6 : 1, то формула такого соединения C_2H_6O. Если оно содержит углерод и водород в соотношении 3 : 8, то его формула C_3H_8. Другим формулам эти соотношения соответствовать не могут, так как в соединениях, содержащих углерод, водород и кислород (или только углерод и водород) число атомов водорода всегда чётное и на n атомов углерода может приходиться не более, чем $2n + 2$ атома водорода.

Чаще всего для установления молекулярной формулы просто целочисленного соотношения недостаточно. Например, соотношению H : C = 1 : 1 соответствует формула C_2H_2 (ацетилен), C_4H_4, C_6H_6 (бензол) и т. д. В этом случае для установления молекулярной формулы нужно знать дополнительные данные: молярную массу соединения, его температуру кипения, химические свойства и т. п. Например, если известно, что соединение при комнатной температуре — газ, то в нём содержится не более четырёх атомов углерода.

Чаще всего соотношение элементов устанавливают в результате расчётов по другим данным, и оно оказывается нецелочисленным. В этом случае для установления молекулярной формулы нужно найти целочисленное соотношение или, что эквивалентно, рациональную дробь с минимальным знаменателем.

Пример 1. В газообразном при комнатной температуре соединении углерода с водородом соотношение H : C равно 1,5. Установите молекулярную формулу соединения.

Решение. Соотношению 1,5 соответствует соотношение в целых числах 3 : 2 (рациональная дробь 3/2). Это и будет соотношение числа атомов в формуле. Однако число атомов водорода должно быть чётным, поэтому для установления формулы числитель и знаменатель придётся как минимум удвоить. Получится 6 : 4, т. е. простейшая формула соединения — C_4H_6. Однако для этого соединения возможны также формулы C_8H_{12}, и $C_{12}H_{18}$, и т. д. Однако, если соединение при комнатной температуре газообразно, то остаётся только формула C_4H_6.

Ответ. C_4H_6.

Чтобы определить знаменатель рациональной дроби, если известна десятичная, можно воспользоваться таблицей 12.

Таблица 12

Десятичные остатки рациональных дробей

Знаменатель	Десятичный остаток							
2	0,5							
3	0,33				0,66			
4	0,25						0,75	
5	0,20		0,40		0,60		0,80	
6	0,167						0,833	
7	0,143	0,286		0,429	0,571	0,714		0,857
8	0,125		0,375		0,625		0,875	
9	0,111	0,222		0,444	0,556		0,778	0,889

Важно, чтобы меньшее число всегда находилось левее большего.

Пример 2. В соединении углерода с водородом соотношение H : C равно 1,143. Установите молекулярную формулу соединения.

Решение. Нужно найти, какому целочисленному отношению соответствует 1,143. По десятичному остатку можно определить знаменатель (см. табл. 12). Десятичный остаток составляет 0,143, что соответствует знаменателю 7. Умножаем 1,143 на этот знаменатель, получаем 8. Таким образом, в целых числах соотношение H : C составляет 8 : 7. Это соответствует молекулярной формуле C_7H_8 или $C_{14}H_{16}$ и т. д. Выбор осуществляется из дополнительных данных.

Выполните задание 1 после параграфа.

Если в соединение, помимо углерода и водорода, входят другие элементы и известно атомное соотношение, то сначала нужно поделить все числа из соотношения на наименьшее. Если остались дробные числа, по десятичным остаткам выбирают, на какое число нужно их умножить, чтобы число стало целым. При этом нужно помнить, что атомное соотношение равно мольному, поэтому алгоритм решения для них одинаков.

Пример 3. Соединение содержит атомы углерода, водорода и азота в мольном соотношении 0,23 : 0,62 : 0,154. Установите молекулярную формулу соединения.

Решение. Минимальное число из всех — 0,154. Делим на него все числа соотношения. Получаем 1,5 : 4 : 1. Остаётся нецелое число 1,5. Оно со-

ответствует знаменателю 2. Значит, для получения целочисленного соотношения все числа нужно умножить на 2. Получаем 3 : 8 : 2, т. е. молекулярная формула соединения — $C_3H_8O_2$. И только она, так как при удвоении на шесть атомов углерода придётся больше чем $2 \cdot 4 + 2 = 14$ атомов водорода.

При установлении формулы соединения реально устанавливаются не мольные соотношения, а массовые соотношения или массовые доли. Их легко перевести в мольные соотношения, поделив каждое число на атомную массу соответствующего элемента.

Пример 4. Соединение содержит 52 % (масс.) углерода, 13 % (масс.) водорода и 35 % (масс.) кислорода. Установите молекулярную формулу соединения.

Решение. Установим мольное соотношение элементов, поделив массовую долю каждого элемента на его атомную массу:

$$\frac{52}{12} : \frac{13}{1} : \frac{35}{16} = 4{,}333 : 13 : 2{,}19$$

Делим это соотношение на минимальное число, т. е. на 2,19. Получаем 2 : 5 : 1. Молекулярная формула соединения — C_2H_6O.

Ответ. C_2H_6O

Выполните задание 4 после параграфа.

На практике, чтобы определить молекулярную формулу вещества, его сжигают в избытке кислорода или (чаще) нагревают с оксидом меди CuO. При этом весь входящий в состав вещества углерод превращается в углекислый газ CO_2, водород — в воду H_2O, азот — в молекулярный азот N_2. Кислород, если он входит в состав вещества, распределяется между водой и углекислым газом. Пары воды поглощают в трубке с оксидом фосфора(V) и определяют массу воды по привесу трубки:

$$H_2O + P_2O_5 = 2HPO_3$$

Углекислый газ после этого поглощают оксидом кальция и определяют массу углекислого газа по привесу трубки с оксидом кальция:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

Объём азота можно определить, если нагревать исходное вещество с оксидом меди(II). Тогда объём выделившегося газа и будет объёмом азота.

Пример 5. При сжигании 1,000 г соединения образовалось 2,523 г CO_2 и 0,443 г H_2O. Установите формулу соединения.

Решение. 1. Определяем количество углерода и водорода. Чтобы определить количество углерода, нужно поделить массу CO_2 на его молярную

массу (44 г/моль). Чтобы определить количество водорода (два атома в молекуле воды), нужно массу воды поделить на её молярную массу (18 г/моль) и умножить на 2:

$n(C) = 2{,}523 : 44 = 0{,}0573$ (моль)

$n(H) = 0{,}443 : 18 \cdot 2 = 0{,}0492$ (моль)

2. Проверяем, входил ли в состав соединения кислород и если да, то сколько. Для этого вычисляем массы рассчитанных количеств углерода и водорода и вычитаем их из массы пробы:

$m(C) = 0{,}0573 \cdot 12 = 0{,}688$ (г)

$m(H) = 0{,}0492 \cdot 1 = 0,\ 0492$ (г)

Получается, что на кислород приходится $1{,}000 - 0{,}688 - 0{,}049 = 0{,}263$ г.

3. Если в соединении есть кислород, находим его количество (делим массу на молярную массу):

$n(O) = 0{,}263 : 16 = 0{,}0164$ (моль)

4. Зная количества всех элементов, входящих в соединение, находят их целочисленное соотношение. В данном случае минимальное количество соответствует кислороду (0,0164 моль) и на него делят все остальные количества:

$n(C) : n(H) : n(O) = 0{,}0573 : 0{,}0492 : 0{,}0164 = 3{,}5 : 3 : 1$

Единственное нецелое число соответствует дроби со знаменателем 2, поэтому умножаем всё на 2. Получаем C : H : O = 7 : 6 : 2, т. е. формула соединения — $C_7H_6O_2$ (или кратные ей).

Выполните задание 6 после параграфа.

Подумайте, ответьте, выполните...

1. В газообразном соединении углерода с водородом соотношение C : H составляет 0,75. Установите формулу соединения.

2. В соединении углерода с водородом соотношение C : H составляет 0,429. Установите формулу соединения.

3. Установите формулу газообразного при комнатной температуре соединения, если в него входят углерод, водород и азот в мольном соотношении 2,30 : 6,92 : 0,77.

4. Установите формулу соединения со следующими массовыми долями входящих элементов: C — 0,38, H — 0,13, O — 0,50.

5. Соединение, газообразное при комнатной температуре, содержит 54,5 % (масс.) углерода, 9,1 % (масс.) водорода и 36,4 % (масс.) кислорода. Установите формулу этого соединения.

6. При сжигании 0,513 г некоего соединения образовалось 0,765 г углекислого газа и 0,235 г воды. Установите простейшую формулу этого соединения.

7. При сжигании 0,384 г некой жидкости образовалось 0,994 г углекислого газа и 0,474 г воды. Установите молекулярную формулу жидкости.

8. При сжигании 0,754 г твёрдого вещества образовалось 1,131 г углекислого газа, 0,463 г воды и 1,34 л (н. у.) азота. Установите простейшую формулу этого вещества.

Непредельные углеводороды в промышленности

§ 30

- *Вспомните важнейшие химические свойства алкенов и алкинов?*
- *В чём заключается принцип экономии атомов?*

Алкены, в первую очередь этилен и пропилен, — важнейшее органическое сырьё. Большая часть получаемых этилена и пропилена идёт на производство полиэтилена и полипропилена. Этилен в конечном итоге включается в состав поливинилхлорида, полиэтилентерефталата и сополимеров полистирола (рис. 42).

Проблемы, которые возникают в крупнотоннажной химической промышленности, легко проследить на примере производства винилхлорида. Казалось бы, очевидный способ получения винилхлорида — присоединение хлороводорода к ацетилену:

$$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CH{-}Cl + 134\ кДж/моль$$

Но, во-первых, этот процесс энергетически невыгоден из-за огромных

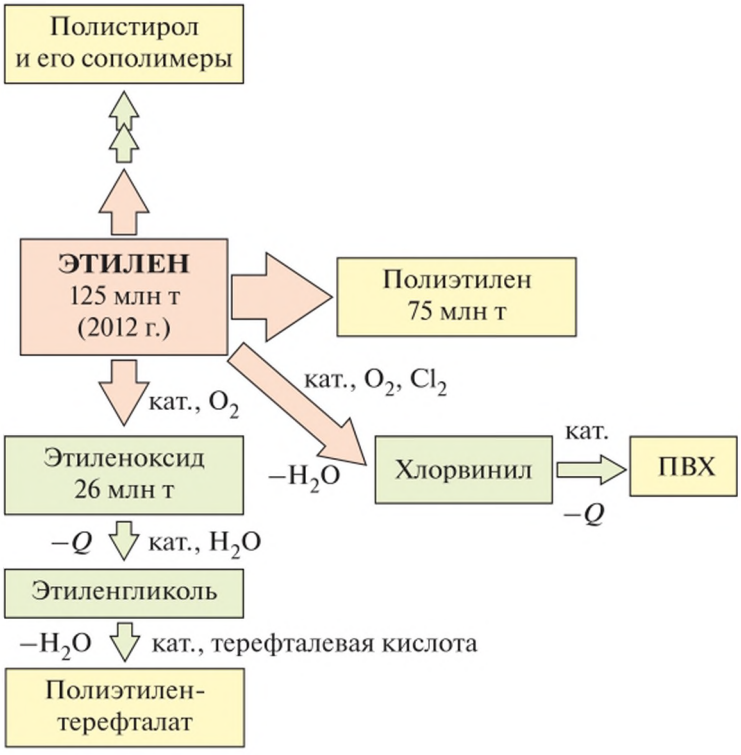


Рис. 42. Индустриальные пути этилена (левее — сырьё, правее — продукты). Высота линий и блоков пропорциональна годовому производству

энергозатрат на производство ацетилена (см. ниже). Во-вторых, он требует ядовитых ртутных катализаторов.

Эта технология использовалась раньше во всём мире, а сейчас используется только в Китае, где много дешёвого угля для производства ацетилена. В остальных странах (в том числе и в России) винилхлорид получают из этилена. Процесс трёхстадийный:

I стадия: $CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[\text{1,2-дихлорэтан}]{\text{кат., 60 °C}} Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl + 225$ кДж

II стадия: $CH_2{=}CH_2 + 2HCl + 0{,}5O_2 \xrightarrow{220\ °C} Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl + H_2O +$ $+ 325$ кДж

III стадия: $Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow{550\ °C} H_2C{=}CH{-}Cl + HCl - 100$ кДж/моль

Вторая стадия нужна, чтобы возвращать хлороводород из третьей стадии в производственный цикл. До того как её начали использовать, хлороводород уходил в отходы в количествах, перекрывающих потребности промышленности в нём. Все эти три стадии можно описать суммарным уравнением

$$2C_2H_4 + Cl_2 + 0{,}5O_2 \longrightarrow 2H_2C{=}CH{-}Cl + H_2O + 350 \text{ кДж/моль}$$

Теоретически можно подобрать условия, при которых этот процесс пойдёт в одну стадию. Это заметно удешевит процесс производства винилхлорида. С учётом того что его производят десятками миллионов тонн в год, учёные, которые это сделают, разбогатеют.

Из пропилена, помимо полипропилена, производят ацетон, акрилонитрил и пропиленоксид (рис. 43). Благодаря удачному подбору катализатора и прочих условий получение акрилонитрила — пример весьма экономного процесса, так как в результате в отходы уходит только вода:

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + NH_3 + 1{,}5O_2 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N + 3H_2O + 646 \text{ кДж/моль}$$

А вот очистка акрилонитрила не столь экономный процесс, так как в нём в больших количествах используется серная кислота.

Пропиленоксид на рисунке 43 иллюстрирует нерешённую технологическую проблему. Если эффективность катализаторов прямого получения этиленоксида превышает 80 %, то в случае пропиленоксида она не дотягивает и до сорока. Поэтому пропиленоксид приходится получать в несколько стадий с большим количеством отходов. Поэтому учёные, которые подберут подходящий катализатор, имеют возможность разбогатеть.

Также в больших количествах (11 млн т в 2012 г.) в промышленности используют бутадиен, из которого делают резину и разные сополимеры.

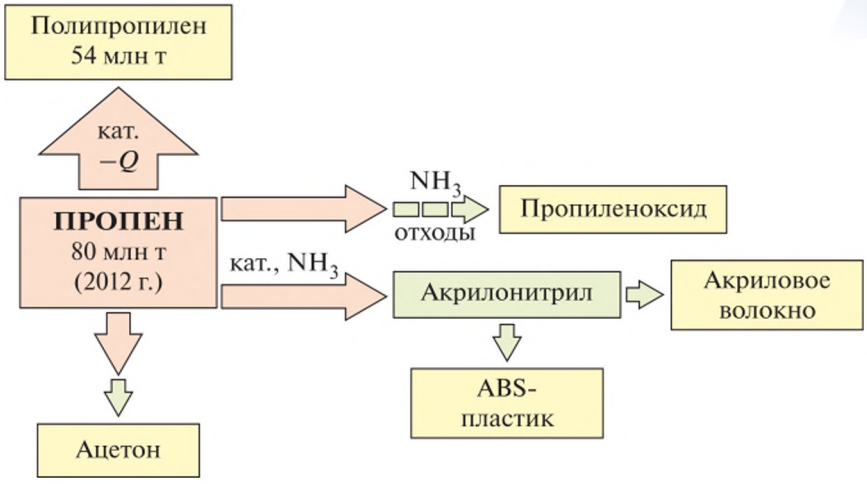
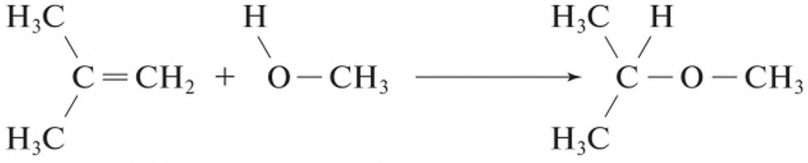


Рис. 43. Индустриальные пути пропилена (левее — сырьё, правее — продукты). Высота линий и блоков пропорциональна годовому производству

Широко применяется изобутен (2-метилпропен). Его используют в количестве 14 млн т в год в основном для изготовления метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) — присадки, повышающей октановое число топлива:



изобутен метанол метил-*трет*-бутиловый эфир

Оттуда же берут такое количество алкенов? В основном при крекинге нефти или из попутного нефтяного газа. При нагревании этого сырья на катализаторах длинные углеродные цепочки разрываются с образованием двойных связей:

$$R^1{-}CH_2{-}CH_2{-}R^2 \xrightarrow{t,\ \text{кат.}} R^1{-}CH{=}CH_2 + H{-}R^2$$

Продукты с числом атомов углерода больше трёх при этом изомеризуются с образованием разветвлённого углеродного скелета. Благодаря низким (и при этом разным) температурам кипения алкены C_2—C_4 довольно легко разделить.

Бутадиен ранее получали (а во многих странах получают и сейчас) из этанола по методу С. В. Лебедева (см. § 27):

$$2H_3C{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{550\ ^\circ C,\ \text{кат.}} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2 - 94\ \text{кДж/моль}$$

Этилен и пропилен получают как один из продуктов крекинга нефти и попутного нефтяного газа (благодаря низкой температуре кипения их легко разделить).

Что касается ацетилена, то его доля в используемом сырье неуклонно снижается и сейчас не превышает единиц процентов. Это связано с энергозатратами на его производство любым из доступных путей. Более старый путь — через карбид кальция (имеет экономический смысл при наличии дешёвого угля):

$$CaCO_3 + 4C \longrightarrow CaC_2 + 3CO - 705 \text{ кДж/моль}$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow + 147 \text{ кДж/моль}$$

Более новый путь — термическое разложение или частичное сжигание метана (имеет экономический смысл при наличии дешёвого природного газа):

$$2CH_4 \xrightarrow{>1500\ ^\circ C} C_2H_2 + 3H_2 - 376 \text{ кДж/моль}$$

$$2CH_4 + 1{,}5O_2 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2O + 476 \text{ кДж/моль}$$

Термическое разложение не даёт побочного продукта в виде гидроксида кальция (что соответствует принципу экономии атомов). Однако выход ацетилена при этом невелик, поскольку энергетически более выгодно образование водорода и сажи. В связи с этим пути получения многих продуктов через синтез-газ или напрямую из метана оказываются более выгодными.

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Почему доля использования ацетилена в промышленности неуклонно снижается?

2. Каким методом разделяют алкены, полученные в результате крекинга?

3. К какой реакции по формальной классификации относится получение метил-*трет*-бутилового эфира? Каков, по-вашему, её механизм?

4. Напишите уравнение реакции получения ацетона из пропена, которое бы в наибольшей степени отвечало принципу экономии атомов.

5. Почему этилен не получают нагреванием метана?

6. Запишите уравнение реакции получения этиленгликоля из этиленоксида (см. рис. 42). К какой реакции по формальной классификации она относится и какой у неё может быть механизм?

Личный результат

Я понимаю, какие проблемы возникают при разработке промышленных химических процессов.

Я знаю важнейшие химические процессы производства и переработки ненасыщенных углеводородов.

ГЛАВА V

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 31 Спирты: строение молекул, физические свойства и получение

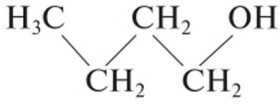
- *В чём особенность полярной ковалентной связи?*
- *Что называют функциональной группой? Найдите в таблице 2 функциональную группу спиртов и назовите её.*

СПИРТЫ — это органические соединения, содержащие гидроксильную группу (—OH), связанную с атомом углерода.

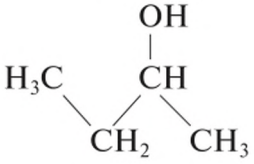
Если в молекуле спирта одна группа –OH, то такие спирты называют *одноатомными*, если несколько — *многоатомными*.

Общая формула гомологического ряда одноатомных спиртов — $C_nH_{2n+1}OH$, или $C_nH_{2n+2}O$.

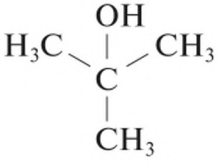
В зависимости от того, с каким атомом углерода — первичным, вторичным или третичным — связана гидроксильная группа, различают первичные, вторичные и третичные спирты:



первичный спирт



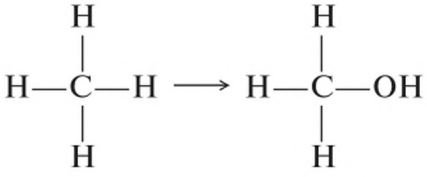
вторичный спирт



третичный спирт

Выполните задание 1 после параграфа.

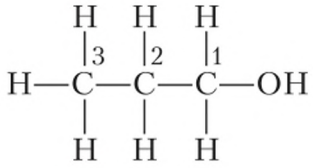
Изомерия и номенклатура. Из формулы метана можно вывести формулу только одного спирта — метанола:



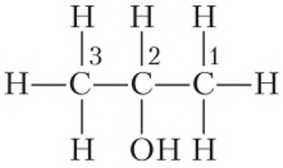
метан — метан**ол** (метиловый спирт)

В соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК названия спиртов образуют от названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса **-ол**.

Этану $CH_3—CH_3$ также соответствует один одноатомный спирт, формула которого $CH_3—CH_2—OH$. Это этанол. Из формулы пропана в зависимости от места гидроксильной группы в молекуле можно вывести формулы двух одноатомных спиртов — первичного и вторичного:



а
пропанол-1
(первичный пропиловый спирт)

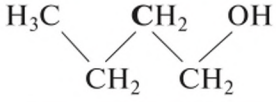
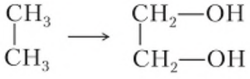
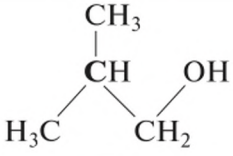
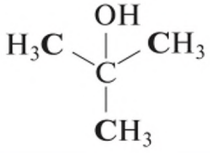


б
пропанол-2
(вторичный пропиловый спирт)

Некоторые свойства первичных, вторичных и третичных спиртов различаются. Все три типа можно встретить среди бутиловых спиртов (табл. 13).

Таблица 13

Одноатомные предельные спирты с общей формулой C_4H_9OH

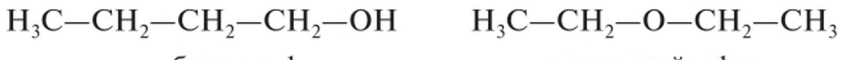
Структурная формула	Название	Тип
	Бутанол-1, *н*-бутиловый спирт	Первичный
	Бутанол-2, *втор*-бутиловый спирт	Вторичный
	2-метилпропанол-1, *изо*бутиловый спирт	Первичный
	2-метилпропанол-2, *трет*-бутиловый спирт	Третичный

Для спиртов характерны следующие виды изомерии:

1) *изомерия углеродного скелета* — прямая или разветвлённая цепь углеродных атомов;

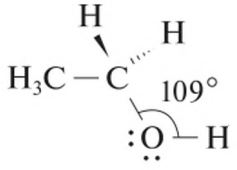
2) *изомерия положения гидроксильной группы в молекуле* — у первичного, вторичного или третичного атомов углерода;

3) *межклассовая изомерия* — спиртам изомерны простые эфиры (см. § 32):



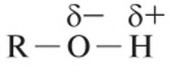
бутанол-1 диэтиловый эфир

Особенности электронного строения и физические свойства спиртов. Атом кислорода гидроксильной группы находится в состоянии sp^3-гибридизации, поэтому угол при атоме кислорода примерно равен 109°:

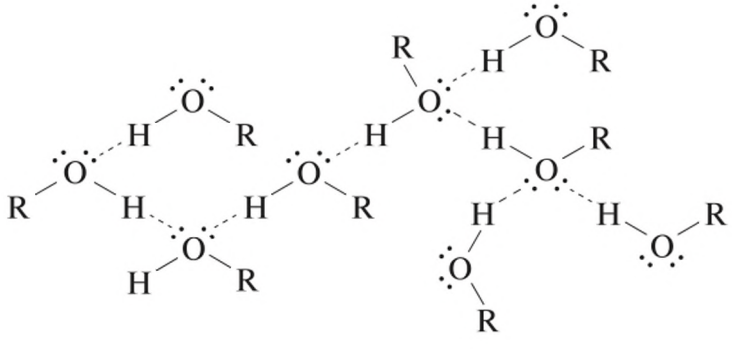


При этом на двух орбиталях атома кислорода находятся неподелённые электронные пары, во многом определяющие свойства спиртов.

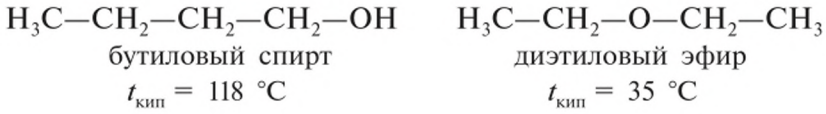
В гидроксильной группе более электроотрицательный атом кислорода оттягивает на себя общую электронную пару связи O—H и приобретает частичный отрицательный заряд. Соответственно атом водорода приобретает частичный положительный заряд:



Неподелённая пара атома кислорода одной молекулы спирта взаимодействует с обеднённым электронами атомом водорода другой молекулы. В результате между молекулами спиртов образуется водородная связь:



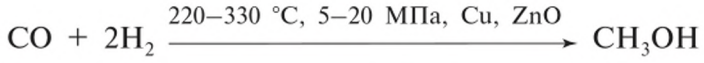
Водородные связи примерно в 10 раз слабее, чем ковалентные. Но из всех межмолекулярных связей водородная связь самая прочная. Из-за наличия межмолекулярных водородных связей спирты имеют относительно высокие температуры кипения, в частности гораздо выше, чем у изомерных им простых эфиров:



Водородные связи могут образовываться также между молекулами спирта и воды, поэтому короткоцепочечные спирты (C_1—C_3) смешиваются с водой неограниченно. Начиная с C_6 спирты практически нерастворимы в воде.

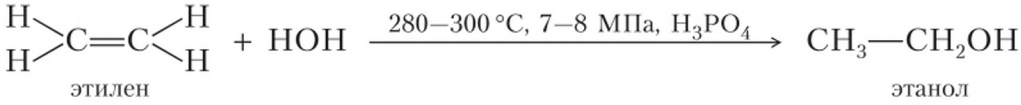
Метанол, этанол и пропанол-1 имеют специфический алкогольный запах, у следующих за ними гомологов сильный запах, у некоторых — неприятный. Высшие спирты запаха не имеют.

Получение. Наибольшее промышленное значение имеют метанол и этанол (см. § 39). Метанол синтезируют главным образом из синтез-газа:

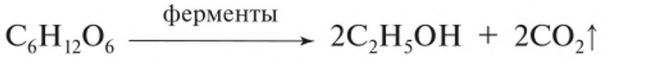


Раньше метанол выделяли из продуктов пиролиза древесины, поэтому сохранилось его старое название — древесный спирт.

Этанол в промышленности получают различными способами. На современном производстве этанол получают гидратацией этилена при помощи водяного пара:



Наиболее древний метод получения этанола — сбраживание сахаристых веществ, содержащих глюкозу. Сбраживание глюкозы осуществляют с помощью дрожжевых грибков, выделяющих биологические катализаторы — *ферменты*. Процесс спиртового брожения глюкозы (виноградного сахара) в упрощённом виде можно изобразить так:



Этот процесс происходит при производстве вин.

Физиологическое действие спиртов. Все одноатомные спирты ядовиты! Чаще всего происходят отравления метанолом (метиловым спиртом) CH_3OH, так как метанол и этанол практически неразличимы по запаху и

вкусу. Уже небольшая доза метанола (около 20 мл) может вызвать слепоту или оказаться смертельной. В организме метанол превращается в муравьиную кислоту и её соли — формиаты, которые и оказывают токсическое действие на нервную систему.

Этанол служит основой для получения алкогольных напитков, оказывающих возбуждающее и наркотическое действие на нервную систему. Поскольку этанол легко растворяется в воде, он сразу же после приёма поглощается пищеварительными органами и разносится кровью по всему телу (в том числе и в ткани мозга). Максимальная концентрация алкоголя в крови наблюдается через 20—60 мин после его приёма.

Возбуждение нервной системы, наступившее под влиянием алкоголя, сменяется резким угнетением её деятельности. У человека ослабляется внимание, затормаживается реакция на различные раздражители. Подобная реакция нервной системы наступает всегда, даже при приёме небольших доз алкоголя. Действие алкоголя на головной мозг таково, что однократный приём примерно 200 г спирта может окончиться смертельным исходом, особенно в случае детей и подростков.

У тех, кто постоянно употребляет алкогольные напитки, может развиться тяжёлое неизлечимое заболевание — *алкоголизм*.

У алкоголиков обмен веществ перестраивается таким образом, что им постоянно требуется поступление новых порций спирта в организм.

У больных алкоголизмом в первую очередь поражается нервная система, а также органы пищеварения, печень, сердце и кровеносные сосуды. Лечение алкоголизма, как и любой другой наркотической зависимости, длительное. Оно осложняется ещё и тем, что человек, страдающий наркотической зависимостью, часто не считает себя больным и не хочет лечиться.

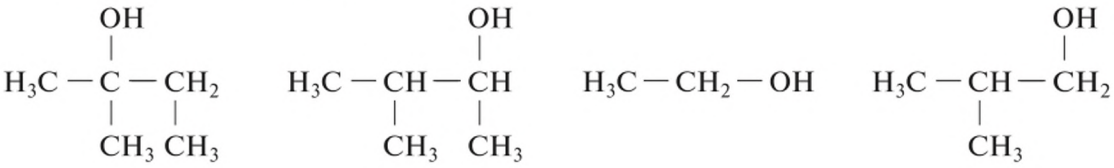
К алкогольным напиткам, помимо вина, коньяка, водки, относится и пиво. Пивной алкоголизм — одна из самых распространённых форм этой болезни.

В пиве содержатся природные эстрогены — вещества растительного происхождения, сходные по действию с женскими половыми гормонами. Поэтому у мужчин, часто употребляющих пиво, нарушается способность к зачатию детей и накапливается лишний вес (вырастает «пивной» живот).

Спирты. Одноатомные и многоатомные спирты. Первичные, вторичные и третичные спирты. Ферменты. Алкоголизм

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Определите, какому спирту (первичному, вторичному или третичному) принадлежит каждая из формул:



2. Составьте электронные формулы метилового спирта, этилового спирта и воды. Поясните, как при перекрывании соответствующих электронных орбиталей образуются химические связи в молекуле воды и в гидроксильной группе спиртов.

3. На основании материала параграфа охарактеризуйте физические свойства предельных одноатомных спиртов.

4. Один из атомов водорода в молекулах одноатомных спиртов является более подвижным. Поясните почему.

5. Почему температура кипения у спиртов намного выше, чем у углеводородов с тем же числом атомов углерода и даже с близкой молекулярной массой?

6. Составьте структурные формулы всех одноатомных спиртов, молекулярная формула которых $C_5H_{11}OH$. Назовите их.

7. Нарисуйте структурную формулу вторичного спирта с минимально возможным количеством атомов углерода.

8. Как на производстве получают этанол и метанол? Приведите уравнения соответствующих реакций.

9. Как действуют метанол и этанол на живые организмы?

Личный результат

Я знаю состав и строение молекул предельных одноатомных спиртов, их общую формулу.

Я могу объяснить, как образуется водородная связь и как она влияет на физические свойства спиртов.

Я умею составлять структурные формулы спиртов и их изомеров, называть спирты по международной номенклатуре.

Я умею характеризовать способы получения и физиологическое действие метанола и этанола.

Химические свойства спиртов

§32

• *Составьте электронную формулу этанола и укажите наиболее реакционноспособные связи в его молекуле.*
• *Наличие каких химических свойств можно предположить у этанола?*
• *Какие реакции называют реакциями гидролиза? дегидрирования? дегидратации?*

Горение. Спирты, как и большинство других органических веществ, горят. При этом, как и при горении любых органических веществ, образуются углекислый газ и вода:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

Лабораторный опыт 1. *Горение спиртов*

Поставьте чашку для выпаривания на термостойкую подложку. Капните в неё несколько капель этанола. Отодвиньте все горючие жидкости подальше от чашки со спиртом. Подожгите спирт в чашке. Когда догорит, поставьте на подложку вторую чашку. Добавьте в неё несколько капель бутанола или пентанола и тоже подожгите.

• Какой спирт легче поджечь? Какой спирт сильнее коптит?

Чем выше температура кипения спирта, тем труднее он горит. Чем меньше атомов углерода в цепи, тем меньше коптит пламя.

Специфические химические свойства спиртов обусловлены группой –OH, так как атом кислорода гидроксильной группы:

— оттягивает на себя электронную плотность;

— имеет неподелённые электронные пары.

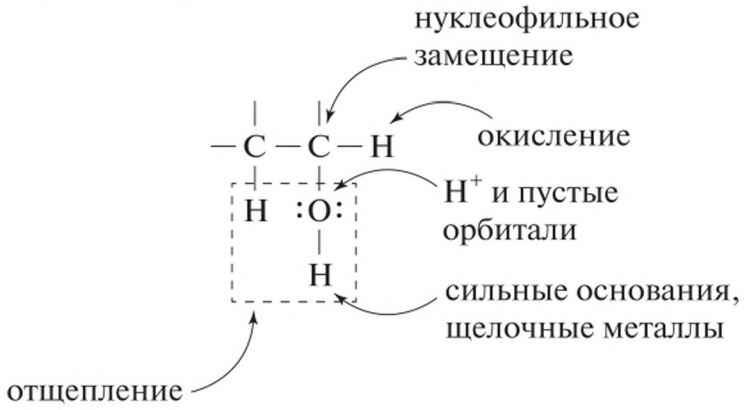
Следствия этого таковы:

• связь O—H полярна, вследствие чего спирты проявляют слабые кислотные свойства;

• частицы, имеющие пустую орбиталь, могут образовать донорно-акцепторную связь с неподелёнными электронными парами атома кислорода. Это может привести к разрыву связи C—O. В результате происходит либо нуклеофильное замещение, либо отщепление воды;

• связи C—H рядом с группой —OH относительно легко окислить.

Реакционную способность спиртов отражает следующая схема:



Кислотные свойства. Спирты проявляют очень слабые кислотные свойства. В частности, они способны реагировать со щелочными (и только со щелочными!) металлами с образованием солей — алкоголятов:

$$2R{-}OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{алкоголят натрия}}{2R{-}O^{-}\overset{\cdot\cdot}{N}a^{+}} + H_2\uparrow$$

Лабораторный опыт 2 (демонстрационный). *Реакция спиртов с натрием*

В пробирки с первичным, вторичным и третичным спиртом добавляют металлический натрий.

- Что наблюдается? Какой газ выделяется?
- Где реакция наиболее ярко выражена?

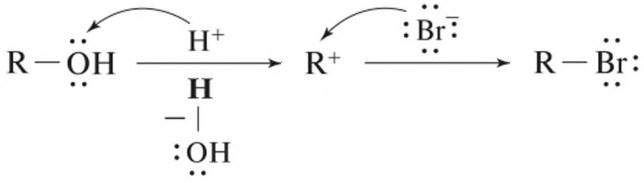
Сильнее всего проявляют кислотные свойства первичные спирты, слабее всего — третичные. Это связано с индуктивным эффектом углеводородных радикалов: они подают электронную плотность на атом кислорода, тем самым снижая полярность связи O—H. Чем больше атомов углерода в спирте, тем хуже образующийся алкоголят в нём растворяется. Поэтому в некоторых опытах в продуктах реакции можно видеть белую массу — выпавший в осадок алкоголят.

Реакции нуклеофильного замещения с галогеноводородами. В результате реакций с галогеноводородами (HCl или HBr) происходит нуклеофильное замещение группы –OH в молекуле спирта на атом галогена:

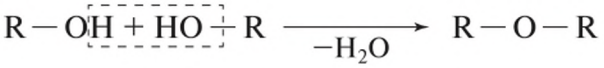
$$R-OH \underset{-HBr}{\overset{H^{+} + Br^{-}}{\rightleftharpoons}} R-Br$$

Эта реакция начинается с того, что ион H^{+} атакует неподелённую пару атома кислорода. В результате уходит молекула воды, а к образовавшемуся

карбокатиону (частице, несущей положительный заряд на атоме углерода) присоединяется бромид-ион:



Иногда вместо бромид-иона карбокатион атакует вторая молекула спирта, и тогда получается *простой эфир*. Но для этого нужно специально подбирать условия:



Лабораторный опыт 3. *Получение бромалкана*

Опыт проводят в защитных очках и в хорошо проветриваемом помещении!

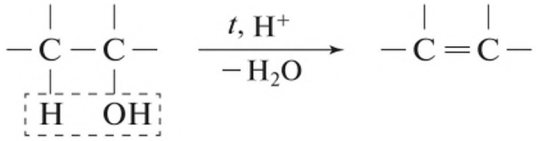
1) В колбу прибора для получения галогеналканов (рис. 44) налейте 4 мл этанола. Медленно, при перемешивании прилейте 10 мл 70%-ной (по объёму) серной кислоты. При этом реакционная смесь может разогреться. Далее через воронку присыпьте 5 г перетёртого бромида калия и помешивайте 1—2 мин.

2) Закрепите колбу в лапке штатива и поставьте её на песчаную баню. Боковое горло колбы закройте пробкой, верхнее — отводом с приёмником наверху. В приёмник насыпьте льда и прилейте ледяной воды. Трубку, выходящую вверх из приёмника, накройте перевёрнутой короткой пробиркой.

3) Включите песчаную баню. Через некоторое время в приёмнике начнёт собираться жидкость тяжелее воды и оседать в оттянутой трубке внизу. Прекратите нагревание. Жидкость, собирающаяся в приёмнике, — бромэтан C_2H_5Br. Реакция в принципе обратима, но так как бромэтан — наиболее легкокипящее вещество из всей реакционной смеси, он уходит из зоны реакции, а с ледяной водой реагирует медленно. Её можно собрать шприцем с длинной иглой или одноразовой пипеткой.

- Какие свойства продукта подтверждают, что прошла химическая реакция?
- Какие свойства продукта подтверждают, что получился действительно бромэтан?
- Зачем в приёмник добавляют лёд?
- Какие побочные продукты видны в этой реакции?

Дегидратация. При нагревании с кислотами спирты теряют воду (дегидратируются):



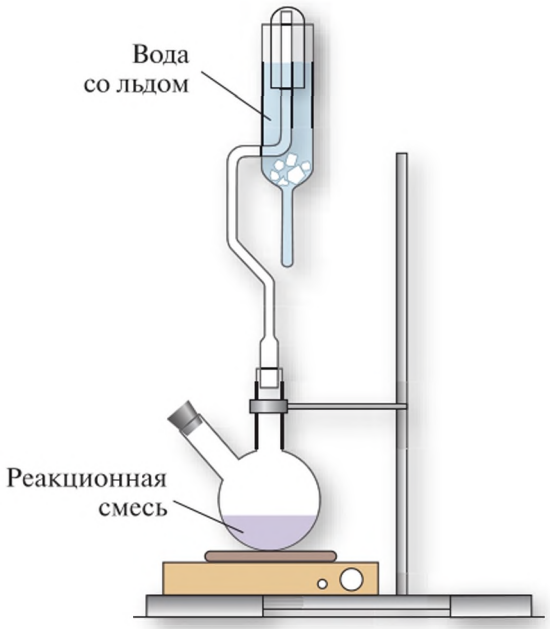
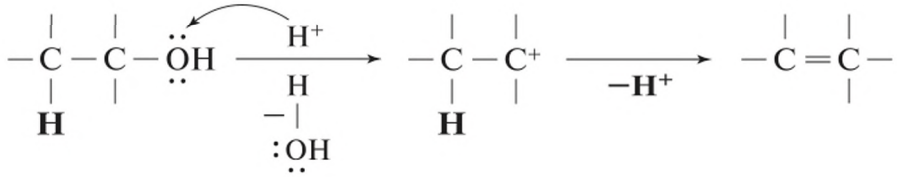


Рис. 44. Прибор для получения галогеналкана

Процесс, как и в случае замещения группы –OH, начинается с атаки ионом H^+ неподелённой пары атома кислорода. Однако далее от образовавшегося карбокатиона отщепляется ион H^+:



Чем устойчивее карбокатион, тем легче он образуется. Кроме того, чем больше углеводородных радикалов связано с двойной связью, тем она устойчивее. По этой причине третичные спирты дегидратируются легче всего.

Лабораторный опыт 4. *Реакция спиртов с кислотой*

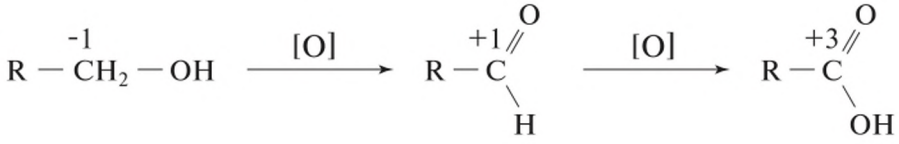
Опыт проводят в защитных очках!

Возьмите три пробирки. В одну пробирку налейте на 1—2 см по высоте первичного спирта (в идеале — бутанола-1), во вторую — вторичного (в идеале — бутанола-2), в третью — третичного (в идеале — *трет*-бутилового). В каждую добавьте 1—2 капли концентрированной серной кислоты H_2SO_4 или равный объём концентрированной фосфорной кислоты. Аккуратно нагревайте пробирки

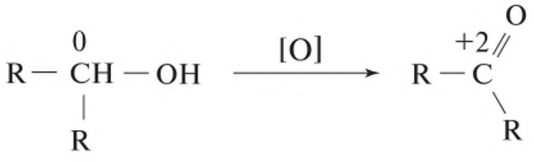
на водяной бане в течение 1—2 мин. Извлеките пробирки из бани и аккуратно понюхайте.

- Где реакция идёт наиболее явно?
- Нарисуйте структурную формулу продукта дегидратации *трет*-бутилового спирта.
- Почему невозможно получить *трет*-бутилбромид из *трет*-бутилового спирта аналогично получению бромэтана из этанола?

Окисление. Углерод, связанный с гидроксильной группой, способен окисляться:



спирт (первичный) альдегид кислота



спирт (вторичный) кетон

Третичный спирт без разрыва С—С-связи не окисляется, поэтому окислить третичный спирт труднее всего. При окислении первичных спиртов может появиться фруктовый или цветочный запах альдегидов. Так иногда происходит при окислении спирта разогретым оксидом меди CuO. Однако из-за того что альдегиды легко окисляются, получить их с хорошим выходом очень тяжело. Приходится подбирать специальные реагенты (в частности, подкисленный раствор дихромата калия) и отгонять альдегид, который испаряется легче, чем соответствующий спирт или кислота.

Лабораторный опыт 5. *Окисление спиртов*

Возьмите три пробирки. В каждую налейте 20%-ный раствор оксида хрома(VI) CrO_3 на 3—4 см по высоте. В каждую пробирку добавьте по одной капле спирта: в первую — первичного, во вторую — вторичного, в третью — третичного.

- Что наблюдается?
- Чем пахнут продукты реакции и отличаются ли их запахи от запахов исходных спиртов?

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Составьте уравнения реакций, характеризующих химические свойства спиртов, на примере пропанола-1.

2. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

а) $CH_4 \longrightarrow CH_3—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH_2—OH \longrightarrow CH_3—CH_3$

б) $CH_3—CH_2—OH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3—CH_3 \longrightarrow$
$\longrightarrow CH_3—CH_2—Cl \longrightarrow CH_3—COH$

в) $CH_3—CH_2—OH \longrightarrow CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$

г) $CaCO_3 \longrightarrow CaC_2 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3—CH_2—OH \longrightarrow$
$\longrightarrow CH_3—CH_2—Cl \longrightarrow CH_2{=}CH_2$

3. Какой объём воздуха (н. у.) необходим для сжигания 1 л метанола (ρ = = 0,80 г/см^3)?

4. Оксид углерода(IV), который образовался при сбраживании 100 г раствора глюкозы, пропустили через раствор гидроксида кальция. В осадок выпало 10 г карбоната кальция. Вычислите массовую долю глюкозы в растворе.

5. Чтобы сжечь водород, который выделился при взаимодействии пропанола с металлическим натрием, потребовалось 10 л воздуха (н. у.). Вычислите, сколько пропанола (в граммах) прореагировало.

6. Какой объём раствора с массовой долей этанола 96 % (ρ = 0,80 г/см^3) можно получить из 1000 м^3 этилена (н. у.)?

7. Используя Интернет или дополнительную литературу, узнайте, что означают выражения «эмбриотоксическое действие» и «тератогенное действие». Найдите информацию, подтверждающую эмбриотоксическое и тератогенное действие этилового спирта.

Проблемный вопрос

Почему для нагревания веществ в лаборатории в горелку заливают спирт, а не бензин?

Исследовательская работа

1. Исследование взаимодействия этанола с серной кислотой. Во многих учебниках пишут, что этилен C_2H_4 образуется при нагревании этанола C_2H_5OH с серной кислотой H_2SO_4. На самом деле эту реакцию очень трудно провести именно так, чтобы получился чистый этилен — в большинстве случаев этилен в ней не образуется вовсе. Причём некоторые из продуктов вступают в реакции так же, как и этилен. Исследуйте эту реакцию и определите, какие вещества и при каких условиях в ней образуются.

2. Окисление спиртов оксидом меди(II). Пары спирта могут окислиться раскалённым оксидом меди(II). При этом иногда образуется альдегид, но чаще — вода и углекислый газ. Ваша задача — подобрать условия и провести эту реакцию так, чтобы получить альдегид и доказать, что получен именно альдегид.

Проектная работа

Создание установки для термического разложения спирта. Пары спиртов дегидратируются при нагревании с оксидами алюминия или цинка. Ваша задача — сделать установку для дегидратации спирта при нагревании (помните, что изначально спирт жидкий), получить на ней алкен и доказать, что получен именно алкен.

Личный результат

Я могу объяснять зависимость химических свойств спиртов от наличия функциональной группы (–OH).
Я умею составлять уравнения реакций, подтверждающих химические свойства спиртов.

Практическая работа 9. Получение циклогексена из циклогексанола

- *Как протекает дегидратация спирта?*
- *Что такое перегонка?*
- *Какие смеси называют азеотропными?*

Реактивы. Циклогексанол, 85%-ная фосфорная кислота.

Оборудование. Для этого опыта нельзя использовать приборы с соединениями на резиновых пробках, так как и реагенты, и продукты разъедают резину. В связи с этим всё стеклянное оборудование должно быть на шлифовых соединениях — хорошо притёртых друг к другу конусах и муфтах. Круглодонная колба (допускается двух- или трёхгорлая с пробками) объёмом 250 мл, дефлегматор, насадка Вюрца, холодильник прямой, штатив с лапкой и муфтой, колбонагреватель, штатив с кольцом или подставка под весы, стакан химический объёмом 50 мл, мерный цилиндр объёмом 25 мл, шприц объёмом 20 мл или делительная воронка объёмом 50 мл, кипелки (мелкие куски разбитого фарфора).

Меры безопасности. Опыт проводить при хорошем проветривании или под тягой, работать в защитных очках. При попадании кислоты на кожу или одежду

смыть большим количеством холодной воды и промыть поражённое место раствором питьевой соды.

Задача. Синтезировать циклогексен дегидратацией циклогексанола в присутствии серной или фосфорной кислоты.

Справочная информация

Циклогексанол: плотность 0,96 г/мл, $t_{пл}$ = 26 °C, $t_{кип}$ = 160 °C, растворимость в воде 36 г/л.

H_3PO_4 (85%-ная): плотность 1,68 г/мл, неограниченно растворяется в воде.

Циклогексен: плотность 0,81 г/мл, $t_{пл}$ = −103 °C, $t_{кип}$ = 83 °C, растворимость в воде 0,25 г/л.

Азеотроп воды с циклогексеном содержит 10 % масс. воды, $t_{кип}$ = 70 °C.

Азеотроп воды с циклогексанолом содержит 70 % масс. воды, $t_{кип}$ = 97,8 °C.

От теории к практике

1. В данном опыте кислота выступает как катализатор. Желательно использовать примерно стехиометрическое соотношение кислоты и циклогексанола. Вместо фосфорной кислоты можно взять несколько капель серной, но с ней протекает больше побочных реакций.

2. Температура кипения циклогексанола заметно выше, чем продуктов его дегидратации, поэтому продукты дегидратации можно отогнать с дефлегматором (в котором циклогексанол будет конденсироваться и стекать обратно).

3. На практике отгоняется азеотроп циклогексена с водой. Поскольку вода с циклогексеном не смешивается, образуется эмульсия. Чтобы удалить воду из циклогексена, его несколько раз промывают насыщенным раствором NaCl в делительной воронке.

Расчёты. В реакции будем использовать 25 мл циклогексанола и 1 мл серной кислоты. Количество фосфорной кислоты должно быть равно количеству циклогексанола.

• Рассчитайте объём фосфорной кислоты.

1. Соберите перегонный аппарат (см. рис. 5). Загрузите в него указанные и рассчитанные количества реагентов. Включите нагревание. Нагревайте, пока жидкость из исходной колбы не перестанет отгоняться.

2. Отгон отберите в шприц на 20 мл или делительную воронку. Прилейте равный объём насыщенного раствора хлорида натрия. Взболтайте. Слейте нижний (водный) слой. Повторите процедуру ещё 2 раза.

3. Полученный продукт сдайте преподавателю.

4. В **отчёте о работе** приведите ваши расчёты и напишите уравнение проведённой реакции.

Личный результат

Я знаю, как можно получить алкен из спирта.
Я умею проводить реакцию с последующей отгонкой продукта.

Практическая работа 10. Получение адипиновой кислоты

- *Какие вещества образуются при дегидратации спиртов?*
- *Какие вещества образуются при окислении алкенов?*

Оборудование. Стакан объёмом 50 мл, цилиндр мерный объёмом 10 мл, шприц объёмом 2 мл, весы, стаканчик для взвешивания, шпатель, палочка стеклянная, песчаная баня или электрическая плитка.

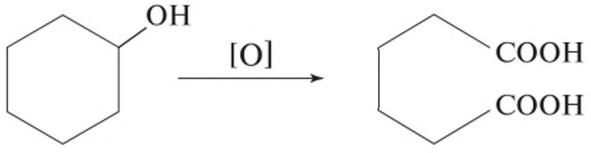
Реактивы. Циклогексанол, 50—60%-ная азотная кислота, сульфат марганца.

Меры безопасности. В реакции выделяются ядовитые оксиды азота, поэтому работать нужно в вытяжном шкафу. Работать нужно в очках и резиновых перчатках. При попадании кислоты на кожу или одежду смыть большим количеством холодной воды и промыть поражённое место раствором питьевой соды.

Задача. Получить адипиновую кислоту окислением циклогексанола азотной кислотой.

От теории к практике

Адипиновая кислота — сырьё для получения нейлона. В промышленности её получают, окисляя циклогексанол:



В этой работе вы проведёте окисление циклогексанола азотной кислотой. Катализатором будет выступать соль двухвалентного марганца (так как для марганца характерен довольно лёгкий одноэлектронный переход Mn^{2+}/Mn^{3+}).

Судя по всему, реакция идёт по радикальному механизму и образующиеся оксиды азота её дополнительно катализируют. В связи с этим после смешивания реагентов реакция начинается не сразу, но протекает бурно.

Продукт реакции твёрдый, его отфильтровывают под вакуумом. Он растворим в тёплой воде, но плохо растворим в холодной, поэтому температура при фильтровании должна быть как можно ниже.

1. В стакан на 50 мл налейте 6 мл азотной кислоты с концентрацией 50—60 % (плотность 1,32—1,5 г/мл). Добавьте 0,1 г сульфата марганца. В холодной азотной кислоте он растворим плохо, поэтому растворять его не нужно. В шприц отберите 2 мл циклогексанола.

2. Поставьте стакан с азотной кислотой на песчаную баню и нагревайте, пока от кислоты не пойдёт пар (оптимальная температура 90 °С, но удержать её довольно трудно). Добавьте 2—3 капли циклогексанола и тщательно перемешивайте, пока не пойдут бурые пары. Когда появятся бурые пары, по каплям, при перемешивании, не допуская сильного бурления, добавляйте в реакционную смесь циклогексанол. Не добавляйте новые порции циклогексанола, пока реакция не начнётся, иначе возможно разбрызгивание реакционной смеси!

3. Когда весь циклогексанол будет добавлен, снимите стакан с песчаной бани и остужайте 2—3 мин. После этого охладите стакан в кристаллизаторе с водой и льдом, постоянно перемешивая содержимое. Выпадают белые кристаллы. Если вы нагревали реакционную смесь недолго, то в ней останется вода из азотной кислоты. Если же воды в стакане не остаётся, добавьте её (3—5 мл) и перемешайте, не вынимая стакан из кристаллизатора.

4. Продукт отфильтруйте под вакуумом на воронке с фильтрующим дном. Предварительно промойте воронку ледяной водой, чтобы она остыла.

