

В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко,
В. И. Теренин, А. А. Дроздов,
В. В. Лунин

УГЛУБЛЁННЫЙ УРОВЕНЬ

ХИМИЯ

10

класс



 ДРОФА

В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко,
В. И. Теренин, А. А. Дроздов,
В. В. Лунин

УГЛУБЛЁННЫЙ УРОВЕНЬ

10
класс

ХИМИЯ

Учебник

Под редакцией
доктора химических наук,
академика РАН В. В. Лунина

Рекомендовано
Министерством просвещения
Российской Федерации

6-е издание, переработанное

Москва

 **ДРОФА**



российский
учебник

2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогие десятиклассники!

За предыдущие два года вы познакомились с основами химии, овладели языком химических формул и уравнений, изучили свойства многих знакомых вам веществ и узнали, из чего они состоят. Вы поняли, что химики обладают особым взглядом на окружающий мир — они понимают скрытую от невооружённого глаза природу веществ.

Выбрав химию для углублённого изучения, вы приняли правильное решение. Этот предмет представляет собой уникальное сочетание науки и искусства, он даёт неограниченные возможности для интеллектуальных поисков и, кроме того, приносит огромную практическую пользу. Занимаясь химией, вы всегда сможете реализовать заложенный в вас природой потенциал: если у вас есть склонность к экспериментальной работе, вы будете заниматься практической химией и синтезировать неизвестные ранее вещества или создавать новые материалы; если вы любите считать и понимаете толк в компьютерах, вы сможете строить математические модели химических реакций или предсказывать различные свойства молекул. Основная задача химиков — сделать наш мир более красивым и совершенным. На это направлена вся их деятельность — и прикладная, практическая, и абстрактная, теоретическая. Мы надеемся, что вы тоже внесёте свой вклад в химию.



Пройдёт немного времени, и наступит сказочная пора золотой осени, когда зелёные листья, перед тем как опадать, становятся красными, жёлтыми, оранжевыми. Именно этому времени и посвящена обложка книги. На ней изображена модель молекулы флавоноидного красителя кверцетина, который и придаёт листу жёлтый цвет. Весной и летом тёплые цвета содержащихся в листе красителей этой группы не видны на фоне яркой зелени хлорофилла. Но с наступлением холодов молекулы хлорофилла распадаются, теряя окраску, а более прочные флавонолы выходят на первый план. Именно эти вещества защищают листья от ультрафиолетового излучения, но в то же время не препятствуют аккумулялированию световой энергии хлорофиллом.

Конечно, можно наслаждаться красотой осеннего леса, не задумываясь о происходящих при этом превращениях веществ. Однако знания такого рода необходимы: они не просто позволяют раскрыть смысл природных явлений, но и открывают возможности искусственного получения веществ с теми или иными полезными свойствами. Например, если в молекуле кверцетина убрать гидроксильную группу, расположенную рядом с карбонильной группой, то мы получим жёлтый краситель лутеолин, придающий ярко-жёлтую окраску цветкам хризантем. Содержится он во многих плодах, а также и в листьях некоторых растений, например артишока. Недавно учёные доказали, что лутеолин играет и важную биологическую роль, сдерживая синтез эндогенного холестерина, способствует очищению желчи. А это уже путь к созданию нового лекарственного препарата.

В 10 и 11 классах вам предстоит узнать много нового о строении и свойствах веществ. В 10 классе вы подробно изучите органическую химию. В 11 классе вы продолжите изучение неорганической химии, начатое ещё в 8 классе, изучите основы химической технологии, познакомившись с применением химических знаний в смежных областях, узнаете о том, над чем работают учёные-химики. Учитывая, что многим из вас после окончания школы придётся сдавать вступительный экзамен по химии в вуз, часть времени мы посвятим углублению и обобщению знаний, подготовке к экзаменам.

Параграфы и абзацы, выделенные в учебнике синим цветом, содержат дополнительный материал. Задачи повышенной трудности отмечены значком «♦».

Надеемся, что предстоящие два года общения с химией окажутся для вас увлекательными и полезными. Желаем вам успехов в изучении удивительно красивой науки — *Химии*.

Авторы

§ 1 Атомы, молекулы, вещества

Как вы знаете, в центре внимания химии находятся *вещества* — они составляют *физические тела*, из которых построен весь материальный мир. Вещества состоят из *атомов химических элементов*, символы которых приведены в Периодической системе Д. И. Менделеева. Большинство атомов объединяются друг с другом в более крупные частицы — молекулы.

Молекула — мельчайшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Она состоит из нескольких атомов, соединённых ковалентными связями. Молекулярное строение имеют большинство органических веществ, вода и другие водородные соединения неметаллов, кислород, озон, водород и другие газы.

Многие вещества не содержат в своём составе молекул: атомы в них объединены друг с другом в бесконечные слои, цепи, каркасы. Связи между атомами в этом случае могут быть не только ковалентными, как в алмазе или кварце, но и металлическими, как в металлах (рис. 1). Немолекулярное строение имеют также ионные соединения.



Рис. 1. Вещества молекулярного и немoleкулярного строения



Каждое вещество характеризуется составом, строением и свойствами — физическими и химическими. Качественный и количественный состав вещества выражает *химическая формула*. Она показывает, атомы каких элементов входят в его состав и в каком соотношении они находятся. Например, из формулы H_2O следует, что вода состоит из атомов двух элементов — водорода и кислорода, причём на один атом кислорода в воде приходится два атома водорода, а на один моль атомов кислорода — два моля атомов водорода. Напомним, что *моль* — это такое количество вещества, в котором содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц этого вещества. *Молярная масса* M , т. е. масса 1 моль вещества, численно совпадает с *относительной молекулярной массой* M_r . Так, относительная молекулярная масса воды равна 18, а молярная — 18 г/моль:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18;$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль.}$$

Элементный состав вещества выражают в мольных или массовых долях. Чтобы найти *мольную долю* χ (греческая буква «хи») водорода в воде, надо разделить количество вещества атомов водорода, входящих в состав одного моля воды, на общее количество вещества атомов всех элементов, образующих воду, т. е. кислорода и водорода. Таким образом,

$$\chi(\text{H}) = \frac{\nu(\text{H})}{\nu(\text{H}) + \nu(\text{O})};$$

$$\chi(\text{H}) = \frac{2}{2+1} = 0,667, \text{ или } 66,7\%.$$

Для расчёта *массовой доли* в приведённой выше формуле каждое значение количества вещества необходимо умножить на молярную массу атома (она численно равна относительной атомной массе, приведённой в Периодической системе):

$$w(\text{H}) = \frac{\nu(\text{H}) \cdot M(\text{H})}{\nu(\text{H}) \cdot M(\text{H}) + \nu(\text{O}) \cdot M(\text{O})};$$

$$w(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{m(\text{H}) + m(\text{O})} = \frac{m(\text{H})}{m(\text{H}_2\text{O})};$$

$$w(\text{H}) = \frac{2 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль}}{2 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} + 1 \text{ г/моль} \cdot 16 \text{ г/моль}} = 0,111, \\ \text{или } 11,1\%.$$



Сумма мольных или массовых долей всех атомов, входящих в состав вещества, всегда равна единице, или 100%:

$$\chi(\text{H}) + \chi(\text{O}) = w(\text{H}) + w(\text{O}) = 1 \text{ (100\%)}.$$

Для веществ молекулярного строения химическая формула выражает состав молекулы, а для веществ немолекулярного строения — состав наименьшего повторяющегося фрагмента, так называемой структурной единицы. Так, формула NaCl показывает, что в кристаллической решётке хлорида натрия на один моль ионов натрия приходится один моль хлорид-ионов, а формула K_2SO_4 — что на два моля ионов калия приходится один моль сульфат-ионов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите примеры веществ молекулярного и немолекулярного строения. Что выражает в каждом случае химическая формула?
2. Сколько атомов входит в состав одной молекулы воды; одного моля жидкой воды; одного моля водяного пара?
3. В одном литре какого из перечисленных веществ при н. у. содержится наибольшее число молекул: воды, кислорода, хлороводорода, азота?
4. Какое из удобрений — аммиачная селитра (нитрат аммония), мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ или калийная селитра (нитрат калия) — наиболее богато азотом?
5. Определите количество вещества сульфат-ионов в одном моле серной кислоты, сульфата бария, сульфата алюминия.
6. Рассчитайте массовые и мольные доли элементов в нитрате алюминия.
7. В некотором соединении $\chi(\text{Al}) = 0,4$, $\chi(\text{O}) = 0,6$. Определите формулу соединения и рассчитайте массовые доли элементов в нём.
8. Сулема HgCl_2 представляет собой бесцветные летучие легкоплавкие кристаллы, хорошо растворимые в воде и этиловом спирте. Водный раствор сулемы плохо проводит электрический ток. Выскажите предположение о строении этого вещества.
9. Карборунд представляет собой твёрдый тугоплавкий порошок, нерастворимый в воде, не проводящий электрический ток ни в твёрдом виде, ни в расплаве. Какой тип кристаллической решётки он имеет?
- 10*. Определите формулу соединения, в котором массы углерода, кислорода и натрия соотносятся между собой как 3 : 12 : 11,5.

Атом имеет сложное строение. В центре его находится положительно заряженное ядро, окружённое отрицательно заряженными частицами — электронами.

Ядро состоит из протонов и нейтронов. Протоны представляют собой положительно заряженные частицы, а нейтроны являются электронейтральными. Каждый протон имеет заряд $+1$ (в условных единицах). Массы протона и нейтрона примерно равны 1 а. е. м.

Перемещаясь по «клеточкам» Периодической системы, мы переходим от одного элемента к другому — при этом число протонов в ядре меняется. В то же время, если число протонов остаётся постоянным, а изменяется число нейтронов, меняется лишь масса атома, но его вид остаётся неизменным. Атомы одного и того же элемента, содержащие различное число нейтронов, называют *изотопами*. Так, наряду с обычным водородом — протием, имеющим массу, равную 1 , ядро которого состоит только из протона, известен тяжёлый водород — дейтерий, содержащий помимо одного протона также и нейтрон. Благодаря добавлению нейтрона атом дейтерия имеет массу, равную 2 , он в два раза тяжелее протия. На 6000 атомов протия в природе приходится примерно 1 атом дейтерия. Протий и дейтерий — изотопы водорода.

При перегонке очень большого количества воды на дне перегонного куба собирается небольшое количество тяжёлой воды D_2O , образованной дейтерием. Такая вода внешне похожа на обычную воду, но отличается от неё по ряду свойств. Она замерзает не при 0°C , а при $3,8^\circ\text{C}$ превращается в лёд, который, в отличие от обычного льда, не плавает на поверхности воды, а тонет.

Изотопы одного и того же элемента обладают сходными физическими и идентичными химическими свойствами. Исключение представляют уже известные вам изотопы водорода, поскольку их массы заметно отличаются! В то же время изотопы одного и того же элемента имеют разные ядерные свойства. Так, среди изотопов всех элементов есть радиоактивные (нестабильные, их ядра претерпевают самопроизвольный распад), например тритий ^3H . Элементы, все изотопы которых нестабильны, называют *радиоактивными*. К ним принадлежат технеций, прометий, а также все элементы с порядковым номером больше 83 , т. е. расположенные в Периодической системе за висмутом. В химии часто пользуются тер-

мином «*нуклид*», обозначающим атом с определённым массовым числом A , равным сумме числа протонов Z и нейтронов N . Примерами нуклидов служат кислород-16, кислород-17, уран-235. Таким образом, изотопы — это нуклиды одного и того же элемента. В отличие от относительной атомной массы, массовое число — величина целочисленная.

Положительный заряд ядра нейтрализуют отрицательно заряженные электроны. Электроны благодаря очень малой массе обладают свойствами не только частицы, но и волны. Волна отличается от частицы тем, что её положение в пространстве в данный момент времени зафиксировать невозможно. Именно поэтому принято говорить об электроне как об облаке (*электронном облаке*), «размазанном» в околоядерном пространстве. Электронное облако (рис. 2) не имеет чётких границ и по мере удаления от ядра постепенно «тает». Функцию, описывающую состояние электрона в атоме, называют *атомной орбиталью*. Наглядным изображением этой функции служит часть электронного облака, в которой вероятность нахождения электрона наиболее велика. На каждой орбитали могут максимально размещаться два электрона, обладающие равной энергией, но отличающиеся особым свойством — *спином*. Если очень условно уподобить электрон детской игрушке — волчку, то электроны с разными спинами будут соответствовать волчкам, вращающимся в разные стороны. Графически орбиталь принято изображать в виде квадрата, а электроны — в виде стрелок, направленных вверх или вниз. Стрелки, направленные в противоположные стороны, означают электроны с двумя противоположными спинами.



Рис. 2. Строение атома водорода



На самом деле спин электрона никак не связан с его вращением хотя бы потому, что электрон вообще не вращается. Спин электрона — это его внутреннее свойство, которое описывается вектором и характеризует отношение электрона к магнитному полю.

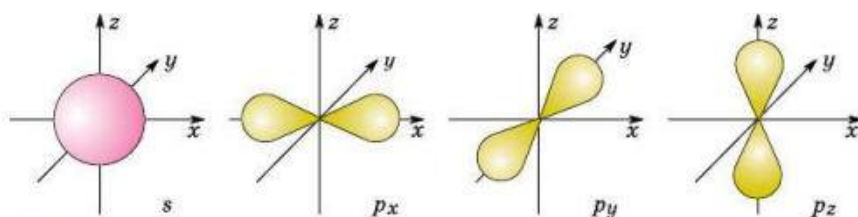


Рис. 3. *s*- и *p*-орбитали

По форме различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбитали (рис. 3). *s*-Орбитали имеют форму шара, иными словами, электрон, находящийся на такой орбитали (его называют *s*-электроном), большую часть времени проводит внутри сферы. *s*-Орбиталь, находящуюся на первом энергетическом уровне, обозначают $1s$, на втором — $2s$ и т. д. *p*-Орбитали имеют форму объёмной восьмёрки. Они могут быть направлены по одной из трёх координатных осей (обозначаются p_x, p_y, p_z), поэтому на каждом энергетическом уровне (кроме первого, где есть только *s*-орбиталь) существует три *p*-орбитали, обладающие одинаковой энергией. Формы *d*- и *f*-орбиталей намного сложнее.

Электроны в атоме различаются по энергии, т. е. находятся на разных *энергетических уровнях*. Чем ближе к ядру находится электрон, тем ниже его энергия. В атоме любого элемента имеется бесконечное количество энергетических уровней, но лишь малая их часть заполнена электронами. Число энергетических уровней в атоме, на которых находятся электроны, равно номеру периода, в котором находится элемент. Ёмкость уровня N , т. е. максимальное число электронов, которое он может вмещать, рассчитывают по формуле $N = 2n^2$, где n — номер уровня.

Орбитали одной и той же формы, но находящиеся на разных энергетических уровнях (например, $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -орбитали), отличаются по энергии. Чем больше номер уровня, тем выше энергия орбитали и тем больше её размер (рис. 4).

Каждый энергетический уровень состоит из *энергетических подуровней*, которые образованы орбиталями, имеющими одинаковую форму и равную энергию. Так, *s*-подуровень представлен одной *s*-орбиталью, *p*-подуровень — тремя *p*-орбиталями, *d* — пятью *d*-орбиталями. На каждой из орбиталей может размещаться не более двух электронов, следовательно, *s*-подуровень максимально вмещает два электрона, *p* — шесть, *d* — десять.



Рис. 4. Чем выше энергия орбитали, тем больше её размер

Номер уров- ня (n)	Подуровни				Ёмкость энергети- ческого уровня ($N = 2n^2$)
	s	p	d	f	
1	□ 1s				2
2	□ 2s	□ □ □ 2p			8
3	□ 3s	□ □ □ 3p	□ □ □ □ □ 3d		18
4	□ 4s	□ □ □ 4p	□ □ □ □ □ 4d	□ □ □ □ □ □ □ 4f	32

На первом уровне ($n = 1$) есть только 1s-подуровень (одна 1s-орбиталь), на котором максимально может находиться два электрона ($2 = 2 \cdot 1^2$). Второй энергетический уровень включает два подуровня: 1s (одна орбиталь) и 2p (три орбитали), всего четыре орбитали, на которых может находиться до 8 электронов ($8 = 2 \cdot 2^2$). В состав третьего уровня (максимально 18 электронов) входят три подуровня: 3s (одна орбиталь), 3p (три орбитали) и 3d (пять орбиталей), всего 9 орбиталей, содержащих не более 18 электронов ($18 = 2 \cdot 3^2$). Четвёртый уровень максимально вмещает 32 электрона (табл. 1).

Химические свойства элемента определяются его электронной конфигурацией, т. е. распределением электронов по орбиталям. Химик должен уметь составлять и анализировать электронные конфигурации атомов, так как они определяют химические свойства элементов. Наибольшее влияние на химические свойства оказывают *валентные электроны*, которые атом может терять в химических реакциях. Число валентных электронов в атоме, как правило, равно номеру группы, в которой находится данный элемент в Периодической системе. Например, в атоме фосфора на первом энергетическом уровне находится 2 электрона, на втором — 8, на третьем — 5. Пять электронов внешнего уровня и являются валентными, отдавая их, атом приобретает высшую степень окисления +5.

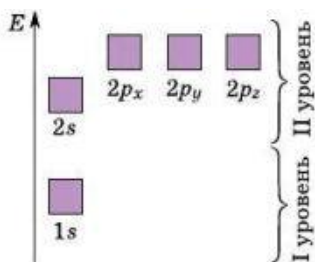


Рис. 5. Энергетическая диаграмма

При более подробном описании электронной конфигурации рассматривают не только количество электронов на данном энергетическом уровне, но и их распределение по подуровням (рис. 5). При составлении энергетической диаграммы каждую орбиталь изображают в виде квадрата. Чем больше энергия орбитали, тем выше её располагают.

При заполнении орбиталей электронами (рис. 6) используют следующие правила.

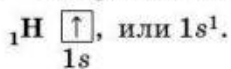
1. Орбитали заполняются в порядке увеличения энергии, снизу вверх. Каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной, т. е. среди свободных орбиталей он выбирает орбиталь с самой низкой энергией (*правило наименьшей энергии*).

2. На каждой орбитали может находиться не более двух электронов. Это правило называют *принципом Паули*. Если два электрона находятся на одной орбитали, то они обладают противоположными спинами (стрелки направлены в разные стороны). Такие электроны называют *спаренными*. Если на орбитали находится только один электрон, то его называют *неспаренным*.

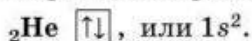
Электронные конфигурации атомов изображают двумя способами: 1) графически, с помощью квадратиков со стрелками; 2) в строчку, когда перечисляются все занятые энергетические подуровни с указанием общего числа электронов на каждом из них.