Продукт на фильтре промойте один раз ледяной водой, переложите в чашку Петри, прикройте бумагой и оставьте сушиться на воздухе. Чистый продукт — белые кристаллы. Если кристаллы жёлтые, значит, их плохо отмыли. Если кристаллы бесформенные и липкие, значит, часть циклогексанола не прореагировала.

5. В отчёте напишите схему реакции окисления циклогексанола азотной кислотой, опишите порядок ваших действий и внешний вид продукта.

Личный результат

Я знаю, с какими проблемами можно столкнуться при проведении реакций окисления органических соединений.

Я умею проводить реакцию с последующим выделением твёрдого продукта.

§ 33

Расчётные задачи на нахождение массовой (объёмной) доли выхода продукта реакции

В 8 классе вы научились решать задачи на расчёт массы (количества, объёма) одного компонента реакции, если известна масса (количество, объём) другого. При этом предполагалось, что все реагенты полностью превращаются в продукты. В органических реакциях это не так — значительная часть исходных веществ не превращается в продукты или превращается в продукты побочных реакций.

Отношение количества (массы, объёма) продукта, которое получилось, к его количеству (массе, объёму), которое могло бы получиться из данного количества исходного вещества, называют ВЫХОДОМ РЕАКЦИИ.

Массовая доля практического выхода продукта (обозначается греческой буквой «эта» — η) — это отношение массы реально полученного продукта к массе продукта, рассчитанной по уравнению реакции (теоретический выход):

$$\eta = \frac{m(\text{практ.})}{m(\text{теор.})}$$

Объёмная доля практического выхода продукта (обозначается греческой буквой «фи» — φ) — это отношение объёма реально полученного газообразного продукта к объёму продукта, рассчитанному по уравнению реакции (теоретический выход):

$$\varphi = \frac{V(\text{практ.})}{V(\text{теор.})}$$

Эти величины выражают в процентах или в долях единицы.

Пример 1. Рассчитайте выход бромэтана, если из 23 г этанола и избытка остальных реагентов было получено 22 г продукта.

Решение. Теоретически из 23 г этанола можно получить 54,5 г бромэтана (23 г этанола соответствуют 0,5 моль, и из такого количества этанола теоретически может получиться такое же количество бромэтана). Однако реально получилось всего 22 г, что соответствует выходу $\eta = 22 : 54{,}5 = 0{,}40$, или 40 %.

Ответ. 40 %.

Пример 2. Рассчитайте массу этаналя, образующегося при окислении 46 г этанола, если реакция протекает с 15%-ным выходом.

Решение. Молярная масса этанола составляет 46 г/моль. Это значит, что 46 г этанола — это 1 моль. Согласно уравнению реакции из этого количества этанола получится 1 моль альдегида, т. е. 44 г. Однако с учётом 15%-ного выхода получится всего $44 \cdot 0{,}15 = 6{,}6$ г.

Ответ. 6,6 г.

Пример 3. В реакции дегидратации этанола выход составляет 30 %. Какую массу этанола нужно взять, чтобы получить 11,2 л этилена (н. у.)?

Решение. 11,2 л этилена — это 0,5 моль. Согласно уравнению реакции чтобы получить это количество этилена, нужно столько же этанола, т. е. 23 г. Однако с учётом 30%-ного выхода этой реакции потребуется $23 : 0{,}3 = 77$ г этанола.

Ответ. 77 г.

Иногда, чтобы повысить выход продукта по отношению к самому ценному реагенту, один из дешёвых реагентов берут в избытке. Избыток обычно подбирают опытным путём и указывают в методиках синтеза. Если известен избыток, который нужно взять, то для расчёта массы (количества) соответствующего реагента к теоретической массе (количеству) прибавляют её же, умноженную на избыток. Или, что то же самое, теоретическую массу (количество) умножают на единицу плюс избыток.

Пример 4. Рассчитайте массы пентанола-1 и уксусной кислоты, необходимых для получения 20 г пентилацетата $H_3C{-}(CH_2)_4{-}OOC{-}CH_3$, если уксусная кислота должна быть в 20%-ном избытке. Вещества реагируют в соотношении 1 : 1.

Решение. Молярная масса пентилацетата составляет 130 г/моль. Это значит, что 20 г пентилацетата — это $20 : 130 = 0{,}154$ моль. Следовательно, нужно взять такое же количество пентанола и $0{,}154 \cdot (1 + 0{,}20) = 0{,}185$ моль уксусной кислоты. Молярная масса пентанола 88 г/моль, уксусной кислоты — 60 г/моль. Это значит, что пентанола нужно взять $0{,}154 \cdot 88 = 13{,}6$ г, а уксусной кислоты — $0{,}185 \cdot 60 = 11{,}1$ г.

Ответ. 13,6 г пентанола, 11,1 г уксусной кислоты.

Массовая доля практического выхода продукта. Объёмная доля практического выхода продукта

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Рассчитайте выход адипиновой кислоты, если из 20 г циклогексанола было получено 21 г адипиновой кислоты.

2. Из 20 г аллилбромида $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}Br$ получили 18 г аллилизотиоцианата $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}N{=}C{=}S$. Рассчитайте выход аллилизотиоцианата.

3. При нагревании с фосфорной кислотой *трет*-бутилового спирта (2-метилпентанол-2) с 80%-ным выходом образуется изобутен (2-метилпропен). Рассчитайте массу изобутена, который получится из 100 г *трет*-бутилового спирта.

4. Рассчитайте массу пентанола-1, необходимого для получения 10 г пентаналя (валерианового альдегида), если выход реакции составляет 8 %.

5. Рассчитайте массу бутанола, который потребуется для получения 50 г бутилбромида, если выход реакции составляет 60 %. Рассчитайте массы серной кислоты и бромида калия, если эти вещества желательно брать в 20%-ном избытке.

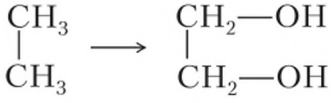
§ 34 Многоатомные спирты

- *Какие вещества относят к спиртам?*
- *Перечислите важнейшие свойства спиртов.*
- *Встречались ли вы в быту с глицерином? Если да, то что вы можете сказать о физических свойствах этого вещества?*
- *В чём заключается реакция нейтрализации?*

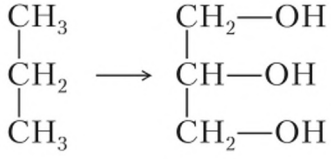
К МНОГОАТОМНЫМ СПИРТАМ относят органические соединения, в молекулах которых содержится несколько гидроксильных групп, соединённых с углеводородным радикалом.

Формулы многоатомных спиртов, как и одноатомных, можно вывести из формул соответствующих углеводородов, заменяя в них атомы водорода гидроксильными группами.

Если, например, в формуле этана гидроксильными группами заменить два атома водорода (по одному у каждого атома углерода), то получится формула двухатомного спирта *этиленгликоля* (этандиола-1,2):



Из формулы пропана можно вывести формулу трёхатомного спирта *глицерина* (пропантриола-1,2,3):



По Международной номенклатуре названия многоатомных спиртов составляют следующим образом: основа названия — название предельного углеводорода с таким же числом атомов углерода с добавлением суффиксов **-диол-**, **-триол-** и т. д., затем через дефис цифрами указывают положение гидроксильных групп в углеродной цепи.

Физические свойства. Этиленгликоль и глицерин — бесцветные сиропообразные жидкости сладковатого вкуса. Этиленгликоль кипит при температуре 197,6 °С, а глицерин — при температуре 290 °С. Этиленгликоль очень ядовит!

Многоатомные спирты — вязкие жидкости. Их вязкость обусловлена большим количеством водородных связей между молекулами.

Лабораторный опыт 1. *Вязкость спиртов*

Взболтайте сосуды с этанолом (или пропанолом), этиленгликолем и глицерином. Какие из этих жидкостей подвижные, а какие — вязкие?

- Расположите исследованные вещества в порядке возрастания вязкости.
- Можно ли по вязкости различить многоатомные и одноатомные спирты? Если да, то как различается их вязкость?

Из-за большого количества полярных групп –OH многоатомные спирты не смешиваются с неполярными растворителями (в том числе с гексаном), но зато прекрасно растворимы в воде.

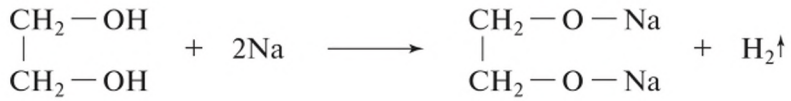
Лабораторный опыт 2. *Растворимость спиртов*

Проверьте, смешиваются ли этанол (или пропанол), этиленгликоль и глицерин: а) с этанолом; б) с гексаном. В обоих случаях не забывайте энергично перемешивать!

- Отличается ли растворимость одноатомного спирта от растворимости многоатомных спиртов?

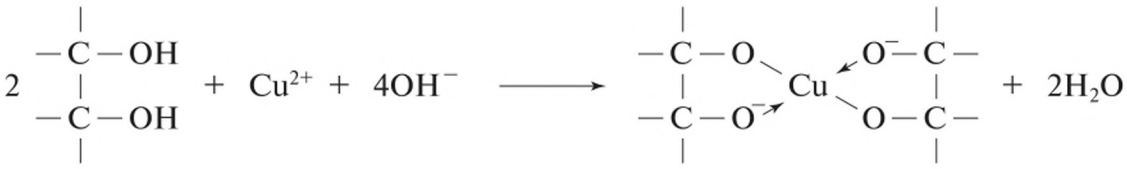
Химические свойства. Многоатомные спирты вступают в те же реакции, что и одноатомные. Но если группы –OH расположены у соседних атомов углерода (1,2-*диолы*), то многоатомные спирты проявляют и некоторые специфические свойства.

Многоатомные спирты, как и одноатомные, проявляют кислотные свойства:



Из-за индуктивного эффекта соседних групп –OH многоатомные спирты более сильные кислоты, чем одноатомные, однако из-за высокой вязкости они реагируют с натрием медленнее. Чтобы снизить вязкость, их нужно растворить в подходящем растворителе, не реагирующем с натрием, например в диоксане.

Щелочные растворы 1,2-диолов дают голубое окрашивание с солями меди за счёт образования комплексного соединения:



Лабораторный опыт 3. *Образование комплексного соединения многоатомного спирта с медью*

В пробирку налейте свежеприготовленный 10%-ный раствор NaOH на 2—3 см по высоте, прилейте исследуемый спирт на 0,5 см. Полностью перемешайте. Добавьте несколько капель 1%-ного раствора $CuSO_4$ и снова перемешайте. Что наблюдается?

- В каком случае наблюдается осадок гидроксида меди(II), а в каком — растворимое комплексное соединение?
- Можно ли по реакции щелочного раствора с сульфатом меди(II) различить многоатомные и одноатомные спирты? Если да, то как?

Образование ярко-синего раствора при добавлении глицерина к свежеприготовленному раствору гидроксида меди(II) в присутствии щёлочи — качественная реакция на многоатомные спирты.

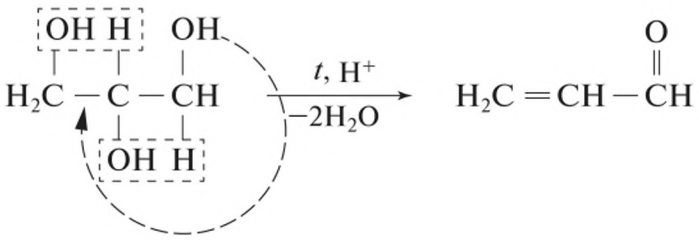
В 1,2-диолах окислители легко разрывают связь С—С между соседними группами –ОН, поэтому такие многоатомные спирты окисляются легче, чем одноатомные.

Лабораторный опыт 4. *Окисление спиртов*

Возьмите три пробирки. В первую налейте глицерин, во вторую — этиленгликоль, в третью — этанол (или пропанол). В каждую пробирку добавьте по нескольку капель раствора $KMnO_4$.

- Какие спирты окисляются?
- Можно ли по этой реакции различить многоатомные и одноатомные спирты? Если да, то как?

Под действием концентрированных кислот глицерин дегидратируется с образованием акролеина:



Этанол для дегидратации требует более жёстких условий и в этих условиях не дегидратируется.

Лабораторный опыт 5. *Дегидратация спиртов*

Опыт проводить в хорошо проветриваемом помещении!

Возьмите три пробирки. В первую пробирку налейте на 1—2 см по высоте этанол, во вторую — этиленгликоль, в третью — глицерин. В каждую пробирку добавьте такой же объём концентрированной фосфорной кислоты. Нагрейте пробирки на водяной или песчаной бане. Извлеките пробирки из бани и понюхайте.

- Где запах продуктов явно отличается от запаха реагентов?

Многоатомные спирты. Этиленгликоль. Глицерин. Качественная реакция на многоатомные спирты

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие соединения называют многоатомными спиртами? Приведите молекулярную, структурную и электронную формулы бутантриола-1,2,4.

2. Запишите структурные формулы двух гомологов этиленгликоля.

3. Охарактеризуйте химические свойства этиленгликоля и глицерина. Напишите уравнения соответствующих реакций и перечислите одинаковые и различные свойства одноатомных и многоатомных спиртов.

4. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

а) $CH_3—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH_2Cl \longrightarrow CH_2=CH_2 \longrightarrow HO—CH_2—CH_2—OH$

б) $HO—CH_2—CH_2—OH \longrightarrow Cl—CH_2—CH_2—Cl \longrightarrow CH\equiv CH \longrightarrow CH_3—CH_3 \longrightarrow CH_3—CH_2Cl \longrightarrow CH_3—CH_2OH \longrightarrow CH_2=CH_2 \longrightarrow HO—CH_2—CH_2—OH$

5. Какой объём газа (в литрах) выделился, если на 3,6 г глицерина подействовали металлическим натрием, взятым в избытке (н. у.)?

6. При действии избытка металлического натрия на смесь, содержащую 6,2 г этиленгликоля и неизвестную массу глицерина, выделилось 5,6 л водорода (н. у.). Вычислите состав смеси в процентах.

7. Какую массу (в килограммах) этиленгликоля можно получить из 108 $м^3$ этилена (н. у.), если известно, что массовая доля выхода продукта реакции составляет 0,78 от теоретического?

Проектная работа

Получите акролеин из глицерина, не используя кислоту.

Личный результат

Я умею составлять уравнения реакций, подтверждающих свойства многоатомных спиртов, и проводить качественную реакцию на многоатомные спирты.

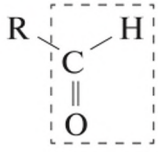
Карбонильные соединения: альдегиды и кетоны

§ 35

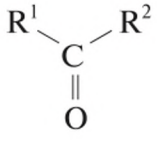
• *Продуктом какой уже знакомой вам реакции является ацетальдегид? Запишите уравнение этой реакции и укажите условия её протекания.*

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — это органические вещества, которые содержат карбонильную группу >C=O. К ним относят альдегиды и кетоны.

В *альдегидах* карбонильная группа связана хотя бы с одним атомом водорода, а в *кетонах* — с двумя атомами углерода:



альдегидная группа

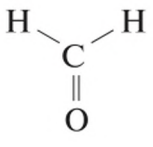


альдегид

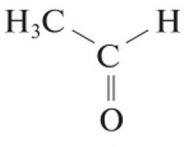
кетон

Общая формула гомологических рядов альдегидов и кетонов одинаковая — $C_nH_{2n}O$, поэтому между альдегидами и кетонами возможна межклассовая изомерия. У альдегидов возможна изомерия углеродного скелета, а у кетонов ещё и изомерия положения функциональной группы.

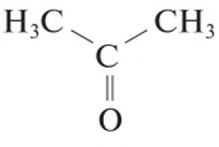
Простейший представитель альдегидов — *метаналь* (*формальдегид*). Его свойства, однако, несколько отличаются от свойств других альдегидов, так как в нём нет связи C—C. Простейший представитель кетонов — *ацетон*. Многие альдегиды, например ванилин, используют как душистые вещества.



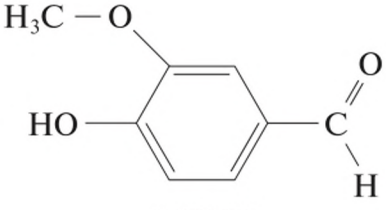
формальдегид



ацетальдегид



ацетон



ванилин

В молекулах альдегидов между атомами углерода и водорода существует σ-связь, а между атомами углерода и кислорода — одна σ- и одна π-связь. Атом углерода находится в состоянии sp^2-гибридизации (рис. 45). Электронная плотность, преимущественно π-связи как наиболее подвижной, смещается от атома углерода к более электроотрицательному атому кислорода. В связи с этим атом углерода приобретает частичный положительный заряд, а атом кислорода — частичный отрицательный.

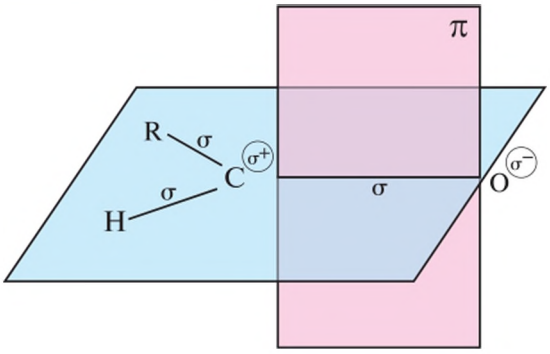
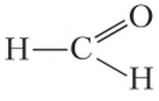
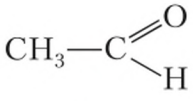


Рис. 45. Образование связей в молекулах альдегидов

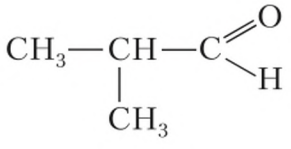
Номенклатура. Названия альдегидов происходят от исторических названий соответствующих органических кислот, в которые эти альдегиды превращаются при окислении (муравьиный альдегид, уксусный альдегид, пропионовый альдегид и т. д.). По международной номенклатуре названия альдегидов образуют от названий соответствующих углеводородов с прибавлением суффикса **-аль**. Перед названием указывают положение и названия заместителей в углеродной цепи, например:



метаналь
(муравьиный альдегид,
формальдегид)

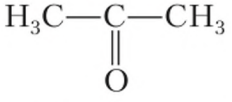


этаналь
(уксусный альдегид,
ацетальдегид)

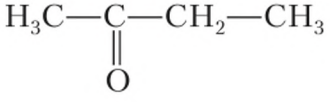


2-метилпропаналь
(изомасляный альдегид)

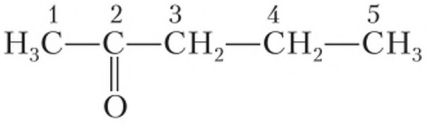
Название кетогруппы отражают суффиксом **-он**, например:



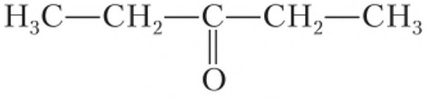
ацет**он**, или пропан**он**



бутан**он**



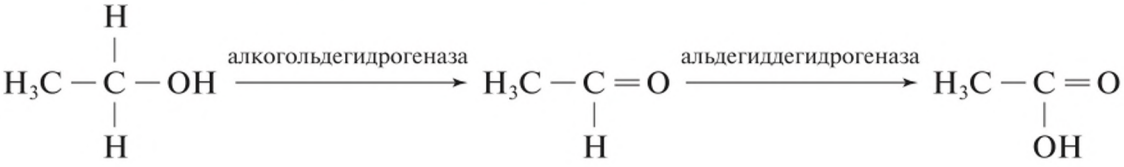
пентан**он**-2



пентан**он**-3

Физические свойства. Метаналь — бесцветный газ с резким запахом. Раствор метаналя в воде (35—40%-ный) называют *формалином*. Остальные члены ряда альдегидов — жидкости, а высшие альдегиды — твёрдые вещества. Ацетон — легколетучая жидкость. Альдегиды плохо растворимы в воде (даже этаналь растворим ограниченно). Кетоны C_3—C_4 смешиваются с водой неограниченно, далее их растворимость падает. Альдегиды пахнут сильно и часто приятно (тем приятнее, чем длиннее углеродная цепь), кетоны — более резко.

Биологическое действие. Метаналь и этаналь ядовиты. Этаналь образуется в организме как промежуточный продукт окисления этанола и далее окисляется до уксусной кислоты:



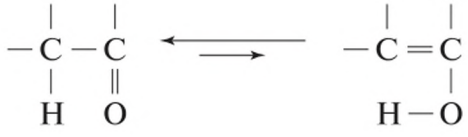
У некоторых людей плохо работает фермент альдегиддегидрогеназа, вследствие чего у них снижена переносимость алкоголя. При недостаточности альдегиддегидрогеназы даже небольшие дозы этилового спирта вызывают покраснение лица, головокружение, тошноту и рвоту, так как в крови накапливается токсичный уксусный альдегид.

Химические свойства. Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены следующими деталями электронного строения их молекул:

а) частичным положительным зарядом на атоме углерода группы C=O, по которому легко идёт нуклеофильное присоединение;

б) атомом водорода у углерода, соседнего с группой C=O, который обладает слабокислым характером. Сильные основания могут его отобрать с образованием *карбоаниона* (аниона с зарядом на атоме углерода). Карбанионы — сильные нуклеофилы и могут вступать в дальнейшие реакции;

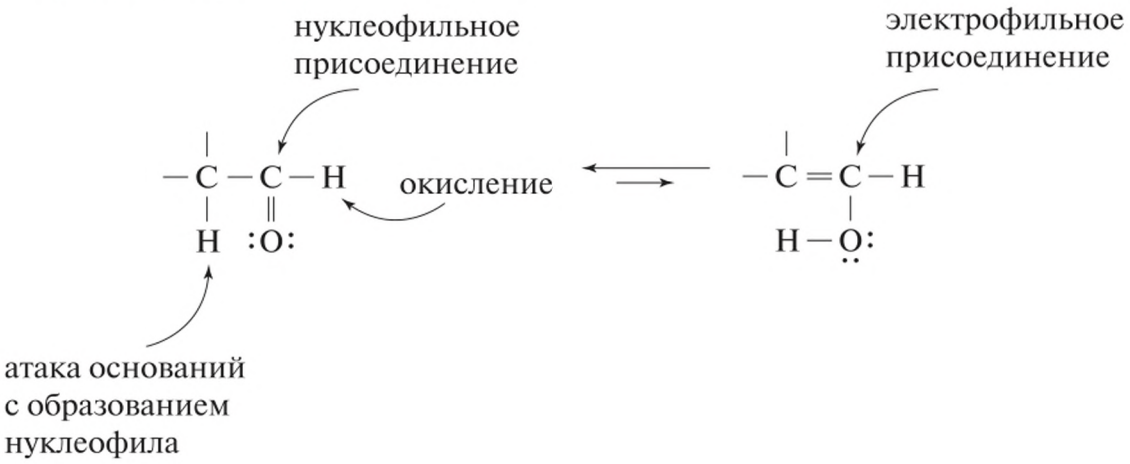
в) двойной связью, которая образуется в результате *кето-енольной таутомерии* — равновесия перехода иона H^+ от атома углерода к атому кислорода:



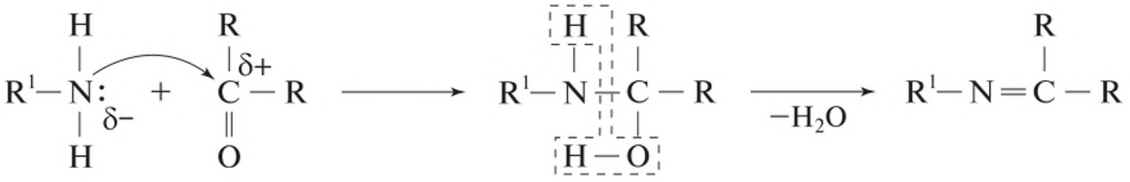
кетоформа енольная форма

Равновесие очень сильно смещено влево, но иногда имеющегося количества енольной формы достаточно для присоединения по двойной связи;

г) атомом водорода, связанным с группой C=O (у альдегидов), из-за чего атом углерода легко окисляется:

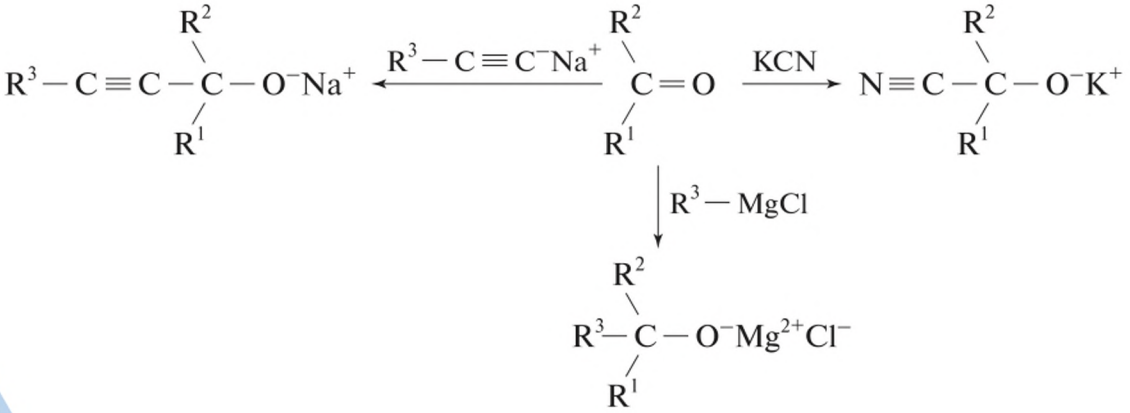


Нуклеофильное присоединение. В качестве нуклеофилов к связи C=O могут присоединяться, например, амины $R—NH_2$. Эта реакция начинается с атаки карбонильного углерода неподелённой парой азота:



В результате образуются *имины* — соединения с двойной связью N=C. Именно нуклеофильное присоединение аминогрупп белков к формальдегиду и этаналю обусловливает токсичность этих альдегидов.

Следует отметить, что нуклеофильное присоединение по карбонильному атому углерода — ценный метод образования связи C—C в органическом синтезе:



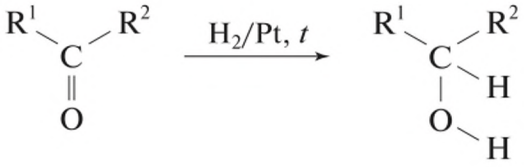
Лабораторный опыт 1. *Нуклеофильное присоединение к альдегидам*

Опыт проводить в хорошо проветриваемом помещении!

В пробирку налейте 1—2 мл этанола, 0,2 мл анилина и каплю концентрированной уксусной кислоты. Добавьте 2 мл 10%-ного спиртового раствора ванилина. Закрепите пробирку в штативе и поставьте нагреваться на водяную баню (не допуская бурления). За 5 мин до конца урока извлеките пробирку из песчаной бани и охладите в кристаллизаторе со снегом. Если из холодного раствора ничего не выпадет, потрите стенки пробирки стеклянной палочкой.

- Как выглядит продукт реакции? Что вы можете сказать о его растворимости в спирте?
- Нарисуйте структурную формулу продукта реакции.

К карбонильной группе также возможно присоединение водорода (гидрирование), но на практике эту реакцию используют редко:



Окисление. Альдегиды (но не кетоны!) — одни из самых сильных восстановителей среди органических веществ. Они окисляются даже такими слабыми окислителями, как ион Ag^+ (*реакция серебряного зеркала*). В эту реакцию вступает большинство растворимых в воде альдегидов, поэтому она считается качественной реакцией на альдегиды.

Лабораторный опыт 2. *Реакция серебряного зеркала*

Возьмите три чистые пробирки, налейте в каждую на 1 см по высоте раствор аммиака NH_3 и столько же раствора нитрата серебра. В первую пробирку добавьте раствор формальдегида, во вторую — раствор ванилина, в третью — ацетон. Нагрейте пробирки на песчаной бане.

- В какой пробирке видны признаки протекания химической реакции?

В реакции с формальдегидом наблюдается выделение блестящего осадка на стенках пробирки:

$$R{-}COH + AgNO_3 + 2NH_3 \rightarrow R{-}COO^-NH_4^+ + 2Ag\downarrow + NH_4NO_3$$

Нерастворимые в воде альдегиды тоже реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, но серебро при этом выделяется в виде чёрного порошка. Кетоны, в отличие от альдегидов, не окисляются ионом Ag^+. Также не окисляются альдегиды, в молекулах которых альдегидная группа сопряжена с бензольным кольцом (ароматические альдегиды; к ним относится, например, ванилин).

Альдегиды (не ароматические) легко окисляются свежеосаждённым гидроксидом меди(II) в щелочной среде. При этом образуется красный оксид меди(I) и соль кислоты, соответствующей альдегиду:

$$R{-}COH + 2Cu(OH)_2 + OH^- \rightarrow R{-}COO^- + Cu_2O\downarrow + H_2O$$

Кетоны гидроксидом меди(II) не окисляются. Эта реакция, как и реакция серебряного зеркала, считается качественной реакцией на альдегиды.

Лабораторный опыт 3. *Восстановление гидроксида меди(II)*

Возьмите три пробирки. Налейте в каждую пробирку раствор NaOH на 1—2 см по высоте, добавьте 0,5 мл раствора $CuSO_4$ и перемешайте. Так вы получите голубой осадок гидроксида меди(II) $Cu(OH)_2$. В первую пробирку добавьте раствор формальдегида, во вторую — раствор ванилина, в третью — ацетон (по 1—2 капли). Нагрейте пробирки на песчаной бане.

- Что наблюдается?

Реакции присоединения по двойной связи. Продемонстрировать подобные реакции можно на примере взаимодействия брома с ацетоном.

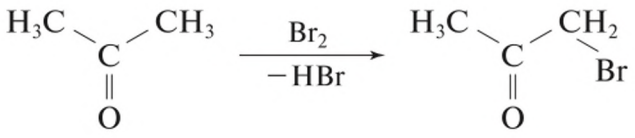
Лабораторный опыт 4 (демонстрационный). *Реакция брома с ацетоном*

Опыт проводить под тягой!

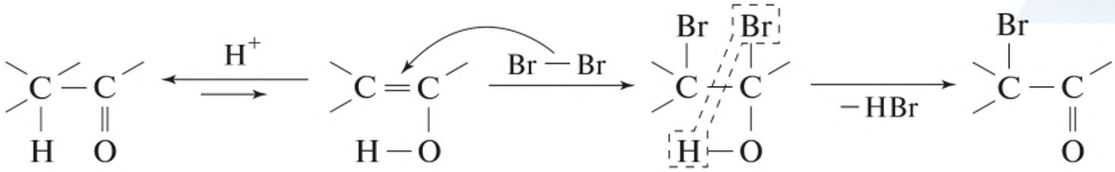
На дно стакана нужно налить немного ацетона, капнуть несколько капель брома, прикрыть стаканом побольше и подождать.

- Что наблюдается?

В этом опыте реакция поначалу не идёт, а потом бром резко обесцвечивается. Образуется бромацетон — вещество со слезоточивым действием:



Формально это реакция замещения, а реально — реакция присоединения брома к двойной связи енольной формы с последующим отщеплением бромоводорода:



Превращение карбонильных соединений в енольную форму катализируется кислотами. В этой реакции выделяется кислота, т. е. продукт реакции одновременно её ускоряет. В связи с этим скорость реакции нарастает очень быстро и реакционная смесь может даже выплеснуться из сосуда.

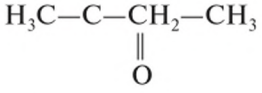
Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие соединения относят к альдегидам, а какие — к кетонам? Приведите примеры.

2. Почему у альдегидов невозможна изомерия положения функциональной группы?

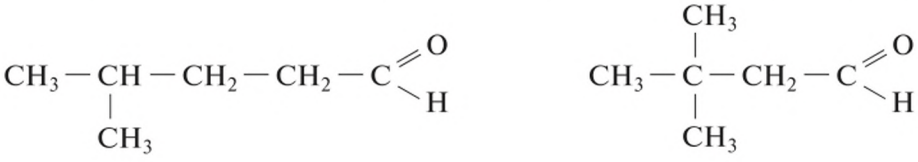
3. Сколько минимально атомов углерода должно быть в углеводородном радикале альдегида, чтобы была возможна изомерия углеродного скелета?

4. Сколько существует кетонов, изомерных бутанону?



5. На основе представлений об электронных орбиталях поясните, каково строение функциональной группы альдегидов и чем оно отличается от строения функциональной группы спиртов.

6. Приведите названия веществ, имеющих следующие структурные формулы:



7. Изобразите структурные формулы всех альдегидов, молекулярная формула которых $C_5H_{10}O$, и назовите их.

8. Составьте уравнения всех реакций, при помощи которых можно получить альдегиды и кетоны (см. § 24, 28, 31).

9. Составьте уравнения реакций окисления этанола и пропанола. В чём сходство и различия в строении молекул полученных продуктов?

10. Напишите структурную формулу вещества состава C_4H_8O, если известно, что оно взаимодействует с гидроксидом меди(II) и при окислении образует 2-метилпропановую кислоту. Назовите это вещество.

11. При сжигании 7,5 г органического вещества (н. у.) образуется 4,5 г водяного пара и 11 г оксида углерода(IV). Найдите молекулярную формулу вещества и назовите его, если известно, что плотность его пара по водороду равна 15.

12. Какой объём воздуха (н. у.) потребуется для окисления метанола, если нужно получить 1 т раствора с массовой долей метаналя 40 %?

13. Как можно двумя способами доказать, что в данном растворе содержится альдегид? Приведите уравнения соответствующих реакций.

14. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

а) $CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3{-}COH \longrightarrow CH_3{-}CH_2OH \longrightarrow$
$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Br \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow CH_3{-}CH_2OH \longrightarrow CH_3{-}COH$

б) $CH_4 \longrightarrow HCOH \longrightarrow CH_3OH \longrightarrow CH_3Cl \longrightarrow C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5OH \longrightarrow$
$\longrightarrow CH_3COOH$

15. Окислили 2 моль метанола, а образовавшийся метаналь растворили в 200 г воды. Вычислите содержание метаналя в растворе (в процентах).

16. При окислении этаналя выделилось 2,7 г серебра. Вычислите, какой объём (в литрах) ацетилена потребовался для получения необходимой массы этаналя $CH_3{-}COH$ (н. у.).

17. Используя Интернет, подготовьте электронные презентации на тему «Применение формальдегида в промышленности», «Альдегиды и кетоны как душистые вещества».

Карбонильные соединения. Карбонильная группа. Альдегиды. Кетоны. Карбоанион. Кето-енольная таутомерия. Имины. Реакция серебряного зеркала. Качественные реакции на альдегиды

Личный результат

Я знаю состав и строение альдегидов и кетонов, их функциональные группы.
Я умею называть альдегиды и кетоны по международной номенклатуре.
Я могу объяснить зависимость свойств альдегидов и кетонов от строения их функциональной группы.
Я могу проводить качественные реакции на альдегиды.
Я умею составлять схемы реакций, подтверждающих свойства альдегидов и кетонов.

Карбоновые кислоты

§ 36

• *Запишите структурную формулу уксусной кислоты и выделите функциональные группы — карбонильную и гидроксильную.*
• *Что такое гомологи? Приведите два примера гомологов уксусной кислоты.*
• *На основании жизненного опыта опишите физические свойства уксусной кислоты.*

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ — это вещества, содержащие в качестве функциональной группы карбоксильную группу —COOH.

Пример карбоновой кислоты — уксусная кислота CH_3COOH. Уже в древности она была выделена из уксуса, который получался при скисании вина.

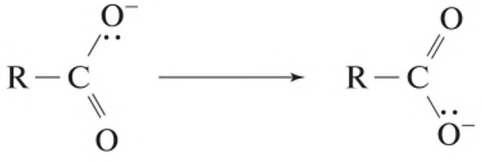
Карбоновые кислоты классифицируют: а) в зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле на *одноосновные*, *двухосновные* и *многоосновные*; б) в зависимости от природы радикала на *предельные*, *непредельные* и *ароматические*.

В молекулах одноосновных предельных карбоновых кислот имеется одна карбоксильная группа, связанная с атомом водорода или предельным углеводородным радикалом. Их общая формула $C_nH_{2n+1}COOH$ или $C_nH_{2n+2}O_2$

Карбоновые кислоты проявляют заметные кислотные свойства даже в воде, так как образующийся при их диссоциации карбоксилат-анион

$$R{-}COOH \rightleftharpoons R{-}COO^- + H^+$$

стабилизирован сопряжением (см. § 12):



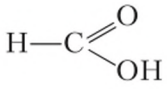
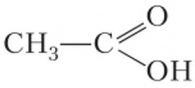
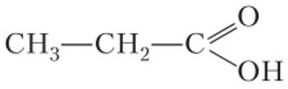
Номенклатура. Чаще всего употребляют исторически сложившиеся названия кислот (муравьиная, уксусная и т. д., рис. 46). По международной номенклатуре названия карбоновых кислот образуют от названий соответствующих углеводородов с прибавлением окончания **-овая** и слова **кисло-**

та, например: метановая кислота H—COOH, этановая кислота CH_3—COOH. Формулы и названия некоторых одноосновных предельных карбоновых кислот даны в таблице 14.

Изомерия. У карбоновых кислот возможна изомерия углеродного скелета. Кроме того, возможна межклассовая изомерия со сложными эфирами (см. § 37) и некоторыми многофункциональными соединениями.

Таблица 14

Предельные карбоновые кислоты

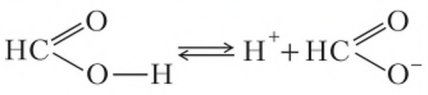
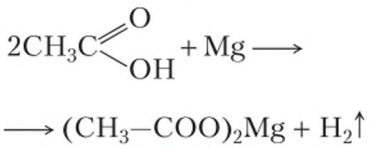
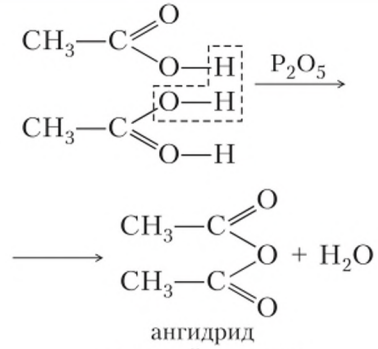
Формула	Название
	Муравьиная (метановая) кислота
	Уксусная (этановая) кислота
	Пропионовая (пропановая) кислота
Высшие карбоновые кислоты:	
$CH_3—(CH_2)_{14}—COOH$	Пальмитиновая кислота
$CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$	Стеариновая кислота

Химические свойства. Общие свойства карбоновых кислот аналогичны соответствующим свойствам неорганических кислот (табл. 15).

Рис. 46. Лимоны содержат лимонную кислоту, яблоки — яблочную, брусника — бензойную, муравьи выделяют при укусе муравьиную кислоту

Таблица 15

Химические свойства кислот

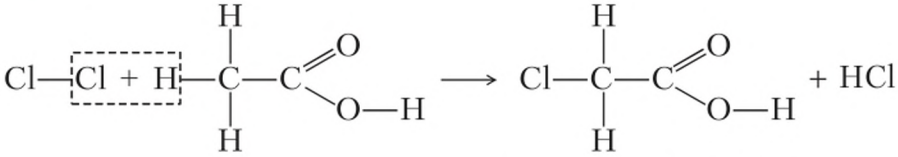
Свойства кислот	Химические реакции, характерные для кислот	
	неорганических	органических
1. Молекулы кислот в водном растворе диссоциируют	$HNO_3 = H^+ + NO_3^-$	
2. Кислоты реагируют с металлами	$2HCl + Mg = MgCl_2 + H_2\uparrow$ $\overset{0}{Mg} + 2H^+ = Mg^{2+} + \overset{0}{H_2}\uparrow$	 ацетат магния
3. Кислоты реагируют с основными и амофотерными оксидами и гидроксидами	$H_2SO_4 + MgO =$ $= MgSO_4 + H_2O$ $2H^+ + MgO = Mg^{2+} + H_2O$ $HCl + NaOH =$ $= NaCl + H_2O$ $H^+ + OH^- = H_2O$	$2HCOOH + MgO =$ $= (HCOO)_2Mg + H_2O$ формиат магния $2H^+ + MgO = Mg^{2+} + H_2O$ $CH_3COOH + NaOH =$ $= CH_3COONa + H_2O$ $H^+ + OH^- = H_2O$
4. Кислоты реагируют с солями более слабых и летучих кислот	$2HCl + CaCO_3 =$ $= CaCl_2 + H_2CO_3$ $\swarrow \quad \searrow$ $CO_2\uparrow \quad H_2O$ $2H^+ + CaCO_3 =$ $= Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$	$2CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2CO_3$ ацетат кальция $\swarrow \quad \searrow$ $CO_2\uparrow \quad H_2O$
5. Кислоты могут образовывать кислотные оксиды (или ангидриды)	$H_2SO_4 \overset{t}{=} SO_3\uparrow + H_2O$	 ангидрид уксусной кислоты

Продолжение

Свойства кислот	Химические реакции, характерные для кислот	
	неорганических	органических
6. Кислоты реагируют со спиртами	$CH_3–CH_2–OH + H–O–SO_2–OH \longrightarrow CH_3–CH_2O–SO_2OH + H_2O$ (сложный эфир этилового спирта и серной кислоты)	$CH_3–C(=O)–O–H + HO–C_5H_{11} \overset{H_2SO_4,\ t}{\rightleftharpoons} CH_3–C(=O)–O–C_5H_{11} + H_2O$ (изопентиловый спирт; сложный эфир изопентилового спирта и уксусной кислоты)

(Вещества, которые образуются при отщеплении воды от органических кислот, называют *ангидридами*.)

Карбоновые кислоты обладают и некоторыми специфическими свойствами, обусловленными наличием в их молекулах радикалов. Так, например, уксусная кислота реагирует с хлором:

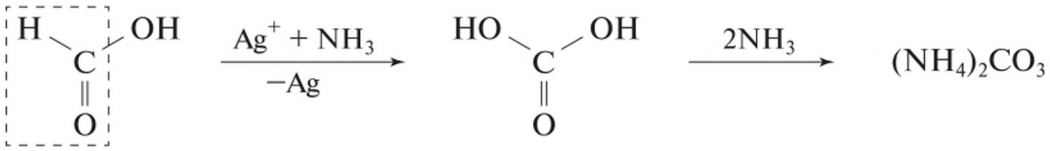


монохлоруксусная кислота

Муравьиная кислота по химическим свойствам несколько отличается от других карбоновых кислот.

1) Из всех одноосновных карбоновых кислот муравьиная кислота — самая сильная. Это связано с тем, что углеводородные радикалы подают на карбоксильную группу электронную плотность по индуктивному эффекту (см. § 8).

2) Муравьиную кислоту можно рассматривать как альдегид, поэтому она вступает в реакцию серебряного зеркала:



3) При нагревании с концентрированной серной кислотой муравьиная кислота отщепляет воду и образуется оксид углерода(II):

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} H_2O + CO\uparrow$$

Эту реакцию иногда используют для получения оксида углерода(II) в лаборатории.

Карбоновые кислоты

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие соединения относят к карбоновым кислотам? Как их классифицируют? Приведите по одному примеру из каждой группы кислот.

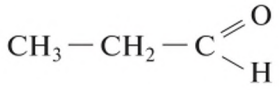
2. Изобразите электронную формулу уксусной кислоты и поясните, как происходит перекрывание и сдвиг электронных орбиталей при образовании химических связей в карбоксильной группе.

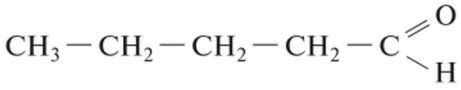
3. Как изменяются свойства водородных атомов гидроксильных групп в ряду веществ: одноатомные спирты, многоатомные спирты, карбоновые кислоты? Почему?

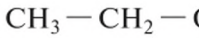
4. Какие две кислоты имеют общую молекулярную формулу $C_4H_8O_2$? Назовите их.

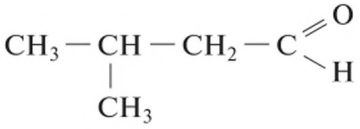
5. Какая из кислот — монохлоруксусная $ClCH_2—COOH$ или уксусная $CH_3—COOH$ — должна быть более сильной? Ответ мотивируйте.

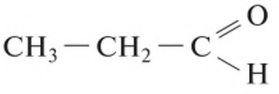
6. Из веществ, формулы которых даны ниже, выпишите отдельно: а) гомологи: б) изомеры. Под формулами напишите названия соответствующих веществ:

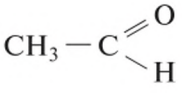


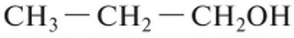


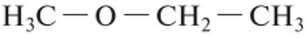












7. Напишите структурные формулы следующих кислот: а) 2,2-диметилпропановой; б) 3-метилбутановой; в) 2-метил-3-хлорпентановой. Какие из них являются изомерами? Дайте обоснованный ответ.

8. При анализе вещества нашли, что в его состав входят углерод, водород и кислород, массовые доли которых равны соответственно 0,4, 0,0666 и 0,5334. Найдите молекулярную формулу и назовите это вещество, если известно, что плотность его паров по воздуху равна 2,07.

9. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить карбоновые кислоты: а) взаимодействием солей карбоновых кислот с концентрированной серной кислотой; б) окислением альдегидов; в) окислением спиртов; г) каталитическим окислением предельных углеводородов.

10. Почему из всех карбоновых кислот только муравьиную можно применять в качестве восстановителя?

11. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

$$CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3{-}COH \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Br \longrightarrow C_2H_4 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3{-}COH \longrightarrow CH_3{-}COOH \longrightarrow CH_3{-}COONa$$

12. Составьте схему генетической связи между углеводородами, спиртами. альдегидами и карбоновыми кислотами. Проверьте выполнение этого задания у соседа по парте.

13. Восстановите левые части уравнений реакций по известным правым. Напишите полные ионные уравнения этих реакций.

1) ... + ... → $(CH_3COO)_2Ca + H_2$
2) ... + ... → $(CH_3COO)_2Mg + H_2O$
3) ... + ... → $HCOOC_2H_5 + H_2O$

14. Вычислите массу (в граммах) раствора с массовой долей муравьиной кислоты 70 %, потребовавшегося для нейтрализации 2 кг раствора, в котором массовая доля гидроксида натрия равна 0,7. Какая соль и сколько граммов её получится?

15. Какой объём метана потребуется для синтеза 30 т муравьиной кислоты, если массовая доля выхода продукта реакции 90 % (н. у.)?

Личный результат

Я умею составлять формулы карбоновых кислот и называть их по Международной номенклатуре.

Я могу объяснить зависимость свойств карбоновых кислот от наличия функциональной группы (—COOH).

Я умею составлять уравнения реакций, подтверждающих свойства карбоновых кислот.

Практическая работа 11. Получение и свойства уксусной кислоты

• *Повторите технику безопасности при работе в химической лаборатории.*

Оборудование. Пробирки, грушевидная колба (желательно), штатив с лапкой и муфтой, горелка или спиртовка, пробка под пробирку с отводной трубкой, стакан на 100 мл, водяная баня.

Реактивы. Ацетат натрия CH_3COONa, концентрированная серная кислота, уксусная кислота (20%-ный раствор), изоамиловый или любой другой первичный спирт, магний, цинк, насыщенный раствор карбоната натрия.

Меры безопасности. Работу проводить в хорошо проветриваемом помещении. Работать в защитных очках.

1. Получение уксусной кислоты. Поместите в пробирку 2—3 г ацетата натрия и добавьте 1,5—2 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в приёмную пробирку (рис. 47). Приёмную пробирку поставьте в стакан с водой. Нагревайте пробирку со смесью в пламени спиртовки до тех пор, пока в приёмной пробирке не соберётся 1,0—1,5 мл жидкости.

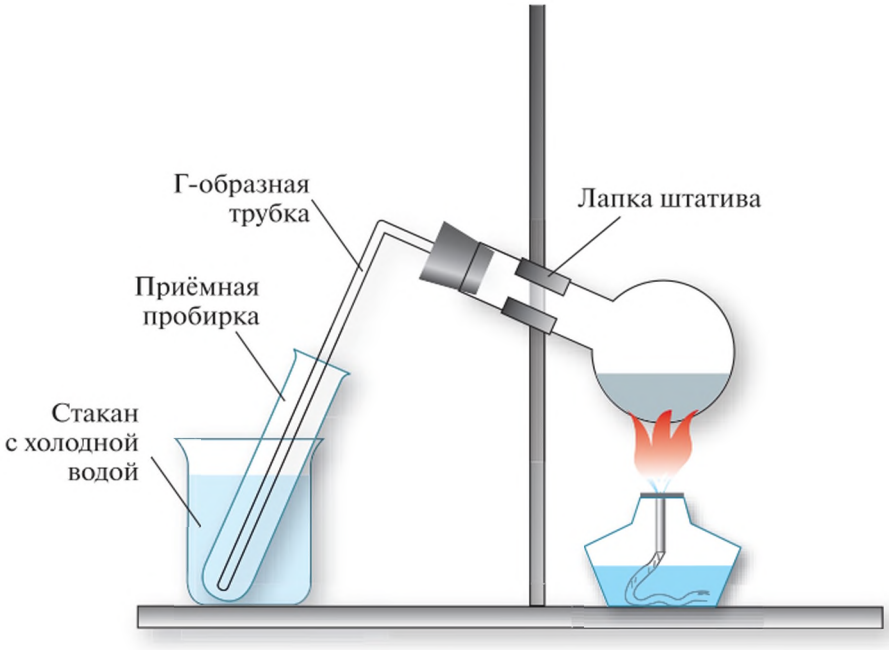


Рис. 47. Получение уксусной кислоты

• Какое вещество образовалось в пробирке-приёмнике? Как это доказать?

• Составьте уравнение соответствующей реакции.

2. Взаимодействие уксусной кислоты с металлами. В две пробирки налейте по 1 мл раствора (не концентрированной!) уксусной кислоты. В одну пробирку всыпьте немного стружек магния, а в другую — несколько гранул цинка.

• Что наблюдается? Напишите уравнения реакций в молекулярном и сокращённом ионном виде.

3. Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия. Проведите реакцию раствора уксусной кислоты с раствором карбоната натрия.

• Что наблюдается? Запишите уравнение реакции.

4. Взаимодействие уксусной кислоты со спиртом. В пробирку налейте 1 мл изоамилового или другого спирта, 0,5 мл уксусной кислоты и 1 каплю концентрированной серной кислоты. Сразу хорошо перемешайте. Поставьте пробирку на 5—10 мин на кипящую водяную баню.

• Пока смесь нагревается, нарисуйте структурную формулу образующегося сложного эфира.

Уксусная кислота здесь взята в избытке, чтобы полностью прореагировал спирт. Для удаления избытка кислоты через 10 мин извлеките пробирку из водяной бани и медленно приливайте к ней насыщенный раствор Na_2CO_3 (пока не перестанет выделяться газ). Когда газ перестанет выделяться, осторожно понюхайте продукт. На что похож его запах? Похож ли он на запах реагентов?

Личный результат

Я умею получать уксусную кислоту и доказывать, что это вещество относится к классу кислот.

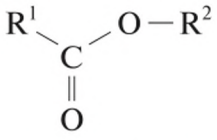
Сложные эфиры

§ 37

• *Запишите уравнение реакции уксусной кислоты с этиловым спиртом. Какие вещества получаются в результате реакции?*

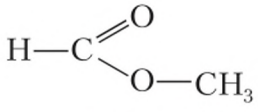
Органические вещества, которые образуются в реакциях кислот со спиртами, относят к СЛОЖНЫМ ЭФИРАМ.

Сложные эфиры органических кислот — соединения вида

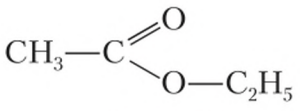


где R^1 и R^2 — углеводородные радикалы. Формулу сложного эфира можно получить, заменив в формуле карбоновой кислоты R^1COOH атом водорода на углеводородный радикал R^2.