Простейший из атомов — водород H. Он содержит один электрон, который занимает орбиталь с самой низкой энергией — $1s$ -орбиталь. Электронная конфигурация атома водорода:



Следующий после водорода гелий He — второй элемент периодической таблицы. Его атом содержит два спаренных электрона, которые находятся на $1s$ -орбитали:



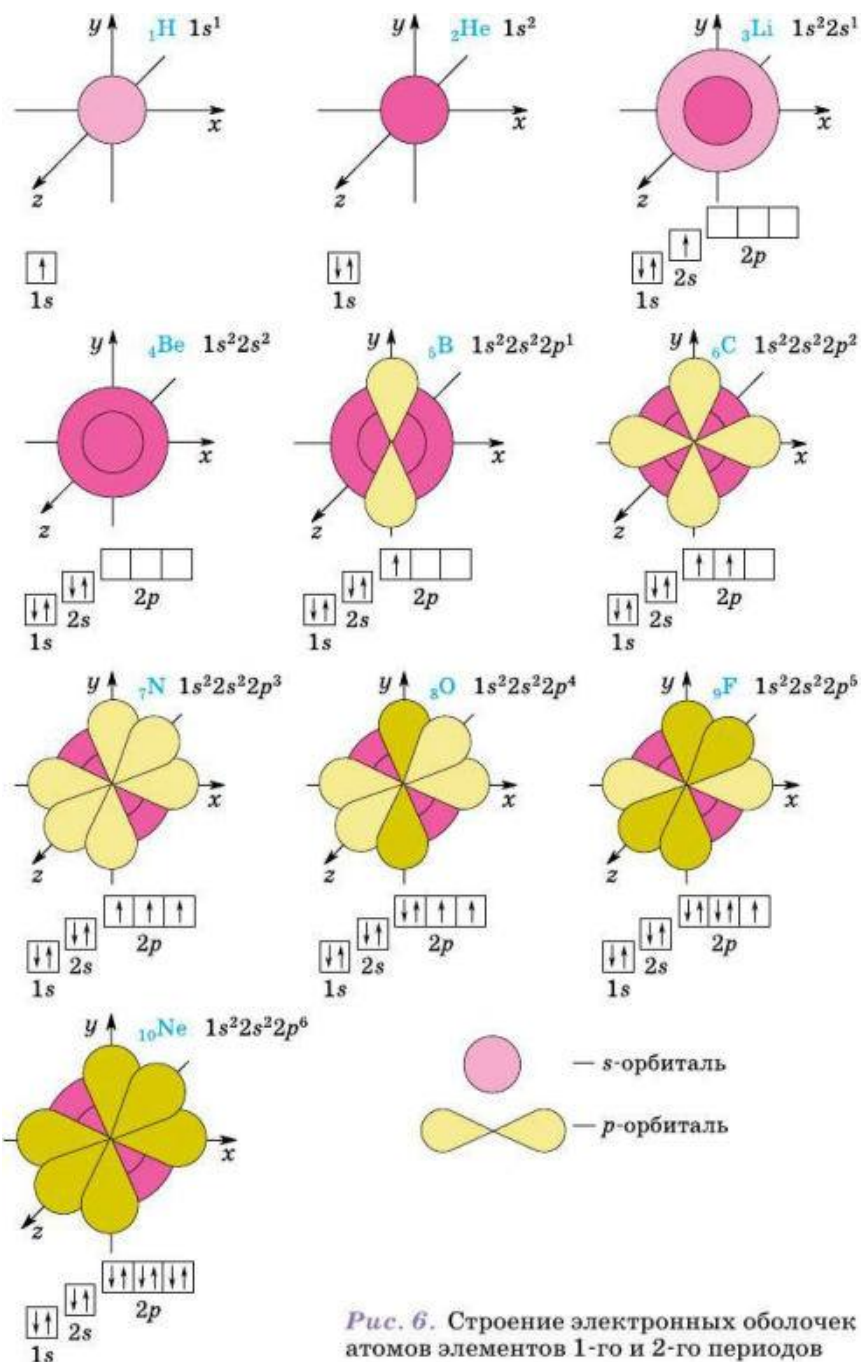
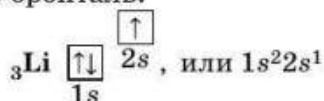


Рис. 6. Строение электронных оболочек атомов элементов 1-го и 2-го периодов

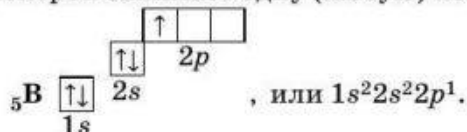
В атоме гелия первый энергетический уровень полностью заполнен электронами.

В атоме третьего элемента — лития Li — два электрона занимают 1s-орбиталь, как у гелия, а третий электрон открывает второй энергетический уровень и занимает свободную 2s-орбиталь:



(2s-орбиталь приподнята, так как имеет более высокую энергию, чем 1s-орбиталь). В атоме бериллия Be четвёртый электрон занимает ту же 2s-орбиталь, образуя пару с третьим электроном и завершая 2s-подуровень.

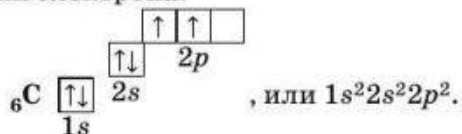
С пятого элемента — бора B — начинается заселение нового подуровня — 2p, который содержит три орбитали с одинаковой энергией. Первые четыре электрона в атоме бора занимают такие же орбитали, как и в атоме бериллия, а пятый электрон занимает одну (любую) из трёх 2p-орбиталей:



У шестого элемента — углерода C — на один электрон больше, чем у бора. Этот электрон может занимать либо свободную 2p-орбиталь, либо ту, на которой уже находится электрон. Здесь при выборе используют *правило Хунда*:

в пределах одного подуровня электроны располагаются так, чтобы число неспаренных электронов и суммарный спин были максимальны.

Электроны стремятся занимать свободные орбитали подобно тому, как незнакомые люди обычно садятся на свободные места в автобусе. Поэтому в атоме углерода два неспаренных электрона:



У седьмого элемента — азота N — очередной электрон опять занимает свободную 2p-орбиталь, а у последующих трёх элементов — кислорода O, фтора F и неона Ne — элект-

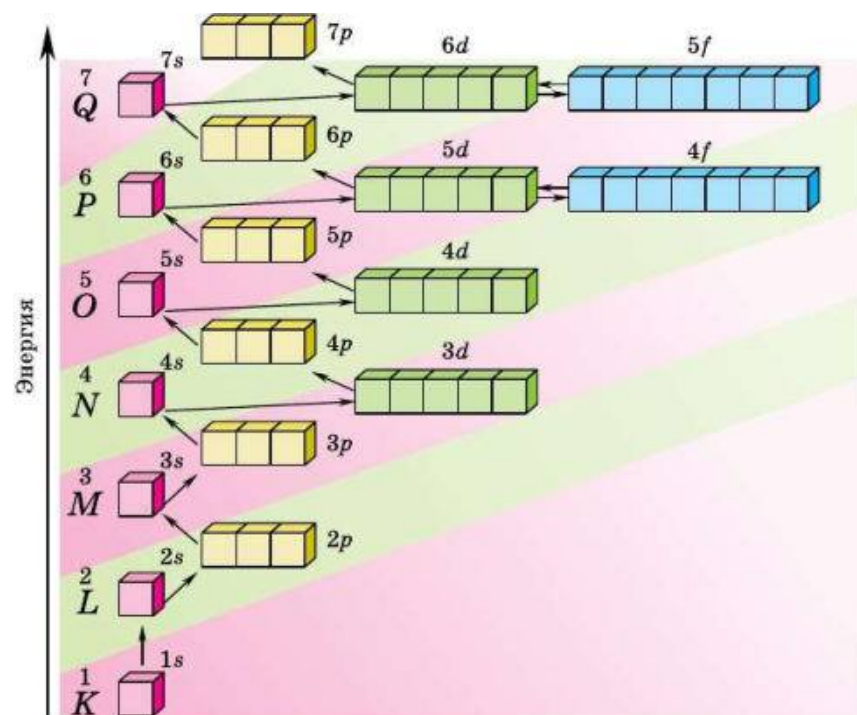


Рис. 7. Последовательность заполнения уровней и подуровней электронами (каждый уровень иногда обозначают латинскими буквами K(1), L(2) и т. д.)

роны вынуждены занимать $2p$ -орбитали, на которых уже находится один электрон. У последнего из этих элементов все орбитали на втором энергетическом уровне полностью заняты электронами, и второй уровень полностью завершён.

Электронные конфигурации следующих восьми элементов — с 11-го по 18-й — строятся по таким же правилам, как и для предыдущих элементов. Первый и второй энергетические уровни элементов уже заполнены. На третьем энергетическом уровне сначала заполняется $3s$ -орбиталь, а затем — $3p$ -подуровень, содержащий три орбитали. Процесс заполнения третьего уровня полностью повторяет процесс заполнения второго, и в электронных конфигурациях наблюдается периодичность.

У атомов последующих периодов энергетические подуровни заполняются в последовательности, представленной на рисунке 7.

В качестве примера рассмотрим электронное строение атома серы.

																18 VIIA группа
																He 2 4,003 Гелий

химических элементов

Для составления электронной конфигурации проводят заполнение подуровней электронами, двигаясь по клеточкам Периодической системы, начиная с водорода, или по рисунку 7 снизу вверх.

Элементы, в атомах которых происходит заполнение *s*-подуровня, называют *s*-элементами, *p*-подуровня — *p*-элементами, *d*-подуровня — *d*-элементами, а *f*-подуровня — *f*-элементами. В Периодической системе *s*-элементы расположены в начале периодов, а *p*-элементы — в конце. *f*-Элементы (лантаноиды и актиноиды) часто выносят за пределы таблицы. Малые периоды и главные подгруппы состоят лишь из *s*- и *p*-элементов. Все *d*- и *f*-элементы расположены в побочных подгруппах. В длиннопериодном варианте *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы занимают отдельные поля (рис. 8). Для радиоактивных эле-



ментов в квадратных скобках указано массовое число наиболее долгоживущего нуклида.

Электронные конфигурации ионов можно вывести из электронных конфигураций атомов, добавляя или отнимая от них нужное число электронов. При образовании катиона атому наиболее выгодно отдать электрон, имеющий наибольшую энергию, т. е. крайний справа в электронной конфигурации. Например, электронная конфигурация атома лития — $1s^2 2s^1$. Какой из трёх электронов он отдаёт при образовании катиона? Конечно, $2s$ -электрон. Катион лития Li^+ содержит всего два электрона — его электронная конфигурация ($1s^2$) совпадает с конфигурацией инертного газа гелия.

При образовании анионов «лишний» электрон занимает вакантную орбиталь. В атоме фтора F (конфигурация $1s^2 2s^2 2p^5$) одна из орбиталей $2p$ -подуровня до конца не заполнена. Поэтому атом фтора легко принимает на неё ещё один электрон с образованием иона F^- . Его электронная конфигурация ($1s^2 2s^2 2p^6$) совпадает с электронной конфигурацией инертного газа неона Ne. Такие частицы (F^- и Ne) называют *изoelekтронными*.

Ионы, у которых завершены внешние энергетические уровни, обладают повышенной устойчивостью.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какая величина служит основной характеристикой химического элемента?
2. Что такое массовое число? Может ли оно принимать дробные значения? Почему?
3. Напишите формулу нуклида, содержащего 50 протонов и 69 нейтронов.
4. Сколько различных молекул воды может быть образовано нуклидами протием, дейтерием, кислородом-16 и кислородом-18?
5. Что называют электронным облаком, атомной орбиталью, энергетическим уровнем, подуровнем?
6. Какую форму имеют электронные облака, соответствующие s - и p -орбиталям?
7. Сколько орбиталей и сколько электронов может максимально находиться на втором и третьем энергетических уровнях?
8. Какие подуровни входят в состав четвёртого энергетического уровня?
9. Чем различаются s -электроны первого и второго энергетических уровней? Что у них общего?
10. Составьте электронные конфигурации атома кальция, атома хлора, иона O^{2-} , иона K^+ , атома брома, иона S^{2-} , атома мышьяка, иона Bi^{3+} .

11. Напишите формулы частиц, изоэлектронных: а) атому неона; б) иону Mg^{2+} .
12. Сколько неспаренных электронов имеется в атоме: а) Si; б) P; в) S?

§ 3

Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

В химии, как и в любой другой науке, прежде всего важно понимать общие закономерности. Часто это позволяет по известным свойствам одних соединений предсказывать свойства других. Основной закон химии — Периодический закон — был впервые сформулирован Д. И. Менделеевым в 1869 г., а затем дополнен на основе современных представлений о строении атома.

Свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер.

В свете современных представлений причина такой периодичности заключается в периодическом изменении числа электронов на внешнем энергетическом уровне атома, которое для элементов главных подгрупп совпадает с номером группы. Таким образом, наиболее близки по свойствам элементы, расположенные в одной подгруппе, — из-за сходства электронных конфигураций их называют электронными аналогами. В каждой подгруппе с увеличением порядкового номера элемента (сверху вниз) радиус атомов возрастает. Валентные электроны при этом оказываются расположенными всё дальше от ядра, их притяжение к ядру ослабевает, а способность атома отдавать электроны возрастает. Поэтому в подгруппах усиливаются металлические свойства элементов и ослабевают неметаллические (табл. 2).

В химии широко используют понятие *электроотрицательности*, которое характеризует способность атомов притягивать к себе электроны.

Известны разные способы количественной оценки величины электроотрицательности. Чаще других используется шкала Полинга, основанная на анализе энергий связи в двухатомных молекулах.

Сравнение металлов и неметаллов

Металлы	Неметаллы
Слабо удерживают валентные электроны	Сильно удерживают валентные электроны
Легко отдают электроны	Легко присоединяют электроны
Имеют низкую электроотрицательность	Имеют высокую электроотрицательность
Выступают в роли восстановителей	Выступают в роли окислителей

В подгруппах с ростом порядкового номера элемента электроотрицательность уменьшается.

В периодах по мере возрастания порядкового номера радиус атомов постепенно уменьшается, число электронов на внешнем уровне возрастает, что приводит к увеличению электроотрицательности и постепенной смене металлических свойств неметаллическими (рис. 9). Наиболее типичные металлы, таким образом, расположены в начале периодов, а неметаллы — в конце.

Периодически изменяются свойства не только элементов, но и образованных ими простых веществ и соединений. Так, металлы 2-го периода — литий, бериллий — образуют простые вещества, имеющие металлическую кристаллическую решётку; следующим за ними неметаллам — бору и углероду — соответствуют простые вещества с атомной кристаллической



Группы						
IV	V	VI	VII	VIII		
H				He	1	
B	C	N	O	F	Ne	2
	Si	P	S	Cl	Ar	3
		As	Se	Br	Kr	4
		Sb	Te	I	Xe	5
		Bi	Po	At	Rn	6

Рис. 9. Атомы неметаллов, присоединяя электроны, принимают электронную конфигурацию ближайшего инертного газа

Дмитрий Иванович Менделеев
(1834—1907)



Замечательный русский учёный, талантливый преподаватель, общественный деятель, много сделавший для развития отечественной науки. Родился в Тобольске в семье учителя и директора местной гимназии. В семье он был семнадцатым ребёнком. Из-за существовавших в то время ограничений (цензов) он не смог поступить в Московский университет, а обучался в Петербургском педагогическом институте, закончив его с золотой медалью. После этого два года он провёл за границей в лаборатории известного химика Роберта Бунзена. В 1861 г. опубликовал учебник «Органическая химия», удостоенный Петербургской академией наук Демидовской премии. В 1863 г. был избран профессором сначала в Петербургском технологическом институте, а затем — в Петербургском университете. В 1869—1871 гг. учёный параллельно работал над разработкой Периодической системы и написанием учебника по химии для студентов. Первый вариант Периодической системы появился в 1869 г., когда учёному было 35 лет. Книга «Основы химии» на долгие годы стала самым популярным учебным пособием. Докторская диссертация учёного «Рассуждение о соединении спирта с водой» была посвящена химической теории растворов. В ней он доказал, что растворение веществ в воде сопровождается химическим взаимодействием растворённого вещества и растворителя. Учёный работал также над созданием бездымного пороха, изучал природные богатства Российской империи.

Круг интересов учёного был необычайно широк. Он руководил Главной палатой мер и весов, положив начало отечественной метрологии, путешествовал на воздушном шаре, изучал солнечные затмения.

решёткой. В конце периода расположены элементы-неметаллы — азот, кислород и фтор; образованные ими простые вещества построены из двухатомных молекул. Завершает период неметалл неон, состоящий из свободных атомов. Для элементов 3-го периода наблюдается аналогичное последовательное изменение свойств веществ: переход от металлов (натрий, магний, алюминий) к атомным кристаллам (кремний), веществам молекулярного строения (фосфор, сера, хлор) и инертному газу аргону. Изменение вида химической связи (металлическая, ковалентная) и типа кристаллической решётки (металлическая, атомная, молекулярная) приводит к значительным изменениям температур плавления и кипения.

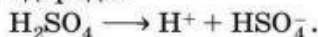
Следует отметить, что многие неметаллы образуют несколько простых веществ (*аллотропных модификаций*), что, однако, не приводит к нарушению общих закономерностей. Так, помимо белого фосфора, состоящего из молекул P_4 , известны красный и чёрный фосфор, имеющие атомную кристаллическую решётку.

Высшие оксиды типичных металлов, как вы знаете, являются *основными* — им соответствуют основания. Оксиды типичных неметаллов называют *кислотными* — они взаимодействуют с водой, образуя кислоты. При переходе от типичных металлов к типичным неметаллам в периодах расположены элементы, хотя и имеющие металлический характер (они образуют простые вещества — металлы), но по ряду свойств их соединений напоминающие неметаллы. К их числу принадлежат бериллий, алюминий, галлий, олово, а также большинство металлов побочных подгрупп. Оксиды этих элементов *амфотерны*, т. е. в зависимости от условий проявляют как основные, так и кислотные свойства (рис. 10).

С возрастанием порядкового номера элементов в периоде последовательно изменяется также кислотно-основный характер *гидроксидов*. Термин «гидроксид» буквально означает «гидратированный оксид», т. е. оксид, присоединивший воду. Гидроксиды типичных металлов проявляют свойства *оснований* — диссоциируют в водном растворе с отщеплением гидроксид-ионов:



При этом происходит разрыв ионной связи между ионами Na^+ и OH^- . Гидроксиды типичных неметаллов представляют собой кислоты, так как в водных растворах распадаются с образованием ионов водорода:



Период	ГРУППА						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
2	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	—	—
3	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇

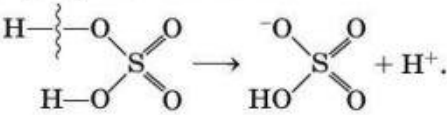
Основный оксид

Амфотерный оксид

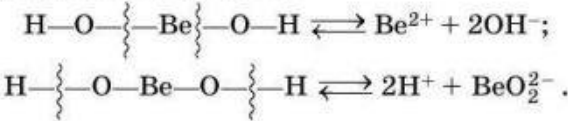
Кислотный оксид

Рис. 10.
Характеристика высших оксидов элементов главных подгрупп

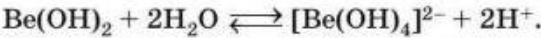
В молекуле серной кислоты также имеются две гидроксо-группы, соединённые с атомом серы, однако при диссоциации происходит разрыв связи O—H:



Элементом, образующим амфотерные оксиды, соответствуют амфотерные гидроксиды, которые в зависимости от условий проявляют основные или кислотные свойства, т. е. возможен разрыв обеих связей:



Строго говоря, кислотные свойства амфотерных гидроксидов обусловлены не их диссоциацией по кислотному типу, как это представлено выше, а взаимодействием с молекулами воды, в результате которого образуются ионы водорода и комплексные ионы (подробно рассмотрены в § 12):



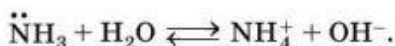
Таким образом, в периодах основные свойства гидроксидов последовательно сменяются амфотерными и кислотными (табл. 3).