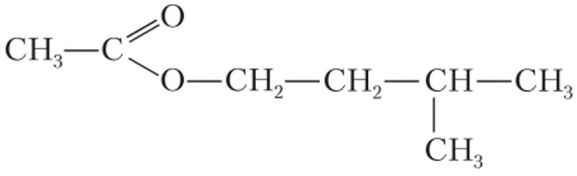
Номенклатура. Названия сложных эфиров образуют от названий соответствующих кислот и спиртов, например:



метилформиат,
или метиловый эфир муравьиной кислоты

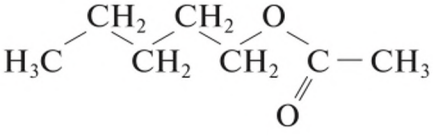


этилацетат,
или этиловый эфир уксусной кислоты

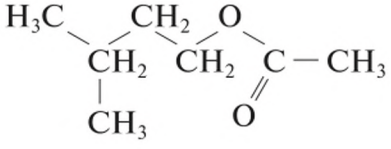


изопентилацетат, или изопентиловый
эфир уксусной кислоты

Изомерия. Для сложных эфиров характерна изомерия углеродного скелета. Например, пентилацетат и изопентилацетат изомерны друг другу:

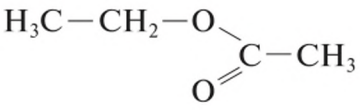


пентилацетат

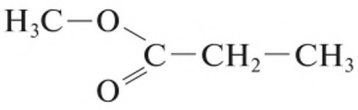


изопентилацетат

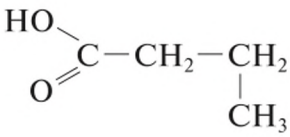
Кроме того, сложные эфиры с разными кислотными и спиртовыми радикалами, но одинаковым числом атомов углерода изомерны друг другу. Они же изомерны карбоновым кислотам с тем же числом атомов углерода (межклассовая изомерия):



этилацетат



метилпропанат



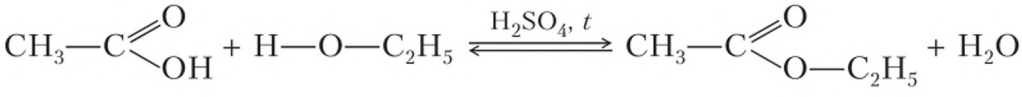
масляная (бутановая) кислота

Нахождение в природе и физические свойства. Сложные эфиры содержатся в цветках, фруктах, ягодах. Сложные эфиры простейших одноосновных кислот и спиртов — жидкости, легче воды, летучие и в большинстве случаев обладающие приятным запахом. Например, пентилацетат имеет запах яблок, изопентиловый эфир уксусной кислоты (изопентилацетат) — запах груши, бутиловый эфир масляной кислоты — запах ананаса (рис. 48).

Рис. 48. Запах груши и ананаса обусловлен сложными эфирами

Температуры кипения и плавления сложных эфиров зависят от общего числа атомов углерода. Для метиловых и этиловых эфиров она ниже, чем для соответствующих органических кислот, так как сложные эфиры не образуют водородных связей. В воде растворимы только сложные эфиры с небольшой относительной молекулярной массой.

Получение. Сложные эфиры в лаборатории получают главным образом при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии сильных кислот:



Реакции образования сложных эфиров называют РЕАКЦИЯМИ ЭТЕРИФИКАЦИИ[1].

[1] От лат. *aether* — эфир.

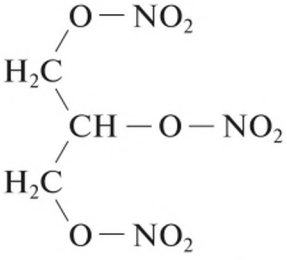
Реакции этерификации обратимы. Чтобы сместить равновесие такой реакции в сторону выделения сложного эфира, используют несколько способов, каждый из которых обладает своими достоинствами и недостатками.

1. Используют серную кислоту, которая связывает воду. Недостаток этого способа — огромное количество побочных реакций.

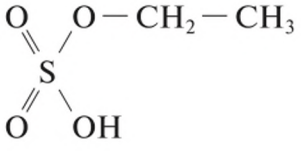
2. Берут избыток карбоновой кислоты, который потом нейтрализуют содой. В качестве катализатора при этом используют фосфорную кислоту или небольшие количества серной. Этот способ позволяет легко получить относительно чистый эфир; недостаток — повышенный расход карбоновой кислоты.

3. Воду с продуктами реакции отгоняют в специальном приборе (насадка Дина—Старка). В ней вода отделяется, а органические вещества возвращаются в реакционную смесь. В качестве катализатора тоже используют фосфорную кислоту или небольшие количества серной. Этот способ позволяет с хорошим выходом получить разные сложные эфиры, но требует сложного оборудования.

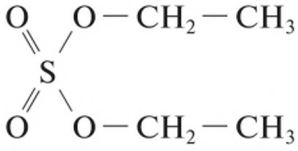
При взаимодействии неорганических кислот со спиртами тоже можно получить сложные эфиры этих кислот. Например, при нитровании глицерина получают нитроглицерин — сложный эфир глицерина и азотной кислоты. При взаимодействии серной кислоты с этанолом на холоде получают этилсульфат и диэтилсульфат:



нитроглицерин

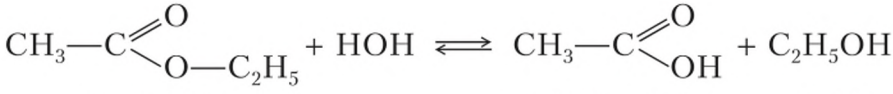


этилсульфат



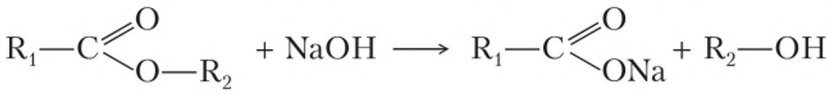
диэтилсульфат

Химические свойства. Характерное свойство сложных эфиров — их взаимодействие с водой — *гидролиз*:



этилацетат — уксусная кислота — этанол

Гидролиз протекает как в кислой, так и в щелочной среде. В щелочной среде гидролиз становится необратимым, поскольку щёлочь связывает карбоновую кислоту в соль:



Реакцию щелочного гидролиза сложного эфира называют ОМЫЛЕНИЕМ.

Сложные эфиры. Реакция этерификации. Щелочной гидролиз сложного эфира (омыление)

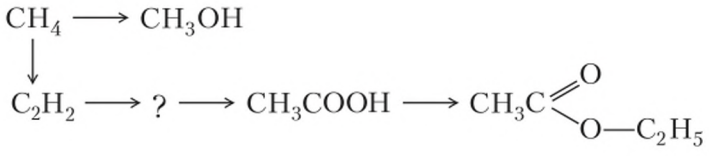
Подумайте, ответьте, выполните...

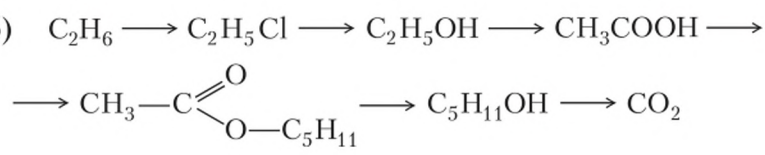
1. Какие вещества относят к сложным эфирам? Составьте два-три уравнения реакций их образования.

2. Какой вид изомерии характерен для сложных эфиров? Напишите формулы двух-трёх изомеров и их названия.

3. Охарактеризуйте физические и химические свойства сложных эфиров. Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

а) 

б) 

5. Какую массу (в граммах) этилацетата можно получить из 120 г уксусной кислоты и 138 г этанола, если выход сложного эфира равен 90 %?

Личный результат

Я умею составлять уравнения реакций этерификации.
Я знаю, в каком случае гидролиз сложного эфира необратим.

Жиры

§ 38

- *Какие методы определения состава веществ вам известны?*
- *Как образуются сложные эфиры?*
- *Что называют омылением?*
- *Исходя из жизненного опыта, охарактеризуйте на конкретных примерах физические свойства жиров.*
- *Из курса биологии вспомните, какое строение имеет клеточная мембрана (плазмалемма).*

Животные жиры и растительные масла относят к сложным эфирам, но они значительно отличаются от других сложных эфиров по некоторым свойствам и роли в биохимических процессах. По этой причине жиры принято рассматривать отдельно, как частный пример сложных эфиров.

Строение жиров. Жиры в природе. В курсе неорганической химии изучались два метода определения состава веществ: анализ и синтез. Для выяснения состава жиров учёные использовали оба эти метода. При нагревании жиров с водой (в щелочной среде) французский учёный Э. Шеврёль установил, что жиры расщепляются и образуются глицерин и различные карбоновые кислоты. Другой французский учёный — М. Бертло в 1854 г. осуществил обратный процесс: при нагревании глицерина с высшими карбоновыми кислотами он получил жиры и воду. На основании этих экспериментов был сделан следующий вывод:

ЖИРЫ представляют собой сложные эфиры глицерина и длинноцепочечных карбоновых кислот (рис. 49).

В жирах млекопитающих все остатки кислот предельные, а в рыбных и растительных жирах часть остатков содержит двойные связи. Двойные связи мешают плотной укладке молекул жиров, поэтому растительные жиры при комнатной температуре жидкие, а животные — твёрдые. Кроме того, двойные связи растительных жиров реагируют с кислородом воздуха, который «сшивает» соседние молекулы, и масло твердеет.

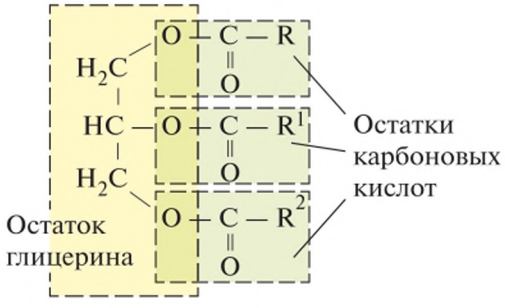


Рис. 49. Строение молекулы жира

Бертло Пьер Эжен Марселен (1827—1907)
Французский химик, академик, государственный деятель. Синтезировал (1854) аналоги стеарина, пальмитина, олеина и других жиров. Путём гидратации этилена получил этиловый спирт (1854). Впервые получил бензол, фенол, нафталин (1851). Из воды и оксида углерода(II) синтезировал муравьиную кислоту (1862). На основе ацетилена получил ряд ароматических углеводородов (1866).

Выполните задание 1 после параграфа.

Двойные связи в растительных жирах можно гидрировать водородом под давлением. При этом непредельные остатки кислот превращаются в предельные и жир становится твёрдым. Так получают маргарин.

Жиры можно химическим путём гидролизовать. Для этого их нагревают со щёлочью, в результате получается глицерин и натриевая соль длинноцепочечной кислоты:

$$C_3H_5(OCOC_{17}H_{35})_3 + 3NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3C_{17}H_{35}COONa$$

Щелочной гидролиз (омыление) жиров — исторически первый способ получения *мыла*.

Биологическая роль жиров. У животных жиры находятся в специальных жировых клетках. Под действием фермента липазы эти жиры могут гидролизоваться с образованием свободных карбоновых кислот. Карбоновые кислоты перемещаются с током крови. При необходимости они поступают в клетки, где окисляются в митохондриях — «энергетических станциях» клетки.

Выполните задание 2 после параграфа.

См. § 49

Жиры могут не только расходоваться, но и синтезироваться из глюкозы. Синтез жиров происходит в печени, причём примерно половина глюкозы в результате превращается в воду и углекислый газ. Из печени жиры поступают в кровь и распространяются по организму, откладываясь в жировой ткани. Таким образом, при избытке глюкозы (легко усваиваемого питательного вещества) она превращается в более трудно усваиваемое, но более энергетически выгодное вещество: при окислении 1 г глюкозы выделяется 18 кДж энергии, а при окислении 1 г жира — 40 кДж.

Жиры служат также строительным материалом для мембран клеток. Основу клеточных мембран составляет двойной слой *фосфолипидов*, в молекулах которых две гидроксильные группы глицерина образуют сложные эфиры с остатками длинноцепочечных карбоновых кислот, а третья — сложный эфир с неорганической фосфорной кислотой (рис. 50). Полярный остаток фосфорной кислоты (головка молекулы фосфолипида) гидрофилен

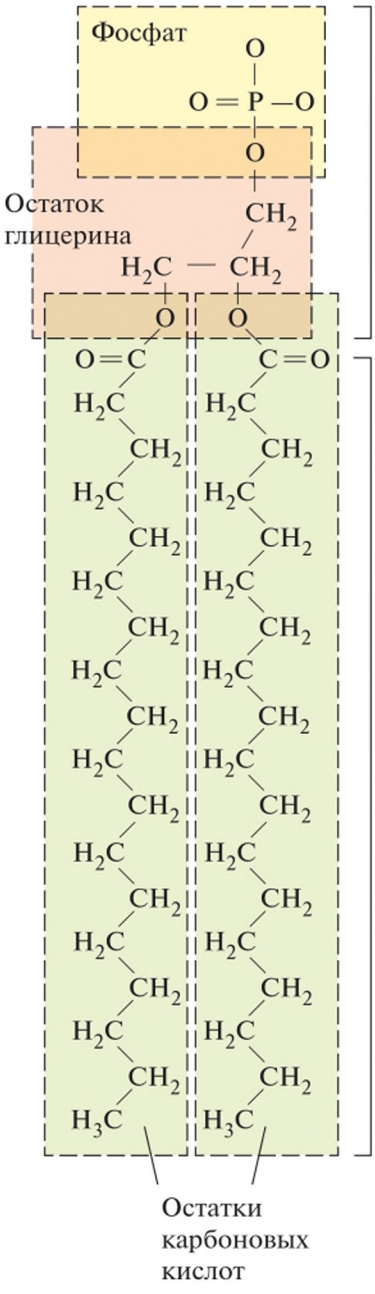


Рис. 50. Строение молекулы фосфолипида

(«любит» воду), а неполярные углеводородные радикалы (хвосты) — гидрофобны («боятся» воды). В двойном слое фосфолипидов гидрофобные хвосты обращены друг к другу, а гидрофильные головки остаются снаружи. В состав клеточной мембраны входят также молекулы белков, которые либо располагаются на внешней и внутренней поверхности двойного слоя фосфолипидов, либо погружены в него, либо пронизывают его насквозь.

Поскольку внутренняя часть фосфолипидной мембраны состоит из малополярных углеводородных радикалов, полярные вещества в ней не растворяются, а потому не проходят через неё. Однако есть ряд веществ, растворимых как в воде, так и в жирах. Такие вещества (этиловый спирт, метилмеркурхлорид $H_3C—Hg—Cl$, сероуглерод CS_2) легко проходят через липидные мембраны — для них нет преград в организме. Обычно они оказываются ядами.

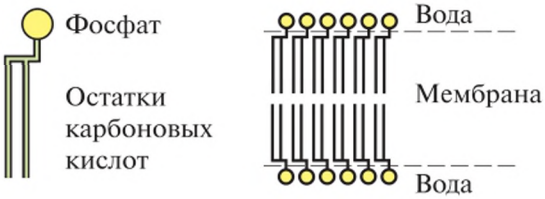


Рис. 51. Схематичное изображение молекулы фосфолипида (*слева*) и двойной слой фосфолипидов (*справа*)

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Запишите уравнение реакции этерификации глицерина стеариновой кислотой $C_{17}H_{35}COOH$.

2. Запишите реакцию омыления жира, содержащего два остатка пальмитиновой кислоты и один остаток олеиновой $C_3H_5(OCOC_{15}H_{31})_2(OCOC_{17}H_{33})$. Как вы думаете, это животный или растительный жир?

3. Почему потребление избытка сладостей негативно сказывается на работе печени?

4. Возможно ли у тучного человека возникновение мышечной слабости от нехватки энергии?

5. Жир содержит два остатка линолевой кислоты $C_{17}H_{31}COOH$ и один остаток арахиновой кислоты $C_{19}H_{39}COOH$. Запишите его структурную формулу и уравнение реакции его омыления. Является ли этот жир животным или растительным?

6. Что будет, если растительным маслом смазать трущиеся детали механизма?

Личный результат

Я знаю важнейшие свойства жиров.
Я могу объяснять биологическую роль жиров.

Практическая работа 12. Свойства жиров

- *Какие вещества относят к жирам?*
- *Из чего состоит подсолнечное масло?*

Оборудование. Штатив с кольцом, лапкой и двумя муфтами, фарфоровый треугольник, чашка для выпаривания (3 шт.), тигельные щипцы, стеклянная палочка, песчаная баня, горелка, пробирки, штатив для пробирок.

Цифровая лаборатория. Термопара.

Реактивы. Подсолнечное масло, раствор иода, раствор брома, 40%-ный раствор гидроксида натрия, насыщенный раствор хлорида натрия, раствор сульфата меди, гексан, морковь, картофелина, тёрка, ступка с пестиком.

Меры безопасности. Работу проводить в хорошо проветриваемом помещении. Работать в защитных очках.

1. Омыление жира. В чашку для выпаривания добавьте 20 ка пель подсолнечного масла. Прилейте 3 мл 40%-ного раствора NaOH (едкое вещество!) и тигельными щипцами поставьте чашку на горячую песчаную баню. Медленно перемешивайте, не допуская бурления. Если вода будет выки пать, докапывайте её из пипетки (может вскипеть!). Нагревайте чаш-

ку 10—15 мин (делая тем временем другие опыты), после чего извлеките её и дождитесь, пока она остынет.

В остывшую чашку прилейте насыщенный раствор NaCl на 2/3 по высоте и перемешайте.

Мыло плохо растворяется в солёной воде и, скорее всего, всплывёт. Извлеките его стеклянной палочкой на фильтровальную бумагу и промокните несколько раз, не касаясь руками (чтобы не обжечься щёлочью).

• Опишите полученный продукт.

2. Доказательства образования глицерина после омыления. После отделения мыла остался маточный щелочной раствор.

• Что нужно добавить к этому раствору, чтобы доказать наличие в нём глицерина (см. § 34)? Проделайте это. Что наблюдается?

3. Растворимость жиров. Попробуйте растворить подсолнечное масло в воде и в гексане.

• В чём растворяется подсолнечное масло?

4. Экстракция иода маслом. В пробирку с водой добавьте немного раствора иода. Туда же добавьте подсолнечного масла. Встряхните.

• В какой цвет окрашивается слой масла? Что вы можете сказать о полярности масла (см. практическую работу 4)?

5. Реакция масла с бромом. К бромной воде прилейте одну каплю подсолнечного масла и перемешайте.

• Что происходит с окраской брома? С какими группами подсолнечного масла реагирует бром?

6. Жирорастворимые витамины. На тёрке натрите немного моркови. Положите в ступку и прилейте немного подсолнечного масла. Тщательно перетрите. В какой цвет окрасилось масло?

• Что можно сказать о растворимости оранжевого пигмента моркови — каротина? Почему он лучше усваивается, если морковь есть с маслом?

7. Поведение масла при нагревании (соблюдать осторожность при работе с горячим маслом!). Перед выполнением этого опыта сдайте учителю гексан.

В чашку для выпаривания налейте подсолнечного масла на 1/3 по высоте. Поставьте чашку на фарфоровый треугольник, а его, в свою очередь, — на кольцо. В масло погрузите кончик термопары. Нагревайте масло и следите за температурой (не нагревать выше 400 °С!).

• Что происходит с маслом при нагревании и при какой температуре? Выше какой температуры нежелательно нагревать масло при кулинарной обработке?

8. Фритюр (обеспечить проветривание; работать в очках; соблюдать осторожность с горячим маслом). Налейте в чашку для выпаривания новую порцию масла. Положите в него небольшой кусочек картофеля (можно воткнуть в него термопару). Нагревайте.

• Что наблюдается вокруг кусочка картофеля? Объясните происходящие процессы (напоминаем, что температура кипения масла выше 400 °С).

• Что происходит с картофелем через некоторое время? О чём это говорит?

9. В **отчёте** опишите ваши действия, наблюдения и ответьте на вопросы.

Проектная работа

1. Определение жиров в пищевых продуктах. Содержание жиров — важный показатель качества пищевых продуктов. Ваша задача — найти или разработать методику определения жиров в доступных вам продуктах и проанализировать полученные результаты.

2. Качество жиров. Многие пищевые продукты содержат жиры. При их изготовлении часто более дорогие жиры (например, масло какао или молочный жир) заменяют более дешёвыми (например, пальмовым маслом или маргарином). Ваша задача — найти или разработать и применить методы обнаружения таких замен.

Личный результат

Я знаю важнейшие свойства масла (нерастворимость в воде, высокая температура кипения, способность растворять неполярные вещества).

Я могу объяснить, какие процессы происходят с маслом при кулинарной обработке.

§ 39 Кислородсодержащие органические соединения в промышленности и быту

- *Какие важнейшие классы органических соединений вы знаете?*
- *Как спирт превратить в кислоту?*

В промышленности используют довольно много кислородсодержащих органических веществ.

Промышленная переработка метанола. Наиболее крупномасштабно производство метанола (рис. 52). Его получают из синтез-газа (см. § 22) и далее запускают в цепочку переделов.

Часть метанола превращают в формальдегид, из которого производят карбамидоформальдегидные, меламиноформальдегидные или фенолоформальдегидные смолы. Карбамидоформальдегидные смолы — основа современных древесноволокнистых материалов, например ламината, которым

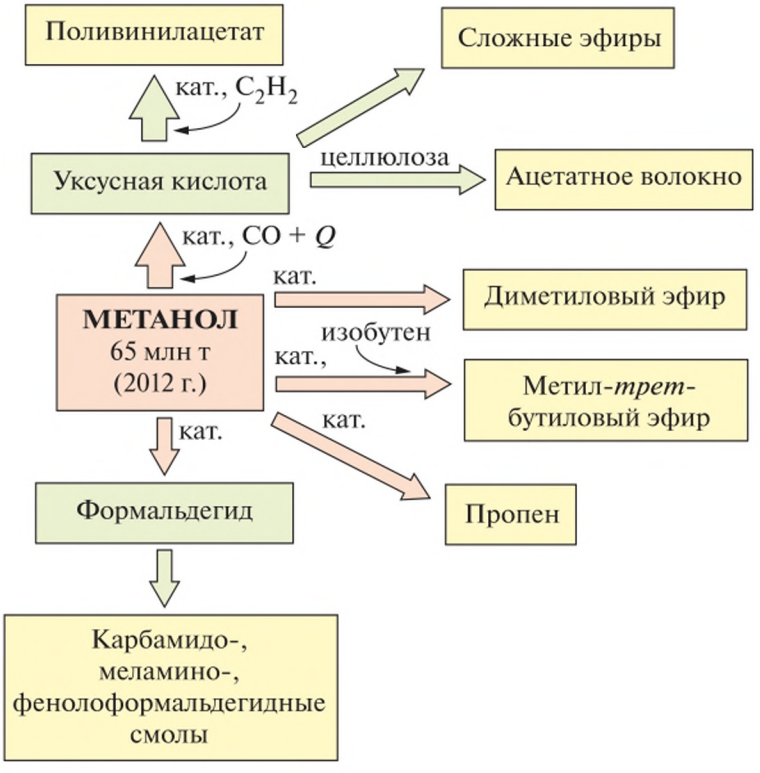


Рис. 52. Промышленная переработка метанола

покрывают полы. Некоторую долю формальдегида получают непосредственно из синтез-газа.

Большая и всё возрастающая доля метанола идёт на производство метил-*трет*-бутилового эфира, повышающего октановое число топлива. Также из метанола получают легкокипящий диметиловый эфир. Это тоже перспективное топливо, а также растворитель для сверхкритической жидкостной экстракции.

Часть метанола превращают в уксусную кислоту, а из неё, в свою очередь, изготавливают ацетатное волокно и поливинилацетат (основа многих клеёв). Часть уксусной кислоты используют для производства сложных эфиров — важных растворителей.

Производство полиэтилентерефталата. Из полиэтилентерефталата делают пластиковые бутылки и прочные нити (лавсан). В цепочке его производства задействованы этиленоксид, этиленгликоль (см. § 34) и терефталевая кислота (рис. 53). Последнюю получают, окисляя ксилол — продукт переработки нефти.

Помимо производства полиэтилентерефталата, этиленгликоль используют в производстве других полимеров, содержащих группу —O—CH_2—CH_2—O—.

Производство и промышленная переработка ацетона. В больших количествах производится также ацетон. Его используют в качестве растворителя и для производства бисфенола А, из которого делают поликарбонаты — исключительно прочный прозрачный материал (рис. 54).

Ацетон получают окислением кумола, при этом вместе с ним образуется фенол в соотношении 1 : 1. А в производстве бисфенола А на одну молекулу ацетона требуется две молекулы фенола. В результате избытку ацетона приходится специально придумывать применение.

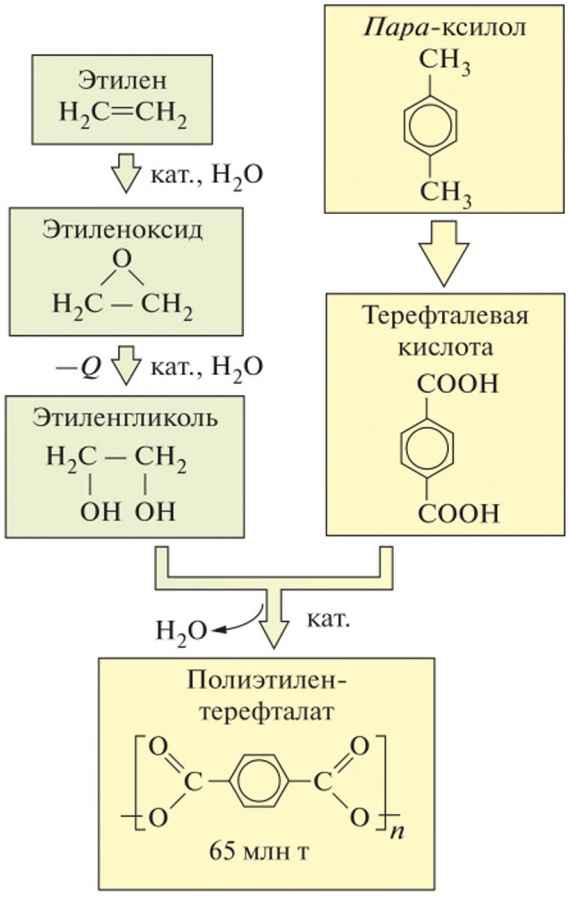


Рис. 53. Цепочка производства полиэтилентерефталата

Производство и промышленная переработка этанола. Мировое производство этанола до недавних пор было, как это ни парадоксально, невелико. Его получали преимущественно гидратацией этилена и использовали как растворитель или реагент для малотоннажных синтезов (в первую очередь сложных эфиров). Однако в последние годы его активно пытаются получать из растительного сырья (биоэтанол) и использовать в качестве топлива.

Использование кислородсодержащих соединений в быту. Бытовое потребление кислородсодержащих соединений исключительно велико. Более 90 % органических веществ, используемых человеком, содержат кислород. Это растворители для красок (преимущественно кетоны) и чернил (преимущественно спирты), душистые вещества (альдегиды, спирты и сложные эфиры), консерванты (кислоты и сложные эфиры), моющие средства (соли карбоновых кислот и простые полиэфиры), добавки к воде, снижающие её температуру замерзания (этиленгликоль).

Интересна роль глицерина. Он обладает способностью затруднять испарение воды, поэтому его широко используют как добавку к косметическим препаратам. Кроме того, его используют для повышения вязкости водных растворов и в качестве растворителя. Раньше из него получали нитроглицерин (чрезвычайно взрывчатое вещество), из которого, в свою очередь, делали более стабильный динамит (на разработке этого процесса создал своё состояние Альфред Нобель), однако сейчас используют

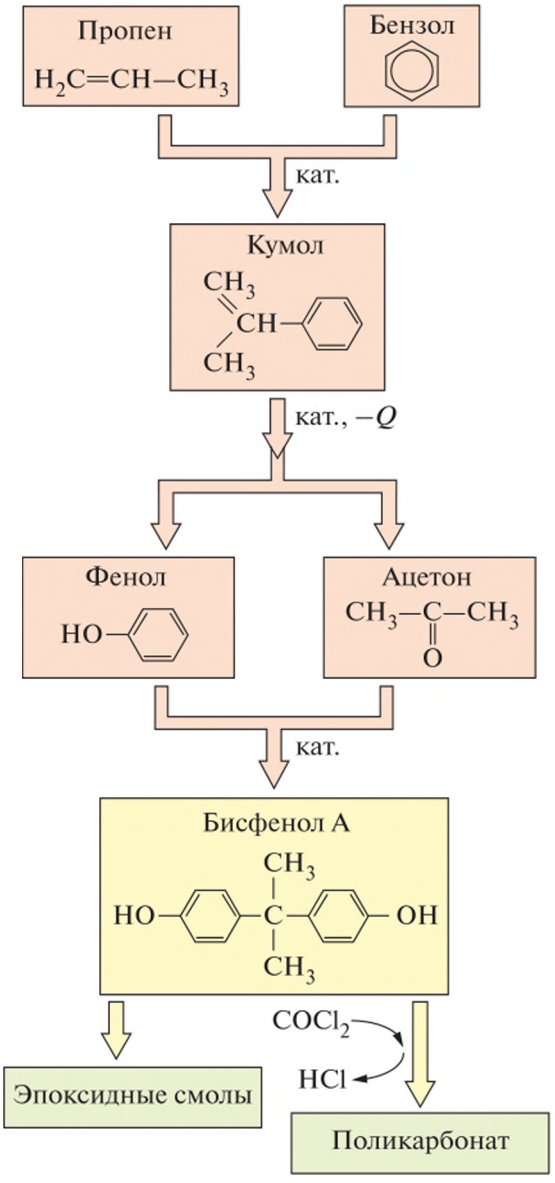


Рис. 54. Цепочка производства бисфенола А

более эффективные и предсказуемые взрывчатые вещества. Создаётся впечатление, что применение глицерина весьма обширно. Однако на все вышеуказанные цели идёт гораздо меньше глицерина, чем образуется при изготовлении мыла из жиров. Если жиры будут использоваться в качестве биотоплива (биодизель), то глицерина будет получаться ещё больше. По сути, глицерин представляет собой крупнотоннажный отход промышленности. Задача найти ему столь же крупнотоннажное применение ещё не решена.

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какое применение имеют метанол и этанол? Ответ оформите в виде таблицы.

2. Почему производство фенолформальдегидных смол неуклонно сокращается, а карбамидоформальдегидных — растёт?

3. Используя интернет-ресурсы, подготовьте сообщение или презентацию о плюсах и минусах использования биоэтанола в качестве топлива.

4. Почитайте этикетки продуктов, использующихся в быту, и найдите в их составе кислородсодержащие органические соединения. Какую роль они играют в продукте?

Проблемный вопрос

Почему этанол не используют для производства этилена, хотя этилен потребляется промышленностью в огромных количествах?

Личный результат

Я знаю, какие кислородсодержащие органические соединения имеют наиболее важное промышленное значение и как их производят.

Практическая работа 13. Распознавание органических веществ

Учитель выдаст вам 3—4 органических соединения разных классов в пронумерованных пробирках и скажет, какие это соединения. Ваша задача — определить, используя имеющиеся реактивы, какое соединение в какой пробирке находится. Отчёт о работе составьте в свободной форме, указав, что вы делали и что наблюдали.

ГЛАВА VI

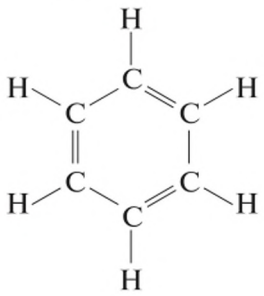
АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 40 Бензол: химические свойства

- *Какие химические свойства характерны для алкенов?*
- *Что называют изомерией? Какие виды изомерии вам известны?*
- *Что называют углеводородным радикалом?*

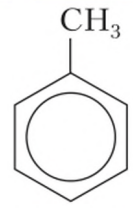
Бензол — жидкость со своеобразным запахом и молекулярной формулой C_6H_6. Его получил английский физик и химик Майкл Фарадей в 1825 г. из продуктов термического разложения нефти. Восемь лет спустя Эльхард Мичерлих получил то же вещество при нагревании бензойной кислоты. К 1849 г. было налажено производство бензола из продуктов перегонки каменноугольной смолы.

Состав бензола был определён ещё Фарадеем, однако по свойствам бензол был мало похож на другие соединения схожего состава. Поэтому, после того как в 1858 г. А. М. Бутлеров предложил теорию строения органических соединений, многие химики пытались описать бензол в рамках этой теории. Общепринятой стала формула, предложенная в 1865 г. немецким химиком Августом Кекуле:



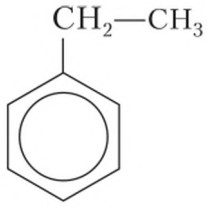
Важнейшим обоснованием этой формулы был тот факт, что у монозамещённых бензолов всегда был один изомер, что возможно, только если формула бензола циклическая.

Гомологи бензола: изомерия и номенклатура. Из того, что все связи в бензольном кольце одинаковы, следуют особенности изомерии производных бензола. При замещении в молекуле бензола водородных атомов различными радикалами образуются *гомологи бензола*, например:



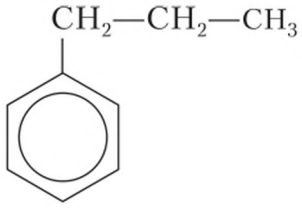
метилбензол
(толуол)

$H_5C_6—CH_3$



этилбензол

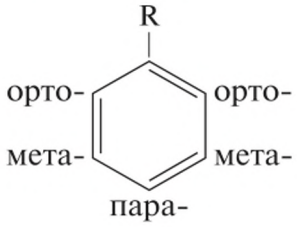
$H_5C_6—C_2H_5$



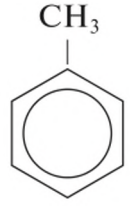
пропилбензол

$H_5C_6—CH_2—CH_2—CH_3$

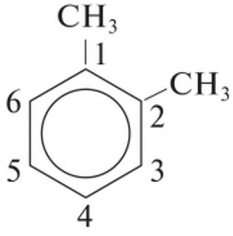
Для любых производных, в том числе гомологов бензола, характерна *изомерия положения заместителей*. При этом существует три положения одного заместителя относительно другого: *орто-* (рядом друг с другом), *мета-* (через один атом углерода) и *пара-* (напротив друг друга):



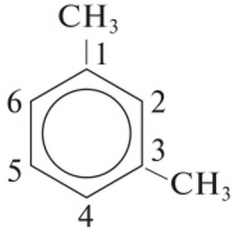
По международной номенклатуре положение заместителей указывают номерами атомов углерода в бензольном кольце. Кольцо нумеруют так, чтобы номера радикалов были наименьшими:



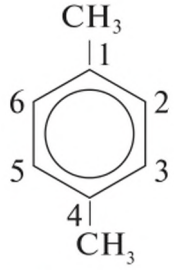
метилбензол
(толуол)



1, 2-диметилбензол
(*орто*-ксилол)



1, 3-диметилбензол
(*мета*-ксилол)

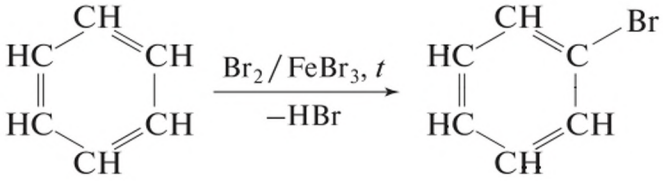


1, 4-диметилбензол
(*пара*-ксилол)

Углеводородный радикал $C_6H_5–$, образующийся при удалении из молекулярной формулы бензола одного атома водорода, называют *фенилрадикалом*.

Химические свойства. Формула Кекуле объясняла многие известные к тому времени свойства бензола. Тем не менее согласно этой формуле бензол должен обладать свойствами алкенов. Однако это не так.

Бензол способен реагировать с бромом, что, казалось бы, соответствует свойству двойных связей. Но, во-первых, он реагирует гораздо труднее, чем обычные алкены. Бромной воды для реакции недостаточно — нужны катализаторы. А во-вторых, в результате получается не соединение с формулой $C_6H_6Br_6$, как следовало бы ожидать от реакции присоединения по двойным связям, а соединения с формулами C_6H_5Br, $C_6H_4Br_2$ и т. д. Таким образом, атомы брома не присоединяются к двойной связи, а *замещают* атомы водорода:

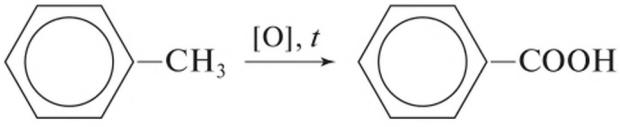


Лабораторный опыт. *Взаимодействие бензола с бромом*

В две пробирки налейте бромную воду. В одну пробирку добавьте 1—2 капли бензола, в другую — столько же циклогексена. Взболтайте.

- Что происходит с бромом в каждой пробирке?

Бензол, в отличие от алкенов, не окисляется раствором перманганата калия. При кипячении гомологов бензола с подкисленным раствором перманганата калия окисляются боковые цепи, но не само бензольное кольцо:

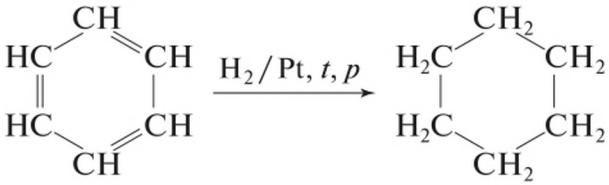


Лабораторный опыт. *Взаимодействие бензола с перманганатом калия*

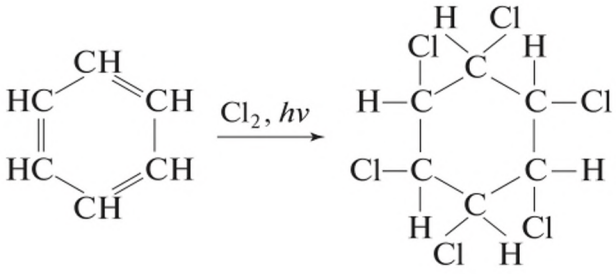
В две пробирки налейте раствор перманганата калия. В одну пробирку добавьте 1—2 капли бензола, в другую — столько же циклогексена. Взболтайте.

- Что наблюдается?

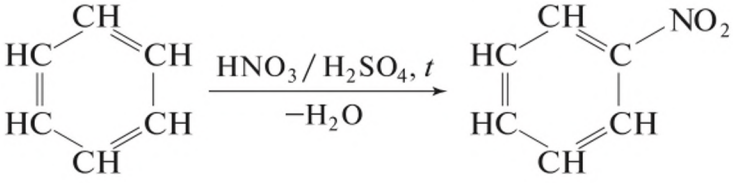
Кроме того, бензол не присоединяет воду и галогеноводороды. Присоединение водорода (гидрирование) возможно, но требует гораздо более жёстких условий, чем присоединение водорода к алкенам, и *всегда* происходит по всем трём двойным связям сразу:



Присоединение хлора тоже возможно, но, в отличие от алкенов, только на свету:



Азотная кислота реагирует с алкенами в жёстких условиях, окисляя их. С бензолом в присутствии серной кислоты при слабом нагревании она образует вещество с запахом горького миндаля. Это продукт *нитрования* — замещения атома водорода на группу $—NO_2$:



Лабораторный опыт. *Нитрование бензола*

Опыт проводить в хорошо проветриваемом помещении! Работать в защитных очках!

В две пробирки налейте на 1 см по высоте концентрированной серной кислоты и добавьте столько же концентрированной азотной кислоты. Перемешайте. В одну пробирку добавьте несколько капель циклогексена, в другую — бензола. Перемешайте.

- Что наблюдается?
- Аккуратно, не взбалтывая, понюхайте продукты реакции.

Для бензола характерны реакции замещения атомов водорода, а не реакции присоединения по двойным связям.

Почему для бензола характерны не реакции присоединения, как следовало бы ожидать из наличия в его молекуле двойных связей, а реакции замещения, которые для алкенов не характерны, мы обсудим в следующем параграфе.

Бензол. Фенилрадикал. Реакция нитрования. Орто-, пара- и мета-изомеры

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Сравните химические свойства бензола и толуола и поясните сущность взаимного влияния атомов в молекулах. Вспомните соответствующее положение из теории А. М. Бутлерова и приведите другие примеры.

2. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

а) $CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5Cl$

б) $CH_4 \longrightarrow C_2H_6 \longrightarrow C_3H_8 \longrightarrow C_6H_{14} \longrightarrow C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5NO_2$

3. Из 13,44 л ацетилена получили 12 г бензола (н. у.). Сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом продукта?

4. К 39 г бензола в присутствии хлорида железа(III) добавили 1 моль брома. Какие вещества получились в результате реакции? Чему равны их массы?

Личный результат

Я умею составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства бензола.

§ 41 Электронное строение молекулы бензола и ароматичность

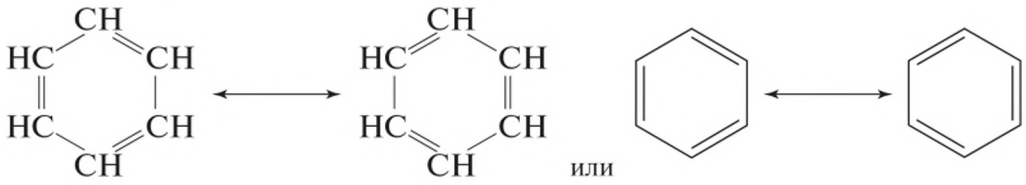
- *Что такое сопряжённая π-система?*
- *Какие реакции бензола не соответствуют реакциям алкенов?*

В предыдущем параграфе вы узнали, что свойства бензола отличаются от свойств алкенов, хотя в соответствии с формулой Кекуле бензол следовало бы отнести к алкенам. Почему?

Эту загадку удалось разгадать только в 1930-е гг., когда была предложена концепция сопряжения (см. § 10, 11). В молекуле бензола у каждого атома углерода одна *s*- и две *p*-электронные орбитали гибридизованы (sp^2-гибридизация), а одна *p*-электронная орбиталь негибридная. Все три гибридные электронные орбитали, перекрываясь, образуют σ-связи, которые находятся в одной плоскости, и углы между ними равны 120° (рис. 56).

Самое интересное происходит с негибридной *p*-орбиталью. Она перекрывается с такими же электронными орбиталями двух соседних атомов углерода, образуя единое π-электронное облако (рис. 57). Все связи между атомами углерода одинаковые (что подтверждается разными методами), т. е. в молекуле бензола нет простых и двойных связей: все шесть *p*-орбиталей сопряжены и образуют единую π-систему.

Таким образом, классическая формула Кекуле оказалась не вполне верной. Более того, молекулу бензола невозможно адекватно описать при помощи классической структурной формулы. Её можно описать как среднее между двумя резонансными формами:



Однако рисовать две структурные формулы неудобно, поэтому чаще молекулу бензола изображают в виде так называемого *бензольного кольца* — шестиугольника с вписанной в него окружностью, символизирующей единое π-электронное облако:

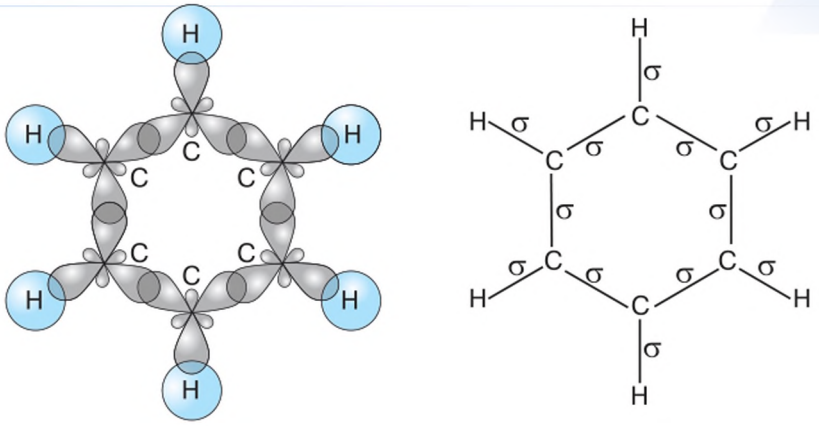


Рис. 56. Схема образования σ-связей в молекуле бензола

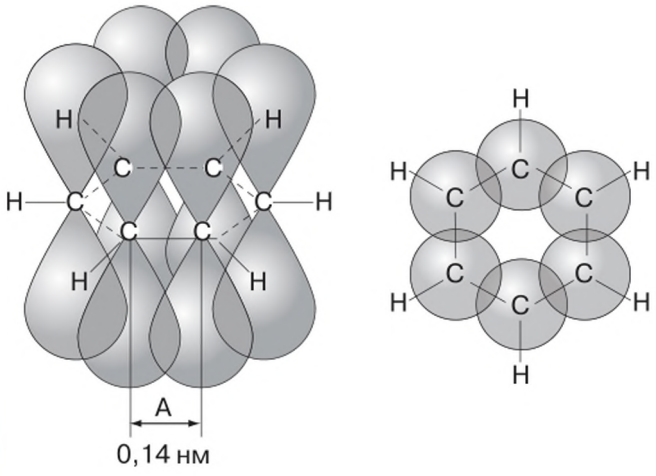
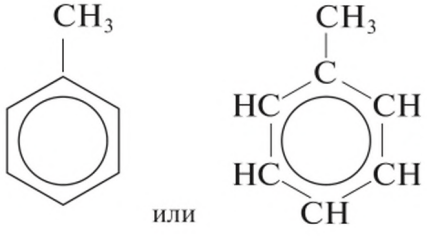


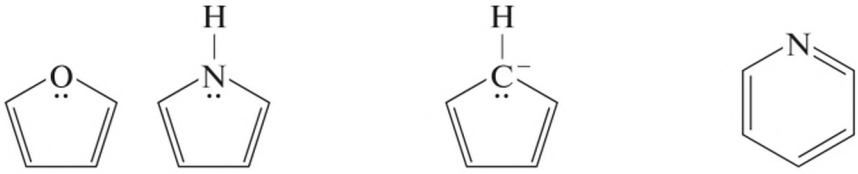
Рис. 57. Схема образования π-связей в молекуле бензола

Для простоты атомы водорода и углерода не изображают. Но если в бензольном кольце вместо атома водорода с углеродом связан другой атом, то его изображают:



Замкнутая π-система бензола устойчива и ведёт себя как единое целое, поэтому свойства бензола отличаются от свойств алкенов.

Дальнейшие исследования показали, что так ведёт себя не только π-система бензола, но и любая другая замкнутая плоская π-система, содержащая $4n + 2$ электрона. Такие системы стали называть *ароматическими системами*. К ним относятся не только углеводороды, но и соединения с другими элементами.



фуран пиррол циклопентадиенил-анион пиридин

АРОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ называют замкнутую плоскую сопряжённую π-систему, содержащую $4n + 2$ электрона.

В более узком смысле под ароматическими углеводородами (*аренами*) чаще всего понимают углеводороды, содержащие бензольное кольцо, так как это наиболее распространённая ароматическая система.

Углеводороды, содержащие бензольное кольцо, называют АРЕНАМИ или АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ.

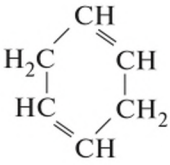
Бензольное кольцо. Ароматическая система. Ароматические углеводороды (арены)

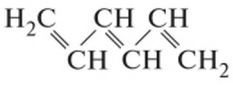
Подумайте, ответьте, выполните...

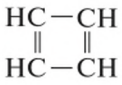
1. На основе современных представлений об электронных орбиталях и их перекрывании поясните, как образуются химические связи в молекуле бензола.

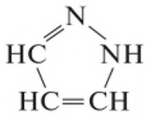
2. При сгорании углеводорода массой 2,34 г образовался оксид углерода(IV) объёмом 4,032 л (н. у.). Относительная плотность паров этого углеводорода по водороду равна 39. Выведите молекулярную формулу данного углеводорода.

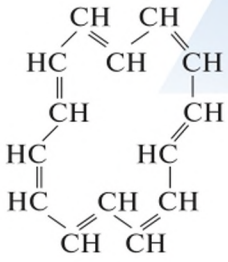
3. Какие из приведённых структур относят к ароматическим?











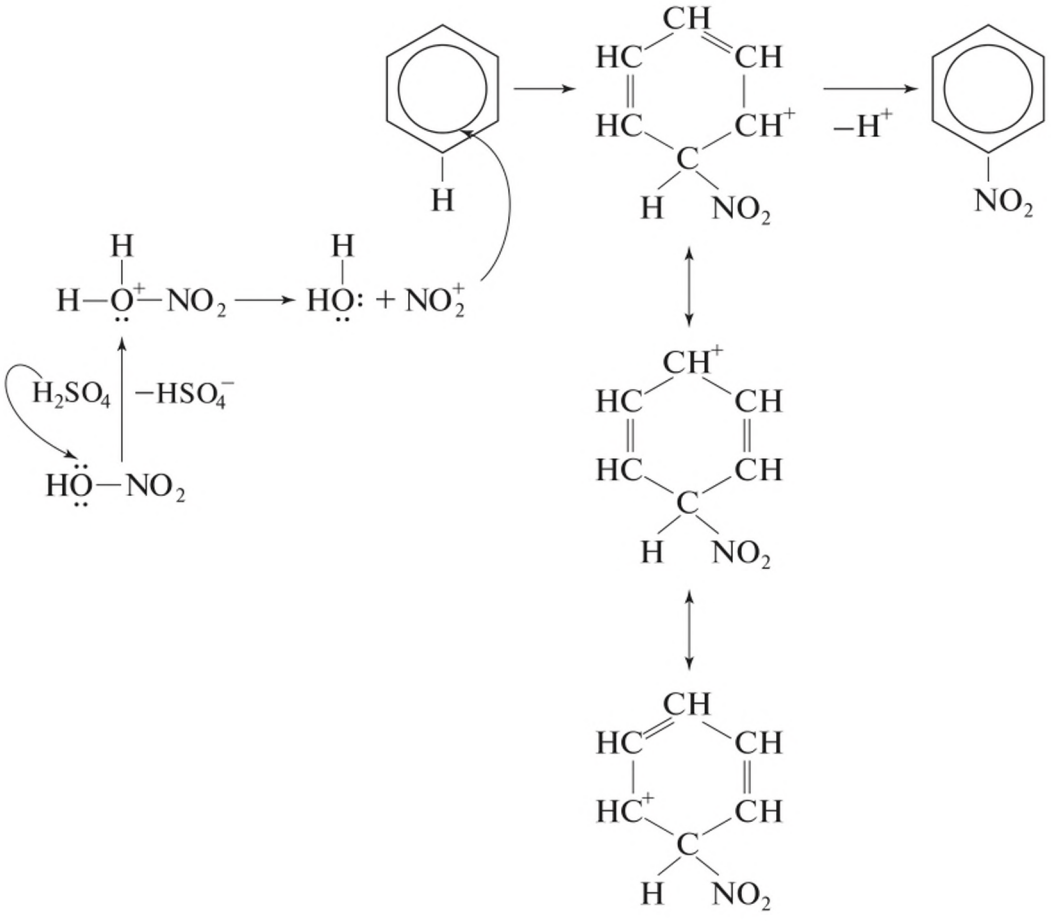
Личный результат

Я знаю, что такое ароматичность.
Я могу определить, является ли система ароматической.
Я могу объяснить электронное и пространственное строение молекулы бензола.
Я умею изображать структурную формулу бензола двумя способами.

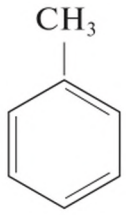
§ 40 Реакции замещения в бензольном кольце

- *Какие реакции характерны для бензола?*
- *Как рисуют резонансные формы для сопряжённых π-систем?*

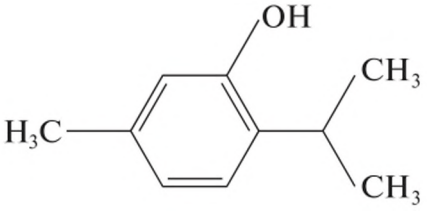
Для бензола наиболее характерны реакции замещения. Поскольку π-система обогащена доступными электронами, это замещение чаще всего происходит электрофильно. Например, при нитровании под действием серной кислоты образуется *ион нитрония* NO_2^+, который сначала атакует π-систему и присоединяется к ней. Для восстановления ароматической системы из кольца уходит ион H^+:



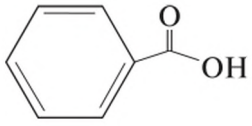
Влияние заместителей на бензольное кольцо. Все ли производные бензола вступают в реакции электрофильного замещения одинаково? Чтобы ответить на этот вопрос, проделаем два опыта с бензолом и его производными: толуолом, тимолом и бензойной кислотой:



толуол



тимол



бензойная кислота

Лабораторный опыт 1. *Взаимодействие производных бензола с бромом*

Возьмите четыре пробирки. В каждую пробирку поместите несколько кристаллов или капель одного из ароматических соединений (бензола, толуола, тимола, бензойной кислоты) и прилейте бромной воды на 1—2 см по высоте.

- Какие соединения обесцвечивают бромную воду, а какие нет?

Лабораторный опыт 2. *Нитрование производных бензола*

Работать в защитных очках!

В этом опыте вы будете нитровать ароматические соединения, постепенно увеличивая жёсткость условий.

1) Возьмите четыре пробирки. В каждую пробирку поместите несколько кристаллов или капель одного из ароматических соединений (бензола, толуола, тимола, бензойной кислоты). В каждую пробирку добавьте 1—2 мл 30%-ного раствора азотной кислоты HNO_3.

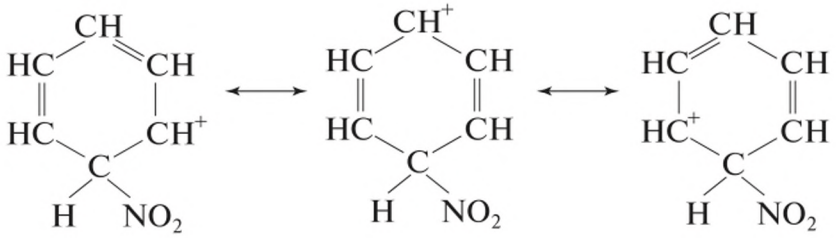
- Реагирует ли вещество? (Это можно увидеть по пожелтению или разогреванию реакционной смеси.)

2) Если вещество реагирует с 30%-ным раствором HNO_3, отставьте пробирку в сторону. Если вещество не реагирует, насыпьте или капните его на донышко другой пробирки и добавьте 0,5—1 мл концентрированной HNO_3. Перемешайте и запишите наблюдения. Если вещество реагирует, отставьте пробирку в сторону. Если вещество не реагирует, добавьте в пробирку двукратный объём концентрированной серной кислоты H_2SO_4 и некоторое время перемешивайте. Если вещество опять не реагирует, погрейте пробирку.

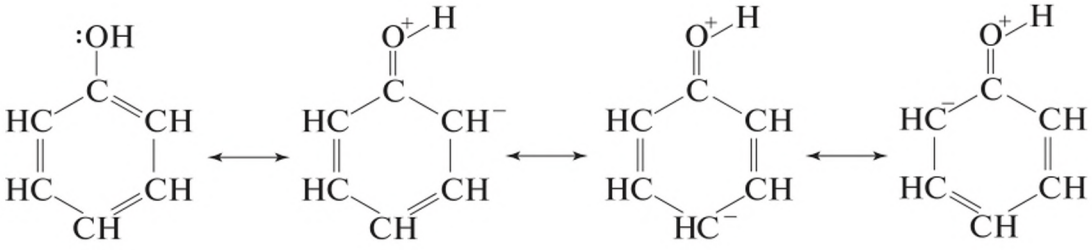
- Какие соединения реагируют легче, чем бензол? труднее, чем бензол?

Из этих двух опытов можно увидеть, что бензойная кислота вступает в реакции замещения труднее, чем бензол, толуол — немного легче, а тимол — гораздо легче. Это обусловлено влиянием групп, связанных с бензольным кольцом. Рассмотрим это влияние.

Если посмотреть на схему реакции электрофильного замещения в начале параграфа, то видно, что её промежуточный продукт представляет собой катион с зарядом, делокализованным по *орто-* и *пара*-положению бензольного кольца:

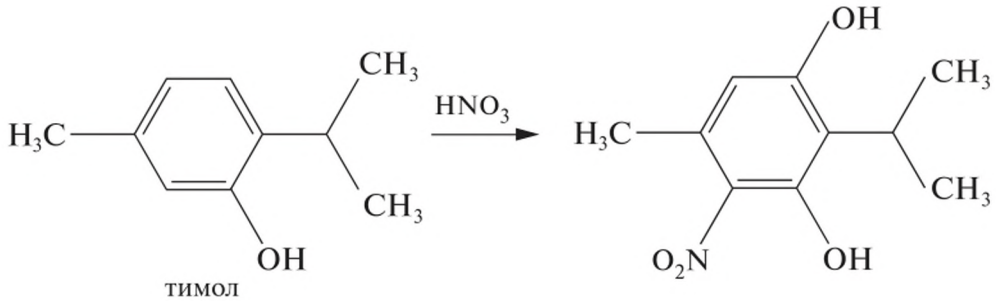


Соответственно заместители, которые подают электронную плотность в кольцо (*активирующие заместители*, они же заместители первого рода), будут облегчать эту реакцию и направлять её в *орто-* и *пара*-положение. Группа —OH содержит неподелённую электронную пару, сопряжённую с ароматической системой. Эта пара делокализуется по ароматической системе, повышая в ней электронную плотность:

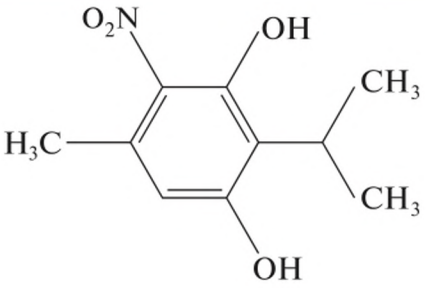


фенол

Поэтому тимол, содержащий эту группу, нитруется и бромируется легко:

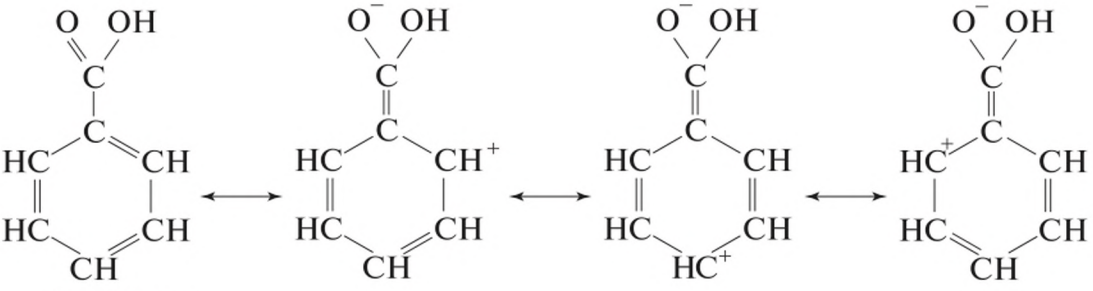


тимол



Заместители, которые смещают электронную плотность с кольца (дезактивирующие заместители, они же заместители второго рода, они же *мета*-ориентанты), будут затруднять замещение, причём в первую очередь в *орто*- и *пара*-положениях.

Например, группа –COOH содержит кратную связь C=O, сопряжённую с ароматической системой. По мезомерному эффекту атом кислорода стягивает электронную плотность с кольца на себя, поэтому бензойная кислота нитруется с большим трудом:



бензойная кислота

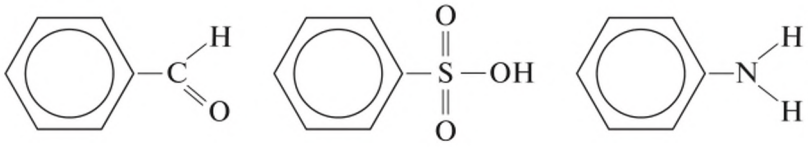
Что касается толуола, то группа $-CH_3$ подаёт электронную плотность только по индуктивному эффекту, поэтому она слабо активирует замещение в *орто*- и *пара*-положениях. На практике при нитровании толуола получается смесь всех трёх производных с преобладанием *орто*-производного. Так же ведут себя и другие углеводородные радикалы.

Активирующие заместители (заместители первого рода, орто-пара-ориентанты). Дезактивирующие заместители (заместители второго рода, мета-ориентанты)

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Разделите заместители на активирующие и дезактивирующие: $-NH_2$, $-NO_2$, $-C{\equiv}N$, $-OCH_3$.

2. Укажите, какие из перечисленных соединений не будут реагировать с бромной водой:



3*. Нарисуйте структурную формулу продуктов нитрования веществ из предыдущего задания при условии, что нитрование пройдёт.

Личный результат

Я знаю, как протекает реакция замещения в бензоле и его производных.
Я могу объяснить влияние разных групп на реакции замещения в бензольном кольце.
Я умею предсказывать реакционную способность производных бензола.

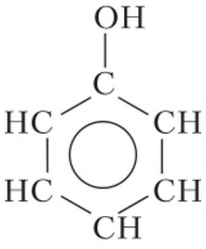
Фенолы и ароматические спирты

§ 43

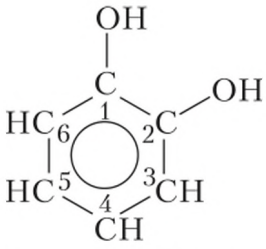
- *Какие химические свойства характерны для предельных одноатомных спиртов?*
- *Как влияет гидроксильная группа на бензольное кольцо?*

К ФЕНОЛАМ относят производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным ядром.

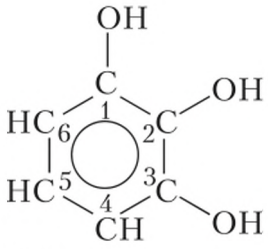
Из формулы бензола можно вывести формулы как одноатомных, так и многоатомных фенолов:



фенол



1,2-дигидроксибензол (пирокатехин)

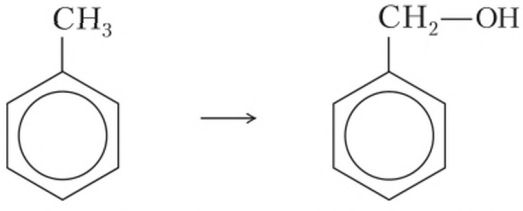


1,2,3-тригидроксибензол (пирогаллол)

Простейший представитель класса фенолов называется фенолом.

Производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксильные группы в боковой цепи, относят к АРОМАТИЧЕСКИМ СПИРТАМ.

Например, из формулы метилбензола можно вывести формулу ароматического бензилового спирта:



метилбензол (толуол) — бензиловый спирт

Ароматические спирты по своим химическим свойствам сходны с одноатомными предельными спиртами.

Физические свойства фенола. Фенол — бесцветное кристаллическое вещество (розовеет при хранении из-за окисления) с характерным запахом. Его температура плавления 40,9 °С. В холодной воде он малорастворим, но уже при 70 °С растворяется в любых отношениях. Фенол ядовит!

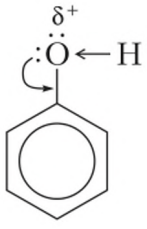
Получение фенола. Фенол имеет большое практическое значение, поэтому разработаны различные методы его получения.

Самый распространённый способ получения фенола — *кумольный*. Он основан на использовании экономически выгодных исходных материалов (бензол и пропилен), к тому же в этом процессе получается другой ценный продукт — ацетон:

$$\underset{\text{бензол}}{C_6H_6} + \underset{\text{пропилен}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} \xrightarrow{AlCl_3} \text{кумол} \xrightarrow[H_2SO_4]{+\ O_2} \underset{\text{фенол}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{ацетон}}{CH_3{-}CO{-}CH_3}$$

Сейчас во всём мире практически вся масса вырабатываемого фенола и ацетона производится этим способом.

Строение молекулы фенола. Вы уже знаете, что неподелённая электронная пара гидроксильной группы сопряжена с ароматической системой:



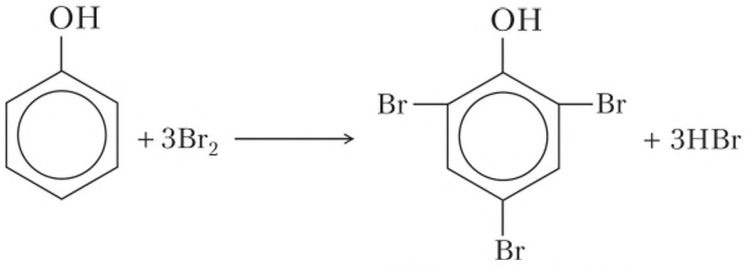
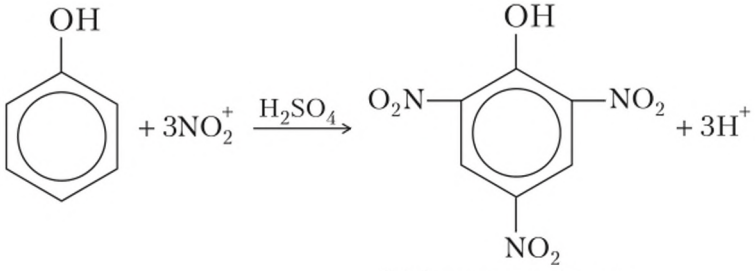
В результате в молекуле фенола на атоме кислорода электронная плотность меньше, чем на атоме кислорода в молекуле этилового спирта. Поэтому в молекуле фенола химическая связь между атомом кислорода и атомом водорода становится более полярной, а водородный атом — более подвижным и реакционноспособным.

Химические свойства фенола обусловлены наличием в его молекуле гидроксильной группы и бензольного кольца, которые влияют друг на друга. Наличие гидроксильной группы предопределяет сходство фенола со спиртами. *Влияние бензольного ядра на гидроксильную группу обусловливает большую подвижность её водородного атома.* Поэтому фенол, в отличие от спиртов, реагирует со щелочами, т. е. обладает свойствами слабых кислот (его иногда называют карболовой кислотой). В свою очередь, *гидроксильная группа придаёт атомам водорода бензольного кольца большую подвижность в положении 2, 4, 6.*

Важнейшие химические свойства фенолов отражены в таблице 16.

Таблица 16

Химические свойства фенола

Свойства, обусловленные	
гидроксильной группой	**бензольным кольцом**
1. *Свойство, по которому фенол сходен со спиртами:* $2C_6H_5OH + 2Na \rightarrow$ $\rightarrow 2C_6H_5ONa + H_2\uparrow$ 2. *Свойство, по которому фенол отличается от спиртов:* $C_6H_5OH + NaO \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$	1. *Реакция бромирования:*  2,4,6-трибромфенол 2. *Реакция нитрования*  2,4,6-тринитрофенол, или пикриновая кислота

Комплексообразование. Фенолят-анионы, в отличие от алкоголят-анионов, образуют окрашенные комплексные соединения с некоторыми ионами металлов, в первую очередь с Fe^{3+}:

$$C_6H_5{-}OH + Fe^{3+} \rightarrow Fe(C_6H_5{-}O)^{2+} + H^+$$

В таких комплексах связь кислород—металл практически ковалентная.
Эту реакцию используют для *качественного определения фенола* (появляется фиолетовое окрашивание).

Применение. Фенол применяют для производства фенолоформальдегидных пластмасс (см. § 59), красителей, лекарств, взрывчатых веществ и др. Раствор фенола в воде имеет дезинфицирующие свойства.

Тринитрофенол (пикриновую кислоту) используют для получения взрывчатых веществ (пикратов — солей пикриновой кислоты).

Фенол и его производные ядовиты, поэтому при их производстве применяют оборудование, препятствующее проникновению этих веществ в окружающую среду. При помощи специальных устройств остатки фенола улавливают, побочные производственные продукты, содержащие фенол, каталитически окисляют, сточные воды обрабатывают озоном и т. д. Учёные разрабатывают и другие пути защиты окружающей среды.

Фенолы. Ароматические спирты. Качественная реакция на фенол

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие вещества относят к фенолам, а какие — к ароматическим спиртам? Изобразите структурные формулы двух-трёх представителей: а) фенолов; б) ароматических спиртов.

2. Составьте электронную формулу фенола и поясните, почему атом водорода в гидроксильной группе более подвижен, чем в молекулах одноатомных спиртов.

3. Почему мутнеет водный раствор фенолята натрия: а) если к нему добавляют соляную кислоту; б) если через него пропускают оксид углерода(IV)? Приведите уравнения соответствующих реакций.

4. На раствор, содержащий 0,1 моль фенола, подействовали бромной водой, взятой в избытке. Какие вещества образовались и какова их масса (в граммах)?

5. Сожгли 4,7 г фенола и получившийся оксид углерода(IV) пропустили через раствор гидроксида кальция, взятого в избытке. Вычислите массу (в граммах) образовавшегося карбоната кальция.

6. Вычислите массу (в граммах) брома, содержавшегося в растворе, если при действии на него избытком фенола выпало 24 г осадка.

7. Используя дополнительную литературу и другие источники информации, составьте иллюстрированную схему или таблицу «Применение ароматических углеводородов».

Личный результат

Я умею составлять уравнения реакций, характеризующих важнейшие химические свойства фенола.

Практическая работа 14. Влияние ароматичности на свойства соединений

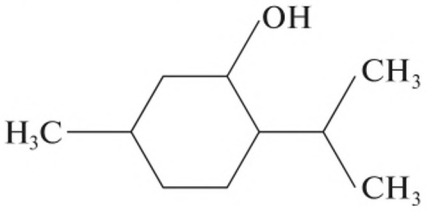
• *Как эффект сопряжения влияет на кислотно-основные свойства веществ?*

Оборудование. Пробирки, штатив для пробирок, держатель для пробирок, песчаная баня, водяная баня (можно заменить горелкой или спиртовкой, что требует большей аккуратности).

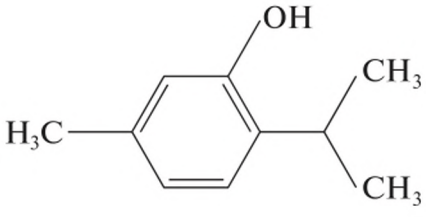
Реактивы. Тимол, ментол (можно заменить фенолом и циклогексанолом соответственно, но это требует повышенных мер безопасности), этанол или изопропанол, концентрированные азотная и фосфорная кислоты, бромная вода, насыщенный раствор Na_2CO_3.

Меры безопасности. Работу проводить в хорошо проветриваемом помещении! Работать в защитных очках! При попадании кислоты на кожу или одежду смыть струёй холодной воды и обработать раствором соды.

В этой работе вы сравните свойства душистых веществ — ментола и тимола, которые различаются только наличием ароматической системы:



ментол



тимол

Ментол можно считать алифатическим спиртом (группа —OH связана с насыщенным радикалом). В тимоле группа —OH связана с бензольным кольцом, т. е. тимол относится к фенолам.

Вы увидите как специфические свойства бензольного кольца, так и влияние бензольного кольца на свойства группы —OH.

1. Нитрование. В одну пробирку насыпьте 2—3 кристаллика ментола, в другую — тимола. Прилейте на 1 см по высоте воды и столько же концентрированной азотной кислоты HNO_3.

• Что наблюдается? Какие реакции происходят с ментолом? с тимолом?

Ментол в данных условиях с азотной кислотой не реагирует. Тимол в этих условиях нитруется, т. е. происходит замещение атома водорода на нитрогруппу $—NO_2$. Причём замещение происходит преимущественно в *орто-* и *пара*-положениях к группе —OH. Нитрогруппа затрудняет дальнейшее нитрование, поэтому для замещения более чем одного атома водорода нужно использовать более жёсткие условия.

• Нарисуйте возможные структурные формулы продукта нитрования тимола в использованных вами условиях.

2. Бромирование. В одну пробирку насыпьте несколько кристалликов ментола, в другую — тимола. Растворите их в 1—2 мл этанола или изопропанола. К растворам прилейте такой же объём бромной воды и перемешайте.

• Что наблюдается? Какие реакции происходят с ментолом? с тимолом?

• Нарисуйте структурную формулу продукта бромирования фенола.

При бромировании фенолов атомы брома замещают атомы водорода в *орто*- и *пара*-положениях к группе —OH (как правило, во всех сразу).

3. Дегидратация. В одну пробирку насыпьте несколько кристалликов ментола, в другую — тимола. Прилейте на 1 см по высоте концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4. Нагревайте 2—3 мин на песчаной бане при помешивании.

• Сравните запахи продуктов с запахом исходных веществ.

• Что наблюдается в пробирке с ментолом? с тимолом?

• Почему тимол, в отличие от ментола, не дегидратируется? (Чтобы ответить на этот вопрос, попробуйте нарисовать формулу продукта дегидратации и понять, какие углы должны быть при атомах углерода в нём.)

4. Кислотные свойства. В одну пробирку насыпьте несколько кристалликов ментола, в другую — тимола. Прилейте на 1 см по высоте насыщенного раствора карбоната натрия Na_2CO_3. Нагревайте 2—3 мин на водяной бане.

• Что наблюдается в пробирках?

В этом опыте реагенты плавятся в горячей воде. Тимол при этом реагирует с карбонатом натрия с выделением углекислого газа, что говорит о его кислотных свойствах.

5. Комплексообразование. В одну пробирку насыпьте несколько кристалликов ментола, в другую — тимола. Растворите их в 1—2 мл этанола или изопропанола. К растворам прилейте такой же объём хлорида железа(III) $FeCl_3$ и перемешайте.

• Что наблюдается в пробирках?

Личный результат

Я умею экспериментально выявлять влияние одних функциональных групп на другие.

Я могу объяснить, почему свойства ароматических и алифатических соединений различаются и как ароматическая система влияет на свойства связанной с ней гидроксильной группы.

ГЛАВА VII

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ РАЗНЫХ КЛАССОВ

Галогеналканы

§ 44

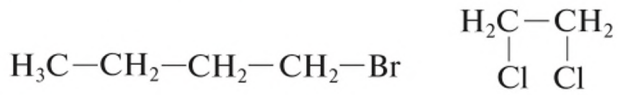
- *Что такое реакция нуклеофильного замещения?*
- *Какой индуктивный эффект оказывает атом хлора?*

ГАЛОГЕНАЛКАНАМИ называют углеводороды, в которых хотя бы один атом водорода замещён на атом галогена.

Если молекула галогеналкана содержит один атом галогена Hal, то формула гомологического ряда — $C_nH_{2n+1}Hal$.

Выполните задание 1 после параграфа.

Название галогеноводорода образуется от названия соответствующего алкана, перед которым ставится название галогена с указанием атома углерода, у которого он находится:



1-бромбутан

1,2-дихлорэтан

Галогеналканы плохо смешиваются с водой, но хорошо смешиваются с органическими растворителями (этиловым спиртом, ацетоном и т. п.). Летучие галогеналканы обладают тонким «химическим» запахом.

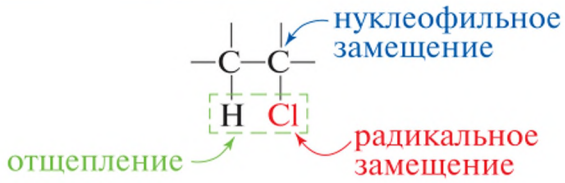
Получение. В лаборатории хлор- и бромалканы получают действием галогеноводородов на спирты (см. § 32). В тех случаях, когда это не удаётся (когда преобладает отщепление или когда продукты трудно отделить от реагентов), используют так называемые *галогенирующие агенты*, замещающие группу –OH на галоген: $SOCl_2$, $SOBr_2$, PCl_3, PBr_3.

Химические свойства. Химические свойства галогеналканов определяются атомом галогена и его индуктивным эффектом. Для них характерны:

а) нуклеофильное замещение атома галогена;

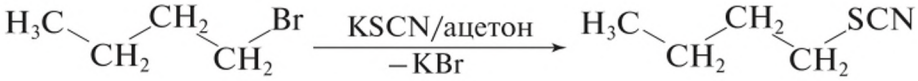
б) отщепление галогеноводорода;

в) радикальные реакции по атому галогена (с активными металлами и с иодоводородом для иодалканов):



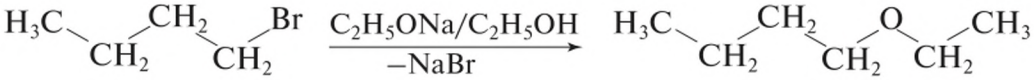
Связь C—F очень прочная и почти не вступает ни в какие реакции, поэтому всё дальнейшее будет касаться преимущественно хлор-, бром- и иодалканов. Кроме того, чем больше атомов галогенов находится у одного атома углерода, тем *менее* реакционноспособно соединение, поскольку крупные атомы галогенов закрывают атом углерода от атак.

Нуклеофильное замещение атома галогена (вспомните практическую работу 6) на многие другие группы (–OH, $–NH_2$, –OR, –ONO, –CN, –SCN и др.) происходит в так называемых *апротонных растворителях* (т. е. растворителях, не обладающих кислотными свойствами, например в ацетоне или диметилсульфоксиде):

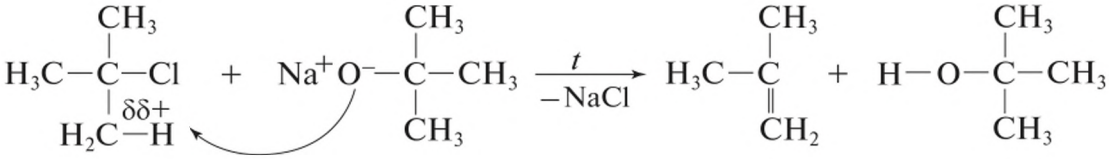


Выполните задание 2 после параграфа.

Если реакцию проводить в *протонном растворителе* (воде или спирте), то анион растворителя будет конкурировать с нуклеофилом. При необходимости это можно использовать, проводя реакцию с основанием в соответствующем растворителе:



Реакции отщепления. Основание может не только замещать галоген нуклеофильно, но и отщеплять галогеноводород от галогеналкана:



Таким образом, замещение конкурирует с отщеплением. Факторы, направляющие процессы по тому или иному пути, приведены в таблице 17 .

Таблица 17

Факторы, контролирующие конкуренцию (замещение галогена и отщепление галогеноводорода)

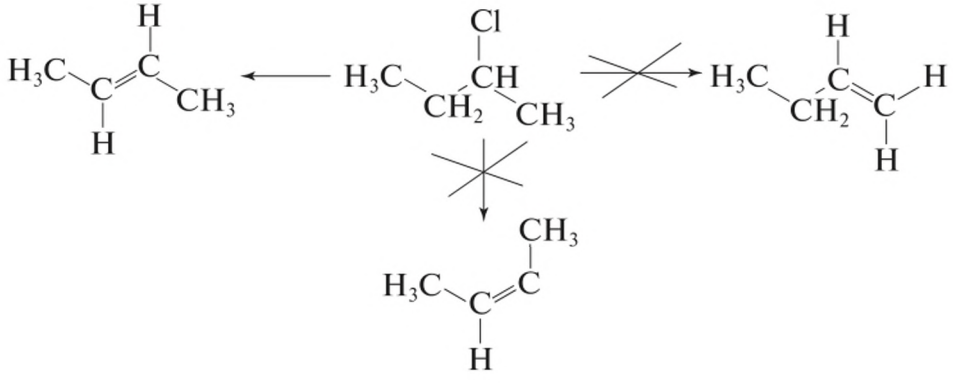
	Замещение	Отщепление
Атом углерода у атома галогена	Первичный	Третичный
Основание	Слабое	Сильное
Радикал в основании	Небольшой	Объёмный
Температура	Низкая	Высокая

В ситуации выбора водород отщепляется от того атома углерода, у которого меньше атомов водорода (правило Зайцева), т. е. получается алкен с максимальным числом заместителей у двойной связи.

ПРАВИЛО ЗАЙЦЕВА: при образовании двойной связи в реакциях отщепления водород отщепляется от того атома углерода, у которого меньше атомов водорода.

Правило предложено русским химиком Александром Михайловичем Зайцевым в 1875 г.

Также в ситуации выбора получается преимущественно *транс*-изомер как более устойчивый:



Выполните задание 3 после параграфа.

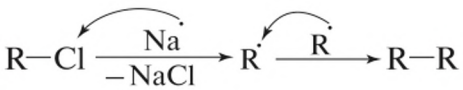
Радикальные реакции. Иод в иодалканах может восстанавливаться иодоводородом. Эта реакция протекает по радикальному механизму и об-

ратна замещению водорода на галоген (см. § 18). Она обратима, но равновесие часто смещено вправо:

$$R{-}I + IH \rightarrow R{-}H + I_2$$

Часто иодоводородом удаётся восстановить не только иодалкан, но и спирт, так как группа –OH нуклеофильно замещается на иод. Вместо иодоводорода можно использовать смесь иода с красным фосфором, которая в присутствии влаги образует иодоводород.

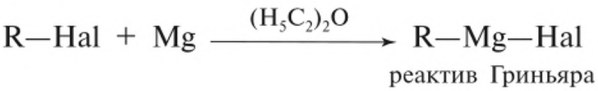
С активными металлами, легко отдающими электроны, галогеноводороды также вступают в радикальные реакции. Так, при нагревании галогеналканов со щелочными металлами получаются алканы (синтез Вюрца, см. § 18):



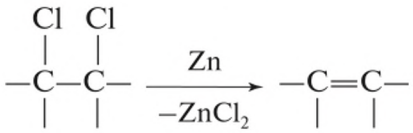
или суммарно

$$2R{-}Cl + 2Na \longrightarrow R{-}R + 2NaCl$$

В результате реакции галогеналканов с магнием в безводном диэтиловом эфире или тетрагидрофуране по тому же механизму образуются *реактивы Гриньяра* — ценнейшие реагенты для многих синтезов:



В результате реакции дигалогеналканов с цинком, протекающей по тому же механизму, образуются алкены (*реакция Реформатского*):



Выполните задание 3 после параграфа.

Применение. Из-за того что атом галогена в галогеналканах легко замещается на многие другие группы, галогеналканы — ценные промежуточные реагенты для лабораторных синтезов. По этой же причине их ранее активно использовали в промышленности. Однако использование галогеналканов в качестве промежуточных продуктов противоречит принципам «зелёной химии», поэтому сейчас их применение в промышленности неуклонно снижается. Дихлорэтан $Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl$, хлористый метилен CH_2Cl_2, хлороформ $CHCl_3$ и тетрахлорэтилен $Cl_2C{=}CCl_2$ — растворители,

которые также стараются исключить из практики по причине их ядовитости. Одно время активно развивалось производство хлорфторуглеводородов (*фреонов*), которые использовали как химически стойкие растворители и хладагенты. Однако оказалось, что они проникают в стратосферу и разрушают озоновый слой, поэтому их производство тоже сокращается. Промышленное значение сохраняют *винилхлорид* $Cl—CH=CH_2$ и *перфторэтилен* $F_2C=CF_2$. Полимеризацией винилхлорида получают поливинилхлорид, полимеризацией перфторэтилена — тефлон (см. § 58).

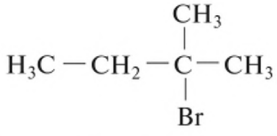
Галогеналканы. Галогенирующие агенты. Апротонные растворители. Протонные растворители. Правило Зайцева. Реактивы Гриньяра. Реакция Реформатского. Фреоны

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Запишите формулу гомологического ряда галогеноводородов, содержащих два атома брома в молекуле.

2. Предложите нуклеофил, позволяющий заместить атом галогена на аминогруппу $-NH_2$.

3. Нарисуйте структурную формулу продукта отщепления галогеноводорода от 2-метил-2-хлорбутана:



4. Нарисуйте механизм реакции Реформатского.

5. Нарисуйте структурную формулу возможных продуктов реакции 2-бромпропана с гидроксидом натрия.

6. Запишите уравнения реакций, соответствующих цепочке превращений:

$H_2C=CH_2 \longrightarrow H_3C—CH_2—Cl \longrightarrow H_3C—CH_2—OH \longrightarrow H_3C—CH_2—Br \longrightarrow$
$\longrightarrow H_3C—CH_2—CN$

7. Из какого галогеналкана можно получить гексан по реакции Вюрца?

8. Какую реакцию галогеналканов чаще используют в лабораторных синтезах — замещения или отщепления? Ответ обоснуйте.

Личный результат

Я знаю важнейшие свойства галогеналканов.

§ 45 Металлоорганические соединения

• *Какое влияние на электронную плотность на атоме углерода будет оказывать связанный с ним атом металла?*
• *Чем σ-связь отличается от π-связи?*

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ называют соединения со связью углерод—металл.

Металлоорганические соединения очень разнообразны, и большинство из них химически активно. (Поскольку металлы бывают с разными валентностями, говорить о гомологическом ряде металлоорганических соединений бессмысленно.)

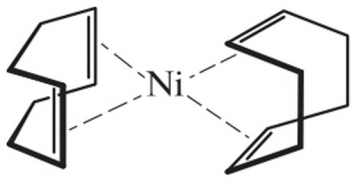
По структуре металлоорганические соединения делят на две большие группы — σ-соединения и π-комплексы.

В металлоорганических σ-соединениях атом металла связан с атомом углерода σ-связью.

Примеры σ-соединений — диметилртуть $H_3C–Hg–CH_3$ или реактив Гриньяра R–Mg–Cl.

В металлоорганических π-комплексах связь образуется за счёт того, что электроны π-связи или π-системы подаются на пустые орбитали атомов металлов.

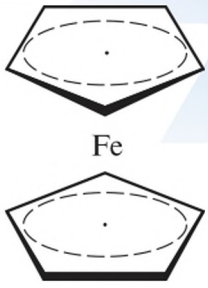
Примеры π-комплексов — циклооктадиенил никеля и ферроцен. В циклооктадиениле никеля четыре электронные пары π-связей подаются на четыре пустые орбитали атома никеля. Это некое подобие донорно-акцепторной связи, но в качестве донора выступает не один атом, а два:



циклооктадиенил никеля

В ферроцене ион Fe^{2+} расположен между двумя ароматическими циклопентадиенильными анионами:

Эти анионы подают свою π-систему на пустые орбитали иона железа. Это тоже подобие донорно-акцепторной связи, но в качестве донора выступает π-система целиком (рис. 59).



Ферроцен

Выполните задание 1 после параграфа.

Металлы А-групп, а также IБ- и IIБ-групп образуют преимущественно σ-соединения. Переходные металлы (кроме металлов I и II групп) образуют преимущественно π-комплексы.

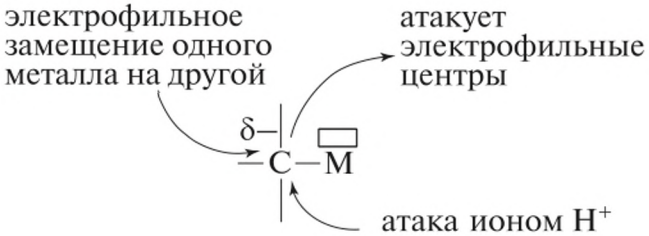
Свойства и применение σ-соединений и π-комплексов принципиально различаются — настолько, что их имеет смысл рассматривать по отдельности.

Металлоорганические σ-соединения. Химические свойства металлоорганических π-соединений обусловлены сильным частичным отрицательным зарядом на атоме углерода. В результате:

а) атом углерода, связанный с металлом, является сильным нуклеофилом;

б) атом углерода, связанный с металлом, — сильное основание (тем сильнее, чем электроотрицательнее металл);

в) атом металла может быть замещён атомом другого металла (реакция электрофильного замещения).



Реактивы Гриньяра и натриевые соли алкинов используют для создания связи C—C путём нуклеофильного присоединения по кратным полярным связям:

$$R{-}Mg{-}Hal + \diagdown\!C{=}X \longrightarrow R{-}\diagdown\!C{-}X{-}Mg{-}Hal \xrightarrow[-Mg^{2+},\,-Hal^{-}]{H^{+}} R{-}\diagdown\!C{-}X{-}H$$

Из альдегидов и кетонов таким образом получают спирты. Из сложных эфиров тоже получают спирты, так как радикал реактива Гриньяра замещает и группу –OR.

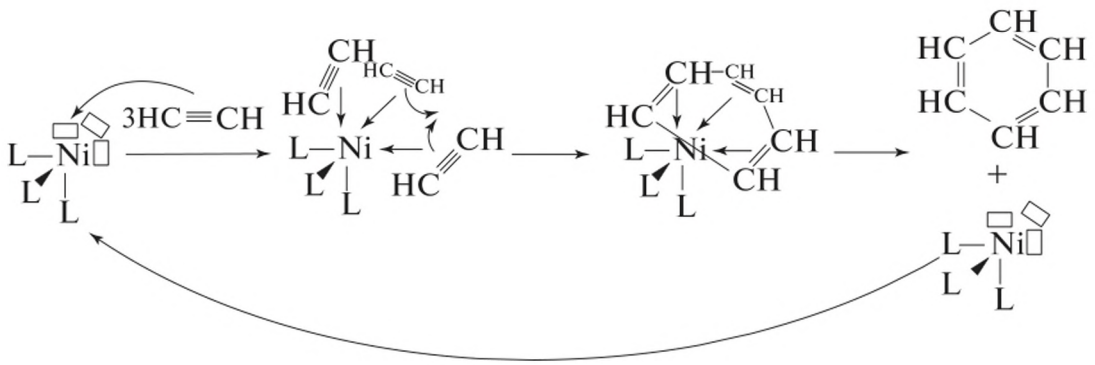
В металлоорганических соединениях возможно электрофильное замещение одного металла другим. Для этого органическим соединением одного металла действуют на соль другого, например:

$$2H_3C{-}CH_2{-}Mg{-}Cl + HgCl_2 \longrightarrow 2H_3C{-}CH_2{-}Hg{-}CH_2{-}CH_3 + MgCl_2$$

Обычно более электроотрицательный металл замещается менее электроотрицательным, поскольку, чем металл менее электроотрицателен, тем менее полярна его связь с углеродом.

σ-Соединения щелочных металлов можно получить при взаимодействии кислотных углеводородов (алкинов или циклопентадиена) с металлами. Соединения щелочных металлов с алкильными радикалами получить очень трудно. Зато это легко сделать для магния, нагревая его с галогеналканом в простом эфире. Соединения некоторых переходных металлов (ртути, свинца, олова, цинка) можно получить, нагревая соответствующий галогеналкан со сплавом этого металла с натрием.

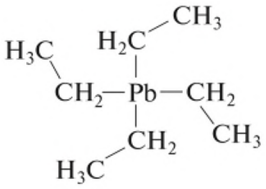
Металлоорганические π-комплексы имеют исключительно важное значение как катализаторы или как промежуточные продукты каталитических процессов. С одной стороны, они ослабляют π-связи, тем самым облегчая их реакции. С другой стороны, они нужным образом располагают π-связи вокруг себя, сближая их друг с другом. Так, комплексы никеля катализируют превращение ацетилена в бензол:



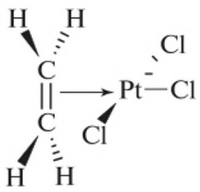
Титанорганические и алюминийорганические соединения (катализатор Циглера—Натта) совершили прорыв в реакции полимеризации полипропилена, позволив получать стереорегулярный полимер (см. § 58). Соединения благородных металлов позволяют легко проводить присоединение угарного газа к метанолу, что привело к вытеснению других промышленных способов получения уксусной кислоты.

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Определите, какая из приведённых структур относится к σ-соединениям, а какая — к π-комплексам.



тетраэтилсвинец

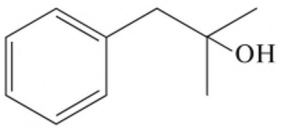


соль Цейзе

2. Почему открытие ферроцена и установление его структуры расширило представление учёных о химической связи?

3. Почему работа в области металлоорганических π-комплексов считается очень перспективной?

4. Нарисуйте структурную формулу реактива Гриньяра, который нужно добавить к ацетону для получения душистого вещества с запахом герани:



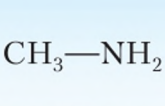
Личный результат

Я могу объяснить, как образуются металлоорганические соединения.
Я знаю области применения металлоорганических соединений.

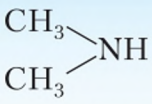
§ 46 Амины

- *Повторите по курсу 9 класса строение и свойства аммиака.*
- *Какой мезомерный эффект оказывает аминогруппа* $-NH_2$*?*

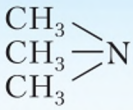
АМИНАМИ называют производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами:



метиламин
(первичный амин)

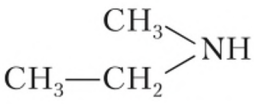


диметиламин
(вторичный амин)

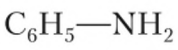


триметиламин
(третичный амин)

Заместители могут быть как одинаковыми, так и разными. Они могут быть предельными, непредельными, циклическими, ароматическими:



метилэтиламин



фениламин (анилин)

Функциональная группа первичных аминов — аминогруппа $-NH_2$. Общая формула первичных аминов — $R—NH_2$.

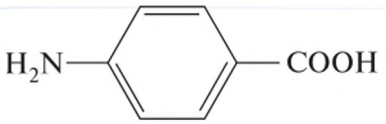
Амины, как и спирты, могут содержать и несколько аминогрупп в молекуле. В зависимости от числа аминогрупп такие соединения называют диаминами, триаминами и т. д. Этилендиамин $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ используют как сырьё для получения некоторых полимеров.

Короткоцепочечные амины — газы или легкокипящие жидкости. Низшие амины ядовиты.

Амины образуются при разложении азотсодержащих веществ (в первую очередь белков). Так, специфический запах рыбы обусловлен аминами, образующимися при её разложении. Чем свежее рыба, тем меньше она пахнет.

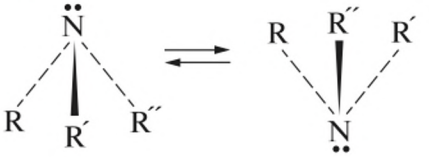
Многие соединения, содержащие аминогруппу, обладают биологической активностью, в частности гормон адреналин.

Гамма-аминомасляная кислота $H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$ подавляет передачу нервных импульсов, *пара*-аминобензойная кислота — фактор роста микроорганизмов:

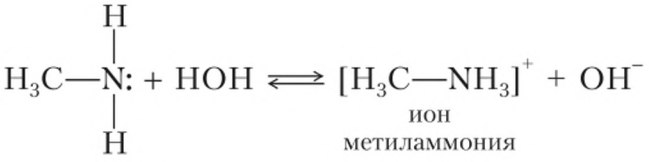


пара-аминобензойная кислота

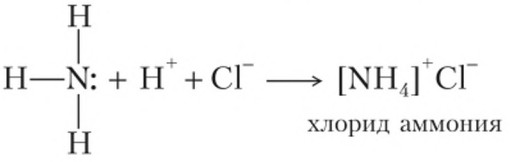
Строение молекул и химические свойства. Как и в молекуле аммиака, в молекулах аминов атом азота аминогруппы содержит неподелённую электронную пару. Атом азота в аминах имеет тетраэдрическое окружение, причём к одной из вершин тетраэдра направлена неподелённая пара атома азота. При этом, если с атомом азота связаны небольшие по размеру группы, происходит инверсия — неподелённая пара переходит на противоположную сторону атома азота:



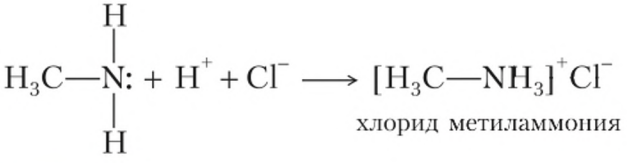
За счёт наличия неподелённой электронной пары амины проявляют *основные свойства*, присоединяя ион H^+ по донорно-акцепторному механизму:



ион метиламмония



хлорид аммония



хлорид метиламмония

Лабораторный опыт 1. *Основные свойства аминов*

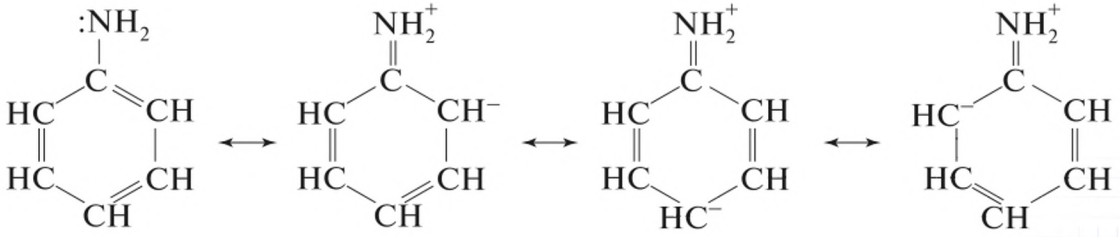
В одну пробирку добавьте 1—2 капли алифатического амина или аминоэтанола, в другую — 1—2 капли анилина. К обеим прилейте раствор фенолфталеина. Что наблюдается? В те же пробирки добавьте несколько капель 10%-ной соляной кислоты. Что наблюдается теперь?

- О каких свойствах аминов говорят ваши наблюдения?

По сравнению с аммиаком ароматические амины гораздо более слабые основания, чем алифатические амины. Это подтверждается тем, что аммиак вытесняет ароматический амин *анилин* из его солей:

$$\underset{\text{хлорид анилиния}}{H_5C_6{-}NH_3^+Cl^-} + \underset{\text{аммиак}}{NH_3} \longrightarrow \underset{\text{анилин}}{H_5C_6{-}NH_2} + \underset{\substack{\text{хлорид}\\ \text{аммония}}}{NH_4Cl}$$

Дело в том, что в ароматических аминах неподелённая электронная пара сопряжена с бензольным кольцом и её электронная плотность делокализована по всему кольцу:



Лабораторный опыт 2. *Сравнение силы анилина и аммиака как оснований*

На дно пробирки насыпьте немного хлорида анилиния и прилейте 1—2 мл раствора аммиака. Перемешивайте 1—2 мин.

- Что наблюдается?

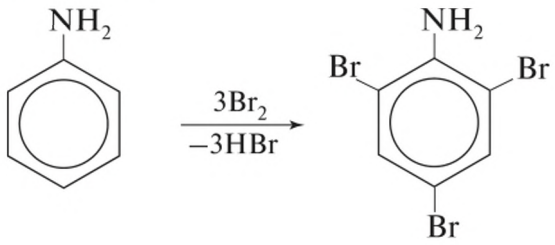
Как и аммиак, алифатические амины способны образовывать *комплексные соединения*, в частности с ионом Cu^{2+}. В этих соединениях неподелённая электронная пара атома азота образует донорно-акцепторную связь с ионом металла. (Строение комплексных соединений рассматривается в учебнике для 11 класса.) Ароматические амины, у которых электронная пара делокализована, как правило, комплексных соединений не образуют.

Лабораторный опыт 3. *Комплексообразование*

В одну пробирку добавьте 2—3 капли алифатического амина или аминоэтанола, в другую — 2—3 капли анилина. Прилейте воды на 1—2 см по высоте. Добавьте 2—3 капли раствора сульфата меди(II).

- Что наблюдается? О каких свойствах аминов говорят ваши наблюдения?

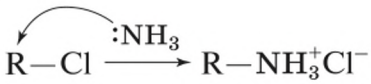
Делокализуя неподелённую пару по бензольному кольцу, аминогруппа активирует его к реакциям *электрофильного замещения*. Поэтому, в частности, анилин легко бромируется:



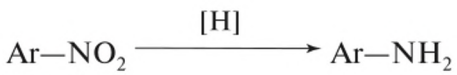
Лёгкость электрофильного замещения позволяет получать различные производные анилина, которые используют для синтеза красителей.

Благодаря тому, что аминогруппа подаёт электроны в бензольное кольцо, последнее легко *окисляется*. При этом образуется разнообразная смесь продуктов. В частности, при окислении анилина подкисленным раствором дихромата калия образуется чёрный краситель, строение которого до сих пор не установлено.

Получение. Амины можно получить с помощью реакции нуклеофильного замещения алкилгалогенидов с раствором аммиака в спирте или апротонном растворителе. При этом, однако, не всегда удаётся остановиться на первичном амине:



Ароматические амины можно получать, восстанавливая нитросоединения (например, железом или цинком в кислой среде или водородом на катализаторе):



(Ar — бензольное кольцо).

Амины. Анилин

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие вещества называют аминами и каково строение их молекул?

2. Почему триметиламин кипит при менее высокой температуре, чем диметиламин?

3. Почему амины нельзя получать, действуя водным раствором аммиака на алкилгалогениды?

4. Сравните свойства: а) аминов предельного ряда и анилина; б) спиртов предельного ряда и фенола. Какие свойства у этих веществ сходны и чем они отличаются друг от друга? Почему? Составьте уравнения реакций, подтверждающие выводы.

5. На примере анилина объясните сущность взаимного влияния групп атомов в молекуле.

6. При восстановлении 250 г нитробензола получили 150 г анилина. Вычислите, сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом продукта реакции.

7. Сколько граммов нитробензола можно получить из 312 г бензола, если массовая доля выхода нитробензола составляет 0,75, или 75 %?

Личный результат

Я знаю состав, строение и свойства аминов.
Я умею составлять уравнения реакций, характеризующих свойства аминов.

Практическая работа 15. Получение и исследование анилиновых красителей

Задача: Синтезировать азокраситель методом перетирания порошков реагентов.

Оборудование. Ступка с пестиком, стаканчик для взвешивания (4 шт.), кристаллизатор, перчатки, очки, пинцет, шпатель прочный.

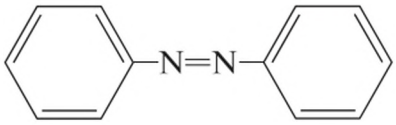
Реактивы

- в качестве азокомпонента — любое вещество из списка: фенол, тимол, нафтол, индол, анилин, диметиламин или любое другое ароматическое соединение с активирующими заместителями;
- в качестве диазокомпонента — любое вещество из списка: сульфаниловая кислота, *пара*-нитроанилин, стрептоцид, *пара*-аминобензойная кислота или любой другой ароматический амин с дезактивирующими заместителями;
- кристаллический нитрит калия, кристаллический гидросульфит калия;
- лёд или снег;
- для исследования свойств полученных красителей: спирт, ацетон, 1—3%-ные растворы HCl и NaOH, кусок белой ткани.

Меры безопасности. Работу проводить в перчатках и защитных очках!

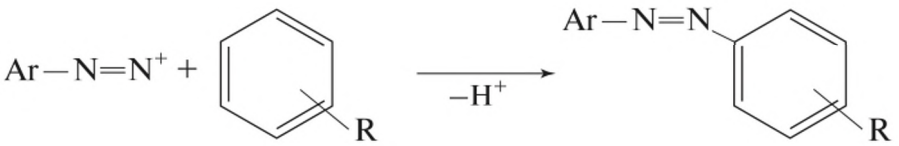
От теории к практике

Анилиновые красители (азокрасители) — красители, содержащие структурный фрагмент



В бензольном кольце могут быть различные заместители, которые влияют на цвет красителя, его растворимость в воде и способность связываться с тканями. Как правило, азокрасители окрашены в цвета от красного до жёлтого.

Азокрасители синтезируют **реакцией азосочетания**. Так называют нуклеофильное замещение водорода в бензольном кольце диазониевой солью (символом Ar обозначен ароматический фрагмент с заместителями):



диазониевая соль азокомпонент азокраситель

В качестве азокомпонента (вещества, молекула которого атакуется катионом диазониевой соли) может выступать производное бензола с активирующими заместителями. Азосочетание идёт, как правило, в *пара*-положение к самому сильному донору электронов. Реакция протекает легче в щелочной среде (особенно если азокомпонент обладает кислотными свойствами).

Диазониевую соль получают реакцией ароматического амина с нитритом в присутствии кислоты **(реакцией диазотирования)**:

$$Ar{-}NH_2 + NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow Ar{-}N{=}N^+ + 2H_2O$$

Обычно используют ароматические амины с дезактивирующими заместителями, чтобы образующаяся диазониевая соль не прореагировала с другой молекулой амина.

Реакцию диазотирования проводят на холоду, иначе образующаяся диазониевая соль распадётся. Все реакции проводят перетиранием реагентов.

Расчёты. 1. Найдите в Интернете структурные формулы азо- и диазокомпонента, которые вам даст учитель (см. список реактивов). Нарисуйте структурную формулу азокрасителя, который получится из выбранных вами компонентов. 2. Рассчитайте массу KNO_2 для диазотирования 0,5 г диазокомпонента, который вам даст учитель. Для работы возьмите на 20 % больше.

3. Рассчитайте массу $KHSO_4$ для диазотирования 0,5 г диазокомпонента. Для работы возьмите на 10 % больше.

4. Рассчитайте массу азокомпонента на 0,5 г диазокомпонента.

Ход работы. 1. Охладите ступку в холодильнике, на морозе или в кристаллизаторе со льдом. Пока она остывает, взвесьте компоненты.

2. Охлаждённую ступку поставьте в кристаллизатор с накрошенным льдом или снегом, залитым водой. Вода не должна заливать ступку. В ступку пересыпьте рассчитанные количества диазокомпонента и $KHSO_4$. Тщательно перетрите. Если реакционная смесь слипается, отскребите её от стенок шпателем.

3. В ступку высыпьте навеску KNO_2 так, чтобы она равномерно покрыла реакционную массу. Быстро перетрите. Когда реакционная смесь приобретёт равномерную жёлтую окраску, высыпьте в ступку азокомпонент. Снова перетирайте в течение 5—7 мин до равномерной массы. Когда реакционная масса приобретёт яркую окраску (в большинстве случаев оранжевую или красную), извлеките её из кристаллизатора со льдом и продолжайте перетирать, пока масса не приобретёт равномерный яркий цвет. Если реакционная смесь слипается, отскребайте её от стенок шпателем. Если выделяется газ, снова поставьте ступку в кристаллизатор со льдом.

4. Исследуйте следующие свойства полученного красителя: растворимость и цвет раствора в воде; растворимость и цвет раствора в ацетоне; растворимость и цвет раствора в спирте; окраска в кислоте; окраска в щёлочи.

В полученный краситель пестиком вотрите кусочек белой ткани. Если краситель растворяется в щёлочи, обработайте ткань раствором гидроксида натрия. Извлеките ткань пинцетом и промойте проточной водой.