Таблица 3

Кислотно-основные свойства высших оксидов и гидроксидов элементов 3-го периода

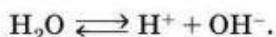
Группа							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na ₂ O основ- ный	MgO основ- ный	Al ₂ O ₃ амфотер- ный	SiO ₂ кислот- ный	P ₂ O ₅ кислот- ный	SO ₃ кислот- ный	Cl ₂ O ₇ кислот- ный	—
NaOH сильное основа- ние, щёлочь	Mg(OH) ₂ основание средней силы	Al(OH) ₃ амфотер- ный гидро- ксид	H ₂ SiO ₃ слабая кислота	H ₃ PO ₄ кислота средней силы	H ₂ SO ₄ сильная кислота	HClO ₄ сильная кислота	—
Усиление кислотных свойств оксидов и гидроксидов							

Изменение свойств летучих водородных соединений неметаллов также подчиняется принципу периодичности. Водородные соединения элементов IV группы малорастворимы в воде и в водном растворе не проявляют ни кислотных, ни основных свойств. Это объясняется высокой прочностью связи атома водорода с атомом неметалла и отсутствием у атома неметалла неподелённых электронных пар. Соединение азота с водородом — аммиак NH_3 , хорошо растворим в воде, его водный раствор проявляет свойства основания. Причина заключается в том, что атом азота в молекуле NH_3 обладает неподелённой электронной парой, за счёт которой и образует четвертую связь N—H , отрывая протон от молекулы воды:



Таким образом, в растворе накапливаются гидроксид-ионы, и среда становится щелочной.

Вода представляет собой амфотерное соединение, так как при её диссоциации одновременно образуются ионы водорода и гидроксид-ионы:



Вода — очень слабый электролит, и равновесие этой реакции сильно смещено влево.

Летучие водородные соединения, образованные элементами VI, за исключением кислорода, и VII групп, наоборот, являются кислотами (табл. 4).

Таблица 4

Кислотно-основные свойства летучих водородных соединений элементов 2-го периода

Группа			
IV	V	VI	VII
C	N	O	F
CH_4 —	NH_3 основные свойства	H_2O амфотерные свойства	HF кислотные свойства
 Кислотные свойства усиливаются			

Кислотные свойства этих веществ обусловлены диссоциацией, т. е. разрывом связи Э—Н. В водном растворе этот процесс происходит под действием молекул воды и сопровождается превращением ковалентной полярной связи в ионную. Кислотные свойства водородных соединений неметаллов в периоде возрастают по мере увеличения электроотрицательности неметалла. Поэтому хлороводород HCl диссоциирует нацело, сероводород H_2S — в незначительной степени, а фосфин PH_3 практически не диссоциирует.

В главных подгруппах кислотные свойства водородных соединений увеличиваются по мере роста атомного радиуса неметалла — чем он больше, тем легче протекает диссоциация.

Чем выше электроотрицательность неметалла, тем более полярна связь Э—Н и тем легче происходит её разрыв под действием молекул воды. Однако образование водородных связей между молекулами водородного соединения препятствует диссоциации. Это приводит к тому, что плавиковая кислота HF оказывается гораздо слабее соляной, несмотря на то что электроотрицательность фтора выше.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ



1. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов в ряду $\text{N}_2\text{O}_5 - \text{CO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{BeO} - \text{Li}_2\text{O}$? Ответ поясните.
2. Основываясь на Периодическом законе и известных вам сведениях о свойствах неметаллов, предскажите свойства селена.
3. Назовите самые активные металл и неметалл; напишите формулу соединения, образованного этими двумя элементами.
4. Напишите уравнения реакций высших оксидов калия, кальция, фосфора и серы с водой.
5. Напишите формулу высшего гидроксида хлора и опишите его кислотно-основные свойства.
6. Некоторый элемент-неметалл Э образует высший хлорид состава ЭCl_4 . Напишите формулы его высшего оксида и летучего водородного соединения.
7. Массовая доля водорода в его соединении с элементом IV группы равна 0,125. Определите формулу водородного соединения.
8. Какая из кислот — сероводородная H_2S или селеноводородная H_2Se — является более слабой?
9. Гидроксид какого металла — натрия или магния — является более сильным основанием и почему?
10. Являются ли термины «кислота» и «гидроксид элемента-неметалла» синонимами? Поясните свой ответ.

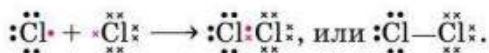
Стремление атомов приобрести устойчивую электронную оболочку объясняет причину образования молекул. Как мы видели ранее, атом натрия стремится отдать один электрон, а атом хлора готов его принять.



Это легко осуществляется при их взаимодействии, которое сопровождается переходом электрона.

При этом атом натрия полностью передаёт свой электрон атому хлора и становится заряженным положительно, хлор приобретает электрон, а вместе с ним и отрицательный заряд. Заряженные атомы и группы атомов называют *ионами*. В образовавшейся частице — хлориде натрия Na^+Cl^- — связь осуществляется за счёт электростатического притяжения разноимённо заряженных ионов. Такую связь называют *ионной*. Она реализуется между типичными металлами и неметаллами, т. е. между атомами с сильно различающимися значениями электроотрицательности: $\text{Ba}^{2+}(\text{F}^-)_2$, $\text{Ca}^{2+}\text{S}^{2-}$, $(\text{Al}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$.

Теперь рассмотрим взаимодействие двух атомов с одинаковыми значениями электроотрицательности, например двух атомов хлора. Каждый из них имеет по семь валентных электронов. До электронной конфигурации ближайшего инертного газа им не хватает по одному электрону. Сближение двух атомов до определённого расстояния приводит к образованию общей электронной пары, одновременно принадлежащей обоим атомам. Эта общая пара и представляет собой химическую связь:



В приведённой электронной формуле показано образование ковалентной связи лишь в самом общем виде, без учёта различий между *s*- и *p*-электронами. А принимая во внимание распределение электронов по подуровням ($3s^23p^5$), про-

цесс образования ковалентной связи Cl—Cl можно изобразить следующим образом:



Связь, возникающая при взаимодействии электронов с образованием обобщённых электронных пар, называется *ковалентной*.



Различают σ - и π -связи. В σ -связях максимум электронной плотности находится на прямой, соединяющей центры ядер, а в π -связях — по сторонам от неё. Обычно π -связи более слабые, чем σ -связи. Примером образования σ -связи служит взаимодействие s -орбитали с p_x -орбиталью или двух p_x -орбиталей. π -Связи возникают при взаимодействии двух p_y - или двух p_z -орбиталей (рис. 11).

В случае, если взаимодействующие атомы имеют одинаковые значения электроотрицательности, общая электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам, т. е. находится на равном расстоянии от их ядер. Такая ковалентная связь называется *неполярной*. Она имеет место в простых веществах — неметаллах: O_2 , N_2 , Cl_2 , P_4 , S_8 . При взаимодействии атомов, имеющих различные значения электроотрицательности, например водорода и хлора, общая электронная пара оказывается смещённой в сторону атома с большей электроотрицательностью, т. е. в сторону хлора. Атом хлора приобретает частичный отрицательный заряд, а атом водорода — частичный положительный.

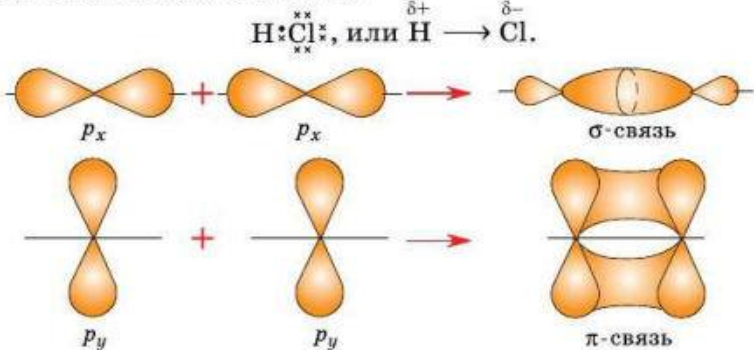


Рис. 11. Образование σ -связи при перекрывании p_x -орбиталей и π -связи при перекрывании p_y -орбиталей



Это пример *полярной* ковалентной связи. Молекула, в которой разделены центры положительного и отрицательного зарядов, называется *диполем*. Полярная связь образуется между атомами с различной, но не сильно различающейся электроотрицательностью, например между различными неметаллами, а также в ионах (NO_3^- , CH_3COO^-). Особенно много ковалентных полярных соединений среди органических веществ.

Полярная ковалентная связь может образовываться по двум механизмам — обменному и донорно-акцепторному. При обменном механизме каждый из двух взаимодействующих атомов предоставляет в общее пользование равное число электронов, как это имело место в случае образования Cl_2 или HCl . При донорно-акцепторном механизме один из атомов предоставляет электронную пару и является *донором* электронной пары, а другой — вакантную орбиталь, его называют *акцептором*. Классическим примером донорно-акцепторного механизма является взаимодействие молекулы аммиака, содержащей неподелённую электронную пару (донора), с ионом H^+ , предоставляющим вакантную орбиталь (акцептором).



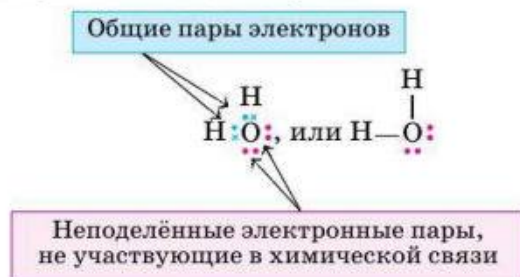
В ионе аммония NH_4^+ , таким образом, из четырёх связей $\text{N}-\text{H}$ одна образована по донорно-акцепторному механизму, а три — по обменному. На свойства ковалентных связей механизм их образования не влияет. Связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, присутствуют во многих соединениях.

Ковалентная связь может стать полярной и под действием электрического поля или другой частицы — это свойство называют *поляризуемостью*. Например, в присутствии AlCl_3 в молекуле Cl_2 происходит смещение электронной плотности, и связь становится полярной:



Ковалентная связь характеризуется длиной — расстоянием между ядрами атомов, энергией, направленностью и на-

сыщаемостью (каждый атом способен образовать ограниченное число связей). Кратность связи равна числу общих электронных пар. В молекуле воды центральный атом кислорода находится в окружении восьми электронов (октета), объединённых в четыре электронные пары. Две из них представляют собой электронные пары химических связей О—Н (поделённые электронные пары, т. е. образованные при участии как атомов Н, так и атомов О), а две — неподелённые, т. е. валентные электроны атома кислорода.



Геометрия молекулы определяется взаимным отталкиванием как поделённых, так и неподелённых электронных пар. Наибольшее удаление четырёх электронных пар друг от друга достигается при величине угла $109,5^\circ$, соответствующей углу в правильном тетраэдре (рис. 12, а). Однако из-за большего размера неподелённых электронных пар угол между связями Н—О—Н в молекуле воды оказывается немного меньше — он равен $104,5^\circ$ (рис. 12, б).

Таким образом, форма молекул определяется характером орбиталей, участвующих в образовании связи, а также наличием или отсутствием неподелённых электронных пар. Так, например, молекула CO_2 — линейная (у центрального атома нет неподелённых электронных пар), а молекулы H_2O (рис. 12, в) и SO_2 — уголковые (есть неподелённые пары).

В случае, если взаимодействующие атомы имеют сильно различающиеся значения электроотрицатель-

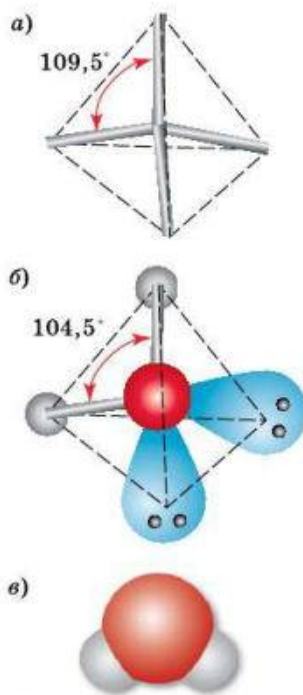
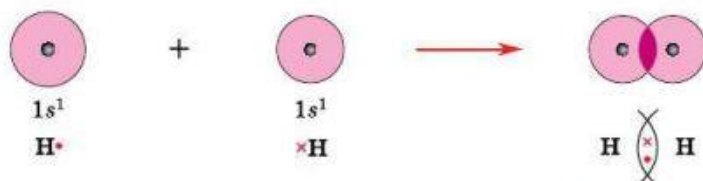


Рис. 12. Тетраэдр (а) и разные изображения молекулы воды (б, в)

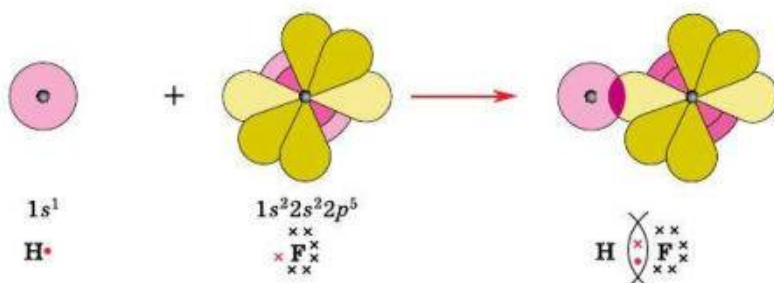
ностей, общая электронная пара практически полностью смещается в сторону атомов с наибольшей электроотрицательностью. Ионную связь, таким образом, можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, когда электрон практически полностью перешёл от одного атома к другому (рис. 13). В действительности полного смещения не происходит никогда, т. е. абсолютно ионных веществ нет. Например, в NaCl реальные заряды на атомах составляют $+0,92$ и $-0,92$, а не $+1$ и -1 .

Охарактеризовать строение вещества — значит описать, как оно построено.

Ковалентная неполярная связь $\Delta\chi_0 = 0$



Ковалентная полярная связь $\Delta\chi_0 < 2$



Ионная связь $\Delta\chi_0 > 2$

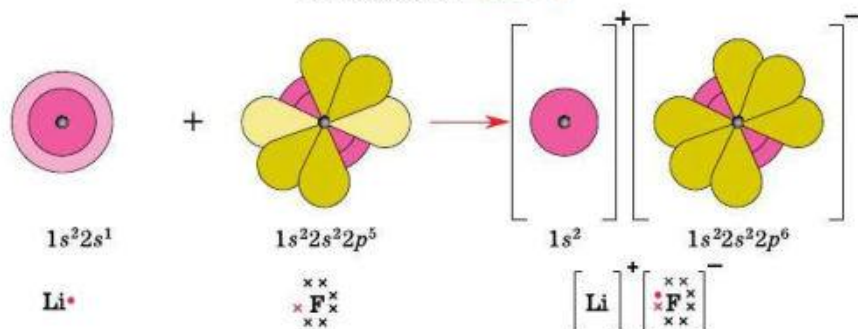


Рис. 13. Образование ковалентной и ионной связей



Ионные соединения являются твёрдыми тугоплавкими веществами, не имеющими запаха, часто хорошо растворимы в воде. Они имеют ионную кристаллическую решётку (рис. 14, а), в узлах которой чередуются положительно и отрицательно заряженные ионы. Примерами ионных соединений служат оксиды металлов (CaO , Al_2O_3), щёлочи (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и соли (NaCl , K_2SO_4). Число ближайших соседей данного иона называют его *координационным числом*. Так, в кристаллической структуре NaCl каждый ион Na^+ находится в окружении шести ионов Cl^- , т. е. имеет координационное число 6. Соединения с ковалентными связями бывают двух типов. К первому принадлежат вещества с *атомной кристаллической решёткой* (рис. 14, б) (алмаз C , кремний Si , кварц SiO_2). Они состоят из атомов, связанных друг с другом в бесконечный каркас посредством ковалентных связей. Атомный каркас обладает значительной прочностью, поэтому атомные кристаллы имеют высокую твёрдость, они тугоплавки, нерастворимы в воде, не имеют запаха. Ковалентные вещества второго типа представляют собой молекулярные кристаллы. Они имеют *молекулярную кристаллическую решётку* (рис. 14, в), в узлах которой находятся молекулы. Отдельные молекулы удерживаются друг около друга лишь слабыми межмолекулярными силами, поэтому молекулярные кристаллы легкоплавки и образующие их вещества при комнатной температуре представляют собой жидкости (вода, бром, серная кислота, бензол), газы (O_2 , N_2 , HCl , Cl_2 , CH_4) или легкоплавкие твёрдые вещества (I_2 , S_8). Часто они обладают запахом.

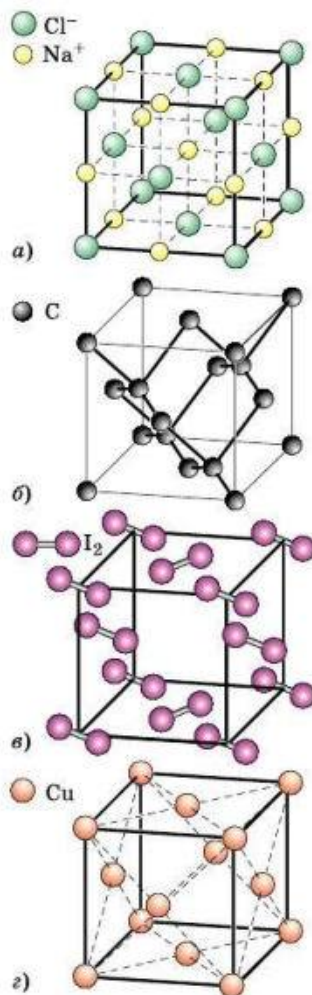


Рис. 14. Типы кристаллических решёток:
а — ионная;
б — атомная;
в — молекулярная;
г — металлическая

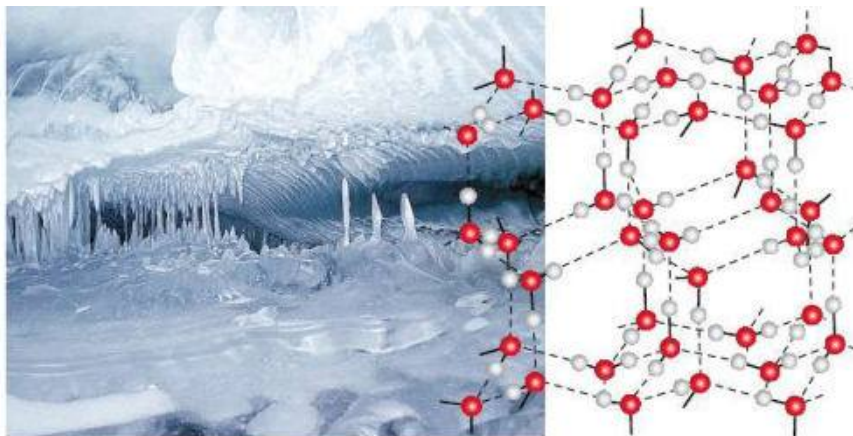


Рис. 15. Водородные связи между молекулами воды в структуре льда

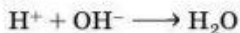
Металлическая связь возникает в металлах. Она характеризуется притяжением частично ионизованных атомов металлов и валентных электронов, образующих единое электронное облако («электронный газ»). Валентные электроны в металлах делокализованы и принадлежат одновременно всем атомам металла, свободно перемещаясь по всему кристаллу. Металлы образуют *металлические кристаллические решётки* (рис. 14, г).