• Смывается ли краска?

5. В **отчёте** укажите формулы азо- и диазокомпонента, а также формулу красителя, который из них образуется. Приведите расчёты; опишите цвет полученного красителя, его реакции со щёлочью и кислотой и насколько хорошо он закрепился на ткани.

Азокраситель. Реакция азосочетания. Реакция диазотирования. Азокомпонент. Диазокомпонент

Личный результат

Я умею синтезировать анилиновые красители.
Я понимаю общую структуру азокрасителей и причины их разнообразия.

§ 47 Органические соединения азота в промышленности

• *Каковы важнейшие свойства аминов?*

Органические соединения азота используют как кормовые добавки, полимеры (полиуретаны, полиакрилонитрил, капрон и нейлон) и красители (рис. 59). Кормовые добавки получают главным образом микробиологическим путём — при помощи дрожжей и других микроорганизмов.

Ключевой полупродукт для полиуретанов и красителей — анилин. В

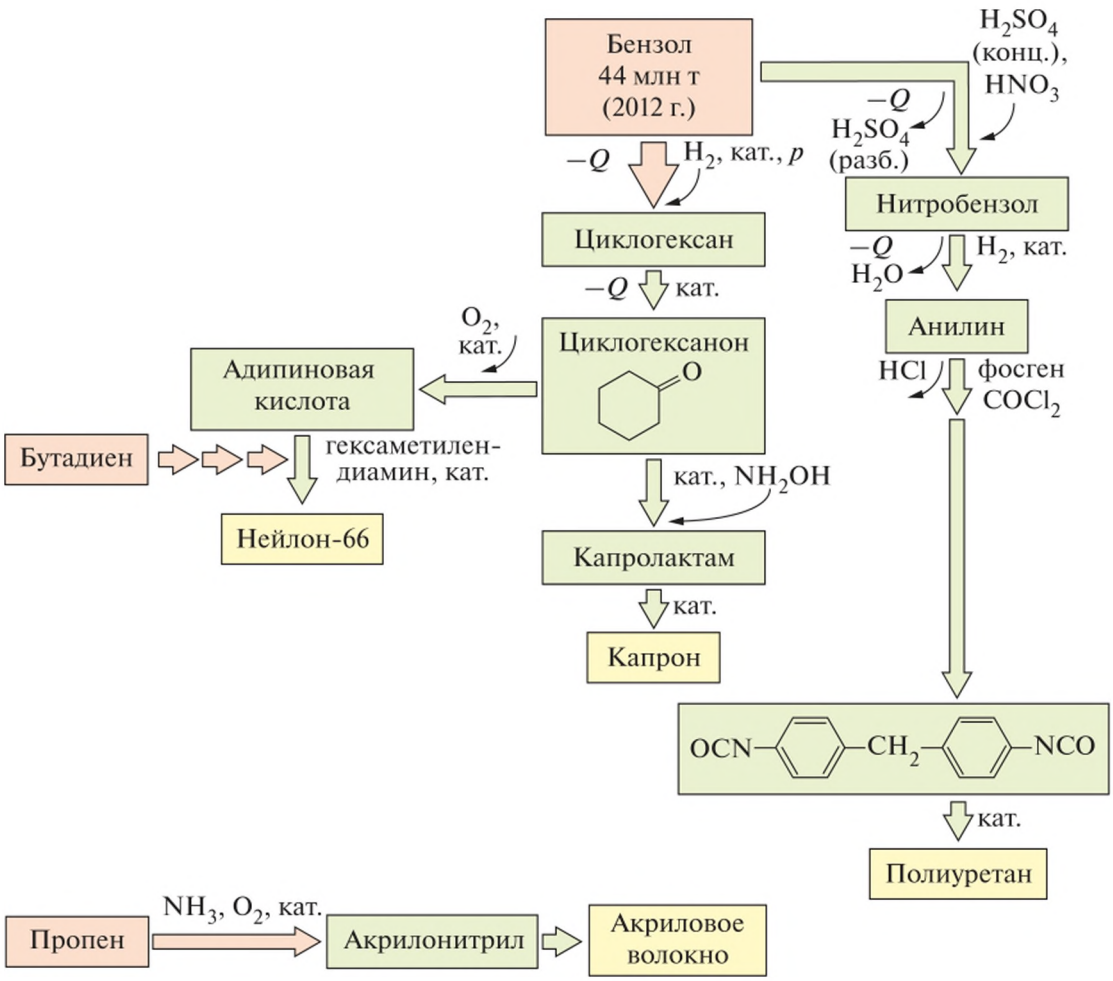


Рис. 59. Промышленные цепочки соединений азота

1842 г. русский химик Н. Н. Зинин открыл реакцию восстановления нитробензола железом в кислой среде (*реакция Зинина*):

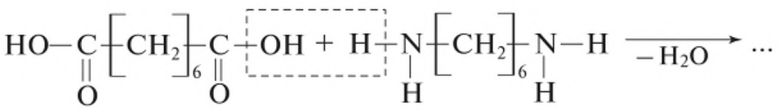
$$H_5C_6{-}NO_2 + 2Fe + 5HCl \longrightarrow H_5C_6{-}NH_3^+Cl^- + FeCl_2 + 2H_2O$$

До этого анилин получали в небольших количествах путём сухой перегонки каменного угля. Открытие Зинина позволило получать анилин из более доступного бензола через нитробензол. Это привело к бурному развитию промышленности анилиновых красителей. Именно с 1850-х гг. одежда людей окрасилась в разнообразные яркие цвета. Однако путь бензол — нитробензол — анилин противоречит принципам «зелёной химии», так как в нём на первой стадии в отходы уходит очень много серной кислоты, а на второй — соляной кислоты. И если вторую стадию со временем усовершенствовали, подобрав катализаторы восстановления нитробензола водородом, то первая стадия остаётся практически неизменной со времён Зинина.

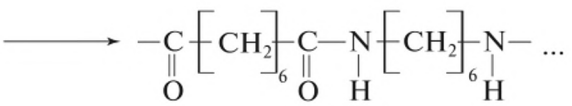
Из алифатических аминов важнейшую роль играют полимеры капрон (получают из капролактама), нейлон (получают из гексаметилендиамина) и акриловое волокно (получают из акрилонитрила).

Выполните задание 1 после параграфа.

Нейлон получают с помощью *реакции поликонденсации*. Эта реакция отличается от реакции полимеризации тем, что в ней выделяется вещество, состоящее из небольших молекул (в данном случае вода):



адипиновая кислота — гексаметилендиамин

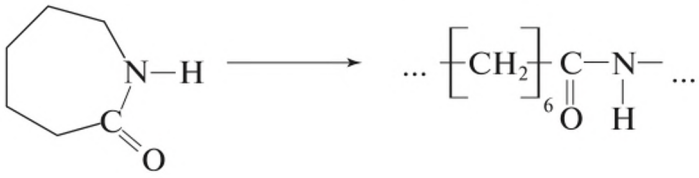


амидная группа

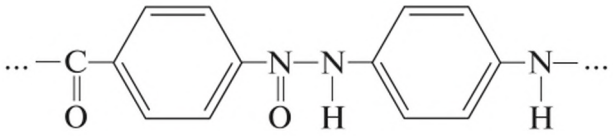
нейлон-66

Группу —CO—HN— называют *амидной группой*, а полимеры, содержащие такую группу, — *полиамидами*. В амидной группе неподелённая пара атома азота сопряжена со связью C=O, поэтому связь получается, по сути, полуторной, а значит, очень прочной. Амидный азот при этом почти не проявляет основных свойств.

Помимо нейлона, к полиамидам относят капрон:



К полиамидам относят и кевлар — полимер, из которого получаются исключительно прочные волокна, используемые даже в бронежилетах:



Выполните задание 1 после параграфа.

Получение полимеров реакцией поликонденсации — очень сложная технологическая задача. В отличие от полимеризации, где мономер присоединяется к концу полимерной цепочки, при поликонденсации сначала образуются короткие цепочки, которые потом соединяются во всё более и более длинные. Примесь коротких цепочек к продукту превращает твёрдое вещество в липкую массу, не способную сформировать волокно. Любая примесь присоединяется к концу цепочки и не позволяет ей соединяться с другими цепочками. Если мономеров два, как в случае нейлона, то их соотношение должно быть строго стехиометрическим (с отклонением в десятые и даже сотые доли процента), иначе реагент, находящийся в избытке, окажется с двух концов всех коротких цепочек и не позволит им объединяться дальше.

Из перспективных направлений использования аминов следует отметить улавливание углекислого газа. Через смесь органических аминов (например, моноэтаноламина $HO—CH_2—CH_2—NH_2$) с водой пропускают воздух. Содержащийся в воздухе углекислый газ реагирует с амином с образованием карбоната. При небольшом нагревании карбонат разрушается, высвобождая чистый углекислый газ.

Ещё одно перспективное применение аминов — *анионообменные смолы*. Это твёрдые вещества, замещающие анионы в воде на ионы OH^- и использующиеся для очистки воды или выделения анионов из водных растворов. Анионообменные смолы содержат аминогруппы, связанные с твёрдым полимером.

Реакция Зинина. Реакция поликонденсации. Амидная группа. Полиамиды. Анионообменные смолы

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Запишите уравнение реакции полимеризации, согласно которой получается полиакрилонитрил.

2. Объясните прочность нитей кевлара исходя из электронного строения его молекулы.

3. Разработка какого процесса смогла бы заметно снизить негативное воздействие производства красителей на окружающую среду и удешевить анилин?

4. Напишите уравнение реакции, по которой можно было бы получить анилин в одну стадию из бензола и промышленно доступных продуктов.

5. Почему для улавливания углекислого газа используют органические амины, а не аммиак?

6. Найдите в Интернете информацию о том, как контролируют строгое стехиометрическое соотношение при синтезе полиамидов.

Проектная работа

1. Получите: а) анилин из бензола; б) производные анилина из соответствующих производных бензола.

2. При наличии моноэтаноламина или другого малолетучего амина сконструируйте и испытайте установку для удаления углекислого газа из воздуха (например, из воздуха класса). Установка не должна вносить никаких примесей в воздух!

Личный результат

Я знаю, какие органические соединения азота используют в промышленности и как их получают.

Я могу объяснить, в чём отличие реакции полимеризации от реакции поликонденсации.

Я понимаю, какие проблемы стоят перед промышленностью при получении азотсодержащих веществ.

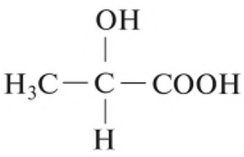
ГЛАВА VIII

ХИМИЯ ЖИЗНИ

§ 48 Зеркальная изомерия

Лабораторный опыт 1. *Изготовление моделей молекулы молочной кислоты*

1) Соберите из молекулярного конструктора модель молекулы молочной кислоты:



2) Попробуйте совместить получившуюся у вас модель с моделью, получившейся у соседа. При этом можно вращать атомы и группы вокруг одинарных связей, но нельзя разрывать связи. Проделайте то же самое с моделью другого соседа.

• Все ли модели и всегда ли удаётся совместить друг с другом в пространстве?

В результате этого опыта модели, которые сделали ученики всего класса, можно будет разделить на две группы. Внутри каждой группы модели будут совместимы друг с другом. А между собой модели разных групп будут соотноситься как зеркальные отражения друг друга.

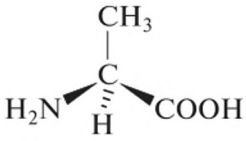
Чтобы продемонстрировать это различие на бумаге, нам придётся записать пространственные формулы. В них связь, идущую на читателя (которая должна выходить над плоскостью бумаги), изображают утолщающейся линией. Связь, идущую от читателя (которая должна уходить под плоскость бумаги), изображают широким пунктиром, сужающимся от читателя:

В этих пространственных формулах группы —COOH и $—CH_3$ приподняты над плоскостью рисунка, а атом водорода, связанный с центральным атомом углерода, уходит под плоскость рисунка.

Какой из двух формул соответствует собранная вами модель молекулы молочной кислоты?

Вещества, молекулы которых соотносятся друг с другом как предмет и его зеркальное отражение, называют ЗЕРКАЛЬНЫМИ ИЗОМЕРАМИ, ОПТИЧЕСКИМИ ИЗОМЕРАМИ или ЭНАНТИОМЕРАМИ.

Соберите модель одного из зеркальных изомеров аминокислоты аланина:



Превратите её в модель другого зеркального изомера.

Соберите модель молекулы глицина $H_2N–CH_2–COOH$ и совместите её с моделями, которые собрали ваши соседи. Есть ли зеркальные изомеры у глицина?

У глицина зеркальных изомеров нет, а у его гомолога аланина есть. Что нужно, чтобы у вещества был зеркальный изомер? Очевидно, что для этого нужно, чтобы его молекула не совмещалась со своим зеркальным отражением. Такие молекулы называют *хиральными* (от греч. «хир» — рука).

Чтобы органическая молекула была хиральной, в ней не должно быть плоскостей и центров симметрии, но должен содержаться так называемый *асимметрический атом углерода*. Это атом углерода, с которым связано четыре разных заместителя. В случае аланина это атом водорода —H, метил $—CH_3$, аминогруппа $—NH_2$, карбоксильная группа —COOH. Поэтому молекула аланина хиральна. В случае глицина с атомом углерода связано два атома углерода. В результате через молекулу глицина можно провести плоскость симметрии и эта молекула совпадает со своим зеркальным отражением.

Выполните задание 1 после параграфа.

Химические свойства зеркальных изомеров одинаковы. Так, невозможно отличить зеркальные изомеры молочной кислоты ни по реакции с гидроксидом натрия, ни по реакции с серной кислотой, ни по любым другим реакциям с распространёнными веществами. У них одинаковые темпера-

туры плавления и кипения. Однако есть три способа различить оптические изомеры.

Первый способ. Различить оптические изомеры можно по вращению плоскости поляризации света с помощью поляриметра — прибора, измеряющего угол поворота плоскости поляризации. Для разных веществ оптическая активность может изменяться в очень широких пределах.

Лабораторный опыт 2. *Вращение поляризованного света*

Выполнять вдвоём!

В один цилиндр с прозрачным плоским дном налейте воду, в другой — концентрированный раствор сахара. На горизонтальный источник света положите кусок поляризующей свет плёнки. Поставьте сверху на неё цилиндр и посмотрите через другой кусок поляризующей свет плёнки. Поверните её так, чтобы свет через неё не проходил. Теперь вместо цилиндра с водой поставьте цилиндр с раствором сахара.

- Проходит ли свет теперь? Сильно ли нужно повернуть плёнку, чтобы он перестал проходить?

В этом опыте свет проходил сначала через поляризатор — плёнку, которая оставляет только те световые волны, которые колеблются в определённой плоскости, называемой плоскостью поляризации. Если на пути уже поляризованного света поставить вторую плёнку (анализатор), то возможны два крайних случая. Если плоскость поляризации анализатора будет параллельна плоскости поляризации света, то свет через него пройдёт. Если же плоскости будут перпендикулярны, то свет не пройдёт. Если в среде присутствуют хиральные молекулы, то такая среда вращает плоскость поляризации света. Зеркальные изомеры поворачивают её в разные стороны, но если один изомер преобладает, то вращение оказывается заметным.

Среду, вращающую плоскость поляризации света, называют *оптически активной средой*. Один зеркальный изомер без примеси другого называют *оптически чистым изомером*. И наконец, смесь двух оптических изомеров в соотношении 1 : 1 называют *рацемической смесью* или рацематом.

Проявляет ли рацемическая смесь оптическую активность? Ответ обоснуйте.

Второй способ. Различить кристаллы оптических изомеров можно по их форме. Эти кристаллы асимметричны и являются как бы зеркальным отражением друг друга. Этим способом Луи Пастер впервые разделил изомеры винной кислоты в 1848 г.

Лабораторный опыт 3.

На столик бинокуляра насыпьте кристаллы рацемической винной кислоты или её соли. Одинаковы ли кристаллы по форме? Попробуйте пинцетом разделить их на зеркальные отражения друг друга.

Объяснить это явление смог только Якоб Вант-Гофф в 1874 г., для чего он предложил гипотезу *тетраэдрического окружения атома углерода*: все четыре атома, связанные с атомом углерода, находятся в вершинах тетраэдра. В начале XX в. было показано, что в кристаллической решётке алмаза каждый атом углерода расположен в центре правильного тетраэдра, в вершинах которого находятся другие атомы углерода, что напрямую подтвердило гипотезу Вант-Гоффа.

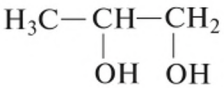
Третий способ. Различить (а иногда даже и разделить) оптические изомеры можно по их поведению в оптически активной среде. Так, молочная кислота образует соли с никотином, который тоже хирален. При этом соли разных оптических изомеров молочной кислоты с разными оптическими изомерами никотина будут различаться.

Все живые организмы состоят из оптически чистых молекул. В них встречается только один из двух оптических изомеров аминокислот, только один из двух оптических изомеров сахаров и т. п. С одной стороны, из этого следует, что оптические изомеры по-разному действуют на организм. Например, изомер никотина, содержащийся в табаке, гораздо более ядовит, чем его зеркальный изомер. С другой стороны, хиральность как характеристика живого интересна с точки зрения происхождения жизни, ибо при любых реакциях в ахиральном окружении получается рацемат, а не оптически чистый изомер.

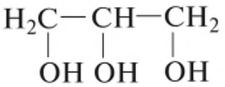
Зеркальные изомеры (оптические изомеры, энантиомеры). Хиральные молекулы. Асимметрический атом углерода. Рацемат

Подумайте, ответьте, выполните...

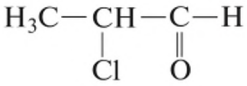
1. Укажите хиральные молекулы и отметьте в них асимметрический атом углерода.



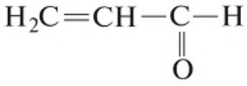
пропиленгликоль



глицерин



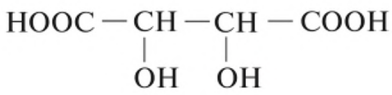
2-хлорпропаналь



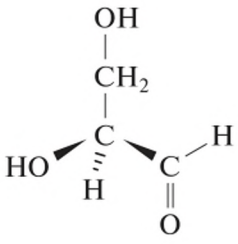
акролеин

2. Можно ли получить один из зеркальных изомеров молочной кислоты присоединением воды к акриловой кислоте $H_2C{=}CH{-}COOH$?

3. Подсчитайте число асимметрических атомов углерода («хиральных центров») в молекуле винной кислоты



4. Нарисуйте структурную формулу оптического изомера глицеринового альдегида



5. Нарисуйте структурную формулу самого простого хирального алкана и укажите в ней асимметрический атом углерода.

Проектная работа

Выделите из доступного природного сырья один из двух оптических изомеров молочной кислоты. Докажите, что вы получили именно молочную кислоту, и при этом не рацемическую смесь.

Личный результат

Я знаю, что такое оптические изомеры и как их можно различить.
Я умею составлять структурные формулы молекул, образующих оптические изомеры.

§ 49 Углеводы. Глюкоза

• *Из курсов биологии и химии вы уже знакомы с процессом, в результате которого на Земле образуются углеводы. Как его называют? Запишите уравнение соответствующей реакции.*
• *Какая функциональная группа определяет принадлежность вещества к спиртам? к альдегидам?*

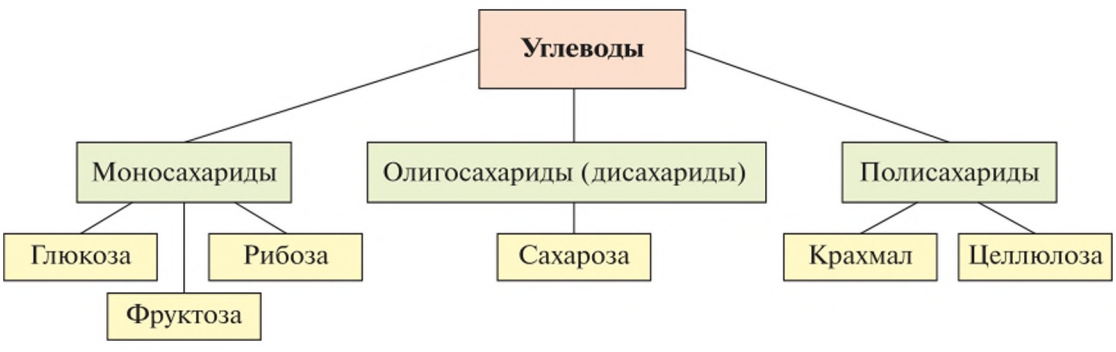
Углеводы широко распространены в природе и играют большую роль в биологических процессах. К углеводам относят, например, виноградный сахар (глюкозу), свекловичный или тростниковый сахар (сахарозу), крахмал и клетчатку (целлюлозу).

Органические вещества со сходным строением и свойствами, состав которых в большинстве случаев отражает формула $C_n(H_2O)_m$, называют УГЛЕВОДАМИ.

Существуют углеводы, состав которых не отвечает этой формуле. Также известны соединения (формальдегид CH_2O, уксусная кислота $C_2H_4O_2$), которые по свойствам отличаются от углеводов, хотя их состав и соответствует формуле $C_n(H_2O)_m$.

Углеводы в зависимости от их строения можно подразделить на *моносахариды, олигосахариды* и *полисахариды* (схема 18).

Схема 18



Моносахариды. Молекулы моносахаридов могут содержать от трёх до десяти атомов углерода. Названия моносахаридов оканчиваются на **-оза**. В зависимости от числа атомов углерода в молекуле моносахариды подразделяют на *триозы, тетрозы, пентозы, гексозы* и т. д. Наибольшее значение имеют гексозы (особенно глюкоза) и пентозы.

Рис. 60. Виноград — источник глюкозы

Глюкоза содержится почти во всех органах зелёных растений. Особенно её много в соке винограда, поэтому глюкозу иногда называют виноградным сахаром (рис. 60). Мёд в основном состоит из смеси глюкозы и фруктозы. В организме человека глюкоза содержится в мышцах, в крови и в небольших количествах во всех клетках.

В природе глюкоза наряду с другими углеводами образуется в результате реакции фотосинтеза:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{хлорофилл, свет}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 - Q$$

Физические свойства. Глюкоза — бесцветное кристаллическое вещество со сладким вкусом, хорошо растворимое в воде. Из водного раствора она выделяется в виде кристаллогидрата $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$. По сравнению со свекловичным сахаром она менее сладкая.

Строение молекул глюкозы. Простейшая формула глюкозы CH_2O, а молярная масса 180 г/моль. Отсюда можно сделать вывод, что молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

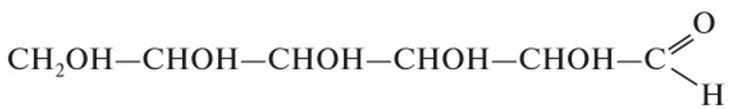
Экспериментально установлено следующее:

— один моль глюкозы реагирует с пятью молями уксусной кислоты с образованием сложного эфира. Это означает, что в молекуле глюкозы имеется пять гидроксильных групп;

— с аммиачным раствором оксида серебра(I) глюкоза даёт реакцию серебряного зеркала, значит, в её молекуле должна быть альдегидная группа;

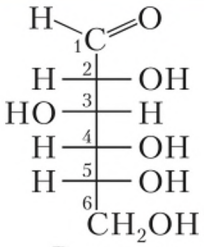
— глюкоза имеет неразветвлённый углеродный скелет.

На основании этих данных строение молекулы глюкозы упрощённо можно выразить следующей формулой:



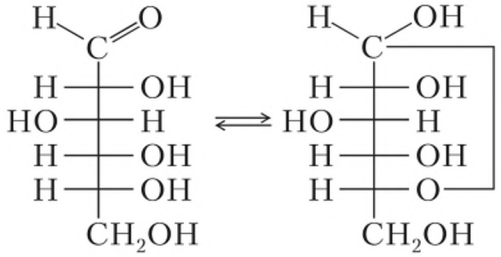
Как видно из структурной формулы, глюкоза является одновременно многоатомным спиртом и альдегидом, т. е. *альдегидоспиртом*.

Чтобы показать пространственное строение молекулы глюкозы, углеродную цепь располагают по вертикали; сверху находится первый по нумерации атом углерода, гидроксильные группы в зависимости от пространственного расположения оказываются справа или слева от углеродной цепи:

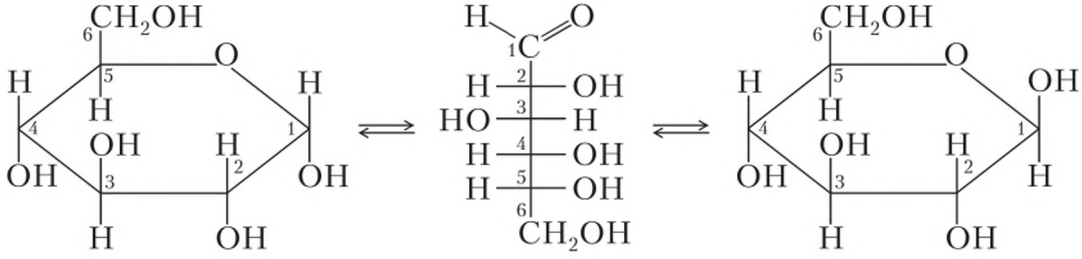


D-глюкоза

Кроме молекул с открытой цепью, *для глюкозы характерны молекулы циклического строения*, в которых альдегидная группа отсутствует:



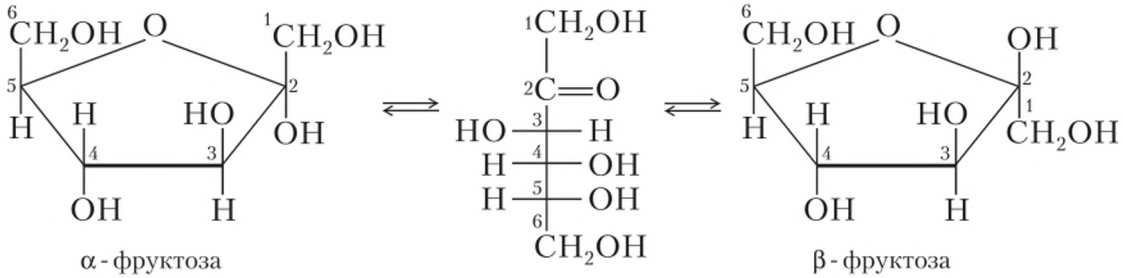
Циклические молекулы глюкозы могут существовать в двух вариантах:



α-глюкоза

β-глюкоза

Изомерия. Молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$, кроме глюкозы, имеют и другие углеводы. Так, в молекуле *фруктозы* содержатся функциональные группы, характерные для спиртов (—OH) и кетонов. Вследствие этого фруктоза является *кетоноспиртом*:

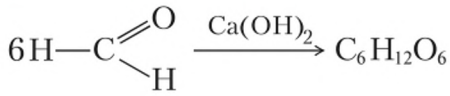


α-фруктоза

β-фруктоза

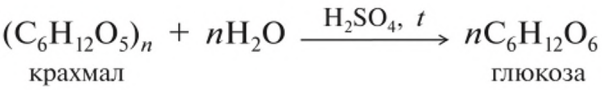
Её молекулы тоже имеют циклическое строение. Фруктоза — изомер глюкозы.

Получение. Первый синтез моносахаридов из формальдегида в присутствии гидроксида кальция был произведён А. М. Бутлеровым в 1861 г.:



$$6\,H{-}C(=O){-}H \xrightarrow{Ca(OH)_2} C_6H_{12}O_6$$

На производстве глюкозу чаще всего получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты:



$$\underset{\text{крахмал}}{(C_6H_{12}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Химические свойства. Глюкоза обладает химическими свойствами, характерными для спиртов и альдегидов (табл. 12).

Лабораторный опыт. *Свойства глюкозы как альдегидоспирта*

1) **Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди(II).** На лейте в пробирку 2—3 мл раствора глюкозы и столько же разбавленного раствора гидроксида натрия (NaOH должен быть в избытке). Затем добавьте несколько капель раствора сульфата меди(II).

• Что представляет собой раствор синего цвета? Что доказывает данный опыт?

Пробирку с полученным раствором нагрейте.

• Почему при нагревании в пробирке появляется сначала жёлтый, а затем красный осадок? Напишите уравнения соответствующих реакций.

2) **Реакция глюкозы с оксидом серебра(I).** В две пробирки налейте по 1 мл раствора нитрата серебра(I) и добавляйте по каплям разбавленный раствор аммиака. Образующийся осадок оксида серебра(I) растворяется в избытке водного раствора аммиака. Затем в одну пробирку прилейте 1—1,5 мл раствора, в котором массовая доля глюкозы равна 0,1, в другую — столько же раствора фруктозы. Обе пробирки поместите в сосуд с горячей водой.

• Почему серебряное зеркало появляется только в пробирке с раствором глюкозы? Напишите уравнение реакции.

Применение. Глюкоза — ценный питательный продукт. В организме она подвергается сложным биохимическим превращениям, в результате которых высвобождается энергия.

Таблица 12

Химические свойства глюкозы

<table>
<tr><td rowspan="2">Свойства, обусловленные наличием в молекуле</td><td>гидроксильных групп</td><td>1. Реагирует с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров (пять гидроксильных групп глюкозы вступают в реакцию с кислотами).
2. Как многоатомный спирт реагирует с гидроксидом меди(II) — образуется раствор ярко-синего цвета</td></tr>
<tr><td>альдегидной группы</td><td>1. Реагирует с комплексным соединением $[Ag(NH_3)_2]OH$, которое образуется, если к раствору соли серебра добавить раствор аммиака (реакция серебряного зеркала):
$R{-}COH + AgNO_3 + 2NH_3 \rightarrow R{-}COO^-NH_4^+ + 2Ag\downarrow + NH_4NO_3$
Это качественная реакция на альдегидную группу.
3. Окисляется гидроксидом меди(II) при нагревании (с образованием глюконовой кислоты и выпадением красного осадка — Cu_2O):
$R{-}COH + 2Cu(OH)_2 + OH^- \rightarrow R{-}COO^- + Cu_2O\downarrow + H_2O$
3. Под действием восстановителей превращается в шестиатомный спирт — сорбит: $C_6H_{12}O_6 + H_2 \rightarrow C_6H_{14}O_6$</td></tr>
<tr><td colspan="2">Специфические свойства</td><td>Глюкоза способна подвергаться брожению:
а) спиртовое брожение:
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$
этанол
б) молочнокислое брожение:
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3{-}CHOH{-}COOH$
молочная кислота
в) маслянокислое брожение:
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_3H_7COOH + 2H_2\uparrow + 2CO_2\uparrow$
масляная кислота</td></tr>
</table>

Упрощённо процесс окисления глюкозы в организме можно выразить следующим уравнением:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + Q$$

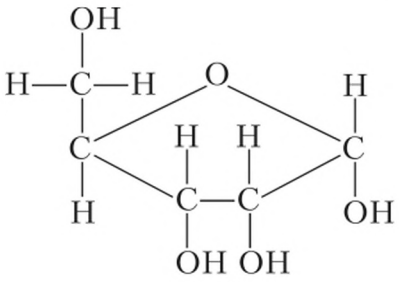
Этот процесс протекает ступенчато, и поэтому энергия выделяется медленно.

Так как глюкоза легко усваивается организмом, её используют в медицине в качестве укрепляющего лечебного средства. Широко применяют глюкозу в кондитерском деле (изготовление мармелада и т. д.).

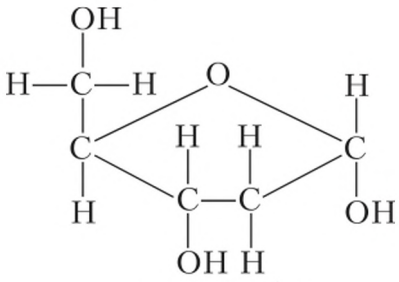
Большое значение имеют процессы брожения глюкозы (см. табл. 12). Например, при квашении капусты, скисании молока, засолке огурцов, си-

лосовании кормов происходит молочнокислое брожение глюкозы. Если подвергаемая силосованию масса недостаточно уплотнена, то под влиянием проникшего воздуха происходит маслянокислое брожение, и такой корм использовать нельзя. На практике используют также спиртовое брожение глюкозы, например при производстве многих сортов вин.

Рибоза и дезоксирибоза. Из пентоз большой интерес представляют рибоза и дезоксирибоза, входящие в состав нуклеиновых кислот. (Название «дезоксирибоза» показывает, что по сравнению с рибозой в её молекуле на одну группу OH меньше.) Как и молекула глюкозы, молекулы рибозы и дезоксирибозы могут иметь циклическое строение:



рибоза



дезоксирибоза

Углеводы. Глюкоза. Фруктоза. Моносахариды

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие вещества относят к углеводам? Как их классифицируют и почему?

2. Даны растворы глюкозы и фруктозы. Как можно определить каждый из растворов? Составьте уравнения соответствующих реакций.

3. Какие химические свойства для глюкозы и глицерина являются общими и чем эти вещества отличаются друг от друга? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Приведите уравнения реакций, в которых глюкоза проявляет: а) восстановительные свойства; б) окислительные свойства.

5. Какова роль глюкозы в живых организмах?

6. Перечислите известные вам процессы брожения глюкозы и укажите их практическое значение.

7. Какие пентозы вам известны? Изобразите их структурные формулы.

8. Подготовьте электронную презентацию по теме «Фотосинтез».

Личный результат

Я знаю состав и строение молекулы глюкозы.
Я могу объяснить биологическую роль глюкозы.
Я умею практически доказывать наличие функциональных групп в молекуле глюкозы.

§ 50 Олигосахариды. Сахароза

• *В повседневной жизни мы постоянно имеем дело с сахаром. Что вы можете рассказать об этом веществе?*

Молекулы олигосахаридов[1] состоят из нескольких остатков моносахаридов (не более 10). Наиболее распространены *дисахариды* — димеры, состоящие из остатков двух молекул моносахаридов. Самый известный дисахарид — *сахароза*.

Фруктоза — самый сладкий из сахаров: она в 1,7 раза слаще сахарозы, которая, в свою очередь, в 1,3 раза слаще глюкозы. Очень известный заменитель сахара — сахарин в 500 раз слаще сахарозы. В малых дозах он безвреден, но слегка горчит.

Нахождение в природе. Сахароза входит в состав сока сахарной свёклы (16—20 %) и сахарного тростника (14—26 %) (рис. 61). В небольших количествах она содержится вместе с глюкозой в плодах и листьях многих зелёных растений.

Физические свойства. Чистая сахароза — бесцветное кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде.

Строение молекулы. Опытным путём установлено, что молекулярная формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. При исследовании химических свойств сахарозы можно убедиться, что для неё характерна реакция, свойственная многоатомным спиртам: при взаимодействии с гидроксидом меди(II) образуется ярко-синий раствор. Реакцию серебряного зеркала с сахарозой осуществить не удаётся. Следовательно, в её молекуле имеются гидроксильные группы, но нет альдегидной.

Если раствор сахарозы нагреть в присутствии соляной или серной кислоты, то образуются два вещества, одно из которых, подобно альдегидам, реагирует как с аммиачным раствором оксида серебра(I), так и с гидроксидом меди(II). Эта реакция доказывает, что в присутствии минеральных кислот сахароза подвергается гидролизу и в результате образуются глюкоза и фруктоза. Следовательно, молекулы сахарозы состоят из остатков молекул глюкозы и фруктозы.

Получение. Сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахар) получают в основном из сахарной свёклы и сахарного тростника. При производстве задача сводится к её выделению из продуктов переработки в более чистом виде.

1. Очищенную сахарную свёклу в механических свеклорезках превращают в тонкую стружку и помещают в специальные сосуды — диффузоры,

[1] От греч. «олигос» — малый, незначительный.

Рис. 61. Сахарный тростник и сахарная свёкла — источники сахарозы

через которые пропускают горячую воду. В результате из свёклы вымывается почти вся сахароза, но вместе с ней в раствор переходят различные кислоты, белки и красящие вещества, которые требуется отделить от сахарозы.

2. Образовавшийся в диффузорах раствор обрабатывают известковым молоком. Гидроксид кальция реагирует с содержащимися в растворе кислотами. Так как кальциевые соли большинства органических кислот малорастворимы, то они выпадают в осадок. Сахароза же с гидроксидом кальция образует растворимый сахарат типа алкоголятов. Состав сахарата кальция можно выразить формулой $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$ (существуют сахараты и другого состава).

3. Чтобы разложить образовавшийся сахарат кальция и нейтрализовать избыток гидроксида кальция, через их раствор пропускают оксид углерода(IV). В результате кальций осаждается в виде карбоната:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O + CO_2 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

4. Полученный после осаждения карбоната кальция раствор фильтруют, затем упаривают в вакуумных аппаратах, кристаллики сахара отделяют центрифугированием.

Однако выделить весь сахар из раствора не удаётся. Остаётся бурый раствор (меласса), который содержит ещё до 50 % сахарозы. Мелассу используют для получения лимонной кислоты, некоторых других продуктов и в качестве корма для животных.

Выделенный сахарный песок обычно имеет желтоватый цвет, так как содержит красящие вещества. Чтобы их отделить, сахарозу вновь растворяют в воде и полученный раствор пропускают через активированный уголь. Затем раствор снова упаривают и подвергают кристаллизации.

Лабораторный опыт. *Взаимодействие сахарозы с гидроксидом кальция*

1) Насыпьте в пробирку 1 г сахарозы и прилейте 5 мл воды. К полученному раствору, непрерывно взбалтывая, добавляйте по каплям свежеприготовленную суспензию, в которой массовая доля $Ca(OH)_2$ равна 0,1—0,15, до образования осадка. Это свидетельствует о том, что гидроксид кальция содержится в избытке.

2) Примерно через 5 мин полученную смесь отфильтруйте. Немного фильтрата налейте в пробирку и через стеклянную трубку продолжительное время продувайте в него выдыхаемый воздух.

- Почему для опыта требовалось брать свежеприготовленную суспензию гидроксида кальция?
- На основании опыта сделайте вывод о растворимости сахарата кальция.
- Почему при продувании воздуха через раствор сахарата кальция вначале образовался осадок, а затем он растворился?
- Составьте уравнения соответствующих реакций.

Химические свойства. Важнейшее химическое свойство олигосахаридов — способность в присутствии минеральных кислот и при повышенной температуре или при действии природных катализаторов — ферментов подвергаться *гидролизу*:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Образовавшуюся в процессе гидролиза глюкозу можно обнаружить реакцией серебряного зеркала или при взаимодействии её с гидроксидом меди(II).

В сахарном тростнике и сахарной свёкле осуществляется обратная реакция — из глюкозы и фруктозы синтезируется сахароза.

Применение. Сахарозу в основном используют в качестве продукта питания и в кондитерской промышленности. Путём гидролиза из неё получают искусственный мёд.

Олигосахариды. Дисахариды. Сахароза

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Составьте уравнения реакций, при помощи которых сахарозу можно превратить в этанол.

2. Чем отличаются друг от друга процессы получения глюкозы и сахарозы в промышленности?

3. В струе кислорода сожгли два образца вещества (н. у.). При сгорании 0,9 г вещества А образовалось 1,32 г оксида углерода(IV) и 0,54 г воды. При сгорании 1,71 г вещества Б выделилось 2,64 г оксида углерода(IV) и 0,99 г воды. Известно, что молярная масса вещества А 180 г/моль, а вещества Б 342 г/моль. Найдите молекулярные формулы этих веществ и назовите их.

4. Вычислите, какой объём (в литрах; н. у.) оксида углерода(IV) образуется при окислении 0,25 моль сахарозы.

Личный результат

Я могу объяснить, как свойства сахарозы связаны с наличием функциональных групп в её молекуле, и назвать области применения сахарозы.
Я умею составлять уравнения реакций, подтверждающих свойства сахарозы.

§ 51 Полисахариды. Крахмал

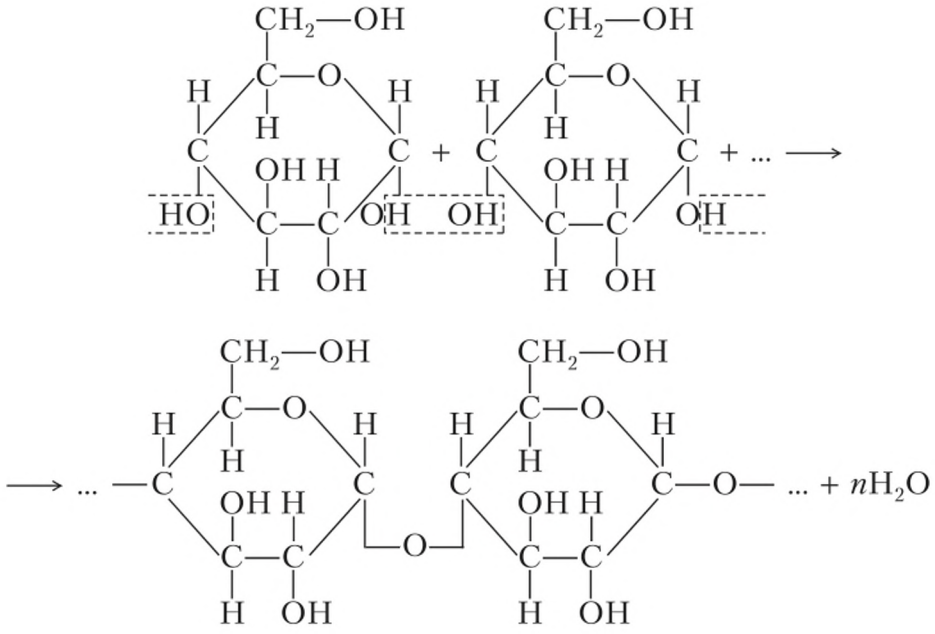
• *В повседневной жизни вы не раз встречались с крахмалом. Расскажите, где его используют.*

Нахождение в природе. Крахмал — основное запасное питательное вещество растений. Особенно много крахмала содержат бананы, рис, кукуруза, пшеница, клубни картофеля, плоды бобовых растений (рис. 62).

Физические свойства. Крахмал — белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде он набухает и образует клейстер.

Строение молекулы. Химическая формула крахмала $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n достигает нескольких тысяч. Крахмал — природный полимер, молекулы которого состоят из отдельных звеньев $C_6H_{10}O_5$. Так как при гидролизе крахмала образуется только глюкоза, то можно сделать вывод, что эти звенья являются остатками молекул глюкозы.

Процесс образования крахмала можно представить так:



Кроме того, крахмал состоит не только из линейных молекул, но и из молекул разветвлённой структуры. Этим объясняется его зернистое строение.

С реакциями полимеризации мы уже ознакомились при изучении химических свойств этилена. При образовании молекул крахмала из молекул глюкозы тоже образуются молекулы высокомолекулярного вещества, но, в

Рис. 62. Картофель, фасоль и горох — источники крахмала

Рис. 63. Иодкрахмальная реакция

отличие от реакции полимеризации, в этом процессе отщепляется низкомолекулярное вещество — вода. Такие реакции относят к реакциям поликонденсации (см. § 46).

Получение. Крахмал получают чаще всего из картофеля. Для этого картофель измельчают, промывают водой и перекачивают в большие сосуды, где происходит отстаивание. Полученный крахмал ещё раз промывают водой, отстаивают и сушат в струе тёплого воздуха.

Реакцию превращения крахмала в глюкозу при каталитическом действии серной кислоты открыл русский учёный К. Кирхгоф в 1811 г.

Химические свойства. Характерной реакцией крахмала является его *взаимодействие с иодом*. Если к охлаждённому крахмальному клейстеру добавить раствор иода, то появляется синее окрашивание. При нагревании клейстера оно исчезает, а при охлаждении появляется вновь. Этим свойством пользуются при определении крахмала в пищевых продуктах. Так, например, если каплю иода поместить на срез картофеля или ломтик белого хлеба, то появляется синее окрашивание (рис. 63).

Лабораторный опыт 1. *Приготовление крахмального клейстера и взаимодействие крахмала с иодом*

1) Налейте в пробирку 4—5 мл воды, добавьте немного крахмала и встряхните смесь. Образующуюся суспензию понемногу вливайте в пробирку с кипящей водой, постоянно взбалтывая раствор.

2) Полученный клейстер разбавьте холодной водой (1 : 20) и разлейте его по 3—5 мл в две пробирки. В одну пробирку добавьте немного раствора иода в спирте, а в другую — раствор иодида калия.

- Почему синее окрашивание появилось только в первой пробирке?

Взаимодействие с иодом — качественная реакция на крахмал.

Крахмал сравнительно легко подвергается гидролизу:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

В зависимости от условий гидролиз крахмала может протекать ступенчато, с образованием различных промежуточных продуктов:

$$\underset{\text{крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \longrightarrow \underset{\text{декстрины}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \longrightarrow \underset{\substack{\text{мальтоза}\\ \text{(изомер сахарозы)}}}{xC_{12}H_{22}O_{11}} \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Лабораторный опыт 2. *Гидролиз крахмала*

1) В пробирку налейте 2 мл крахмального клейстера, добавьте 6 мл воды и осторожно прилейте 0,5—1 мл раствора серной кислоты.

2) Кипятите смесь в течение 5 мин, затем нейтрализуйте её раствором гидроксида натрия и добавьте немного свежеприготовленного осадка гидроксида меди(II). Содержимое пробирки вновь нагрейте.

- Что происходит с крахмалом при его нагревании в присутствии серной кислоты?
- О чём свидетельствует появление осадка жёлтого и красного цвета? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Применение. Крахмал — ценный питательный продукт. Чтобы облегчить его усвоение, содержащие крахмал продукты подвергают действию высокой температуры, т. е. картофель варят, хлеб пекут. В этих условиях происходит частичный гидролиз крахмала и образуются *декстрины*, растворимые в воде. Декстрины в пищеварительном тракте подвергаются дальнейшему гидролизу до глюкозы, которая усваивается организмом. Избыток глюкозы превращается в *гликоген* (животный крахмал). Состав гликогена такой же, как крахмала, — $(C_6H_{10}O_5)_n$, но его молекулы более разветвлённые. Особенно много гликогена содержится в печени (до 10 %). В организме гликоген является резервным веществом, которое превращается в глюкозу по мере её расходования в клетках.

В промышленности крахмал путём гидролиза превращают в глюкозу. Для этого его нагревают с разбавленной серной кислотой, избыток которой затем нейтрализуют мелом. Образовавшийся осадок сульфата кальция отфильтровывают, раствор упаривают и выделяют глюкозу. Если гидролиз крахмала не доводить до конца, то образуется смесь декстринов с глюкозой —

патока, которую применяют в кондитерской промышленности. Получаемые из крахмала декстрины используют в качестве клея, а также для загустения красок при нанесении рисунка на ткань.

Крахмал (в виде зёрен злаков и картофеля) используют для получения этанола. В текстильной промышленности крахмал используют для обработки тканей, в бумажной — в качестве наполнителя. Кроме того, крахмал входит в состав таких пищевых продуктов, как колбасы, майонез, кетчуп и пр.

Полисахариды. Крахмал. Декстрины. Гликоген. Качественная реакция на крахмал

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Объясните сущность процесса образования молекул крахмала из глюкозы.

2. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

а) $HCOH \rightarrow C_6H_{12}O_6$

б) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow (C_6H_{12}O_5)_n$

3. Чем различаются процессы переработки крахмала: а) в патоку; б) в глюкозу; в) в этанол?

4. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

крахмал → глюкоза → этанол → этиловый эфир уксусной кислоты

5. Из 1 т картофеля, в котором массовая доля крахмала равна 0,2, получили 100 л этанола (ρ = 0,8 г/см^3). Сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом?

6. Массовая доля крахмала в кукурузе составляет 70 %. Какое количество глюкозы (в молях) можно получить из 500 кг кукурузных семян? (Расчёт ведите на одно элементарное звено молекулы крахмала — $C_6H_{10}O_5$.)

7. Используя Интернет и другие источники информации, подготовьте электронную презентацию на тему «Роль гликогена в организме человека».

Личный результат

Я могу составлять уравнения реакций гидролиза крахмала и поликонденсации моносахаридов.

Я умею проводить качественную реакцию на крахмал.

§ 52 Целлюлоза

Нахождение в природе. Целлюлоза, так же как и крахмал, образуется в растениях в процессе фотосинтеза. Она является основной составной частью оболочки растительных клеток; отсюда происходит её название (от лат. *cellula* — клетка). Волокна хлопка — это почти чистая целлюлоза (до 98 %). Волокна льна и конопли тоже состоят главным образом из целлюлозы. В древесине её содержится примерно 50 % (рис. 64).

Физические свойства. Целлюлоза — волокнистое вещество, нерастворимое ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Растворителем её является реактив Швейцера — аммиачный раствор гидроксида меди(II).

Строение молекул. Молекулярная формула целлюлозы такая же, как и крахмала: $(C_6H_{10}O_5)_n$. Целлюлоза тоже является природным полимером. Её макромолекула состоит из многих остатков молекул глюкозы. *Почему же крахмал и целлюлоза — вещества с одинаковой молекулярной формулой — обладают различными свойствами?*

Оказывается, число остатков глюкозы, входящих в состав молекулы (n), у целлюлозы намного больше, чем у крахмала. Кроме того, макромолекулы целлюлозы, в отличие от крахмала, имеют только линейное строение. Макромолекулы целлюлозы располагаются в одном направлении и образуют волокна (у льна, хлопка, конопли и др.).

Получение. Основную массу целлюлозы выделяют из древесины. Один из методов получения целлюлозы — так называемый сульфитный. По этому методу измельчённую древесину в присутствии раствора гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$ или гидросульфита натрия $NaHSO_3$ нагревают в автоклавах при давлении 0,5—0,6 МПа и температуре 150 °С. При этом все другие вещества разрушаются, а целлюлоза выделяется в сравнительно чистом виде. Её промывают водой, сушат и направляют на дальнейшую переработку, большей частью на производство бумаги.

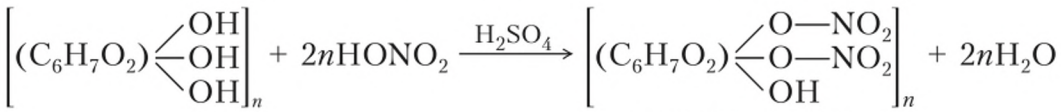
Рис. 64. Лён, древесина, хлопчатник — источники целлюлозы

Химические свойства. Одно из наиболее характерных свойств целлюлозы — способность в присутствии кислот *подвергаться гидролизу* с образованием глюкозы. Как и гидролиз крахмала, гидролиз целлюлозы протекает ступенчато. Суммарно этот процесс можно изобразить так:

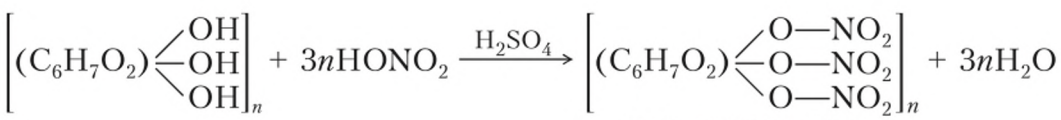
$$(C_6H_{12}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} nC_6H_{12}O_6$$

В молекуле целлюлозы каждый остаток глюкозы содержит три гидроксильные группы, поэтому для целлюлозы характерны реакции *этерификации*. Из них практическое значение имеют реакции целлюлозы с азотной кислотой и ангидридом уксусной кислоты.

При взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты в зависимости от условий образуются сложные эфиры — динитроцеллюлоза и тринитроцеллюлоза:



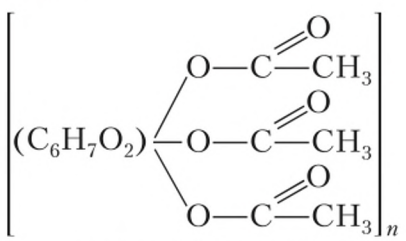
динитроцеллюлоза,
или динитрат целлюлозы



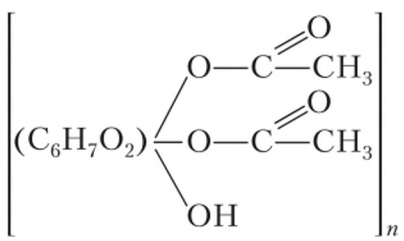
тринитроцеллюлоза,
или тринитрат целлюлозы

Общее свойство нитратов целлюлозы — их чрезвычайная горючесть.

При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом (в присутствии уксусной и серной кислот) получается триацетилцеллюлоза или диацетилцеллюлоза:



триацетилцеллюлоза,
или триацетат целлюлозы



диацетилцеллюлоза,
или диацетат целлюлозы

Целлюлоза *горит*, при этом образуется оксид углерода(IV) и вода. При нагревании древесины без доступа воздуха происходит *разложение* целлюлозы и других веществ. При этом получаются древесный уголь, метан, метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон и другие продукты.