Отдельные молекулы удерживаются друг около друга силами межмолекулярного взаимодействия. Примером сильного межмолекулярного взаимодействия является *водородная связь* (рис. 15), образующаяся между атомом водорода одной молекулы и атомом с высокой электроотрицательностью (F, O, N) другой. Благодаря водородным связям $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ вода при комнатной температуре — жидкость, в которой хорошо растворимы многие полярные соединения, например аммиак и метанол.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие виды химических связей вы знаете?
2. Что лежит в основе образования ковалентной связи?
3. Прокомментируйте фразу: «Чисто ионных соединений не существует».
4. Объясните, почему в молекуле метана угол между связями C—H равен $109,5^\circ$, а в молекуле аммиака угол H—N—H составляет 107° .

5. Опишите строение молекулы HCN. Составьте электронную формулу молекулы. Определите её геометрию.
6. Рассмотрите реакцию

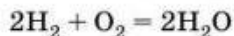


как пример образования химической связи по донорно-акцепторному механизму. Укажите донор и акцептор.

7. Как построены хлорид натрия, хлорид фосфора(III), сульфат алюминия, оксид углерода(IV), оксид железа(III)? В каких из этих соединений присутствуют только ковалентные связи; только ионные связи; ионные и ковалентные связи?
8. Ванилин представляет собой бесцветный порошок с запахом ванили. Какую кристаллическую решётку он имеет? Какой тип связи реализуется между атомами в молекуле ванилина?
9. В молекуле азота N_2 реализуется тройная ковалентная связь между атомами. Изобразите схему образования такой связи аналогично представленной в тексте параграфа для молекулы Cl_2 .
10. Калийная селитра представляет собой бесцветное тугоплавкое вещество без запаха, растворимое в воде. Какой тип кристаллической решётки оно имеет?
11. Почему аммиак хорошо растворим в воде, а метан малорастворим?
12. Прямой или изогнутой является частица SnCl_2 ? Ответ поясните.

§ 5 Расчёты по уравнениям химических реакций

Процессы, при которых происходят превращения одних веществ в другие, как вы знаете, называют *химическими реакциями*. Их записывают в виде *уравнений*, в левой части которых приведены формулы исходных веществ, а в правой — продуктов реакции. Число атомов каждого элемента в обеих частях равенства должно быть одинаково, этого добиваются, расставляя коэффициенты. Например, уравнение реакции



означает, что две молекулы водорода взаимодействуют с одной молекулой кислорода с образованием двух молекул воды. Это уравнение можно прочитать и по-другому: два моля водорода взаимодействуют с одним молем кислорода с образованием двух молей воды. Иными словами, справедливо соотношение

$$\nu(\text{H}_2) : \nu(\text{O}_2) : \nu(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1 : 2.$$

Отношение количеств участвующих в реакции веществ (исходных веществ и продуктов) равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Это утверждение составляет суть *основного закона химической стехиометрии* — раздела химии, занимающегося расчётами по формулам и уравнениям реакций. В общем случае для реакции вида



где строчные буквы обозначают коэффициенты, прописные — формулы веществ, количества веществ, вступивших в реакцию, связаны соотношением

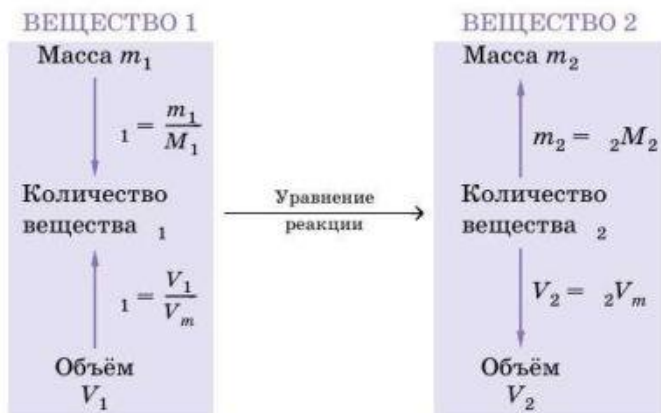
$$\frac{\nu(A)}{a} = \frac{\nu(B)}{b} = \frac{\nu(C)}{c} = \frac{\nu(D)}{d}.$$

На подобных равенствах основаны все расчёты по уравнениям химических реакций (схема 1). Зная массу одного из участников реакции, можно найти количество этого вещества по формуле $\nu = m/M$, затем по основному закону стехиометрии определить количества остальных веществ и их массы: $m = \nu M$. Если в реакции участвуют газы, то их объём также можно рассчитать по уравнению реакции через количество вещества:

$$V = \nu \cdot V_m.$$

СХЕМА 1

Расчёты по уравнению химической реакции



Напомним, что количество вещества можно рассчитать по формулам

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} = \frac{N}{N_A},$$

где m , V и N — масса, объём и количество частиц в данной порции вещества; M — молярная масса, V_m — молярный объём, N_A — число Авогадро.

Если даны массы нескольких реагентов, то расчёт масс продуктов ведут по тому из веществ, которое полностью израсходуется в реакции. Остальные реагенты по отношению к нему находятся в избытке. Для того чтобы определить, по какому из реагентов вести расчёт, сравнивают их количества, делённые на коэффициенты:

$$\frac{\nu(A)}{a} \geq \frac{\nu(B)}{b}.$$

Тот реагент, для которого это отношение наименьшее, израсходуется полностью, по нему ведут расчёт, а остальные находятся в избытке.

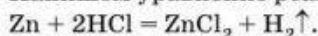
Количества веществ, точно соответствующие уравнению реакции, называют *стехиометрическими*.



Задача 1. Образец цинка массой 3,9 г добавили к 50 г 7,3%-й соляной кислоты. Определите массу образовавшихся хлорида цинка и водорода.

Решение.

Напишем уравнение реакции:



Найдём количества реагентов — цинка и хлороводорода:

$$\nu = \frac{m}{M}; \nu(\text{Zn}) = \frac{3,9 \text{ г}}{65 \text{ г/моль}} = 0,06 \text{ моль};$$

$$m(\text{HCl}) = w(\text{HCl}) \cdot m(\text{p-ра});$$

$$\nu(\text{HCl}) = w(\text{HCl}) \cdot m(\text{p-ра}) / M(\text{HCl});$$

$$\nu(\text{HCl}) = \frac{0,073 \cdot 50 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль}.$$

Количество вещества хлороводорода больше, чем цинка, однако для данной реакции этого недостаточно, и цинк растворится не полностью. Чтобы в этом убедиться, сравним количества реагентов, делённые на коэффициенты:

$$\frac{0,06}{1} > \frac{0,1}{2},$$

значит, цинк взят в избытке, а расчёт ведём по хлороводороду, который прореагирует полностью.

В соответствии с уравнением $\nu(\text{HCl}) : \nu(\text{ZnCl}_2) = 2 : 1$

$\nu(\text{ZnCl}_2) = \frac{0,1 \text{ моль}}{2} = 0,05 \text{ моль}$. Коэффициенты перед формулами ZnCl_2 и H_2 одинаковые, поэтому количества этих веществ равны:

$\nu(\text{H}_2) = \nu(\text{ZnCl}_2) = 0,05 \text{ моль}$.

Найдём массы продуктов:

$m = \nu M$; $m(\text{ZnCl}_2) = 0,05 \text{ моль} \cdot 136 \text{ г/моль} = 6,8 \text{ г}$;

$m(\text{H}_2) = 0,05 \text{ моль} \cdot 2 \text{ г/моль} = 0,1 \text{ г}$.

Ответ. $m(\text{ZnCl}_2) = 6,8 \text{ г}$; $m(\text{H}_2) = 0,1 \text{ г}$.

При проведении реакции на практике получается продуктов меньше, чем можно ожидать согласно химическому уравнению. Эффективность данной химической реакции характеризуют величиной «выход продукта» (обозначается греческой буквой η — «эта»). *Выход продукта* — это отношение практически полученной массы (объёма, количества) вещества к массе (объёму, количеству), которая должна получиться в соответствии с теоретическим расчётом по уравнению реакции:

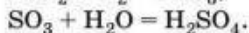
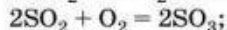
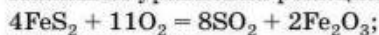
$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%, \text{ или } \eta = \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{теор}}} \cdot 100\%, \text{ или } \eta = \frac{\nu_{\text{пр}}}{\nu_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

Практически полученная масса продукта всегда меньше или равна рассчитанной теоретически, поэтому всегда $\eta \leq 100\%$. Полное превращение исходных веществ в продукты реакции соответствует 100%-му выходу.

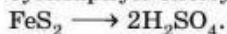
Задача 2. Определите массу серной кислоты, которую можно получить из 1000 кг пирита FeS_2 , если суммарный выход продуктов всех реакций составляет 70%.

Решение.