Применение. Целлюлозу используют в самых разных областях жизни. Из древесины строят дома, изготавливают бумагу и получают самые разнообразные вещества (метанол, этанол, древесный уголь, канифоль, смолу и др.), из хлопка и льна делают ткани.

Целлюлозу и продукты её этерификации используют для получения искусственных волокон. *Вискозное волокно*, получаемое из древесной целлюлозы, идёт на изготовление искусственного шёлка, искусственной кожи, целлофана и др. Из *ацетилцеллюлозы* получают *ацетатный шёлк*. Для этого триацетилцеллюлозу растворяют в смеси дихлорметана и этанола. Образовавшийся вязкий раствор продавливают через фильеры — металлические колпачки с многочисленными отверстиями (рис. 65). Тонкие струи

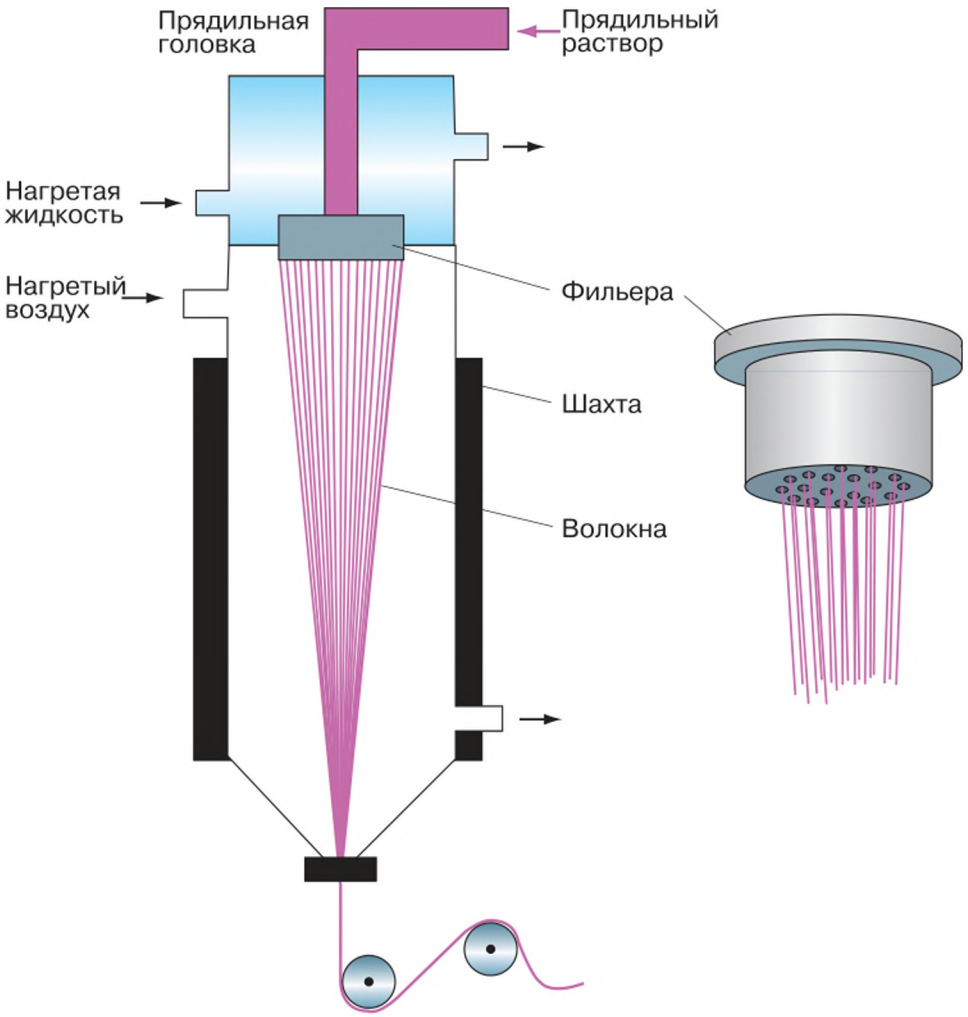


Рис. 65. Образование волокон ацетатного шёлка

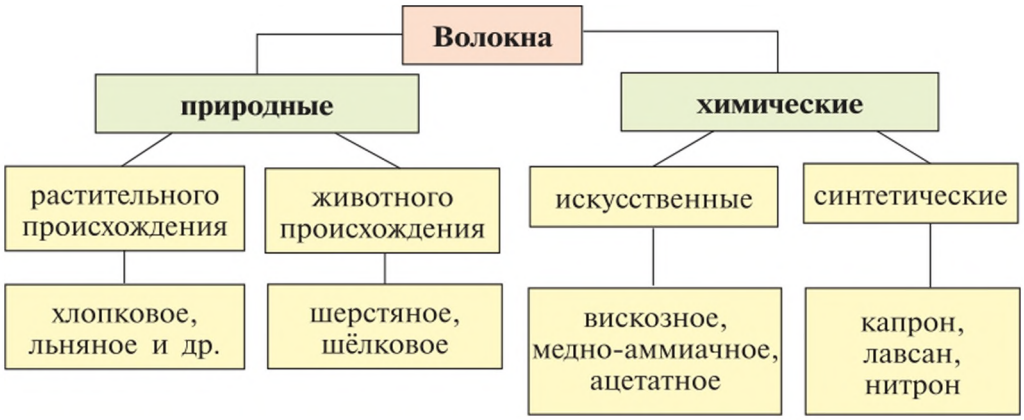
раствора опускаются в шахту, через которую противотоком проходит нагретый воздух. В результате растворитель испаряется и триацетилцеллюлоза выделяется в виде длинных нитей, из которых прядением изготовляют ацетатный шёлк.

Ацетилцеллюлоза идёт также на производство органического стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи.

Лабораторный опыт. *Ознакомление с образцами природных и искусственных волокон*

По коллекции «Волокна» (схема 9) ознакомьтесь с образцами природных и искусственных волокон.

Схема 9



• По каким признакам можно отличить природные волокна от искусственных?

Тринитроцеллюлозу (пироксилин) используют как взрывчатое вещество и для производства бездымного пороха. Для этого тринитроцеллюлозу растворяют в этилацетате или в ацетоне. После испарения растворителей компактную массу размельчают и получают бездымный порох.

Динитроцеллюлозу (коллоксилин) применяют для получения коллодия. В этих целях её растворяют в смеси спирта и эфира. После испарения растворителей образуется плотная плёнка — коллодий, применяемый в медицине. Динитроцеллюлоза идёт также на производство пластмассы *целлулоида*.

Целлюлоза. Ацетилцеллюлоза. Ацетатное волокно. Классификация волокон

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Объясните процесс образования молекул целлюлозы из молекул глюкозы. Чем отличаются по строению молекулы целлюлозы от молекул крахмала?

2. Как образуется целлюлоза в природе? Составьте соответствующие уравнения реакций.

3. Охарактеризуйте процесс выделения целлюлозы из древесины.

4. В присутствии концентрированной серной кислоты целлюлоза реагирует с уксусной кислотой. Какие вещества могут при этом образоваться? Составьте уравнения реакций.

5. Из древесины можно получить как метанол, так и этанол. Чем различаются процессы образования данных спиртов?

6. Почему из целлюлозы можно получить волокно, а из крахмала нельзя?

7. Какие волокна получают из целлюлозы и чем они различаются?

8. Составьте схему «Применение целлюлозы».

9. Найдите в Интернете информацию о целлофане и предложите способ, с помощью которого можно отличить целлофан от полиэтилена. Результат работы обсудите с соседом по парте.

Проектная работа

Изготовление бумаги. Используя подручные материалы и оборудование, изготовьте бумагу из хлопка (ваты) и из макулатуры.

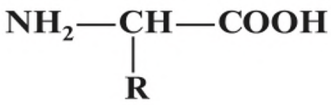
Личный результат

Я знаю состав и строение целлюлозы.
Я умею составлять уравнения реакций гидролиза целлюлозы и образования сложных эфиров целлюлозы и азотной (уксусной) кислоты.

§ 53

АМИНОКИСЛОТАМИ называют органические соединения, в молекулах которых содержатся аминогруппы $—NH_2$ и карбоксильные группы —COOH.

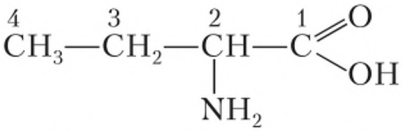
Общая формула α-аминокислот (см. ниже)



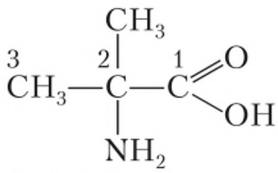
Простейшим представителем этого класса является аминоэтановая, или аминоуксусная, кислота — *глицин* (R = H).

Значение аминокислот исключительно велико, так как из них построены молекулы белков.

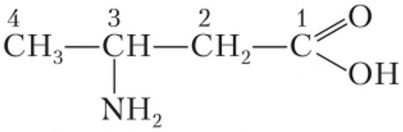
Изомерия и номенклатура. Изомерия аминокислот в основном выражается различным *строением углеродной цепи* и *положением аминогруппы*:



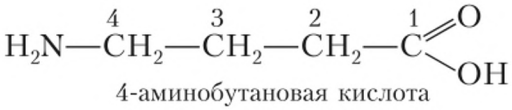
2-аминобутановая кислота



2-амино-2-метилпропановая кислота

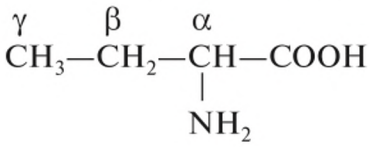


3-аминобутановая кислота

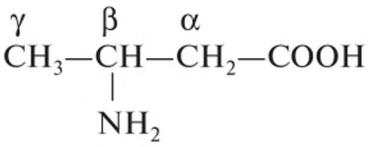


4-аминобутановая кислота

Кроме международной номенклатуры, употребляются ещё названия аминокислот, в которых вместо цифр ставят буквы греческого алфавита: α, β, γ и т. д. Так, 2-аминобутановую кислоту можно назвать также α-аминомасляной, а 3-аминобутановую — β-аминомасляной кислотой:

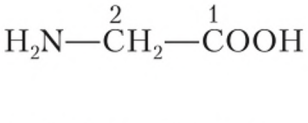


α-аминомасляная кислота

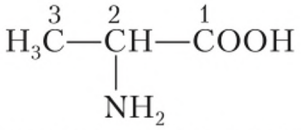


β-аминомасляная кислота

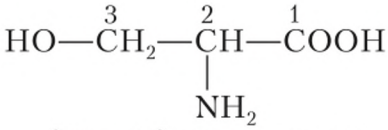
Сохранились также исторические названия аминокислот:



аминоуксусная кислота (гликокол, глицин)



α-аминопропионовая кислота (аланин)



2-амино-3-оксипропановая кислота (серин)

В природе обнаружено около 150 различных аминокислот. Наибольшее значение имеют α-аминокислоты, так как они являются основой важнейших молекул живой природы — белков.

Получение. Аминокислоты, входящие в состав белков, получают путём их гидролиза, подобно тому как глюкозу получают из полисахаридов. Известны также синтетические способы получения аминокислот. Так, например, в молекулах карбоновых кислот атомы водорода в радикале можно заменить на атомы галогенов, а последние (действием аммиака) — на аминогруппу:

$$ClCH_2COOH + 2NH_3 \longrightarrow NH_2{-}CH_2COOH + NH_4Cl$$

Физические свойства. Аминокислоты — бесцветные кристалличе ские вещества, хорошо растворимые в воде. Многие из них обладают сладким вкусом.

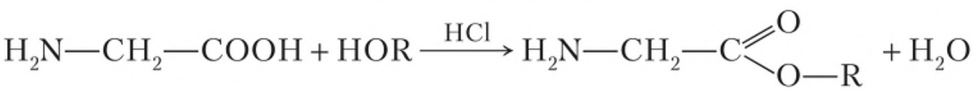
Химические свойства. В молекулах аминокислот содержатся карбоксильные группы, имеющие кислотные свойства, и аминогруппы, обладающие основными свойствами. Они и обусловливают характерные химические свойства этих веществ.

1. Аминокислоты реагируют *как с основаниями, так и с кислотами,* т. е. они являются амфотерными соединениями:

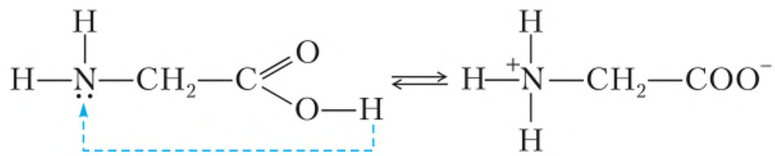
$$NH_2CH_2COOH + NaOH \longrightarrow NH_2CH_2COONa + H_2O$$

$$HOOCCH_2NH_2 + HCl \longrightarrow [HOOCCH_2NH_3]^+Cl^-$$

2. Аминокислоты реагируют *со спиртами*, образуя сложные эфиры:

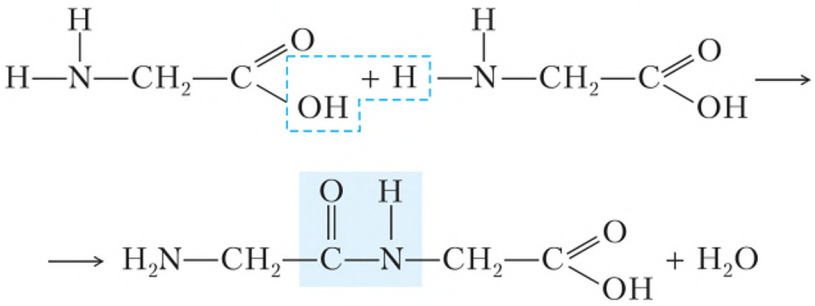


3. Наличие в молекуле одинакового числа аминогрупп и карбоксильных групп приводит к *взаимной внутренней нейтрализации*:



Получившаяся соль имеет два противоположных заряда, и поэтому её называют *биполярным ионом* или *цвиттер-ионом*. Её раствор нейтрален.

4. Аминокислоты реагируют друг с другом, образуя *пептиды*:



Образовавшаяся молекула может реагировать с другой молекулой и т. д. Количество аминокислотных остатков в образующемся пептиде может быть разным. Если их много, то образовавшуюся полимерную молекулу называют *полипептидом*. Знакомую вам амидную группу атомов –CO–NH– называют также *пептидной группой*, а амидную связь — *пептидной связью*.

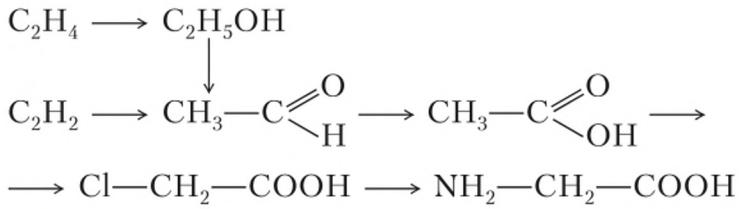
В мозге обнаружены так называемые нейропептиды, регулирующие сон, влияющие на процессы обучения, снимающие боль и т. д. Многие гормоны (например, вазопрессин, окситоцин, инсулин, гормон роста и др.) также имеют пептидную природу.

Применение. Аминокислоты необходимы для синтеза белков в живых организмах. Человек и животные получают их в виде пищи, содержащей различные белки. Некоторые искусственно выделенные или синтезированные аминокислоты, например глицин и метионин, применяют в медицинских целях. Многие аминокислоты служат для подкормки животных. Производные аминокислот используют для синтеза волокон, например капрона (см. § 46).

Генетическая связь аминокислот с другими классами органических соединений. 1. Предельные углеводороды в процессе последовательных реакций можно превратить в аминокислоты:

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_5OH \longrightarrow CH_3{-}COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Cl{-}CH_2{-}COOH \longrightarrow NH_2{-}CH_2{-}COOH$$

2. Аминокислоты можно также получить из непредельных углеводородов:



Аминокислоты. Биполярный ион (цвиттер-ион). Пептидная (амидная) группа. Пептидная (амидная) связь. Пептиды. Полипептиды. Глицин

Подумайте, ответьте, выполните...

1. При крекинге нефти образуется этилен. Какую простейшую аминокислоту можно из него синтезировать? Составьте уравнения соответствующих реакций.

2. Составьте уравнения реакций 2-аминопропионовой кислоты: а) с гидроксидом калия; б) с серной кислотой; в) с этанолом.

3. Даны вещества: а) этиламин; б) анилин; в) аминоэтановая кислота. Как можно различить эти вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Личный результат

Я могу объяснить зависимость свойств аминокислот от строения их функциональных групп.

Я умею называть аминокислоты по международной номенклатуре и составлять уравнения реакций, характеризующих их свойства.

§ 54 Белки

- *Что вам известно о белках из курса биологии?*
- *Как образуется водородная связь?*

БЕЛКИ — это природные полимеры, состоящие из остатков α-аминокислот, соединённых между собой пептидными связями.

Таким образом, белки — это природные полипептиды. Белки входят в состав клеток и тканей всех живых организмов. Все биологические катализаторы — ферменты — являются белками. Белки участвуют в важнейших процессах живого организма — обмене веществ, размножении, росте, работе мышц, желёз и т. д. Веществами белковой природы являются и *рецепторы* — мембранные или внутриклеточные белки, которые воспринимают различные сигналы и передают их клетке. Наряду с углеводами и жирами белки — основная составная часть нашей пищи.

Состав и строение. В состав белков входят углерод, водород, кислород и азот. Большинство белков содержит, кроме того, серу, а иногда ещё фосфор, железо и некоторые другие элементы. Относительная молекулярная масса белков очень большая. Так, относительная молекулярная масса белка, входящего в состав куриного яйца, равна 36 000, а масса одного из белков мышц достигает 150 000. У некоторых белков относительная молекулярная масса составляет 300 000 и более.

В результате гидролиза белков чаще всего получают 20 различных аминокислот. Если в состав молекулы белка входит только по одной молекуле каждой из этих 20 аминокислот, то они, соединяясь друг с другом, могут дать свыше $2{,}4 \cdot 10^{18}$ различных комбинаций. Вот почему так разнообразны и сложны по строению молекулы белков.

В молекулах белков аминокислотные остатки повторяются многократно в строгой последовательности. Эту последовательность аминокислотных звеньев в линейной полипептидной цепи называют *первичной структурой* белковой молекулы (рис. 66).

Пространственная конфигурация белковой молекулы, напоминающая спираль, образуется благодаря многочисленным водородным связям между группами —CO— и —NH— (рис. 67). Такую структуру белка называют *вторичной*.

Ещё в 1888 г. биохимик А. Я. Данилевский указал на то, что в молекулах белков содержатся повторяющиеся группы атомов. А в начале XX столетия немецкому учёному Э. Фишеру и другим исследователям удалось синтезировать соединения, в молекулы которых входило 18 остатков различных аминокислот, соединённых пептидными связями.

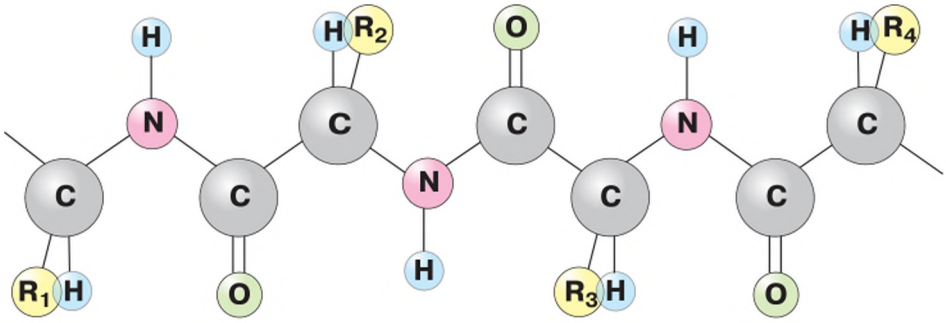


Рис. 66. Первичная структура белковой молекулы

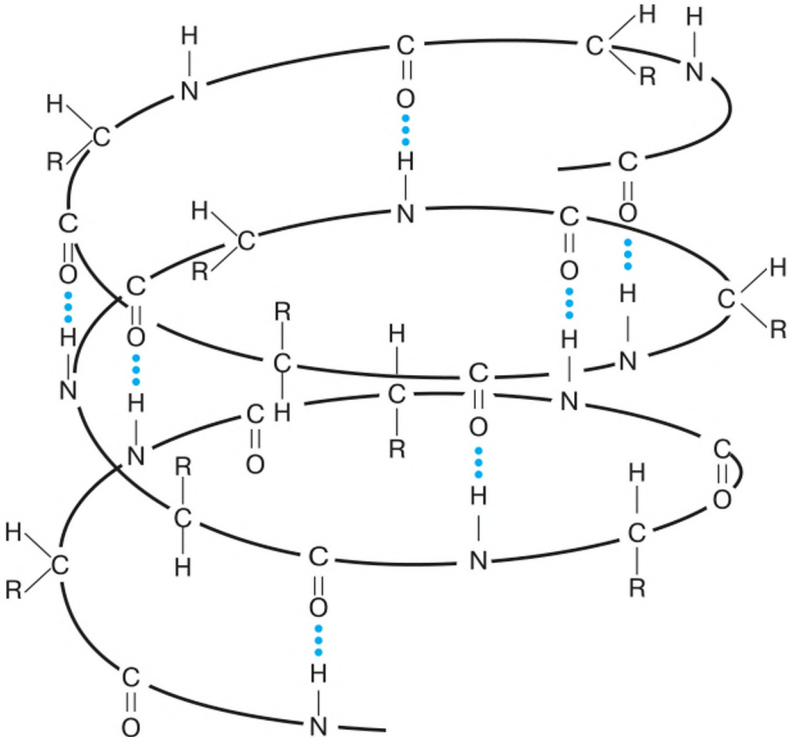


Рис. 67. Вторичная структура белковой молекулы

В пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь образует *третичную структуру* белка (рис. 68). Она существует за счёт взаимодействия разных функциональных групп полипептидной цепи. Так, например, между атомами серы часто образуется *дисульфидный мостик* (—S—S—),

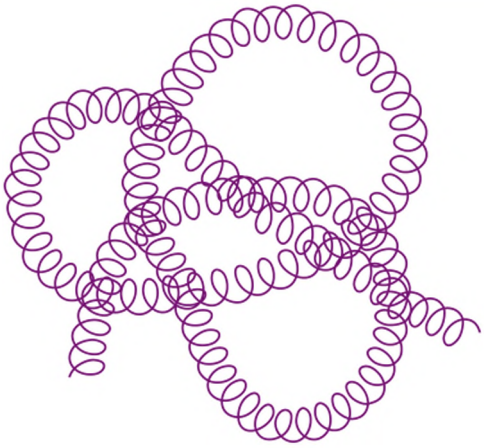


Рис. 68. Третичная структура белковой молекулы

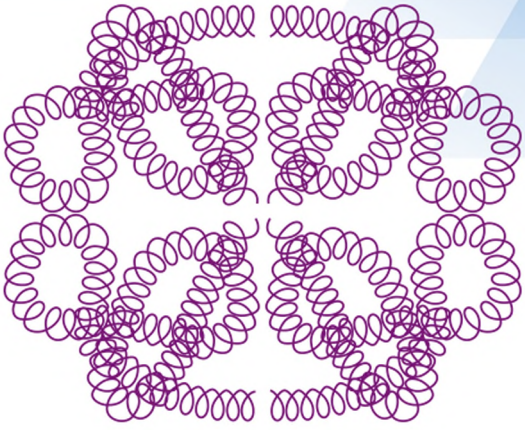


Рис. 69. Четвертичная структура белковой молекулы

между карбоксильной группой одной аминокислоты и аминогруппой другой может возникнуть *солевой мостик* (*ион-ионное взаимодействие*). Для этой структуры характерны и водородные связи. Третичная структура белка во многом обусловливает специфическую биологическую активность белковой молекулы.

Некоторые белковые макромолекулы могут соединяться друг с другом и образовывать относительно крупные агрегаты. В таких случаях говорят о *четвертичной структуре* белка (рис. 69). Примером подобного белка является гемоглобин, который представляет собой комплекс из четырёх макромолекул. Оказывается, что только при такой структуре гемоглобин способен присоединять и транспортировать кислород в организме.

Физические свойства. Белки бывают растворимые в воде и нерастворимые. Некоторые из них с водой образуют коллоидные растворы. Подробнее о коллоидных растворах вы узнаете в 11 классе.

Химические свойства

1. *Денатурация белков*. При действии солей тяжёлых металлов (Fe, Pb, Hg и др.), концентрированных кислот и оснований, этанола, а также при нагревании происходит необратимое свёртывание (осаждение) белков, т. е. их денатурация. При этом белок теряет биологическую активность вследствие разрушения его вторичной, третичной и четвертичной структур; первичная структура сохраняется. Иногда денатурация бывает обратимой.

2. *Цветные реакции белков:* 1) если к небольшому количеству раствора белка прилить немного гидроксида натрия и по каплям добавлять раствор сульфата меди(II), то появляется красно-фиолетовая окраска. Такая же реакция происхо дит и с другими соединениями, которые содержат пептидные группы;

2) при действии концентрированной азотной кислоты белки окрашиваются в жёлтый цвет. Эта реакция доказывает, что в состав белков входят остатки ароматических аминокислот;

3) если к раствору белков прилить ацетат свинца(II), а затем гидроксид натрия и нагреть, то выпадает чёрный осадок, что указывает на содержание серы.

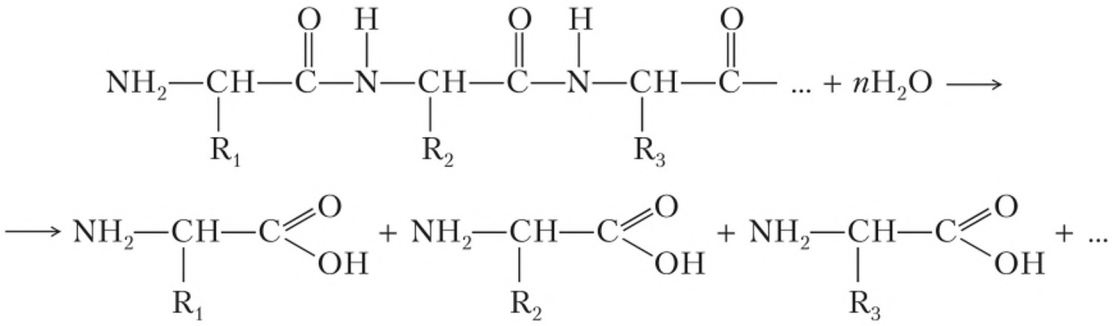
Лабораторный опыт. *Цветные реакции на белки*

Биуретовая реакция. Налейте в пробирку 2—3 мл раствора яичного белка и добавьте несколько миллилитров раствора гидроксида натрия, а затем немного раствора сульфата меди(II).

Ксантопротеиновая реакция. В пробирку налейте 2—3 мл раствора белка и добавьте 0,5—1 мл концентрированной азотной кислоты. (Осторожно!)

- Как можно доказать наличие белков в пищевых продуктах?
- Какова сущность цветных реакций белков?

3. *Гидролиз белков*. При нагревании со щелочами или с кислотами белок гидролизуется:



Превращение белков в организме. Белки входят в состав пищевых продуктов. Наиболее богаты белком мясо, рыба, молочные продукты, яйца и некоторые зернобобовые продукты.

В организме животных и человека ферменты (пепсин, трипсин и др.) катализируют гидролиз белков. В результате этого образуются аминокислоты, которые всасываются ворсинками кишечника в кровь и используются для образования белков, специфичных для данного организма.

Больше половины человечества не получает с пищей необходимого количества белков.

Синтез белков идёт с поглощением энергии. Эту энергию доставляют молекулы АТФ.

В организме одновременно с синтезом белков непрерывно происходит и полное их разрушение, вначале до аминокислот, а затем до оксида углерода(IV), аммиака, мочевины и воды. При этих процессах выделяется энергия, но в меньшем количестве, чем при распаде углеводов и жиров.

Успехи в изучении и синтезе белков. Первым белком, первичную структуру которого удалось расшифровать (в 1954 г.), был *инсулин* (гормон, регулирующий содержание сахара в крови). Возникающая в результате недостатка инсулина болезнь — сахарный диабет — очень опасна и в настоящее время широко распространена. Возраст больных диабетом в последние десятилетия резко снизился, этим заболеванием страдают даже дети. Для расшифровки структуры инсулина потребовалось почти 10 лет. Молекула инсулина состоит из двух полипептидных цепочек. Одна из них содержит 21, а другая — 30 аминокислотных остатков. В настоящее время осуществлён синтез инсулина. Для получения одной из полипептидных цепочек потребовалось провести 89 реакций, а для получения другой — 138.

Синтез белков в условиях лабораторий и химических заводов — задача очень сложная. А в живых организмах синтез белков происходит очень быстро (иногда почти мгновенно). В связи с этим в настоящее время искусственное получение белков чаще осуществляют не химическим, а микробиологическим путём.

Белки. Структура белковой молекулы. Рецепторы. Денатурация и гидролиз белков. Цветные реакции на белки

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие элементы входят в состав белков? Охарактеризуйте строение белковых молекул. Какие вещества образуются при гидролизе белков в организме?

2. Какие группы атомов и виды связей наиболее характерны для большинства белковых молекул?

3. Как можно доказать наличие белков в продуктах питания, в шерстяных и шёлковых тканях?

4. Сколько различных трипептидов может образоваться при сочетании трёх аминокислот (по выбору)? Составьте уравнения соответствующих реакций.

5. Охарактеризуйте роль белков в процессах жизнедеятельности.

6. Используя Интернет, подготовьте электронную презентацию на тему «Проблемы искусственного синтеза белков».

Личный результат

Я могу объяснить биологическую роль белков и их превращений в организме.
Я умею проводить цветные реакции на белки.

§ 55 Азотсодержащие гетероциклические соединения

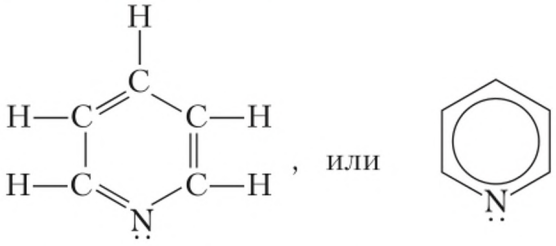
• *Вспомните строение молекулы бензола.*

До сих пор мы изучали органические соединения, в циклах которых содержатся только атомы углерода. Однако гораздо больше таких соединений, в циклы которых, кроме атомов углерода, входят также атомы азота, серы, кислорода и некоторых других элементов. Такие соединения относят к гетероциклическим.

Соединения, в циклах которых наряду с атомами углерода содержатся и атомы других элементов, называют ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.

Большое биологическое значение имеют азотсодержащие гетероциклические соединения, в циклах которых, кроме атомов углерода, содержатся атомы азота. Рассмотрим некоторые из них.

Пиридин представляет собой бесцветную жидкость с сильным неприятным запахом, кипящую при температуре 115 °С. Это азотсодержащее гетероциклическое соединение с шестичленным кольцом:



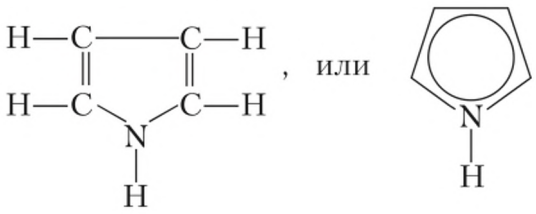
Электронное строение пиридина напоминает строение бензола. Орбитали всех атомов углерода и атома азота находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Шесть электронов, находящихся на негибридных *p*-орбиталях, образуют π-*электронную ароматическую систему*.

Как и в аминах, атом азота в молекуле пиридина имеет неподелённую электронную пару, поэтому пиридин обладает основными свойствами. Аналогично бензолу пиридин способен к реакциям галогенирования и нитрования, но они протекают значительно труднее.

Ядро пиридина содержится в молекулах витамина РР, предупреждающего развитие пеллагры (заболевания кожи), и витамина B_6.

Пиррол выделяют из смеси веществ, образующихся при пиролизе обезжиренных костей. Его получают и синтетическим путём. Это бесцветная жидкость, плохо растворимая в воде, кипящая при температуре 130 °С.

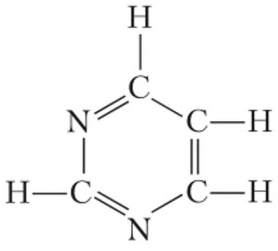
Запах пиррола напоминает запах хлороформа. Пиррол — азотсодержащее гетероциклическое соединение с пятичленным кольцом:



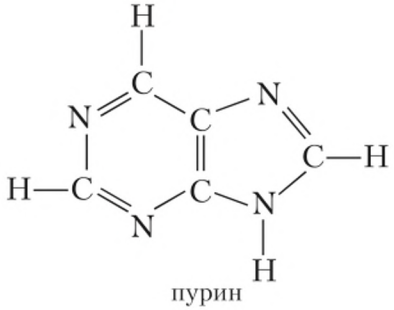
Все орбитали углеродных атомов и атома азота находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Четыре электрона негибридных *p*-орбиталей атомов углерода и два *p*-электрона неподелённой пары атома азота образуют единое π-электронное облако, поэтому *пиррол обладает ароматическими свойствами*. А так как неподелённая электронная пара атома азота участвует в образовании ароматической связи, то основ́ные свойства у пиррола отсутствуют.

Пиррольные кольца входят в состав гемоглобина и хлорофилла, роль которых вам известна из курса биологии.

Пиримидиновые и пуриновые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот. Гетероциклические основания *пиримидин* и *пурин* содержат гетероатомы азота (два и четыре атома соответственно):



пиримидин

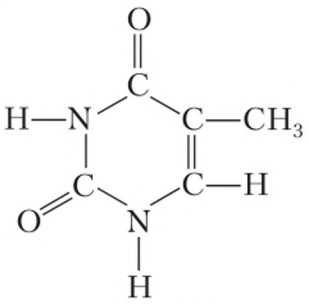


пурин

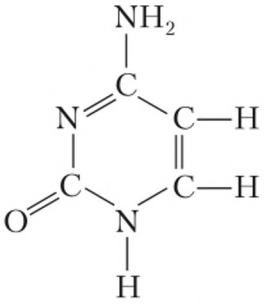
Из структурной формулы пурина видно, что его молекула состоит из двух ядер. Такие соединения относят к *конденсированным гетероциклам*.

Производные пурина и пиримидина — биологически активные вещества.

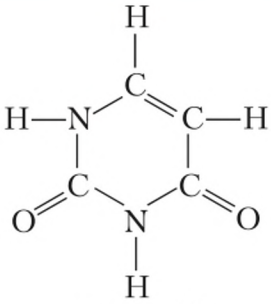
Важнейшими производными пиримидина, которые входят в состав нуклеиновых кислот, являются *азотистые основания* тимин, цитозин и урацил:



тимин (Т)

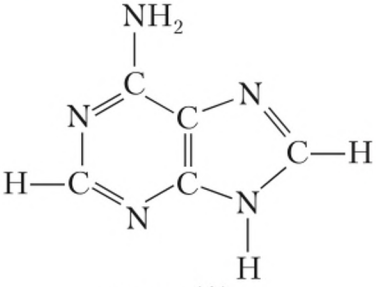


цитозин (Ц)

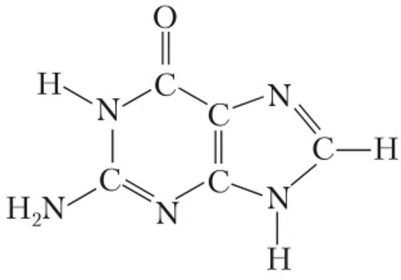


урацил (У)

Производными же пурина, входящими в состав нуклеиновых кислот, являются азотистые основания аденин и гуанин:



аденин (А)



гуанин (Г)

Азотсодержащие гетероциклические соединения. Пиридин. Пиррол. Пиримидин. Пурин. Азотистые основания

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Поясните, какие соединения относят к гетероциклическим. Приведите примеры и напишите их формулы и названия.

2. Назовите известные вам производные пиримидина и пурина, входящие в состав молекул нуклеиновых кислот. Напишите их структурные формулы и по аналогии с аминами охарактеризуйте их свойства.

Личный результат

Я имею представление об азотсодержащих гетероциклических соединениях.
Я могу объяснить различие в проявлении основных свойств у пиррола и пиридина.

Нуклеиновые кислоты

§ 56

• *Вспомните из курса биологии особенности функций и размещения в живой клетке ДНК и РНК.*
• *Какие вещества называют азотистыми основаниями? К какому классу органических веществ их относят?*

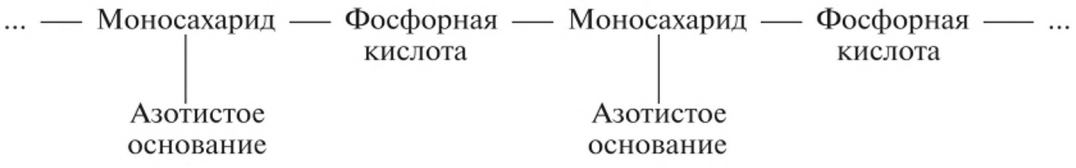
Нуклеиновые кислоты играют огромную биологическую роль. Это важнейшие компоненты (составные части) всех живых клеток. Эти вещества обеспечивают передачу наследственных признаков в ряду поколений. Без нуклеиновых кислот невозможен биосинтез белков.

Состав нуклеиновых кислот исключительно сложный. Их относительная молекулярная масса очень большая и колеблется в пределах 20 000—10 000 000.

Нуклеиновые кислоты являются полимерами — ПОЛИНУКЛЕОТИДАМИ.

Это установлено путём их гидролиза. В состав каждого *нуклеотида* входят остаток пиримидинового или пуринового основания (азотистого основания), остаток моносахарида (рибозы или дезоксирибозы) и остатки фосфорной кислоты. Если в состав нуклеиновых кислот входят нуклеотиды, содержащие рибозу, то такие нуклеиновые кислоты называют *рибонуклеиновыми кислотами* (РНК). В состав *дезоксирибонуклеиновых кислот* (ДНК) входят нуклеотиды, содержащие дезоксирибозу.

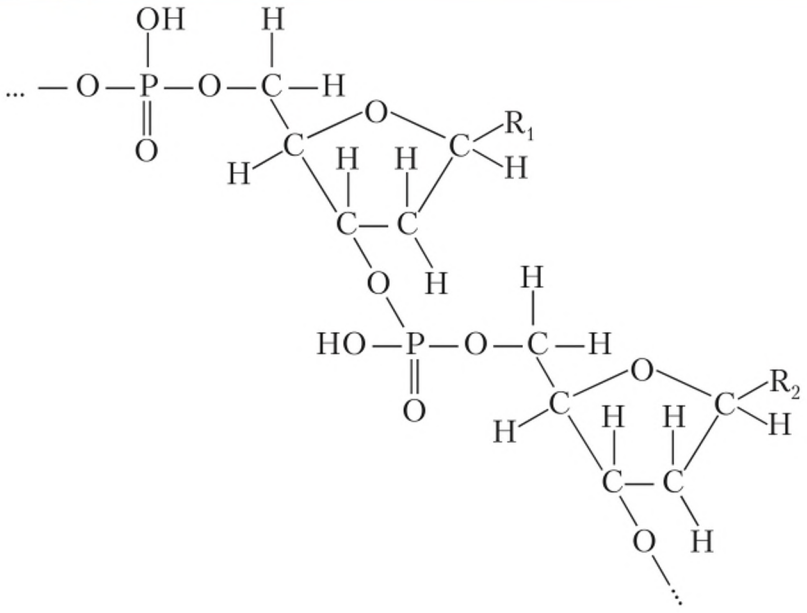
Нуклеотиды соединены в полимерную цепь сложноэфирными связями. Схематически это можно показать так:



Моносахарид, входящий в состав молекулы РНК, это рибоза. В состав молекул ДНК входит дезоксирибоза.

Согласно приведённой схеме фрагмент цепи ДНК будет выглядеть так:

Открытие нуклеиновых кислот принадлежит швейцарскому химику Ф. Мишеру. В 1869 г. он обнаружил в лейкоцитах новое химическое соединение, которое назвал нуклеином (от лат. nucleus — ядро). В 1889 г. немецкий анатом и гистолог Р. Альтман ввёл термин «нуклеиновая кислота»



Радикалы R — это остатки гетероциклических азотистых оснований. В состав ДНК входят четыре азотистых основания: аденин (А), гуанин (Г), цитозин (Ц) и тимин (Т). В РНК содержатся также четыре азотистых основания, но вместо тимина присутствует урацил (У).

Мы рассмотрели только фрагмент одной цепи ДНК. Однако по данным рентгеноструктурного анализа макромолекула ДНК представляет собой две взаимосвязанные спиральные цепи. Фрагмент молекулы ДНК показан на рисунке 70. Обе спиральные цепи соединены водородными связями, возникающими в результате взаимодействия радикала азотистого основания одной цепи с радикалом азотистого основания другой цепи. Основания, образующие пары, соединённые водородными связями, называют *комплементарными* (взаимно дополняющими). При образовании таких пар соблюдается следующая закономерность: *одно основание обязательно должно быть пуриновое, а другое — пиримидиновое*. Причём тимин непременно находится в паре с аденином, а цитозин — с гуанином.

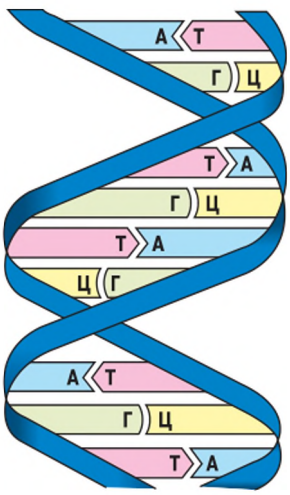


Рис. 70. Схема строения ДНК (двойная спираль)

Макромолекула РНК состоит из одной цепи. В состав молекул рибонуклеиновых кислот вместо тимина входит азотистое основание урацил. Урацил, как и тимин, комплементарен аденину.

Нуклеиновые кислоты. Нуклеотиды. Комплементарные азотистые основания

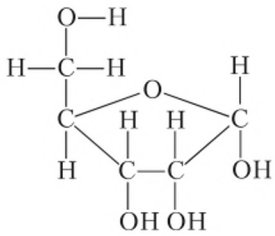
Подумайте, ответьте, выполните...

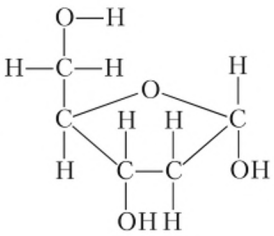
1. Как учёным удалось установить состав нуклеиновых кислот?

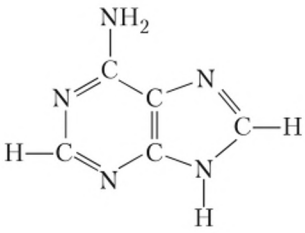
2. Охарактеризуйте строение нуклеотидов и отдельных звеньев РНК и ДНК.

3. Какова роль ДНК и РНК в биохимических процессах, протекающих в организме человека? Какова роль нуклеиновых кислот в регулировке механизма наследственности?

4. Определите, в состав каких известных вам нуклеиновых кислот входят радикалы следующих веществ:

а) 

б) 

в) 

5. В чём заключается сущность явления комплементарности?

Личный результат

Я знаю строение нуклеотидов, входящих в состав нуклеиновых кислот.
Я могу объяснить биологическую роль нуклеиновых кислот.

§ 57 Обмен веществ в организме (метаболизм)

- *Как называют биологические катализаторы? Какова их химическая природа?*
- *Какую функцию выполняют белки-рецепторы?*
- *В чём заключается принцип комплементарности?*

Любой живой организм — это сложнейший химический реактор. Он получает вещества из окружающей среды и перерабатывает их, проводя длинные цепочки химических превращений.

Процесс превращения веществ в организме называют МЕТАБОЛИЗМОМ или ОБМЕНОМ ВЕЩЕСТВ.

Обмен веществ направлен на поддержание жизнедеятельности организма. Его целью может быть либо получение энергии, либо строительство самого организма, либо выведение из организма попавших туда или образовавшихся там вредных веществ.

Науку, изучающую превращения веществ в организмах, называют *биохимией*.

Регуляция метаболизма. В метаболизме участвуют в основном органические вещества. Однако провести большинство метаболических реакций *in vitro* («в пробирке») не удаётся. Дело в том, что в организме они протекают под действием сложных биологических катализаторов — ферментов. Их известно около трёх с половиной тысяч. Каждый фермент избирательно ускоряет превращения только одного вещества (*субстрата*) и только в одной реакции. Избирательность вообще является свойством любых биохимических процессов.

Под действием каталазы пероксид водорода разлагается на водород и кислород. Что здесь фермент, а что субстрат?

Почему же действие ферментов столь избирательно? Чтобы в субстрате ослабли нужные связи, он должен прочно связаться с ферментом, т. е. подойти к ферменту так же, как ключ подходит к замку. Такое геометрическое и химическое соответствие, как вы уже знаете, называют комплементарностью.

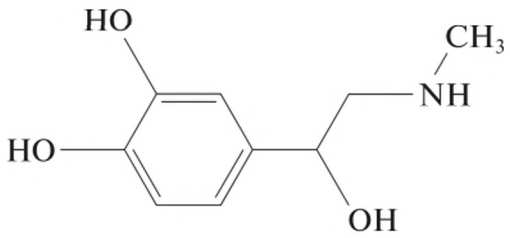
Комплементарность — основной механизм распознавания веществ в организме и основная причина избирательности биохимических процессов.

Из принципа комплементарности следует важный вывод: чтобы изме-

нить активность фермента (и любого другого биохимического агента), достаточно изменить его форму. Этот инструмент предоставляет широкие возможности тонкого регулирования активности ферментов. Это очень важно по двум причинам.

Во-первых, метаболизм любого вещества включает множество последовательных стадий. Если их скорости не согласованы, то на одной стадии будет накапливаться избыток продукта, а на другой не будет хватать нужного субстрата. Во-вторых, необходимая скорость метаболизма зависит от условий. Например, в состоянии покоя организму требуется гораздо меньше энергии, чем в состоянии стресса («борись или беги»), и активность соответствующих ферментов должна быть разной. Согласованным регулированием активности многих ферментов занимаются *гормоны*.

Например, в ситуации стресса мозг подаёт сигнал к выбросу в кровь гормона адреналина:



Адреналин немедленно разносится по всему организму и связывается со специальными белками-рецепторами на поверхности клетки. В результате в клетках запускается каскад реакций, приводящих к активации фермента, превращающего запасные (хранящиеся в организме) питательные вещества в глюкозу. Её концентрация в крови резко повышается. Адреналин активизирует и некоторые другие ферменты. В результате у человека повышается кровяное давление и усиливается работа сердца, что необходимо при физических нагрузках.

? *У больных сахарным диабетом в крови наблюдается недостаток гормона инсулина, из-за чего увеличивается содержание глюкозы в крови. Каковы функции ферментов, работу которых активирует инсулин?*

Гормоны относятся к *сигнальным молекулам* — молекулам, изменяющим биохимические процессы в клетке. Сигнальные молекулы связываются с соответствующими клеточными рецепторами. В клетках может запуститься каскад реакций, изменяющих активность ферментов. Может также измениться проницаемость клеточных мембран, в результате чего какие-то вещества накапливаются в клетке или, наоборот, покидают её. Сигнальные молекулы могут действовать на передачу электрических импульсов по нервным клеткам (такие вещества называют нейромедиаторами).

Обмен веществ (метаболизм). Биохимия. Субстрат. Гормоны

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Под действием алкогольдегидрогеназы этиловый спирт окисляется до ацетальдегида. Что здесь фермент, а что субстрат?

2. К каким последствиям может привести изменение формы молекулы фермента?

3. К каким последствиям может привести изменение формы рецептора сигнальной молекулы?

Личный результат

Я знаю, что такое метаболизм.
Я могу объяснить, как регулируются биохимические процессы в организме.

ГЛАВА IX

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Синтетические полимеры

§ 58

- *Какие реакции называют реакциями полимеризации?*
- *Чем различаются мономер и элементарное звено полимера?*
- *Что называют степенью полимеризации?*

В настоящее время нет необходимости говорить о важной роли полимеров. Напомним только, что всё живое состоит из полимеров: нуклеиновых кислот, полисахаридов (целлюлоза, крахмал), белков. И в повседневной жизни на каждом шагу мы сталкиваемся с разнообразными синтетическими полимерными материалами.

Полимеры, получаемые в реакциях полимеризации. Реакция полимеризации характерна для многих органических веществ, в молекулах которых имеются двойные или тройные связи, например:

$$n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \left(-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$$

пропилен — полипропилен

В результате таких реакций образуются высокомолекулярные соединения — полимеры. Молекулы полимеров — это *макромолекулы*.

Физические свойства полимеров сильно зависят от степени полимеризации. Так, чем длиннее цепочка полимера, тем прочнее получаемая из него пластмасса.

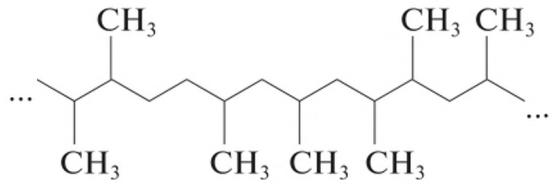
ПЛАСТМАССАМИ называют материалы, основой которых являются синтетические или природные полимеры.

Свойства полимера зависят и от того, как соединяются друг с другом молекулы мономеров, т. е. от их строения. Полимеры могут иметь ли-

Рис. 71. Схематическое изображение структуры макромолекул полимеров

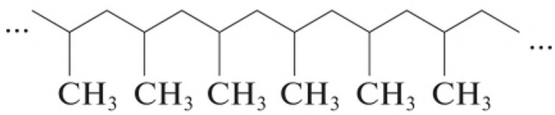
нейную, разветвлённую и пространственную (сетчатую) структуру (рис. 71).

Важная проблема полимеризации — *стереорегулярность*. Так, в процессе полимеризации, например, пропилена может образоваться полимер со *стереонерегулярной структурой*:



Стереонерегулярной эту структуру называют потому, что радикалы $-CH_3$ в ней размещены хаотически — по одну и другую сторону цепи.

Качество полимера значительно улучшается, если он имеет *стереорегулярную структуру*:



Стереорегулярные молекулы упаковываются плотнее, поэтому пластмассы из стереорегулярного полимера прочнее и размягчаются при более высокой температуре. Но для получения таких полимеров требуются особые условия (специфические катализаторы, оптимальные температура и давление).

Для полипропилена стереорегулярность обусловлена двумя вариантами строения углеродной цепи: если часть молекулы пропилена, которая находится с одной стороны от двойной связи, назвать «головой», а ту, которая находится с другой, — «хвостом», то при полимеризации молекулы могут соединяться между собой «голова к хвосту» или «голова к голове». Если соединение будет упорядоченно, то получится стереорегулярная

структура, если беспорядочно — стереонерегулярная. Проблемы стереорегулярности долго ограничивали использование полипропилена — пока люди не научились делать стереорегулярный полипропилен, его потребительские свойства были хуже, чем у полиэтилена. Свойства же стереорегулярного полипропилена лучше, чем свойства полиэтилена.

Полиэтилен и полипропилен. Эти линейные полимеры фактически имеют зигзагообразное строение. Их молекулы сильно изогнуты в различных направлениях, иногда даже свёрнуты в клубки.

Получение. Ещё недавно полиэтилен $(—CH_2—CH_2—)_n$ получали под высоким давлением при повышенной температуре. Реализация такого производственного процесса была весьма сложной. В последнее время полимеризацию проводят при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии триэтилалюминия и хлорида титана(IV). Синтезированный таким путём полиэтилен плавится при более высокой температуре и обладает большей механической прочностью, так как имеет меньше ответвлений. Подобным образом получают полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат и некоторые другие полимеры.

Физические свойства. Полиэтилен значительно легче воды, его плотность примерно 0,92 г/см^3. Он эластичен, в тонком слое бесцветный, прозрачный, на ощупь несколько жирный, напоминающий парафин. Полиэтилен — термопластичный полимер: если кусочек полиэтилена нагреть, то уже при температуре 110 °С он становится мягким и легко изменяет форму. При охлаждении полиэтилен затвердевает и сохраняет приданную ему форму.

Свойство тел изменять форму в нагретом состоянии и сохранять её после охлаждения называют ТЕРМОПЛАСТИЧНОСТЬЮ.

Пластмассы, изготавливаемые на основе полиэтилена, относят к *термопластам*.

При очень сильном нагревании полиэтилен разлагается.

Полипропилен (отдельные его виды) отличается от полиэтилена более высокой температурой плавления (плавится при температуре 160—180 °С) и большей механической прочностью.

Химические свойства. Полиэтилен и полипропилен обладают свойствами предельных углеводородов. При обычных условиях эти полимеры не реагируют ни с серной кислотой, ни со щелочами. (Концентрированная (дымящая) азотная кислота разрушает полиэтилен, особенно при нагревании.) Они не обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия даже при нагревании.

Применение. Полиэтилен и полипропилен химически устойчивы, механически прочны, поэтому их широко применяют при изготовлении

Для создания искусственного сердца, впервые пересаженного человеку в 1982 г. в США, учёные использовали различные материалы. Корпус сердца был изготовлен из алифатического полиуретанового термоэластопласта, кольца, удерживающие клапаны сердца, — из поликарбоната, а сами клапаны — из титана. Все детали были покрыты полиуретаном, на который «привили» гепарин — вещество, предотвращающее образование тромбов.

оборудования в различных отраслях промышленности (аппараты, трубы, сосуды и т. д.). Они обладают высокими электроизоляционными свойствами. Полиэтилен и полипропилен в тонком слое хорошо пропускают ультрафиолетовые лучи, поэтому плёнки из этих материалов используют вместо стекла в парниках и теплицах. Их применяют также для упаковки разных продуктов. Нужно иметь в виду, что полиэтилен начинает размягчаться при 80 °С. Если вы хотите налить горячий чай в пластиковый стакан, проверьте, можно ли это сделать: стакан может быть предназначен только для холодных пищевых продуктов.

Лабораторный опыт. *Свойства полиэтилена*

1) Поместите кусочек полиэтилена в стакан и налейте туда немного воды.

2) Кусочек полиэтиленовой трубки или другого изделия (но не плёнки) положите на проволочную сетку и осторожно нагрейте. При помощи стеклянной палочки измените форму изделия.

3) Дайте кусочку полиэтилена остыть и ещё раз попытайтесь изменить его форму.

4) Кусочек полиэтилена при помощи тигельных щипцов внесите в пламя и подожгите его.

5) Несколько мелких кусочков полиэтилена поместите в пробирку: а) с бромной водой; б) с раствором перманганата калия. Содержимое обеих пробирок подогрейте.

6) Несколько кусочков полиэтилена поместите в пробирку: а) с концентрированной серной кислотой; б) с концентрированной азотной кислотой; в) с разбавленным раствором гидроксида натрия. Все пробирки осторожно нагрейте.

- Почему полиэтилен не действует на бромную воду и не обесцвечивает раствор перманганата калия?
- Каково отношение полиэтилена к действию кислот и щелочей?

Политетрафторэтилен. Если в молекуле этилена все атомы водорода заместить атомами фтора, то получается тетрафторэтилен $CF_2 = CF_2$. При полимеризации последнего образуется *политетрафторэтилен,* или *тефлон* $(—CF_2—CF_2—)_n$, — прочное и химически очень стойкое вещество. Тефлон по химической устойчивости превосходит все металлы, даже золо-

то и платину. Он выдерживает температуру до 260 °С, не горит и является отличным диэлектриком. В быту очень популярна посуда с покрытием из тефлона — пища в такой посуде не пригорает. Но такое покрытие можно легко поцарапать металлическими предметами, и посуда быстро портится. Поэтому при приготовлении пищи в такой посуде необходимо пользоваться деревянной или пластиковой лопаткой.

Термопластичные полимеры. Пластмассы. Термопласты. Стереорегулярные полимеры. Полиэтилен. Полипропилен. Политетрафторэтилен

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие вещества относят к высокомолекулярным соединениям? Что называют полимером?

2. На конкретном примере покажите возможность образования полимера со стереорегулярным и стереонерегулярным строением.

3. Охарактеризуйте процесс получения полиэтилена и полипропилена в промышленности. Составьте уравнения соответствующих реакций.

4. Опишите свойства полиэтилена, полипропилена и тефлона. Где применяют эти вещества?

5. Составьте уравнения реакций образования поливинилхлорида и полистирола. Где применяют эти вещества?

6. Какие полимеры называют термопластичными? Приведите примеры.

Проектная работа

1. Формовка пластмасс. Термопласты выпускают в гранулах либо листах. Процесс изготовления изделия нужной формы из них называют формовкой. Существует три основных способа формовки. Мелкие и плоские изделия штампуют. Для этого пластмассу размягчают и надавливают на неё штампом (другой вариант — надавливают штампом на размягчённую плёнку). Более крупные изделия формуют вакуумным литьём — расплавленную пластмассу заливают в форму. И наконец, третий способ — это 3D-печать: нить из полимера последовательно наплавляют в нужных местах друг на друга.

Ваша задача — изготовить какие-нибудь изделия из термопластов. Для штамповки можно использовать горячие металлические штампы, которые, в свою очередь, можно вырезать на фрезерном станке. Литьё под давлением провести без специального оборудования гораздо сложнее, но в Интернете есть информация, что для этой цели можно использовать пылесос.

2. Фотополимеризация. Фотополимеризация — один из современных методов изготовления пластмасс. Суть его заключается в том, что полимеризация моно-

мера происходит под действием ультрафиолетового излучения. Чаще всего оно формирует радикалы, разрывая специально введённые молекулы инициатора. Если фотополимеризацию проводить, залив мономер в форму, то форма полученного объекта будет ей соответствовать (форма при этом не должна быть слишком толстой, чтобы ультрафиолет проник через всю массу полимера). Если засвечивать фотополимер в тонком слое через рисунок, то в тёмных местах полимер не образуется и его потом можно вымыть. Так делают печати и штампы.

Ваша задача — сделать объект интересующей вас формы (или штамп) методом фотополимеризации. Для этого необходимы как минимум мономер и источник ближнего ультрафиолета.

Личный результат

Я знаю, как зависят свойства полимеров от их строения.
Я умею записывать уравнения реакций полимеризации.

§ 59 Конденсационные полимеры. Пенопласты

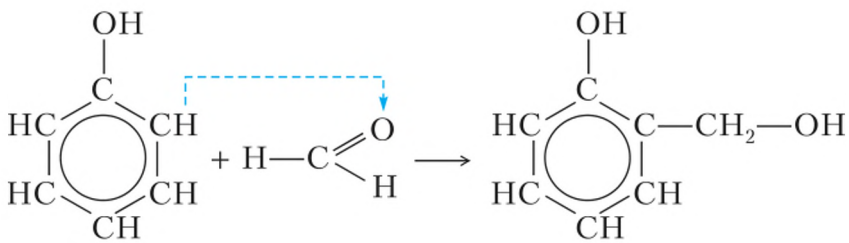
- *В чём отличия реакции поликонденсации от реакции полимеризации?*
- *Вспомните формулы фенола и метаналя (формальдегида).*

См. § 47

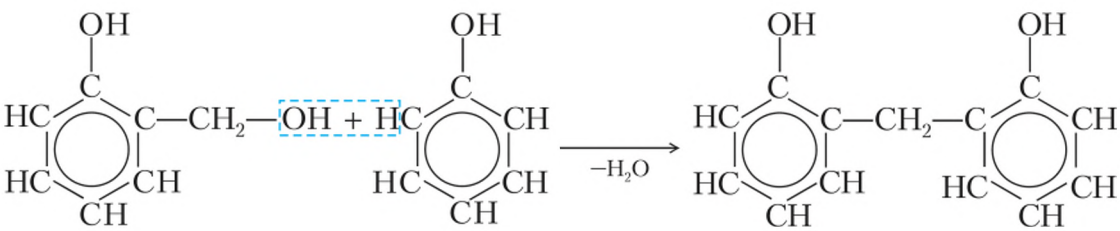
Полимерные материалы можно получать не только в реакциях полимеризации, но и принципиально другим способом — на основе реакций поликонденсации. Наиболее распространённые конденсационные полимеры — это полиамиды (нейлон, капрон, кевлар) и полиэфиры (лавсан), а также фенолоформальдегидные и карбамидоформальдегидные смолы.

Фенолоформальдегидные смолы образуются в реакции поликонденсации фенола (или его гомологов) с формальдегидом. Рассмотрим механизм этой реакции.

Нам уже известно, что в молекуле фенола в положениях 2, 4 и 6 атомы водорода весьма подвижны, а для альдегидов характерны реакции присоединения, обусловленные наличием в них π-связи. В связи с этим реакцию фенола с формальдегидом можно изобразить так:

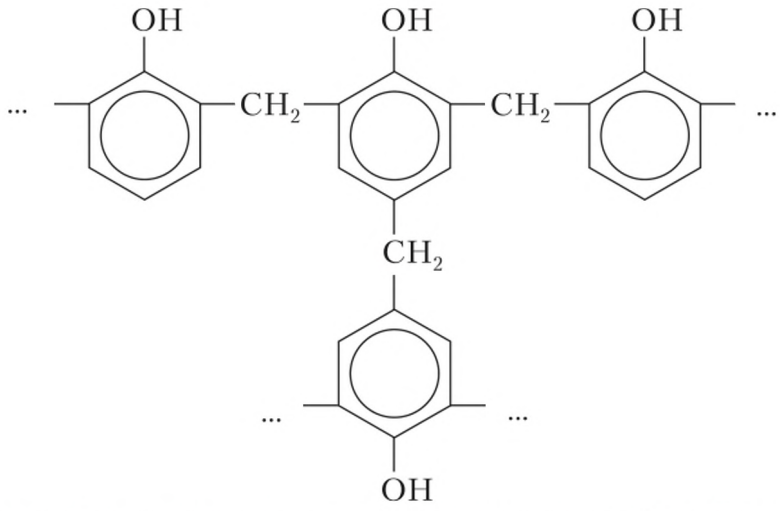


Образующееся промежуточное соединение затем реагирует с другими молекулами фенола:



Далее образовавшийся продукт реагирует с другими молекулами метаналя, а затем с молекулами фенола и т. д. В результате получается высоко-

молекулярное вещество — *фенолоформальдегидная смола* и побочный продукт — вода. Так как в молекулах фенола подвижные атомы водорода находятся не только в положении 2, но и в положениях 4 и 6, то в реакции с метаналем участвуют и эти атомы водорода. Поэтому синтезируется полимер разветвлённого строения:



При повышенных температуре и давлении разветвлённые молекулы полимера взаимодействуют друг с другом, образуя полимер с пространственной структурой. Такой материал теряет термопластичность и становится более прочным.

Полимеры, которые при повышенной температуре не размягчаются и не плавятся, называют ТЕРМОРЕАКТИВНЫМИ.

Применение. На основе термореактивных полимеров изготавливают *термореактивные пластмассы* (*реактопласты*). Из фенолоформальдегидных смол, добавляя различные наполнители (древесная мука, хлопчатобумажная ткань, стеклянное волокно, различные красители и т. д.), получают фенолоформальдегидные пластмассы — *фенопласты* (табл. 19). На основе карбамидо- и меламиноформальдегидных смол, также используя наполнители, изготавливают *аминопласты*. Аминопласты не имеют запаха, могут быть окрашены в любой цвет, стойки к действию слабых кислот и щелочей, спирта, бензина, ацетона и других органических соединений. Изделия из фенопластов и амино-

Для изделий из фенопластов установлены допустимые количества миграции фенола и формальдегида. Для изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, допустимое количество выделяемого фенола составляет 0,05 мг/л, формальдегида — 0,1 мг/л.

пластов могут выделять фенол и формальдегид, опасные для здоровья.

Таблица 19

Важнейшие фенопласты*

Фенопласты / Характеристика	Текстолит	Гетинакс
Исходные вещества и материалы	Хлопчатобумажная ткань, пропитанная фенолоформальдегидной смолой и спрессованная при повышенной температуре	Бумага, пропитанная фенолоформальдегидной смолой и спрессованная
Свойства	Устойчив к нагрузкам. Легко поддаётся механической обработке	Хороший электроизолятор
Применение	Изготовляют шарикоподшипники и шестерни для машин, предназначенных для больших нагрузок. В качестве смазки деталей можно использовать воду	Широко применяют в радио- и электротехнике в качестве хорошего электроизоляционного материала

* Для производства текстолита применяют и другие полимеры.

Пенопласты получают из большинства известных полимеров, добавляя пенообразующие вещества. Пенопласты непроницаемы для воды и газов. Это очень лёгкие материалы, так как они состоят из огромного количества пузырьков, заполненных воздухом или азотом; некоторые пенопласты в 25 раз легче пробки, в 100 раз легче воды. Пенопласты промышленного назначения выпускают главным образом на основе полистирола, поливинилхлорида, полиуретанов, полиэтилена, фенольных и других смол. Пенопласты обладают прекрасными тепло- и звукоизоляционными свойствами. Их широко применяют в самолёто- и судостроении, при строительстве зданий как тепло- и звукоизоляционный материал, в производстве мебели и др.

Термореактивные полимеры. Реактопласты. Фенолоформальдегидные смолы. Фенопласты. Аминопласты. Пенопласты

Подумайте, ответьте, выполните...

1. На конкретных примерах поясните, чем отличаются реакции поликонденсации от реакций полимеризации.

2. В чём сущность процесса образования фенолоформальдегидной смолы? Какие фенопласты из неё получают?

3. Какие полимеры называют термореактивными? Приведите примеры.

4. На каких свойствах пенопластов основано их применение?

Личный результат

Я знаю, чем различаются термопласты и реактопласты.
Я умею записывать уравнения реакций поликонденсации.

§ 60 Натуральный каучук

- *Какие углеводороды относят к диеновым (алкадиенам)?*
- *В чём особенности строения и химических свойств алкадиенов?*
- *Из чего получают синтетические каучуки?*

Натуральный каучук содержится в млечном соке некоторых растений, например гевеи, родиной которой является Бразилия (рис. 72). Это эластичный природный полимер с относительной молекулярной массой 15 000—100 000.

Рис. 72. Получение латекса из гевеи

Строение молекул. При температуре выше 200 °С натуральный каучук разлагается с образованием низкомолекулярных углеводородов.

Чтобы выяснить строение молекул природного каучука, небольшие его кусочки помещают в пробирку и закрывают её пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки помещают в другую пробирку, как показано на рисунке 73. Пробирку с кусочками каучука нагревают. При температуре выше 200 °С каучук разлагается. Жидкие продукты

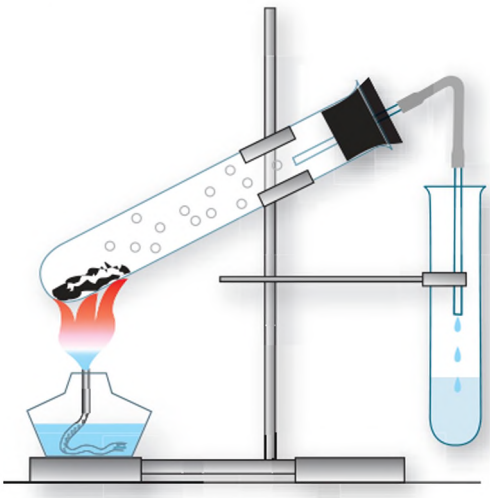
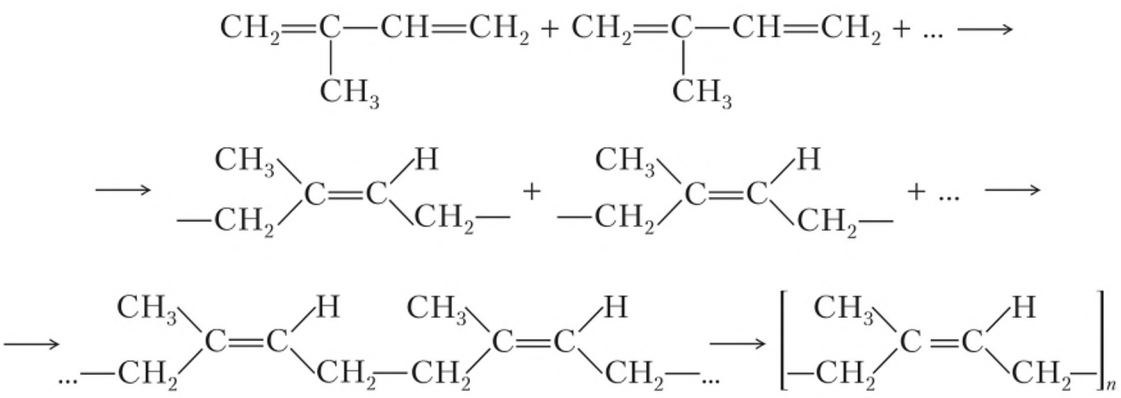


Рис. 73. Разложение природного каучука

разложения собираются во второй пробирке. Если к продуктам разложения прилить бромную воду, она обесцвечивается. Из этого следует, что в продуктах разложения природного каучука содержатся непредельные соединения. Экспериментально доказано, что в основном это изопрен, или 2-метилбутадиен-1,3. Следовательно, макромолекулы натурального каучука являются продуктами полимеризации молекул изопрена:



В макромолекуле натурального каучука группы $-CH_2-$ находятся по одну сторону двойных связей (*цис*-форма). Именно такое стереорегулярное строение молекул придаёт натуральному каучуку *эластичность* (способность растягиваться и сжиматься под действием внешней силы, а затем восстанавливать прежнюю форму).

Физические свойства. Природный каучук благодаря эластичности очень устойчив к износу. Эти свойства необходимы для получения высококачественных автомобильных и авиационных шин. Ценным его свойством является также водо- и газонепроницаемость. Кроме того, он хороший электроизолятор.

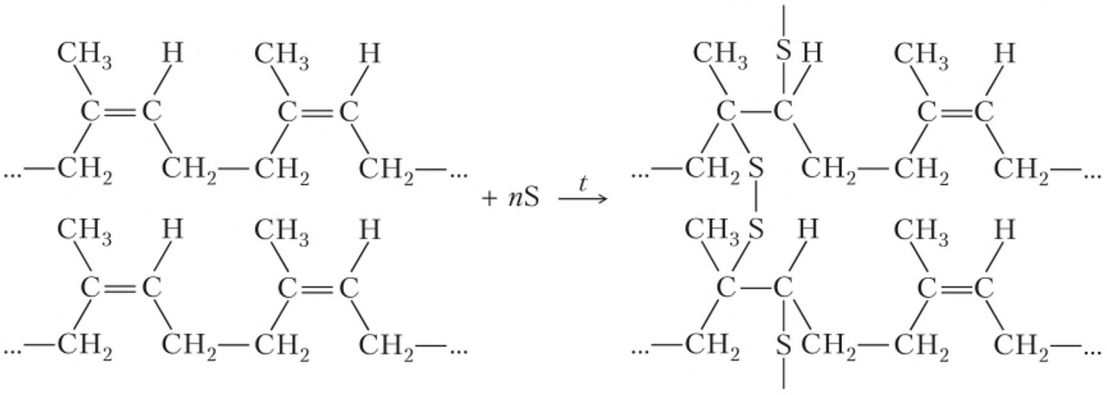
Каучук в воде не растворяется. В этиловом спирте его растворимость небольшая. В хлороформе и бензине он набухает, а затем растворяется.

При повышенной температуре каучук становится мягким и липким, а на холоде — твёрдым и хрупким. При долгом хранении каучук твердеет.

Вулканизация каучука. Чтобы повысить прочность природного каучука, его *вулканизируют* — химически сшивают соседние молекулы. В результате получают *резину*. Рассмотрим, как осуществляется процесс вулканизации.

Во время своего путешествия (1493) испанский адмирал Христофор Колумб увидел на острове Гаити туземцев, игравших большим плотным мячом. Хотя это казалось невероятным, но, ударяясь о землю, мяч довольно высоко подскакивал. Колумб привёз несколько кусков удивительного вещества (каучука) на родину, но в те времена он никого не заинтересовал.

В молекулах каучука имеются двойные связи, поэтому для него характерны реакции присоединения. Если каучук нагревать с серой до температуры 130—140 °С, то атомы серы присоединятся по месту некоторых двойных связей и как бы сошьют молекулы друг с другом. Процесс вулканизации каучука упрощённо можно изобразить так:



Американский изобретатель Чарлз Гудьир (1800—1860) с 1834 г. упорно пытался «спасти» каучук. Но только в 1839 г. ему повезло. Он положил на печь кусок покрытой каучуком ткани, на которую был нанесён слой серы. Через некоторое время он обнаружил кожеподобный материал (резину).

Нагревание с серой — исторически первый способ вулканизации. Чем больше серы вводилось в каучук, тем твёрже получалась резина. Сейчас существует множество других реагентов, позволяющих добиться того же эффекта более просто и управляемо.

Перед вулканизацией к каучуку добавляют наполнители (например, сажу) и различные красители. Если к каучуку при вулканизации добавляют больше серы, чем её требуется для образования резины, то получают *эбонит* — твёрдый неэластичный материал.

Во Франции к 1820 г. научились изготовлять подтяжки и подвязки из каучуковых нитей, сплетённых с тканью. В Англии Ч. Макинтош предложил класть тонкий слой каучука между двумя слоями ткани и из этого материала шить водонепроницаемые пальто. Но пальто зимой становились твёрдыми от холода, а летом расползались от жары.

Применение. В настоящее время ведущие мировые производители натурального каучука — это страны Юго-Восточной Азии (Таиланд, Индонезия, Малайзия, Вьетнам, Китай). В сыром виде применяют не более 1% добываемого натурального каучука (резиновый клей). Более 60% натурального каучука идёт на изготовление автомобиль-

Рис. 74. Изделия из резины

ных шин (рис. 74). Натуральный каучук незаменим при производстве крупногабаритных шин, способных выдерживать нагрузки до 75 т. Лучшие фирмы-производители изготавливают покрышки для шин легковых автомобилей из смеси натурального и синтетического каучука. Натуральный каучук применяют также при изготовлении конвейерных лент высокой мощности, антикоррозийных покрытий котлов и труб, ортопедических матрацев и подушек, в медицине и т. д.

Природный каучук. Вулканизация. Резина. Эбонит

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Как можно установить строение молекул природного каучука?
2. В чём сущность процесса вулканизации каучука?
3. Чем отличается каучук от резины?
4. Что такое эбонит?
5. Какие условия следует соблюдать при долгом хранении автокамер, шин, резиновых трубопроводов и других изделий? Почему?

Личный результат

Я знаю природные источники каучука.
Я могу объяснить, на чём основан процесс вулканизации каучука.

Синтетические каучуки

§ 61

• *Какие вещества служат мономерами синтетических каучуков?*

Строение и свойства синтетических каучуков сходны со строением и свойствами природного каучука.

См. § 27

Получение. В нашей стране нет природных источников получения натурального каучука, поэтому в 1932 г. было налажено производство синтетического каучука по методу С. В. Лебедева.

В настоящее время для получения синтетических каучуков в основном используют углеводороды, содержащиеся в нефтяных газах и продуктах переработки нефти.

Производство бутадиенового каучука основывается на полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии катализатора:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + \ldots \longrightarrow$$

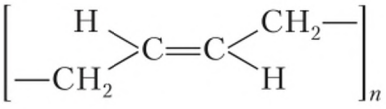
$$\longrightarrow {-}CH_2{-}CH{-}CH{-}CH_2{-} + {-}CH_2{-}CH{-}CH{-}CH_2{-} + \ldots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow {-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-} + \ldots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2-)_n,$$

где n может достигать нескольких тысяч.

Однако оказалось, что в звеньях бутадиенового каучука, в отличие от природного каучука, группы $-CH_2-$ расположены по разные стороны двойной связи, т. е. находятся в *транс*-положении:



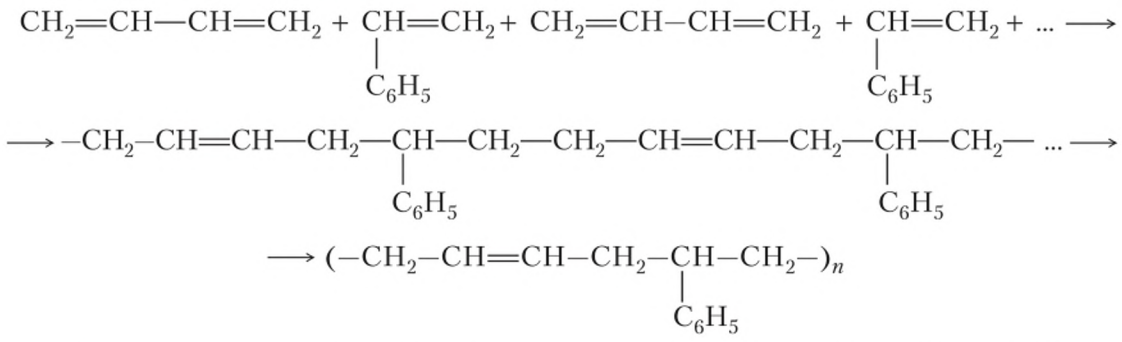
Впоследствии на основе изучения пространственного строения природного каучука учёным удалось решить проблему синтеза дивинилового и изопренового каучуков стереорегулярного строения (табл. 14).

Уравнение реакции образования синтетического изопренового каучука аналогично уравнению реакции образования природного каучука. Процесс вулканизации синтетических каучуков аналогичен процессу вулканизации природного каучука.

Синтез стереорегулярных каучуков является величайшим достижением химической науки и промышленности. В последние годы получают раз-

нообразные синтетические каучуки, обладающие высокой стойкостью к бензину, керосину, смазочным маслам и т. д. Некоторые синтетические каучуки получают из различных мономеров в результате их совместной полимеризации — *сополимеризации*.

Например, при сополимеризации бутадиена-1,3 со стиролом синтезируют бутадиенстирольный каучук:



Нитрильный каучук представляет собой сополимер бутадиена и акрилоникрила. В нём блоки из нескольких бутадиеновых звеньев чередуются со звеньями акрилонитрила. При этом звенья акрилонитрила обеспечивают хорошую связь между цепочками, и вулканизация такому каучуку не требуется.

Управляя количеством и природой мономеров, вулканизирующих агентов, а также порядком следования мономеров в сополимерах, можно получать резины с очень разными свойствами.

Важнейшие виды синтетических каучуков, их свойства и применение приведены в таблице 20.

Синтетические каучуки. Сополимеризация

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Для получения бутадиенового и дивинилового каучуков используют один и тот же мономер (см. табл. 14). Поясните, почему эти каучуки различаются по своим свойствам.

2. Используя таблицу 14, составьте уравнение образования хлоропренового каучука из 2-хлорбутадиена-1,3.

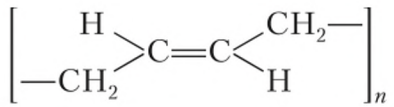
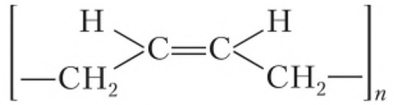
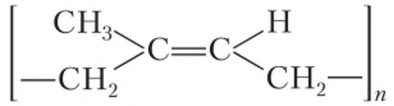
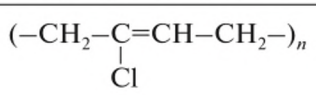
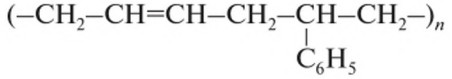
3. Охарактеризуйте известные вам синтетические каучуки и поясните, для каких технических целей их применяют.

Личный результат

Я имею представление о строении, свойствах, применении и получении синтетических каучуков.

Таблица 20

Важнейшие виды синтетических каучуков, их свойства и применение

Название	Исходные вещества (мономеры)	Формула полимера	Важнейшие свойства и применение
Бутадиеновый каучук	$CH_2=CH-CH=CH_2$ бутадиен-1,3	 Нерегулярное строение	Характерна водо- и газонепроницаемость. По эластичности уступает природному каучуку. В производстве кабелей, обуви, принадлежностей быта
Дивиниловый каучук*	$CH_2=CH-CH=CH_2$ бутадиен-1,3	 Регулярное строение	По износоустойчивости и эластичности превосходит природный каучук. В производстве шин
Изопреновый каучук	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ 2-метилбутадиен-1,3	 Регулярное строение	По эластичности и износоустойчивости сходен с природным каучуком. В производстве шин
Хлоропреновый каучук	$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ 2-хлор-бутадиен-1,3		Устойчив к воздействиям высоких температур, бензинов и масел. В производстве кабелей, трубопроводов для перекачки бензина, нефти
Бутадиенстирольный каучук	$CH_2=CH-CH=CH_2$ бутадиен-1,3 $CH(C_6H_5)=CH_2$ стирол		Характерна газонепроницаемость, но недостаточная жароустойчивость. В производстве лент для транспортёров, автокамер

* Чтобы отличить этот каучук от бутадиенового, не имеющего регулярного строения, его называют дивиниловым.

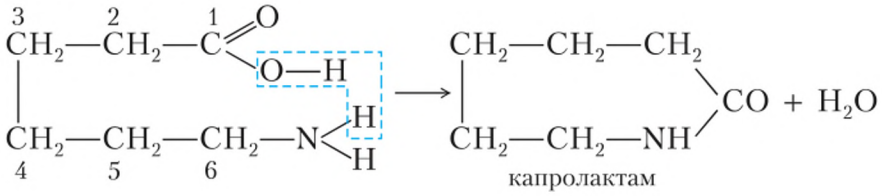
§ 62 Синтетические волокна

- *Какую реакцию называют реакцией поликонденсации?*
- *Какие полимеры относят к полиамидам?*
- *Какие вещества называют сложными эфирами?*

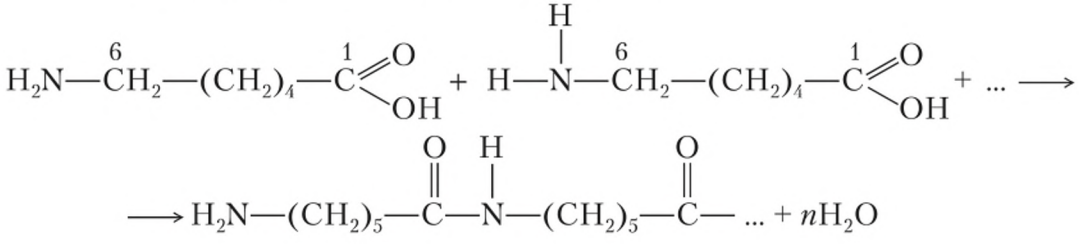
Из жизненного опыта вам известны природные волокна (льняные, шерстяные, хлопковые, шёлковые). При изучении химических свойств целлюлозы вы ознакомились с представителями искусственных волокон — ацетатным шёлком и вискозным волокном (см. § 51).

Многие широко используемые синтетические волокна изготавливают из конденсационных полимеров — полиамидов и полиэфиров.

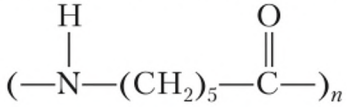
Капрон относится к синтетическим полиамидным волокнам. Для его производства используют некоторые производные аминокислот, например капролактам. Капролактам можно рассматривать как продукт внутримолекулярного взаимодействия карбоксильной группы и аминогруппы молекулы 6-аминогексановой кислоты:



Упрощённо превращение капролактама в полимер, из которого производят капроновое волокно, можно представить следующим образом. Капролактам в присутствии воды превращается в 6-аминогексановую кислоту, молекулы которой реагируют друг с другом:



В результате этой реакции образуется высокомолекулярное вещество, молекулы которого имеют линейную структуру. Отдельные звенья полимера являются остатками 6-аминогексановой кислоты:



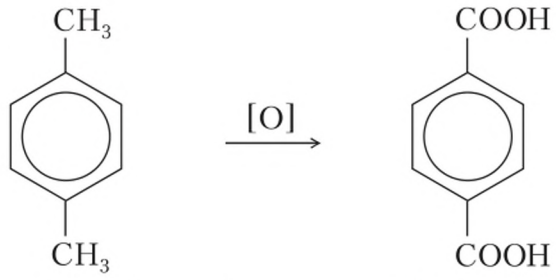
Полимер представляет собой смолу. Для получения волокон её плавят и пропускают через фильеры. Струи полимера охлаждаются потоком холодного воздуха и превращаются в волоконца, при скручивании которых образуются нити.

Капроновые ткани устойчивы к истиранию и не мнутся при деформациях. Однако они разрушаются кислотами и не выдерживают высоких температур, поэтому их нельзя гладить горячим утюгом.

Из капрона делают кордную ткань, которая служит каркасом для авто- и авиапокрышек. Шины с кордом из капрона более износоустойчивы, чем шины с вискозным или хлопчатобумажным кордом.

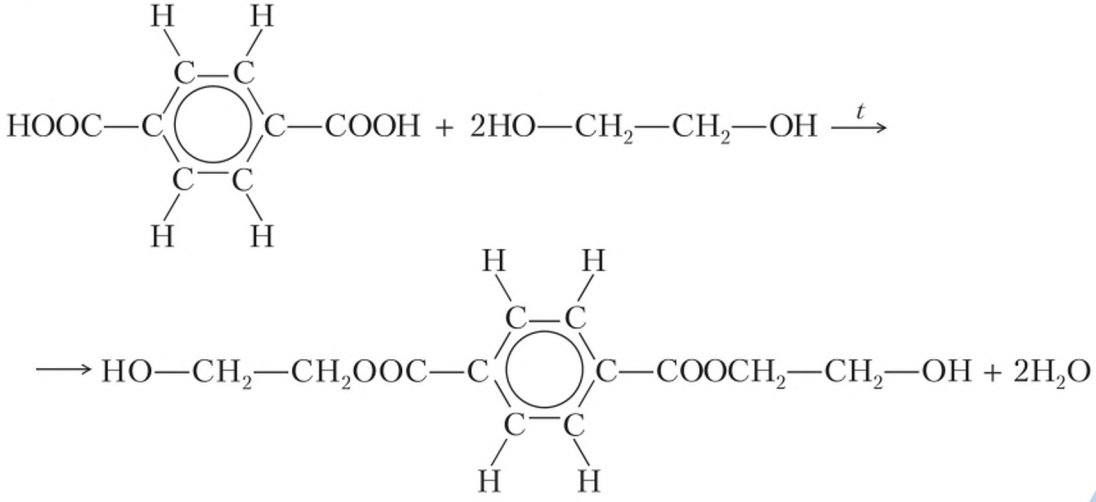
Капроновую смолу используют для получения пластмасс. Из них изготовляют различные детали машин, шестерни, вкладыши для подшипников и т. д. Предметы из капроновых пластмасс обладают исключительно большой прочностью и износоустойчивостью.

Лавсан — полиэфирное волокно. По своему составу лавсан — сложный эфир терефталевой кислоты и этиленгликоля. Терефталевая кислота — продукт окисления ксилола:

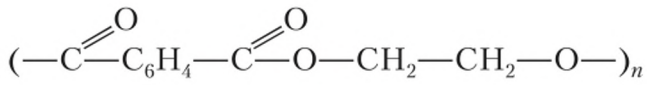


1,4-диметилбензол (ксилол) терефталевая кислота

При взаимодействии последней с этиленгликолем получается сложный эфир:



При поликонденсации этого сложного эфира (процесс сопровождается отщеплением побочного продукта — воды) образуется высокомолекулярное вещество — лавсан:



Промышленный процесс получения лавсана сложный. Он рассматривается в специальных курсах химической технологии.

Волокно лавсан обладает высокой прочностью, износостойкостью, большой светостойкостью, является диэлектриком, устойчиво к кислотам, щелочам, однако его разрушают концентрированные кислоты.

Лавсан добавляют к шерсти для изготовления немнущихся высококачественных тканей и трикотажа. Его применяют также для производства транспортёрных лент, ремней, ковров, парусов и т. д.

Синтетические волокна. Капрон. Лавсан

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Какие основные виды волокон вам известны? Приведите примеры.

2. Чем отличаются искусственные волокна от синтетических? Приведите примеры.

3. Назовите наиболее известное вам полиамидное волокно. Охарактеризуйте свойства и получение этого волокна.

4. Составьте уравнение реакции окисления ксилола. Для каких целей используют продукт реакции?

5. По какому признаку лавсан относят к полиэфирным волокнам?

6. Каковы характерные свойства лавсана? Где его применяют?

Личный результат

Я знаю отличие искусственных волокон от синтетических.
Я умею составлять схемы реакций получения лавсана и капрона.

Практическая работа 16. Распознавание пластмасс и волокон

• Прежде чем приступить к выполнению практической работы, ознакомьтесь со свойствами пластмасс и волокон (см. табл. 21, 22). После этого получите задание от учителя.

• Повторите правила техники безопасности при работе в школьной химической лаборатории.

Оборудование. Пробирки, щипцы, спиртовка, лакмусовая бумага.

Реактивы. Растворы $KMnO_4$, Br_2, $AgNO_3$, HNO_3 (конц., ρ = 1,4 г/см^3), H_2SO_4 (конц., ρ = 1,84 г/см^3), NaOH (10%-ный раствор), ацетон, бензол, дихлорэтан, тетрахлорметан. Образцы пластмасс и волокон.

Меры безопасности. Опыты проводить под тягой или в хорошо проветриваемом помещении!

Распознавание пластмасс следует начать с внешнего осмотра, а затем перейти к исследованию их отношения к нагреванию и горению. Потом испытывают действие на них растворителей.

Распознавание волокон начинают с их сжигания. При этом прослеживают, с какой скоростью происходит горение, исследуют запах продуктов разложения, свойства остатка, который образуется после сгорания. Затем проверяют действие кислот, щелочей и растворителей на все волокна.

1. В двух пакетах находятся пластмассы: а) поливинилхлорид и фенопласт; б) полиэтилен и полистирол. Определите, какая пластмасса находится в каждом из пакетов.

2. В четырёх пакетах находятся волокна: а) натуральный шёлк (или шерсть), вискоза, нитрон и лавсан; б) хлопчатобумажная ткань, ацетатное волокно, вискоза и капрон. Определите, какое вещество находится в каждом из пакетов.

Личный результат

Я умею практически распознавать органические вещества, используя качественные реакции.

Распознавание

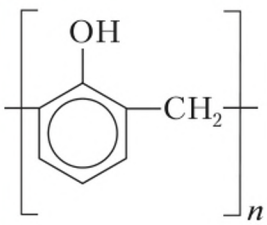
Пластмасса	Формула	Внешние признаки	Отношение к нагреванию, горение
Полиэтилен	$(-CH_2-CH_2-)_n$	По внешнему виду сходен с парафином. Относительно мягкий и эластичный материал. Тонкие плёнки прозрачные. Цвет различный	При нагревании размягчается — можно вытянуть нити. Горит синим пламенем, при этом плавится и образует капли
Поливинилхлорид	$(-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-)_n$	Относительно мягкий материал. При пониженной температуре становится твёрдым и хрупким. Цвет различный	При нагревании размягчается. Горит небольшим пламенем, образуя чёрный хрупкий шарик. Вне пламени гаснет. При горении чувствуется острый запах
Полистирол	$(-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-)_n$	Твёрдый, хрупкий, почти прозрачный или непрозрачный материал. Может быть разного цвета	При нагревании размягчается, легко вытягивается в нити
Фенолформальдегидные (фенопласты)		Твёрдые, хрупкие материалы тёмного цвета с блестящей поверхностью	При сильном нагревании разлагаются. Горят, распространяя резкий запах фенола, вне пламени постепенно гаснут

Таблица 21

пластмасс

Реакции на продукты разложения	**Действие реагентов**		
	ацетона	**бензола**	**дихлорэтана**
Не обесцвечивает растворы $KMnO_4$ и Br_2	Не реагирует		
Выделяющийся хлороводород окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, с раствором $AgNO_3$ образует осадок белого цвета	Не реагирует		Набухает, становится рыхлым
Обесцвечивает растворы $KMnO_4$ и Br_2	Набухает	Реагирует также с толуолом и ксилолом	
—	Не реагируют		

Распознавание

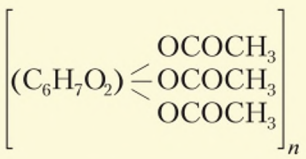
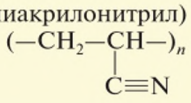
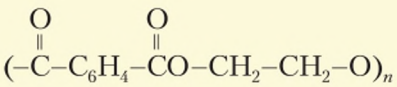
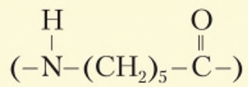
Волокно	Отношение к нагреванию, горение	Реакции на продукты разложения
Хлопок (хлопчатобумажная ткань) $(C_6H_{10}O_5)_n$	Горит быстро с запахом жжёной бумаги. Остаётся чёрный пепел	Окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет
Шерсть, натуральный шёлк	Горят медленно с запахом жжёных волос, образуя шарик чёрного цвета, который растирается в порошок	Окрашивают красную лакмусовую бумажку в синий цвет
Вискозное $(C_6H_{10}O_5)_n$	Горит быстро с запахом жжёной бумаги. Остаются следы золы	Окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет
Ацетатное 	Горит быстро, образуя шарик тёмно-бурого цвета. Вне пламени не горит	Окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет
Нитрон (полиакрилонитрил) 	Горит, образуя тёмный неблестящий рыхлый шарик	Окрашивает красную лакмусовую бумажку в синий цвет
Лавсан 	Горит коптящим пламенем и образует твёрдый блестящий шарик тёмного цвета	На стенках пробирки образуется жёлтое кольцо
Капрон 	Плавится, образуя твёрдый блестящий шарик тёмного цвета. Чувствуется неприятный запах	Окрашивает красную лакмусовую бумажку в синий цвет

Таблица 22

ВОЛОКОН

Действие кислот и щелочей (н. у.)			Действие ацетона
HNO_3 (ρ = 1,4 г/см^3)	H_2SO_4 (ρ = 1,84 г/см^3)	NaOH (10%)	
Реагирует, образуя бесцветный раствор	Реагирует	Набухает	Не реагирует
Набухают и окрашиваются	Разрушаются	Реагируют	Не реагируют
Реагирует, образуя бесцветный раствор	Реагирует, образуя красно-коричневый раствор	Сильно набухает и растворяется	Не реагирует
Реагирует, образуя бесцветный раствор	Реагирует	Образуется желтоватый раствор	Реагирует
Не реагирует (взаимодействует с дымящей HNO_3)	Реагирует	Не реагирует (при кипячении краснеет)	Не реагирует
Не реагирует (взаимодействует с дымящей HNO_3)	Реагирует	Не реагирует	Не реагирует
Реагирует, образуя бесцветный раствор		Не реагирует	Не реагирует

ГЛАВА X

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

§ 63 Пища с точки зрения химии

- *Что такое жиры и каковы их важнейшие химические свойства?*
- *Как происходит гидролиз олиго- и полисахаридов?*
- *Как может проходить денатурация белков?*

Для чего человеку нужна пища? Благодаря пище мы получаем энергию и строительный материал для наших клеток. Из органических веществ человеку нужны в первую очередь белки, жиры и углеводы. Некоторые аминокислоты в организме человека не синтезируются, и он получает их только с пищей; эти аминокислоты называют *незаменимыми*, часть из них содержатся в основном в животных белках.

Кроме белков, жиров и углеводов, человеку нужны также *витамины* — органические соединения разной химической природы, способствующие протеканию жизненно важных биохимических процессов. Так, витамин A участвует в образовании светочувствительного пигмента в сетчатке глаза, витамин B12 участвует в реакциях переноса групп CH_3, витамин D способствует усвоению кальция. В организме человека витамины не синтезируются — мы можем получить их только с пищей (это касается всех витаминов).

По традиции витамины делят на водорастворимые (B, C) и жирорастворимые (A, D, E, K).

Жирорастворимые витамины лучше усваиваются с жирной пищей. Передозировка жирорастворимых витаминов может вызвать отравление.

С какой пищей желательно потреблять витамин A, чтобы он лучше усваивался?

Человеку нужны не только органические соединения, но и неорганические. В первую очередь это ионы натрия, калия, кальция и магния, а также хлорид-ионы. Неорганические вещества входят в состав внутри- и межклеточной жидкостей, а кальций — ещё и в состав костей и зубов. В меньших количествах человеку нужны микроэлементы — железо, кобальт, цинк, марганец, медь и др. Они входят в состав ферментов.

Пищевые продукты обычно содержат все необходимые компоненты, но в разных соотношениях. Так, мясо и рыба содержат преимущественно бел-

ки и жиры, мучные продукты — углеводы, овощи — углеводы и целлюлозные волокна, сливочное масло — жиры.

Количество энергии, которое человек может получить с пищей, называется её ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТЬЮ или КАЛОРИЙНОСТЬЮ.

Традиционно калорийность измеряют в килокалориях (ккал; 1 ккал = = 4,2 кДж). Энергия поступает главным образом при окислении углеводов, жиров и белков, поэтому состав пищи позволяет приблизительно оценить её калорийность.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ ПРОДУКТОВ (НА 1 г)
белки — 4 ккал (17 кДж), углеводы — 4 ккал (17 кДж), жиры — 9 ккал (38 кДж)

Если человек потребляет меньше пищи, чем ему требуется, организм расходует внутренние запасы, а потом наступает истощение. Если же человек получает больше пищи, чем нужно, её избыток частично не переваривается и выводится из организма, а частично откладывается в жировых тканях. По таблице 23 можно оценить среднесуточную потребность человека в энергии. Если масса человека отличается от 60 кг, энергозатраты изменяются пропорционально массе (т. е. для человека массой 90 кг расход энергии следует умножить на 1,5). Всё это позволяет оценить необходимую калорийность диеты.

Таблица 23

Расход энергии человеком массой 60 кг

Тип деятельности	Расход, ккал/ч
Сон	50
Отдых лёжа без сна	65
Чтение вслух	90
Делопроизводство	100
Работа в лаборатории сидя	110
Домашняя работа	120—240
Работа в лаборатории стоя	160—170
Спокойная ходьба	190
Быстрая ходьба	300

Продолжение

Тип деятельности	Расход, ккал/ч
Бег трусцой	360
Ходьба на лыжах	420
Гребля	150—360
Плавание	180—400
Езда на велосипеде	210—540
Катание на коньках	180—600

Помимо калорийности, большое значение имеет соблюдение определённого соотношения белков, жиров и углеводов в рационе. В России оптимальным считается соотношение 1 : 1,2 : 4. Но идеально сбалансированной пищи не бывает, и рацион многих людей (особенно живущих в особых природных условиях) может очень сильно отклоняться от идеального, причём без всякого для них вреда.

Вообще, потребности среднего человека далеко не всегда совпадают с потребностями конкретного человека из-за индивидуальных различий в обмене веществ. Более того, люди имеют обыкновение приспосабливаться к рациону, доступному в местности, где они проживают. Поэтому излишнее внимание к своему питанию с тщательным расчётом потреблённых калорий не имеет особого смысла и даже может привести к психическим нарушениям. Это, однако, не означает, что ежевечернее потребление килограмма жареной картошки, заедаемой шоколадным тортом, может пройти бесследно для здоровья. Всё хорошо в меру.

Приготовление пищи заключается обычно в смешивании разных её компонентов и их тепловой обработке. Почти все компоненты пищи при этом претерпевают какие-то превращения (табл. 18). Крахмал частично гидролизуется, его цепи «расплетаются». Жир плавится, а при более высокой температуре разлагается с образованием акролеина. Белки денатурируют и частично гидролизуются, причём при варке образующиеся аминокислоты и короткие белковые цепи переходят в раствор. При более высокой температуре (при жарке) белки взаимодействуют с углеводами, образуя *меланоидины*, придающие тёмный цвет и приятный запах поджаристой мясной и картофельной корочкам. Витамины при жарке разрушаются.

Таблица 18

Процессы, протекающие при кулинарной обработке пищи

Вещества	Оптимальная температура (~100 °С)	Повышенная температура
Крахмал	Цепи «расплетаются», частично гидролизуется	Карамелизуется и обугливается
Жиры	Плавятся	Разлагаются с выделением акролеина
Белки	Денатурируют и частично гидролизуются	Разлагаются на уровне боковых радикалов аминокислот
Витамины	Частично разрушаются	Разрушаются

Процессы, которые протекают с белками и углеводами при температуре кипения воды, благотворно влияют на их усвоение человеком. О жире этого не скажешь — при температуре тела расплавленный жир может снова застыть, а такой жир усваивается плохо. Поэтому жирные продукты лучше потреблять без термообработки, например в виде масла или сала.

Почему варёное мясо легче жевать, чем сырое?

Существует проблема длительного хранения запасов пищи. Микроорганизмы, которые всегда находятся в пище, приводят к её порче (скисанию, гниению и др.).

Чтобы пища долго хранилась, в ней нужно уничтожить микроорганизмы. Первый, самый радикальный способ — термическая стерилизация. Микроорганизмы погибают при нагревании, поэтому прогретая пища дольше хранится. Считается, что все микроорганизмы погибают при 120 °С, поэтому если пищу прогреть до этой температуры и упаковать так, чтобы в неё не попали новые микроорганизмы, она хранится достаточно долго. Однако при таком нагревании денатурируют белки, нарушается структура жировых капель и клеток, разрушаются витамины. Кроме того, между разными компонентами пищи происходят химические реакции, что приводит к изменению вкуса продуктов.

Чтобы этого избежать, используют вещества, именуемые *консервантами*. Пожалуй, самый старый из всех известных консервантов — соль. В 2—3%-ном рассоле гибнет подавляющее большинство микроорганизмов, питающихся растительной пищей. Поэтому засолка — один из способов консервации. Микроорганизмы гибнут также в уксусе и молочной кислоте. Блюда с добавлением уксуса называют маринадами. Молочную кислоту

Некоторые ягоды (например, брусника) не портятся без всяких консервантов. Это связано с тем, что они сами содержат консерванты. Так, брусника содержит бензойную кислоту, убивающую микроорганизмы, но безвредную для человека. Поэтому мочёная брусника может храниться всю зиму.

обычно не добавляют специально — она вырабатывается молочнокислыми бактериями в процессе заквашивания. Большие количества сахара тоже неблагоприятны для микроорганизмов, поэтому засахаривание — весьма надёжный способ консервации.

Довольно долго хранятся и высушенные продукты, так как при отсутствии воды микроорганизмы не развиваются. В последнее время распространена *сублимационная сушка*: пищу замораживают и помещают в вакуум-камеру. В результате вода испаряется, а химических изменений в пище не происходит. Так готовят сублимированное мясо, молочный и яичный порошки.

Незаменимые аминокислоты. Витамины. Консерванты

Подумайте, ответьте, выполните...

1. После выпечки хлеба жидкое тесто превращается в твёрдый хлебный мякиш. Чем обусловлено это превращение?

2. Какое вещество выступает в качестве консерванта при квашении капусты?

3. Почему кисломолочные продукты хранятся дольше, чем парное молоко?

4. Укажите преимущества и недостатки различных способов консервирования.

5. Сыр содержит не более 42 % влаги, творог — около 63 %. Какой из этих продуктов может дольше храниться?

6. 100 г белого хлеба — нарезного батона — содержат 7,6 г белков, 3,0 г жиров, 2,8 г сахара и 47 г крахмала. Какова энергетическая ценность этого хлеба? По таблице 17 рассчитайте, сколько времени можно делать домашнюю работу, если съесть 100 г этого батона.

Проблемный вопрос

Может ли человек обойтись без жиров, заменив их белками и углеводами? без углеводов, заменив их жирами и белками? без белков, заменив их жирами и углеводами?

Исследовательская работа

Сравните влияние соли, молочной и бензойной кислоты на сохранение мяса.

Проектная работа

1. Из подручных средств сконструируйте установку для упаривания молока под вакуумом (допустимая температура не выше 40 °С). Оцените стоимость упаривания на этой установке 1 л молока в 5 раз.

2. Заквасьте яблоки или любые другие фрукты на ваш выбор так, чтобы в процессе их заквашивания образовалась молочная кислота. Докажите, что это именно молочная кислота.

Личный результат

Я знаю, что происходит с пищей при её приготовлении и переваривании.

Практическая работа 17. Крахмал в пищевых продуктах

Оборудование. Водяная баня (включить перед началом работы), горелка, тигельные щипцы или пинцет, ложечка для сжигания.

Реактивы. Крахмал, сахар, раствор иода, картофель, хлеб, морковь, яблоко, рис варёный, рис сухой.

Меры безопасности. Опыты проводить в защитных очках, перчатках и в хорошо проветриваемом помещении!

1. Обнаружение крахмала в пищевых продуктах. Капните каплей иода на срез картофеля, моркови, яблока, хлеба, на сухой и варёный рис, на другие имеющиеся у вас пищевые продукты. В каких продуктах содержится крахмал?

2. Жжёный крахмал. В ложечку для сжигания положите немного крахмала и нагрейте пламенем. Что происходит с крахмалом? Если выделяется дым, понюхайте его. Повторите этот опыт с сахаром. Что общего у сахара и крахмала?

3. Крахмал в картофеле. Сделайте срез картофеля. Рассмотрите его в бинокуляр. Капните на срез каплю иода и снова рассмотрите. Равномерно ли распределяется синяя окраска по срезу? Сохраните срез.

В этом опыте видно, что крахмал находится в картофеле в виде небольших, но многочисленных зёрен.

4. Набухание крахмальных зёрен. Сделайте ещё один тонкий срез картофеля. Тигельными щипцами или пинцетом погрузите его в водяную баню. Извлеките из бани и дайте немного остыть. Капните на остывший срез иодом и посмотрите под микроскопом, что получилось. Сравните со срезом необработанного картофеля. Как различаются размеры и окраска зёрен?

При нагревании крахмала в воде молекулы воды проникают между молекулами крахмала в зерне, в результате чего зёрна крахмала набухают. При этом молекулы крахмала становятся внутри зёрен доступнее, в результате чего зёрна окрашиваются иодом ярче.

5. Крахмал в воде. Отлейте немного воды из водяной бани, оставшейся после предыдущего опыта, в пробирку. Капните в неё иод. Что наблюдается?

При кипячении часть молекул крахмала из зёрен картофеля переходит в воду.

6. Отчёт о работе оформите в виде таблицы.

Личный результат

Я знаю, что происходит с крахмалом при кулинарной обработке.
Я понимаю, как подбирать режимы кулинарной обработки крахмалсодержащих продуктов.

Пищеварение с точки зрения химии

§ 64

- *Как устроена пищеварительная система человека?*
- *Какие вещества образуются при гидролизе жиров?*
- *Какие вещества образуются при гидролизе белков?*

Что происходит с пищей в организме человека? Она усваивается, т. е. вещества расщепляются на небольшие фрагменты, которые в итоге попадают в кровь и расходятся по организму. При этом в разных отделах пищеварительной системы с пищей происходят разные реакции.

Сначала пища попадает в ротовую полость. При пережёвывании она перемешивается со слюной, содержащей *пищеварительные ферменты*, гидролизующие крахмал до глюкозы, — амилазу и мальтазу. Таким образом, углеводы начинают перевариваться уже в ротовой полости.

Из ротовой полости пищевой комок попадает в желудок. Специальные клетки на стенках желудка выделяют желудочный сок. Он содержит 0,5%-ную соляную кислоту и набор ферментов, в частности пепсин. Соляная кислота производит мощное обеззараживание пищи и вместе с пепсином разрушает (гидролизует) белки, «нарезая» их на короткие отрезки. В то же время под действием соляной кислоты останавливается действие амилазы и мальтазы слюны.

Когда человек смотрит на пищу, вдыхает её аромат и предвкушает её потребление, начинает выделяться желудочный сок. Таким образом, чем аппетитнее пища, тем эффективнее её переваривание.

В желудке кислая среда.

После желудка пищевой комок попадает в двенадцатиперстную кишку. Из печени и желчного пузыря туда же изливается желчь, а из поджелудочной железы — ферменты трипсины, липазы и амилазы. Трипсины продолжают работу по расщеплению белков и полипептидов, амилазы — углеводов, а липазы гидролизуют жиры до глицерина и карбоновых кислот. Липазы работают на границе раздела жир/вода, поэтому для их эффективной работы жир должен быть измельчён на мелкие капли, чем и занимаются желчные кислоты. Они же образуют с карбоновыми кислотами растворимые в воде соединения. Сок поджелудочной железы также содержит гидрокарбонаты, нейтрализующие кислоту из желудка.

В двенадцатиперстную кишку поступают ферменты поджелудочной железы и желчь. Среда нейтральная.

Какую пищу нельзя есть людям с нарушенной функцией желчного пузыря?

Вырабатываемый кишечником фермент лактаза расщепляет молочный сахар. Этот фермент вырабатывается практически у всех грудных детей, но с возрастом у многих людей он перестаёт вырабатываться. Такие люди не могут пить свежее молоко, но могут употреблять кисломолочные продукты, в которых молочный сахар под действием молочнокислых бактерий превращён в молочную кислоту.

Далее пища попадает в тонкую кишку — самый длинный отдел кишечника (примерно 10 м). Стенки кишечника вырабатывают ферменты, гидролизующие остатки белков до аминокислот, а короткие цепочки углеводов — до отдельных сахаров.

Сахара и аминокислоты, образовавшиеся в тонком кишечнике, а также длинноцепочечные карбоновые кислоты в комплексе с желчными кислотами активно всасываются его стенками и попадают в кровь. Капилляры, пронизывающие стенки тонкого кишечника, собираются в воротную вену, которая несёт их в печень. В печени питательные вещества частично перерабатываются (окисляются, превращаются в жиры или гликоген, служат строительным материалом для многочисленных синтезов), а частично с током крови далее разносятся по всему организму. Печень также связывает и разлагает попавшие в неё вредные вещества.

В тонком кишечнике полностью расщепляются белки и углеводы и происходит всасывание продуктов их распада. Воротная вена несёт продукты пищеварения в печень.

Всё, что не усвоилось в тонком кишечнике, поступает в толстый, где обитают многочисленные кишечные бактерии. Некоторые из них, в первую очередь молочнокислые бактерии, — симбионты, образующие нужные человеку вещества. В некоторой степени они перерабатывают даже целлюлозу. Другие кишечные бактерии (гнилостные бактерии) — паразиты. В норме молочнокислые бактерии подавляют гнилостные, однако иногда гнилостные микроорганизмы могут вызывать заболевания кишечника. Все продукты, образовавшиеся в толстом кишечнике, также всасываются его стенками и через воротную вену попадают в печень.

Непереваренные остатки поступают в прямую кишку, откуда периодически выводятся.

Пищеварительные ферменты

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Укажите, в каких отделах пищеварительного тракта выделяются следующие вещества и каковы их функции: а) соляная кислота; б) амилаза; в) желчные кислоты; г) липазы; д) трипсин.

2. До каких веществ в конечном итоге в пищевом тракте разлагаются белки? жиры? углеводы? клетчатка?

3. Каковы функции печени в пищеварении?

4. С точки зрения химии проанализируйте и оцените концепции:

а) вегетарианства (потребление только растительной пищи);

б) раздельного питания (нельзя одновременно потреблять белковую и углеводсодержащую пищу);

в) сыроедения (нельзя есть продукты, подвергшиеся тепловой обработке).

Личный результат

Я могу объяснить, какие химические процессы происходят с пищей в разных отделах пищеварительного тракта.

§ 65 Ядовитые вещества

- *Что называют комплементарностью?*
- *Какой процесс катализирует фермент алкогольдегидрогеназа?*

Некоторые вещества, попадая в организм, наносят ему вред. Такие вещества называются *токсичными веществами* или *ядами*. Неблагоприятное действие веществ на организм изучает наука *токсикология*.

Токсичность вещества приблизительно можно оценить его массой, вызывающей смерть организма (*летальная доза*, сокращённо — ЛД). Чем меньше ЛД, тем более токсичным считается вещество.

Обычно летальная доза пропорциональна массе организма (чем больше масса, тем больше доза). Нужно помнить, что даже те вещества, которые считаются безвредными, в больших дозах могут оказаться токсичными. Даже обычная поваренная соль может вызвать смертельное отравление (табл. 19).

Таблица 19

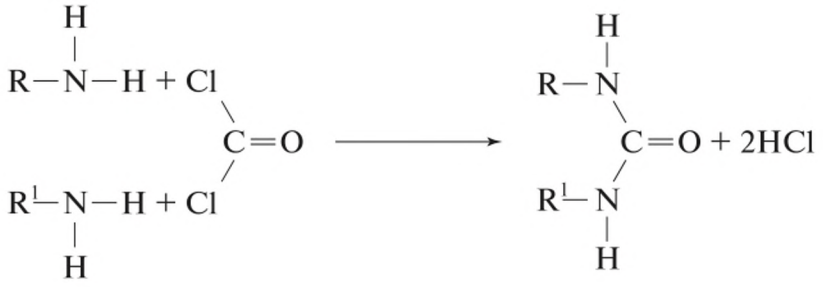
Оценка минимальных летальных доз некоторых веществ для человека

Вещество	Минимальная летальная доза (г/кг веса тела)
Сахар	30
Этиловый спирт	2
Поваренная соль	1
Щавелевая кислота	0,6
Сульфат меди(II)	0,1
Кофеин	$2 \cdot 10^{-2}$
Никотин	$1 \cdot 10^{-2}$
Токсин ботулизма (самый сильный яд)	$1 \cdot 10^{-9}$

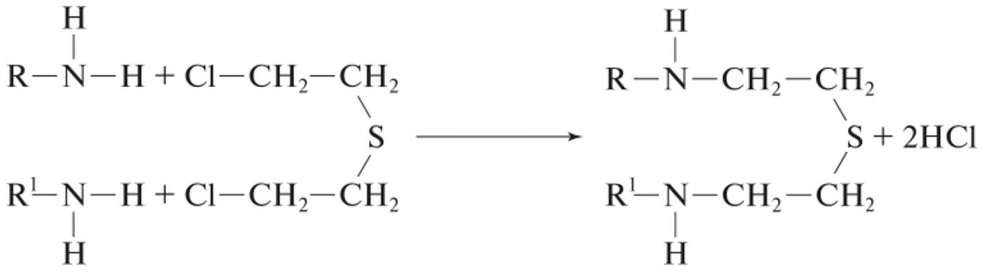
Летальная доза — слишком грубая оценка токсичности, так как многие яды (тяжёлые металлы, диоксины и др.) вызывают функциональные расстройства в дозах, гораздо меньших, чем летальные. Кроме того, некоторые яды обладают *калечащим действием*, т. е. последствия отравления не про-

ходят бесследно. Так, фосген оставляет неизлечимые нарушения лёгочной ткани, метиловый спирт вызывает слепоту, дихлорэтан разрушает печень. Некоторые яды (например, соли тяжёлых металлов) способны накапливаться в организме (кумулировать). К другим ядам, наоборот, возможно привыкание: постоянное употребление яда снижает его токсическое действие.

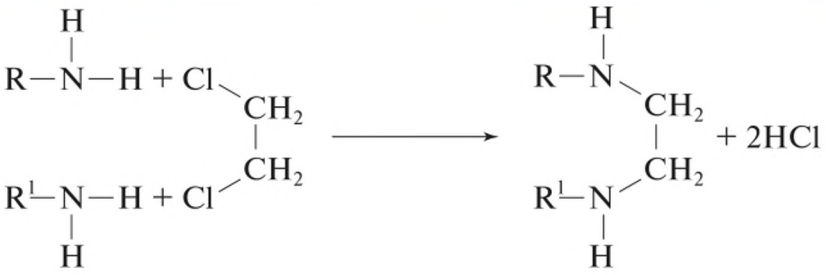
Механизмы действия ядов. Каковы же механизмы действия ядов? Их довольно много. Самый простой — разнообразные химические реакции, приводящие к разрушению жизненно важных тканей. Например, при вдыхании Cl_2, NO_2, SO_2 и некоторых других едких газов они окисляют слизистые оболочки и клеточные мембраны в лёгких, что приводит к их разрушению. При резком вдыхании больших количеств таких газов возможна рефлекторная остановка дыхания. Аналогично действуют яды, образующие ковалентные связи с белками. К таким ядам относятся фосген (сырьё для многих промышленных органических синтезов и боевое отравляющее вещество), иприт (боевое отравляющее вещество) и дихлорэтан (растворитель). Все они реагируют с боковыми аминогруппами белков, «сшивая» соседние цепи:



фосген



иприт



дихлорэтан

Такие яды разрушают органы, в которые попадают. Фосген обычно попадает в лёгкие, нарушает проницаемость мембран в альвеолах, в результате чего лёгкие заполняются жидкостью (из крови). Иприт попадает на кожу, растворяется в подкожной клетчатке и вызывает её разрушение с нарывами. Дихлорэтан через пищеварительный тракт попадает в печень и разрушает её.

Многочисленные малополярные соединения (бензин, ацетон и т. п.) растворяются в липидах мембран и тем самым нарушают их проницаемость. Эти яды особенно вредны при вдыхании их паров, поскольку в этом случае они быстро поступают в мозг и нарушают его работу.

Каковы симптомы отравления парами бензина?

Очень высокой токсичностью обладают вещества, ковалентно связывающиеся с определёнными группами белков. Обычно такие вещества изменяют конфигурацию фермента или транспортного белка, что приводит к нарушению их функций. Так, ионы тяжёлых металлов (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}), соединения трёхвалентного мышьяка и сероуглерод CS_2 связываются с группами SH в белках:

$$R–S–H + M^{2+} \rightarrow R–S–M^{+} + H^{+}$$

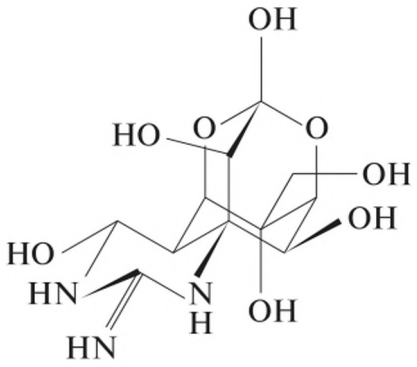
Эти яды вызывают расстройство самых разных систем организма, но больше всего страдают нервная система, печень, а в некоторых случаях — почки.

Повреждение каких белков — ферментных или транспортных — вызывает нарушение работы почек?

Мишенью для многих ядов оказываются атомы металлов в ферментах или транспортных молекулах. Так, нитрит натрия (консервант) и анилин (сырьё для получения красителей) окисляют железо(II) в составе гемоглобина до трёхвалентного железа. Другой яд — угарный газ CO связывается с железом гемоглобина донорно-акцепторной связью. В результате обоих процессов гемоглобин теряет способность переносить кислород. Синильная кислота HCN и её соли связываются с трёхвалентным железом внутриклеточного переносчика кислорода цитохрома, вызывая аналогичные последствия.

Может ли угарный газ оказать калечащее действие?

Ещё более избирательны (а значит, и более токсичны) вещества, комплементарные активным центрам ферментов, каналам активного переноса веществ или рецепторам сигнальных молекул. Например, яд тетродотоксин (ЛД для человека менее 1 мг) блокирует каналы транспорта ионов натрия в нервных клетках, тем самым нарушая передачу нервных импульсов:



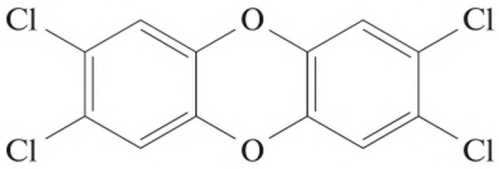
тетродотоксин (яд рыбы фугу)

Существует целое семейство ядов, похожих по форме на медиатор ацетилхолин — передатчик нервных импульсов. Это мускарин (яд мухоморов), никотин (яд табачного дыма), атропин (яд красавки и белены) и др. Все они уже в небольших количествах вызывают нервные расстройства.

Наиболее токсичны яды белковой природы. Как правило, это яды естественного происхождения. Они либо сами выступают как ферменты, либо избирательно связываются с определёнными ферментами. Так, яд гадюки (ЛД для мышей около 1 мг/кг) представляет собой набор ферментов, ускоряющих гидролиз белков. Яд бледной поганки (ЛД для человека около 0,1 мг/кг), наоборот, связывается с ферментом РНК-полимеразой и тем самым подавляет синтез белка в клетках.

Какой яд действует быстрее — яд гадюки или яд бледной поганки?

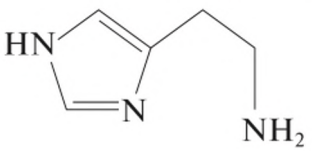
Помимо ядов прямого действия, существует целый ряд веществ, провоцирующих организм на саморазрушение. Так действует, например, диоксин — побочный продукт производства многих хлорорганических веществ:



диоксин

Когда диоксин попадает в печень, клетки печени пытаются его окислить. Им это не удаётся, и они начинают окислять сами себя.

При попадании чужеродных веществ в организм весьма распространён избыточный иммунный ответ, иными словами, *аллергическая реакция*. В ответ на появление некоего вещества (антигена) организм вырабатывает особые белки — иммуноглобулины (антитела), которые связывают антиген. Если иммуноглобулинов образуется слишком много (это и есть начало избыточного иммунного ответа), они связываются разными клетками организма, которые выбрасывают в кровь ряд сигнальных молекул. Это может быть гистамин, вызывающий спазм гладких мышц (а потому расстройство дыхания и пищеварения) и повышающий проницаемость капилляров (вследствие этого возникают зуд, крапивница, отёки):



гистамин

Это может быть и брадикинин — пептид, вызывающий расширение капилляров (следствие — снижение артериального давления). Это могут быть цитокины — вещества, запускающие каскад процессов, приводящих к повышению температуры.

Каковы признаки аллергических реакций?

Аллергические реакции индивидуальны. Вещества, их вызывающие, называют АЛЛЕРГЕНАМИ.

Наиболее распространённые аллергены — белки животного и растительного происхождения, а также продукты жизнедеятельности грибов.

Лечение отравлений. Существует три способа лечения отравлений: активное выведение яда из организма, антидотная терапия (введение противоядий) и симптоматическое лечение.

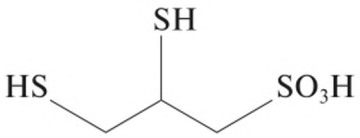
При попадании яда в желудок следует в первые полчаса (пока яд не всосался) выпить много жидкости и вызвать рвоту. Исключение составляют едкие вещества вроде кислот и щелочей, которые нужно нейтрализовать непосредственно в желудке. Из крови некоторые яды выводят методом гемодиализа. Для этого кровь перекачивают вдоль полупроницаемых мембран, которые пропускают яд, но не пропускают другие вещества плазмы крови.

Почему нельзя вызывать рвоту при попадании в желудок кислот и щелочей?

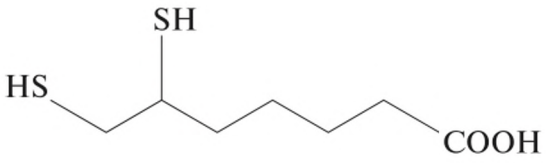
Кроме того, яд в желудке можно связать химически. Так, при отравлении тяжёлыми металлами используют сырой яичный белок, кислотой — оксид магния, щёлочью — 3%-ную уксусную кислоту, а солями серебра — раствор поваренной соли. Органические яды разлагают разбавленным раствором перманганата калия или поглощают активированным углём. Однако даже после введения противоядия в желудок через некоторое время имеет смысл вызвать рвоту.

Почему при отравлении кислотами предпочтительнее принять оксид магния, чем раствор питьевой соды?

Если яд успел всосаться в кровь, внутривенно вводят *противоядия* (*антидоты*) — вещества, ослабляющие действие яда. Механизмы действия антидотов могут быть разными. Простейший механизм — химическое связывание яда. Так, при отравлении солями тяжёлых металлов вводят препараты, содержащие группы –SH, — унитиол, дигидролипоевую кислоту и некоторые другие:



унитиол



дигидролипоевая кислота

Эти препараты связывают ионы тяжёлых металлов, находящиеся в крови, и даже «вырывают» их из соединений с ферментами.

Против некоторых белковых ядов используют специальные *сыворотки*. Они содержат антитела, комплементарно связывающие белковый яд.

Антидоты могут восстанавливать повреждения, вызванные ядами. Так, против нитрита натрия и анилина используют глюкозу, которая восстанавливает железо(+3) до железа(+2).

Если токсическое действие оказывает не сам яд, а продукты его метаболизма, то процессы метаболизма можно подавить. Так, при отравлении метиловым спиртом CH_3OH основное токсическое действие оказывает продукт его метаболизма формальдегид CH_2O, образующийся под действием алкогольдегидрогеназы. Чтобы «перехватить» этот фермент, дозированно вводят этиловый спирт.

И наконец, антидоты могут противодействовать физиологическому эффекту яда. Например, отравляющее вещество зарин препятствует разрушению передатчика нервных импульсов ацетилхолина, из-за чего нервные импульсы идут постоянно. Антидот к зарину — атропин блокирует ацетилхолиновые рецепторы и тем самым прекращает безудержную передачу нервных импульсов.

Симптоматическое лечение направлено на снятие физиологических последствий отравлений и обычно не связано с химическим взаимодействием с ядом. Например, многие ядовитые вещества могут привести к понижению давления. Этот симптом устраняют введением кофеина. Если в результате отравления повысилась кислотность крови, вводят внутривенно гидрокарбонат натрия вне зависимости от того, какой яд послужил причиной. Если следствием отравления (неважно, каким ядом) стала остановка дыхания, используют искусственную вентиляцию лёгких.

Токсины (яды). Токсикология. Летальная доза. Антидот

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Возможно ли привыкание к дихлорэтану? солям синильной кислоты?

2. Каковы признаки отравления веществами, приводящими к изменению структуры гемоглобина?

3. Как действует противозмеиная сыворотка?

4. Какое противоядие следует использовать при случайном употреблении внутрь растворимых солей бария? кадмия?

5. Каким раствором имеет смысл промывать желудок при отравлении ягодами ландыша, действующее вещество которых — органические гликозиды (продукт соединения сахаров с различными органическими веществами)?

6. За один вдох человек набирает в лёгкие около 500 мл воздуха, содержащего 20 % кислорода по объёму. Выдыхаемый воздух содержит 16 % кислорода. Оцените количество кислорода, поглощаемого за один вдох. На основе этих данных оцените летальную дозу угарного газа. Занижена или завышена эта оценка?

7. Найдите в Интернете сведения о ядовитых растениях вашего региона, механизмах их действия и противоядиях.

8. Найдите в Интернете сведения о расположенных недалеко от населённого пункта, где вы проживаете, потенциально опасных химических предприятиях. Определите, какие вещества могут быть выброшены в случае аварии на этих предприятиях и каковы способы предотвращения отравления ими.

Проблемный вопрос

Имеет ли смысл использовать раствор перманганата калия как противоядие при отравлении ядом, полученным с большим количеством пищи?

Личный результат

Я знаю важнейшие механизмы действия ядов.
Я могу объяснить, почему нужно использовать те или иные противоядия.

§ 66 Лекарственные средства

- *Что такое метаболизм?*
- *Вспомните из курса биологии, что называют мутациями.*

Лекарственные средства — это вещества, предназначенные для профилактики или лечения различных заболеваний. Лекарственные средства применяются в виде лекарственных форм. Например, витамин С (аскорбиновая кислота) может использоваться в форме порошка, таблеток, таблеток с глюкозой, растворов для инъекций в ампулах.

Благодаря лекарственным средствам за последнее столетие значительно выросла продолжительность жизни. Заболевания, раньше считавшиеся смертельными (воспаление лёгких, заражение крови), в наше время поддаются успешному лечению. Однако лекарственные средства оказались «палкой о двух концах». Во-первых, почти все лекарства обладают теми или иными побочными действиями. Так, многие антиаллергические препараты вызывают сонливость, антибиотики — расстройство пищеварения, снотворные препараты — привыкание. Во-вторых, неконтролируемый приём лекарств может вызвать различные расстройства и далеко не всегда оказывает нужное действие. В любом случае приём лекарственных препаратов — это нагрузка на печень, которая вынуждена их перерабатывать.

Если человек ведёт здоровый образ жизни и нормально питается, с большинством болезней его организм способен справиться самостоятельно.

Нарушенные ткани способны регенерировать, т. е. восстанавливаться. А для отражения атак извне (вирусами, бактериями и т. д.) работает иммунная система. Только в особо сложных случаях (сильное внешнее воздействие или ослабленный организм) целесообразно пользоваться лекарственными средствами.

Лекарства следует употреблять только по назначению врача. Лекарства не следует употреблять без особой необходимости.

Внедрение лекарственных препаратов в производство. Перед тем как приступить к промышленному выпуску лекарства, его всесторонне исследуют. При этом выясняют, действительно ли оно оказывает нужное действие, какие оно может оказывать побочные воздействия и как применять препарат, чтобы достичь максимального основного эффекта и снизить побочные действия. Сначала лекарственное средство проверяют на модельных объектах (антибиотик — на бактериях и т. д.), потом — на лабораторных животных (стадия доклинических испытаний), потом — на добровольцах (клинические испытания). Если лекарство успешно проходит

испытания, его включают в Государственный реестр лекарственных средств и допускают к продаже. Производство лекарств тоже должно контролироваться на каждом этапе, что требует дополнительных средств.

По итогам испытаний разрабатывается подробная инструкция по применению лекарственного средства. Её в обязательном порядке прилагают к этому препарату. Кроме того, на упаковке должен быть указан производитель и срок годности.

НЕ СЛЕДУЕТ ИСПОЛЬЗОВАТЬ ЛЕКАРСТВО В СЛУЧАЕ, ЕСЛИ:
- к нему не прилагается инструкция;
- на упаковке не указан производитель;
- на упаковке не указан срок годности или оно просрочено;
- внешний вид лекарства не соответствует описанию в инструкции.

В инструкции к лекарству обязательно указана следующая информация:

• Название. При этом указывается как торговое название препарата, так и номенклатурное («непатентованное»). Дело в том, что разные фирмы выпускают одни и те же лекарственные средства под разными торговыми названиями. Номенклатурное название обычно гораздо более сложное, чем торговое, но при этом едино для всех препаратов.

• Внешний вид препарата (например, «белые таблетки», «жёлтый порошок», «вязкая жидкость»). Если внешний вид препарата не соответствует его описанию, использовать препарат не следует.

• Показания (для чего применяется).

• Механизм действия (обосновывает показания и противопоказания).

• Противопоказания, т. е. при каких заболеваниях или состояниях организма применять препарат не следует. Обязательно отмечают, можно ли использовать лекарство во время беременности. Например, аспирин нельзя использовать при язве желудка, так как он снижает свёртываемость крови и раздражает стенки желудка, а также нельзя принимать в первый триместр беременности. Нужно помнить, что на любой лекарственный препарат возможна аллергическая реакция.

На любой лекарственный препарат возможна аллергическая реакция.

• Побочные действия. Если при использовании лекарства появляются описанные симптомы, его приём следует прекратить и немедленно обратиться к врачу, который лекарство выписал.

• Условия хранения (температура, срок). При несоблюдении условий хранения препарат может разложиться или прореагировать с кислородом воздуха. В лучшем случае это приведёт к снижению эффективности лекарства, а в худшем — к тому, что им можно будет отравиться.

• Дозировка и порядок приёма. Частота приёма лекарства определяется скоростью его разложения в организме: чем выше скорость разложения, тем чаще приём. Натощак обычно употребляют лекарства, которые могут взаимодействовать с пищей, а после еды — лекарства, которые могут вызвать раздражение стенок желудка.

• Сочетаемость с другими лекарственными средствами. Дело в том, что разные препараты могут как усиливать, так и ослаблять действие друг друга. Так, аспирин усиливает действие антикоагулянтов (веществ, снижающих свёртываемость крови).

• Фармакокинетика — раздел медицины, изучающий распределение лекарственных препаратов по организму в зависимости от времени. В этом разделе указано, как быстро лекарство всасывается, по каким органам распределяется, каким путём и с какой скоростью выводится, а также определяется порядок приёма лекарства.

Если рекомендации врача противоречат инструкции к препарату (врач рекомендует другие дозы, другой порядок приёма или рекомендует применять препарат в случае, не входящем в перечень показаний), от врача следует потребовать объяснений.

Грамотный врач, если его рекомендации обоснованны, соответствующие объяснения дать сможет. Если же врач не может дать внятных объяснений, следует подумать о том, чтобы обратиться к другому врачу.

Проблемы, связанные с бесконтрольным приёмом лекарств. Антибиотики и жаропонижающие препараты используют очень широко. К сожалению, их используют не только широко, но и неправильно.

Цель приёма антибиотиков — лечение воспалительных процессов бактериальной природы. Следует чётко понимать: антибиотики и другие противобактериальные препараты (например, стрептоцид) действуют только на бактерии. Лечить ими вирусные заболевания (например, грипп) абсолютно бесполезно. Более того, далеко не всякий антибиотик действует на определённую бактерию. Поэтому если за три дня лечения не наступает видимого улучшения, антибиотик следует заменить. Если есть время, следует взять пробу бактерий, посеять её в чашке Петри, испытать на ней действие разных антибиотиков и выбрать самый эффективный (такой посев могут сделать в медицинской лаборатории).

К тому же со временем бактерии мутируют и становятся устойчивыми к лекарствам, и чем шире используется антибиотик, тем быстрее к нему вырабатывается устойчивость. Более того, устойчивый штамм бактерий легко вырастить в собственном организме, принимая антибиотики нерегулярно. При первом приёме антибиотика большинство бактерий погибает, остаются только устойчивые к его действию. Если в этот момент прекра-

тить приём антибиотика, устойчивые бактерии размножатся и следующий «удар» по ним не достигнет цели.

Большинство антибиотиков действует на самые разные бактерии и даже на отдельные клетки человеческого организма. Наиболее уязвимы лейкоциты — клетки крови, отвечающие за иммунитет. В результате искусственное оружие для борьбы с болезнями — лекарства — подавляют естественного «сторожа» нашего здоровья — иммунную систему.

Ещё одна мишень антибактериальных препаратов в организме — симбиотические бактерии, обитающие в толстом кишечнике. Если они гибнут, их место могут занять гнилостные бактерии и микроскопические грибы. Чтобы этого не происходило, при длительном лечении антибиотиками назначают противогрибковые препараты и препараты, содержащие полезные бактерии.

Часто люди злоупотребляют жаропонижающими средствами. Между тем, повышение температуры тела — защитная реакция организма. Жаропонижающие средства рекомендуют использовать только при очень высокой температуре, которая может нарушить работу сердца, вызвать бред или оказать другие неблагоприятные воздействия на организм.

Лекарственные средства. Антибиотики

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Найдите в Интернете инструкцию по применению аспирина. Как следует принимать аспирин: натощак или после еды? Что следует делать, если после начала приёма некоего препарата у человека появились высыпания на коже или слизистых?

2. Одно из побочных действий противоаллергического препарата супрастина — сонливость. В каких ситуациях его нельзя употреблять?

3. Антибиотик доксициклин раздражающе действует на стенки желудка. Как следует принимать этот препарат: натощак или после еды?

4. Какие болезни не лечатся антибиотиками?

5. Какой орган в первую очередь страдает при избытке (или необоснованном применении) лекарственных препаратов?

6. Что следует делать, если при применении антибиотиков произошло расстройство пищеварения?

7. Какие проблемы могут возникнуть при нарушении режима приёма антибиотиков?

Личный результат

Я понимаю, что лекарства могут принести не только пользу, но и вред.
Я знаю, что к лекарствам существуют инструкции и их нужно читать перед применением лекарств.

§ 67 Поверхностно-активные вещества и моющие средства

- *Поясните принцип «подобное растворяется в подобном».*
- *Как образуется мыло?*

Лабораторный опыт 1. *Поверхностное натяжение*

1) В чашку Петри налейте воду. Аккуратно пинцетом положите на её поверхность металлическую булавку плашмя. Если вы всё сделаете правильно, булавка будет плавать по поверхности воды. Теперь капните рядом с булавкой немного жидкого мыла.

- Что происходит с булавкой?

2) Повторите первую часть опыта, взяв вместо воды спирт или пропанол-2.

- Удаётся ли это сделать?

Булавка держится на поверхности воды за счёт *поверхностного натяжения*. Оно возникает из-за того, что молекулы воды связаны друг с другом межмолекулярными связями. Чтобы булавка утонула, нужно разорвать связи между молекулами воды и образовать новые — между молекулами воды и атомами железа. Разрыв связей требует затрат энергии. Если булавку класть аккуратно, связи не рвутся и булавка плавает на поверхности. У спирта или ацетона поверхностное натяжение меньше, и потенциальной энергии булавки в поле сил тяжести хватает, чтобы увеличить поверхность.

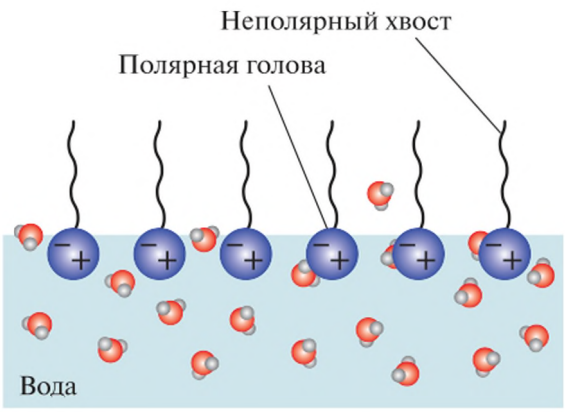


Рис. 75. Поверхностно-активное вещество на поверхности воды

Молекулы мыла концентрируются на границе раздела вода—воздух и вода—железо. Они облегчают образование новой поверхности, тем самым снижая поверхностное натяжение (рис. 75).

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ПАВ) — это вещества, концентрирующиеся на поверхности раздела разных фаз и снижающие тем самым поверхностное натяжение.

Лабораторный опыт 2. *Эмульгирование жиров мылом*

1) В пробирку налейте воды на 1—2 см по высоте и капните одну каплю подсолнечного масла. Взболтайте.

• Что происходит с маслом?

2) В другую пробирку налейте столько же воды и масла, но добавьте немного мыла. Снова взболтайте.

• Что происходит с маслом теперь?

Поверхностно-активные вещества способствуют *эмульгированию* (измельчению капель) масла в воде, в связи с чем их используют как моющие средства. Существуют и другие области применения ПАВ: защита изделий от слипания и коррозии, смазка, улучшение растекаемости красок и т. д.

Как устроены поверхностно-активные вещества? Их молекулы состоят из двух частей. В простейшем случае одна часть гидрофильная, а втор-ая — гидрофобная (рис. 76). Гидрофильная часть устремляется в водную фазу, а гидрофобная стремится из неё выйти. Это удаётся сделать только на поверхности воды.

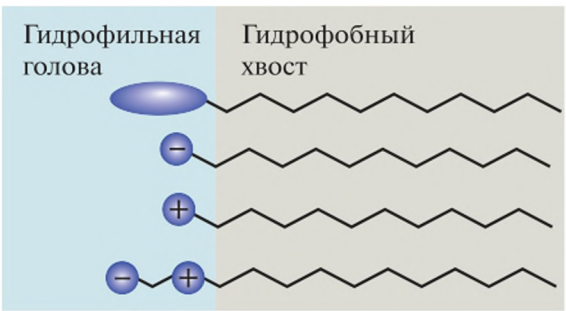


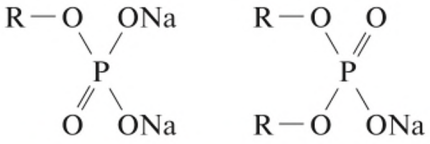
Рис. 76. Строение ПАВ разных классов

По химической природе гидрофобная часть чаще — углеводородный радикал. Природа гидрофильной части может быть разной — катионной, анионной, просто полярной («неионогенной»). От этого зависит, к какому классу относят ПАВ (табл. 20). Иногда в гидрофобной части присутствуют одновременно и катионная, и анионная группы (такие вещества называют цвиттер-ионными или амфотерными ПАВ). Гидрофильных групп в ПАВ

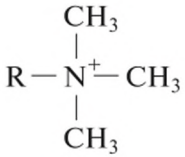
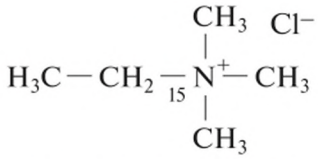
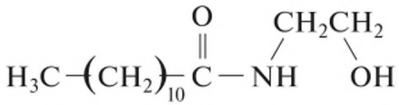
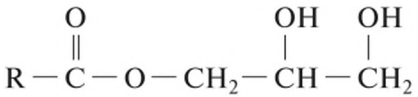
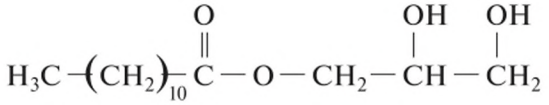
может быть несколько. При мытье или стирке гидрофобные хвосты молекул ПАВ прилипают к частицам жира или других загрязнений и переводят их в раствор. Окружённые молекулами ПАВ частицы грязи остаются в растворе и легко смываются водой.

Таблица 20

Важнейшие виды поверхностно-активных веществ

Вид ПАВ	Общая формула	Пример
Анионные		
Карбоксилаты	R–COONa	$H_{31}C_{15}$–COONa стеарат натрия
Сульфаты	R–OSO_3Na	$H_{23}C_{11}$–OSO_3Na додецилсульфат натрия
Фосфаты		
Катионные		

Продолжение

Четвертичные аммониевые соли		 цетиламмония хлорид
Вид ПАВ	**Общая формула**	**Пример**
Неионогенные		
Алкоксилаты	$R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$	тритон X-100
Амиды		 кокамид МЭА
Моноглицериды		 монолаурилглицерид

Поверхностно-активные вещества разных классов обладают разными свойствами. Чаще всего анионные ПАВ, представляющие собой натриевые соли, твёрдые и растворяются довольно медленно. Неионогенные ПАВ чаще всего жидкости.

Лабораторный опыт 3. *Свойства твёрдого и жидкого мыла*

Сравните внешний вид хозяйственного и жидкого мыла. Положите крупинку хозяйственного мыла в пробирку с водой и попытайтесь растворить. Проделайте то же самое с жидким мылом.

- Есть ли разница?

По капле содержимого каждой пробирки нанесите на индикаторную бумагу.

- Какова реакция среды раствора твёрдого мыла и раствора жидкого?

Агрегатное состояние и скорость растворения моющего средства — важное потребительское свойство. Ещё одно важное потребительское свойство моющего средства — кислотность среды его раствора. Слишком щелочная среда вредно действует на кожу и шерстяные ткани, слишком кислая разрушает синтетические ткани. Оптимальна нейтральная среда. Однако такие ПАВ, как карбоксилаты, разрушаются даже в кислой среде с выделением нерастворимой кислоты.

Лабораторный опыт 4. *Взаимодействие ПАВ с хлоридом кальция*

1) В две пробирки налейте одинаковое количество дистиллированной воды и капните одинаковое количество раствора стеарата натрия (хозяйственного мыла). Взболтайте и измерьте высоту пены.

2) В одну из пробирок прилейте несколько капель концентрированного раствора хлорида кальция и снова взболтайте.

- Что происходит с пеной?
- Что наблюдается в пробирке?

3) Повторите опыт с жидким мылом.

- Влияют ли соли кальция на высоту пены в жидком мыле?

Кальциевые и магниевые соли карбоксилатов нерастворимы в воде. Ионы этих металлов всегда присутствуют в водоёмах, поэтому во многих природных водах карбоксилаты не оказывают моющего действия. Чтобы связать соли кальция, приходится добавлять карбонаты или фосфаты натрия, но эти соли имеют щелочную реакцию. Неионогенные ПАВ и сульфаты не образуют нерастворимых солей с ионами кальция и магния, поэтому с ними добавление карбонатов не требуется.

Поверхностно-активные вещества — основные компоненты *моющих средств*. Помимо ПАВ и средств для связывания ионов кальция (средств борьбы с накипью), в состав моющих средств могут входить:

- оптические отбеливатели (вещества, подкрашивающие ткань в синеватый цвет, из-за чего её общий жёлтый оттенок перестаёт быть заметен);
- химические отбеливатели (вещества, окисляющие красители, загрязняющие ткань);
- ферменты, разрушающие белковые загрязнения;
- регуляторы кислотности (для косметических средств);
- вещества, умягчающие кожу, в первую очередь глицерин (для косметических средств);
- отдушки (вещества, придающие определённый запах);
- консерванты (актуальны для моющих средств с нейтральной средой).

Поверхностное натяжение. Поверхностно-активные вещества. Моющие средства

Подумайте, ответьте, выполните...

1. Используя Интернет, составьте таблицу «Достоинства и недостатки моющих средств, базирующихся на ПАВ разных видов».

2. Прочитайте этикетку любого имеющегося у вас мыла или шампуня и, пользуясь информацией из Интернета, определите роль каждого компонента.

3. Если на раствор мыла подействовать серной кислотой, то на поверхность всплывёт твёрдое нерастворимое в воде вещество. Составьте уравнение реакции, назовите это вещество.

4. При стирке белья в жёсткой воде расход мыла значительно увеличивается. Почему? Ответ поясните уравнениями реакций.

5. Каков состав и в чём преимущества синтетических моющих средств по сравнению с обыкновенным мылом?

6. Какая масса (в тоннах) чистого глицерида олеиновой кислоты потребуется, чтобы получить 5,83 т глицерина, если известно, что в процессе гидролиза удаётся расщепить 85 % массы жиров?

Личный результат

Я знаю принцип работы моющих средств.
Я понимаю, что написано на этикетках с составом мыл, шампуней и т. п.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ХИМИЧЕСКИХ

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ				
		А I Б	А II Б	А III Б	А IV Б	А V Б
1	1	1 **H** ВОДОРОД 1,00794				
2	2	3 **Li** ЛИТИЙ 6,941	4 **Be** БЕРИЛЛИЙ 9,01218	5 **B** БОР 10,811	6 **C** УГЛЕРОД 12,011	7 **N** АЗОТ 14,0067
3	3	11 **Na** НАТРИЙ 22,98977	12 **Mg** МАГНИЙ 24,305	13 **Al** АЛЮМИНИЙ 26,98154	14 **Si** КРЕМНИЙ 28,0855	15 **P** ФОСФОР 30,97376
4	4	19 **K** КАЛИЙ 39,0983	20 **Ca** КАЛЬЦИЙ 40,078	21 **Sc** СКАНДИЙ 44,9559	22 **Ti** ТИТАН 47,88	23 **V** ВАНАДИЙ 50,9415
	5	29 **Cu** МЕДЬ 63,546	30 **Zn** ЦИНК 65,39	31 **Ga** ГАЛЛИЙ 69,723	32 **Ge** ГЕРМАНИЙ 72,59	33 **As** МЫШЬЯК 74,9216
5	6	37 **Rb** РУБИДИЙ 85,4678	38 **Sr** СТРОНЦИЙ 87,62	39 **Y** ИТТРИЙ 88,9059	40 **Zr** ЦИРКОНИЙ 91,22	41 **Nb** НИОБИЙ 92,9064
	7	47 **Ag** СЕРЕБРО 107,8682	48 **Cd** КАДМИЙ 112,41	49 **In** ИНДИЙ 114,82	50 **Sn** ОЛОВО 118,710	51 **Sb** СУРЬМА 121,75
6	8	55 **Cs** ЦЕЗИЙ 132,9054	56 **Ba** БАРИЙ 137,33	57 **La**–71 **Lu** ★	72 **Hf** ГАФНИЙ 178,49	73 **Ta** ТАНТАЛ 180,9479
	9	79 **Au** ЗОЛОТО 196,9665	80 **Hg** РТУТЬ 200,59	81 **Tl** ТАЛЛИЙ 204,383	82 **Pb** СВИНЕЦ 207,2	83 **Bi** ВИСМУТ 208,9804
7	10	87 **Fr** ФРАНЦИЙ [223]	88 **Ra** РАДИЙ [226]	89 **Ac**–103 **Lr** ★★	104 **Rf** РЕЗЕРФОРДИЙ [261]	105 **Db** ДУБНИЙ [262]
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH_4	RH_3

★ лантаноиды	57 **La** ЛАНТАН 138,9055	58 **Ce** ЦЕРИЙ 140,12	59 **Pr** ПРАЗЕОДИМ 140,9077	60 **Nd** НЕОДИМ 144,24	61 **Pm** ПРОМЕТИЙ [145]	62 **Sm** САМАРИЙ 150,36	63 **Eu** ЕВРОПИЙ 151,96
★★ актиноиды	89 **Ac** АКТИНИЙ [227]	90 **Th** ТОРИЙ 232,0381	91 **Pa** ПРОТАКТИНИЙ [231]	92 **U** УРАН 238,0289	93 **Np** НЕПТУНИЙ [237]	94 **Pu** ПЛУТОНИЙ [244]	95 **Am** АМЕРИЦИЙ [243]

ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ

А VI Б	А VII Б	А VIII Б	Символ элемента — Атомный номер — Название — Относительная атомная масса
	(H)	2 He гелий 4,002602	
8 O кислород 15,9994	9 F фтор 18,998403	10 Ne неон 20,179	
16 S сера 32,066	17 Cl хлор 35,453	18 Ar аргон 39,948	
24 Cr хром 51,9961	25 Mn марганец 54,9380	26 Fe железо 55,847	27 Co кобальт 58,9332 — 28 Ni никель 58,69
34 Se селен 78,96	35 Br бром 79,904	36 Kr криптон 83,80	
42 Mo молибден 95,94	43 Tc технеций [98]	44 Ru рутений 101,07	45 Rh родий 102,9055 — 46 Pd палладий 106,42
52 Te теллур 127,60	53 I иод 126,9045	54 Xe ксенон 131,29	
74 W вольфрам 183,85	75 Re рений 186,207	76 Os осмий 190,2	77 Ir иридий 192,22 — 78 Pt платина 195,08
84 Po полоний [209]	85 At астат [210]	86 Rn радон [222]	
106 Sg [266] сиборгий	107 Bh [267] борий	108 Hs [269] хассий	109 Mt [268] мейтнерий — 110 Ds [271] дармштадтий
RO_3	R_2O_7	RO_4	
RH_2	RH		

64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 158,9254	66 Dy диспрозий 162,50	67 Ho гольмий 164,9304	68 Er эрбий 167,26	69 Tm тулий 168,9342	70 Yb иттербий 173,04	71 Lu лютеций 174,967
96 Cm кюрий [247]	97 Bk берклий [247]	98 Cf калифорний [251]	99 Es эйнштейний [252]	100 Fm фермий [257]	101 Md менделевий [258]	102 No нобелий [259]	103 Lr лоуренсий [260]

металлы

неметаллы

[98] массовые числа наиболее устойчивых разновидностей

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

Анион \ Катион	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Al^{3+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ag^+	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Cr^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
OH^-	–	–	Р	Р	Н	Н	М	Р	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F^-	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Н	Н	Р	Р	Р	–	Н	Р	Н	Н	Р	Р	Р
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Н	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
I^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	–	Н	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S^{2-}	Р	–	Р	Р	–	–	Н	Р	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	Н	–	Н	Н
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	Н	Н	М	Н	Н	–	–	Н	Н	–	Н	Н
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
PO_4^{3-}	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	–	–	Н	Н	–	–	Н	–	Н	Н	Н	–	–	–	Н	Н	–	Н	Н
SiO_3^{2-}	Н	–	Р	Р	–	–	Н	Н	–	–	Н	–	Н	Н	Н	–	Н	–	Н	Н	–	Н	Н
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р

Р – растворимые (больше 1 г в 100 г воды);

М – малорастворимые (от 0,1 до 1 г в 100 г воды);

Н – нерастворимые (меньше 0,1 г в 100 г воды);

– – разлагаются водой или не существуют

Оглавление

Как работать с учебником 3

Глава I. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 4
§ 1. Предмет органической химии ..... —
§ 2. Теория химического строения органических соединений 7
Практическая работа 1. Качественное определение углерода, водорода и хлора в органических веществах 14
§ 3. Классификация органических соединений 16
§ 4. Реакции органических соединений 22
Практическая работа 2. Перегонка 27
§ 5. Химическая промышленность 30
§ 6. Химическое предприятие 34

Глава II. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 38
§ 7. Состояние электронов в атоме ..... —
§ 8. Электронная природа химических связей в органических соединениях 43
Практическая работа 3. Исследование полярности растворителей 49
§ 9. Взаимосвязь структуры и физических свойств органических соединений 51
Практическая работа 4. Определение физических свойств органических соединений 56
§ 10. Сопряжённые π-системы и резонансные формы 58
§ 11. Мезомерный эффект и делокализация заряда 63
§ 12. Кислоты и основания в органической химии 65
§ 13. Механизмы органических реакций 71
§ 14. Ионные механизмы реакций. Нуклеофилы и электрофилы ... 74
§ 15. Классификация органических реакций с учётом механизмов 77
Практическая работа 5. Реакции нуклеофильного замещения 80

Глава III. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ — АЛКАНЫ 82
§ 16. Электронное и пространственное строение молекулы метана —
§ 17. Гомологи и изомеры алканов 87
§ 18. Химические свойства алканов 90
§ 19. Расчётные задачи по теме «Углеводороды» 95
Практическая работа 6. Горение смесей бутана с воздухом 97
§ 20. Органическое топливо 99

§ 21. Нефтехимическая промышленность 107
§ 22. Синтез-газ — важнейшее химическое сырьё сегодняшнего дня 111

Глава IV. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АЛКЕНЫ, АЛКАДИЕНЫ, АЛКИНЫ) 114
§ 23. Алкены: строение молекул, гомология и изомерия. . . . . —
§ 24. Получение и свойства алкенов 121
Практическая работа 7. Изучение свойств алкена 126
§ 25. Реакция полимеризации 129
§ 26. Циклоалканы 133
§ 27. Алкадиены 136
§ 28. Алкины 140
Практическая работа 8. Получение и реакции ацетилена 145
§ 29. Элементный анализ органических веществ. Определение молекулярной формулы вещества 148
§ 30. Непредельные углеводороды в промышленности 153

Глава V. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 157
§ 31. Спирты: строение молекул, физические свойства и получение —
§ 32. Химические свойства спиртов 163
Практическая работа 9. Получение циклогексена из циклогексанола 169
Практическая работа 10. Получение адипиновой кислоты 171
§ 33. Расчётные задачи на нахождение массовой (объёмной) доли выхода продукта реакции 173
§ 34. Многоатомные спирты 176
§ 35. Карбонильные соединения: альдегиды и кетоны 181
§ 36. Карбоновые кислоты 189
Практическая работа 11. Получение и свойства уксусной кислоты 195
§ 37. Сложные эфиры 197
§ 38. Жиры 201
Практическая работа 12. Свойства жиров 204
§ 39. Кислородсодержащие органические соединения в промышленности и быту 207
Практическая работа 13. Распознавание органических веществ . . . 210

ГЛАВА VI. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ 211
§ 40. Бензол: химические свойства . . . . . —
§ 41. Электронное строение молекулы бензола и ароматичность 216
§ 42. Реакции замещения в бензольном кольце 220
§ 43. Фенолы и ароматические спирты 225

Практическая работа 14. Влияние ароматичности на свойства соединений ... 229

Глава VII. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ РАЗНЫХ КЛАССОВ 231
§ 44. Галогеналканы ... —
§ 45. Металлоорганические соединения ... 236
§ 46. Амины ... 240
Практическая работа 15. Получение и исследование анилиновых красителей ... 244
§ 47. Соединения азота в промышленности ... 247

Глава VIII. ХИМИЯ ЖИЗНИ ... 251
§ 48. Зеркальная изомерия ... —
§ 49. Углеводы. Глюкоза ... 256
§ 50. Олигосахариды. Сахароза ... 262
§ 51. Полисахариды. Крахмал ... 266
§ 52. Целлюлоза ... 270
§ 53. Аминокислоты ... 275
§ 54. Белки ... 279
§ 55. Азотсодержащие гетероциклические соединения ... 284
§ 56. Нуклеиновые кислоты ... 287
§ 57. Обмен веществ в организме (метаболизм) ... 290

Глава IX. ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ ... 293
§ 58. Синтетические полимеры ... —
§ 59. Конденсационные полимеры. Пенопласты ... 299
§ 60. Натуральный каучук ... 303
§ 61. Синтетические каучуки ... 307
§ 62. Синтетические волокна ... 310
Практическая работа 16. Распознавание пластмасс и волокон ... 313

Глава X. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ... 318
§ 63. Пища с точки зрения химии ... —
Практическая работа 17. Крахмал в пищевых продуктах ... 323
§ 64. Пищеварение с точки зрения химии ... 325
§ 65. Ядовитые вещества ... 328
§ 66. Лекарственные средства ... 336
§ 67. Поверхностно-активные вещества и моющие средства ... 340

Периодическая таблица химических элементов Д. И. Менделеева ... 346
Таблица растворимости кислот, оснований и солей в воде ... 348

Учебное издание

Рудзитис Гунтис Екабович
Фельдман Фриц Генрихович

ХИМИЯ

10 КЛАСС

Учебник для общеобразовательных организаций
Углублённый уровень

ЦЕНТР ЕСТЕСТВЕННО-МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ
Руководитель Центра *М. Н. Бородин*
Редакция физики и химии
Зав. редакцией *Н. А. Коновалова*
Ответственный за выпуск *А. Н. Евсеевичева*
Редактор *Л. Н. Кузнецова*
Художественный редактор *Т. В. Глушкова*
Макет *О. Г. Ивановой*
Компьютерная вёрстка и техническое редактирование *О. С. Ивановой*
Корректоры *И. А. Григалашвили, О. Н. Леонова, И. В. Чернова*

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93—953000.
Изд. лиц. Серия ИД № 05824 от 12.09.01. Формат $70 \times 90^{1}/_{16}$. Бумага офсетная.
Гарнитура NewtonC. Печать цифровая.

Акционерное общество «Издательство «Просвещение».
127521, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.