Напишем уравнения реакций:



Из уравнений видно, что теоретически все атомы S из пирита FeS_2 переходят в серную кислоту H_2SO_4 . Из 1 моль FeS_2 теоретически можно получить 2 моль H_2SO_4 . Таким образом, вместо всей последовательности уравнений реакций можно записать суммарную схему превращения с коэффициентами:



Из этой схемы следует, что рассчитанное теоретически количество вещества H_2SO_4 в два раза больше, чем количество вещества FeS_2 :

$$\nu_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\nu_{\text{теор}}(\text{FeS}_2) = 2 \cdot 1000 \text{ кг} / 120 \text{ кг/кмоль} = 16,7 \text{ кмоль}.$$

Теоретическая масса серной кислоты составляет:

$$m_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu \cdot M; \quad m_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 16,7 \text{ кмоль} \cdot 98 \text{ кг/кмоль} = 1637 \text{ кг}.$$

Для нахождения практически полученной массы вещества необходимо умножить теоретическое значение на выход продукта реакции:

$$m_{\text{пр}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_{\text{теор}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \eta;$$

$$m_{\text{пр}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1637 \text{ кг} \cdot 0,7 = 1146 \text{ кг}.$$

$$\text{О т в е т. } m_{\text{пр}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1146 \text{ кг}.$$

Если в смеси веществ происходит несколько реакций, то для расчётов применяют такие же способы, но учитывают, что химические реакции протекают независимо друг от друга.

Задача 3. Смесь хлорида и бромида натрия общей массой 5,43 г растворили в воде. При действии избытка нитрата серебра на полученный раствор выпадает осадок массой 11,38 г. Рассчитайте массовые доли солей в исходной смеси.

Решение.

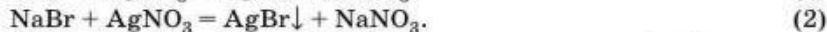
Стандартный способ решения расчётных задач на установление состава смеси состоит в том, чтобы обозначить количества веществ через неизвестные переменные и составить для них систему уравнений.

Пусть $\nu(\text{NaCl}) = x$ моль, $\nu(\text{NaBr}) = y$ моль. Выразим через количества веществ массу смеси:

$$m(\text{NaCl}) + m(\text{NaBr}) = m(\text{смеси});$$

$$58,5x + 103y = 5,43.$$

С нитратом серебра реагируют обе соли, при этом в осадок выпадают хлорид и бромид серебра:



В реакции (1) из x моль NaCl образовалось x моль AgCl , а в реакции (2) из y моль NaBr — y моль AgBr . Суммарная масса выпавших осадков:

$$m(\text{AgCl}) + m(\text{AgBr}) = m(\text{осад.});$$

$$143,5x + 188y = 11,38.$$

Решая систему двух уравнений, находим: $x = 0,04$, $y = 0,03$.

Определим массу хлорида натрия в исходной смеси:

$m(\text{NaCl}) = 0,04 \text{ моль} \cdot 58,5 \text{ г/моль} = 2,34 \text{ г}$. Найдём его массовую долю:

$$w(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{смеси})}; w(\text{NaCl}) = \frac{2,34 \text{ г}}{5,43 \text{ г}} = 0,431, \text{ или } 43,1\%.$$

Следовательно, $w(\text{NaBr}) = 100\% - 43,1\% = 56,9\%$.

О т в е т. $w(\text{NaCl}) = 43,1\%$; $w(\text{NaBr}) = 56,9\%$.

Расчёты по уравнениям реакций можно использовать для установления формул неизвестных веществ.

Задача 4. При прокаливании 22,72 г соли образовалось 12,8 г оксида магния, 7,04 г оксида углерода(IV) и 2,88 г воды. Установите формулу соли и назовите её.

Решение.

Найдём количества вещества продуктов реакции и их отношение:

$$\nu(\text{MgO}) = \frac{12,8 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,32 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{7,04 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,16 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,88 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,16 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{MgO}) : \nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,32 : 0,16 : 0,16 = 2 : 1 : 1.$$

Отношение количеств веществ равно отношению стехиометрических коэффициентов, поэтому уравнение реакции разложения имеет вид



Подсчитывая число атомов в правой части уравнения, находим формулу неизвестной соли X: $\text{Mg}_2\text{CH}_2\text{O}_5$ — это основной карбонат магния $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

О т в е т. $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определите объём водорода, который можно получить, действуя на 16,25 г цинка соляной кислотой.
2. Найдите массу металла, образующегося при полном восстановлении 6,0 г оксида меди(II) водородом.
3. При сжигании 100 г пирита FeS_2 образовался оксид железа(III). Вычислите массу углерода, который понадобится для получения железа из этого оксида.
4. Вычислите массу осадка, который образуется при сливании 250 г 10,6%-го раствора карбоната натрия и 200 г 20%-го раствора хлорида кальция.

5. Вычислите массу сульфида цинка, который можно получить при нагревании 10 г цинка и 10 г серы.
6. Определите массу серной кислоты, которую можно получить из 1 т цинковой обманки ZnS , если суммарный выход продуктов всех реакций составляет 60%.
7. Рассчитайте массу фосфата кальция, содержащего 10% примесей, необходимую для получения 6,2 кг фосфора.
8. При непродолжительном прокаливании 100 г нитрата меди(II) масса твёрдого вещества уменьшилась на 21,6 г. Какая часть соли разложилась?
9. При полном сжигании смеси метана и этана общей массой 85 г образовалась вода массой 171 г. Определите состав исходной смеси (в процентах по массе).
10. Смесь гидроксидов натрия и калия общей массой 36,8 г полностью нейтрализует 200 г 19,6%-й серной кислоты. Определите массовые доли гидроксидов в исходной смеси.
11. При обработке смеси гидрокарбоната калия и карбоната кальция избытком соляной кислоты выделилось 30,8 г углекислого газа. Определите массу смеси.
12. При сжигании 0,1 моль неизвестного простого вещества образовалось 264 г углекислого газа. Установите формулу сжигаемого вещества.
13. При растворении 0,21 г щелочного металла в воде образовалось 0,72 г гидроксида металла. Определите формулу гидроксида.
14. При растворении 25,4 г высшего оксида элемента VI группы в воде образовалось 29,0 г двухосновной кислоты. Установите формулы оксида и кислоты.
15. Смесь нитратов серебра и меди общей массой 27,3 г прокалили до постоянной массы. После окончания реакции полученное вещество частично растворилось в избытке соляной кислоты, а масса нерастворившегося остатка составила 5,4 г. Рассчитайте массовые доли нитратов в исходной смеси.

§ 6 Газовые законы

Многие химические реакции протекают в газовой фазе. Состояние газов описывается уравнением Клапейрона—Менделеева, которое связывает температуру T , объём V и давление p :

$$pV = \nu RT, \text{ или } pV = \frac{m}{M} RT,$$

где ν — количество газа (в молях), $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура (в Кельвинах), m — масса газа, M — его молярная масса. Строго говоря, это уравнение справедливо только для *идеальных газов*, в которых частицы

не взаимодействуют друг с другом и имеют пренебрежимо малый объём. Однако при обычных условиях уравнение идеального газа достаточно точно описывает поведение практически всех газов.

Оно позволяет найти количество вещества газа по его объёму:

$$\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{V}{V_m},$$

где $V_m = \frac{RT}{p}$ — молярный объём газа. При заданных температуре и давлении этот объём одинаков для всех газов независимо от их химической природы. При *нормальных условиях* (давление $p_0 = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$ и температура $T_0 = 273,15 \text{ К} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$) молярный объём газов равен:

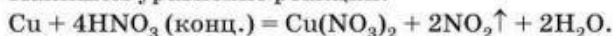
$$V_m = \frac{RT_0}{p_0}; V_m = \frac{8,314 \cdot 273}{101,3} = 22,4 \text{ (л/моль)}.$$

1 моль идеального газа занимает при нормальных условиях объём 22,4 л.

Задача 1. Рассчитайте объём газа (н. у.), который выделится при действии избытка концентрированной азотной кислоты на 16 г меди.

Решение.

Напишем уравнение реакции:



Выделяющийся газ — оксид азота(IV) NO_2 . Его объём рассчитывается по схеме:



Найдём количество вещества меди:

$$\nu = \frac{m}{M}; \nu(\text{Cu}) = \frac{16 \text{ г}}{64 \text{ г/моль}} = 0,25 \text{ моль}.$$

Коэффициент перед формулой NO_2 в два раза больше, чем коэффициент перед формулой Cu , поэтому количество вещества NO_2 также в два раза больше:

$$\nu(\text{NO}_2) = 2\nu(\text{Cu}) = 0,5 \text{ моль}.$$

Объём оксида азота(IV):

$$V = \nu \cdot V_m; V(\text{NO}_2) = 0,5 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 11,2 \text{ л}.$$

О т в е т. $V(\text{NO}_2) = 11,2 \text{ л}$.

Из уравнения Клапейрона—Менделеева можно получить важное для химии следствие — *закон Авогадро*.

В равных объёмах газов при заданных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

Объёмы газов прямо пропорциональны их количествам:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}.$$

Задача 2. Имеются образцы двух газов, взятых при одинаковых условиях: 10 л метана и 20 л хлороводорода. В каком образце содержится больше молекул, а в каком — больше атомов и во сколько раз?

Решение.

В данном случае нельзя рассчитать точное число молекул и атомов в метане и хлороводороде, так как условия неизвестны и мы не можем применить уравнение Клапейрона—Менделеева. Известно, однако, что условия — температура и давление — одинаковы, поэтому можно применить закон Авогадро: объёмы газов прямо пропорциональны их количествам:

$$\frac{\nu(\text{HCl})}{\nu(\text{CH}_4)} = \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{CH}_4)} = \frac{20}{10} = 2.$$

Количество вещества хлороводорода в 2 раза больше, чем метана, а следовательно, и молекул в образце хлороводорода содержится в 2 раза больше, чем в образце метана.

В каждой молекуле хлороводорода два атома, а в молекуле метана — пять атомов, поэтому число атомов в хлороводороде в 2 раза больше числа молекул, а в метане — в 5 раз:

$$\nu_{\text{ат}}(\text{HCl}) = 2\nu(\text{HCl}), \nu_{\text{ат}}(\text{CH}_4) = 5\nu(\text{CH}_4).$$

$$\frac{\nu_{\text{ат}}(\text{HCl})}{\nu_{\text{ат}}(\text{CH}_4)} = \frac{2\nu(\text{HCl})}{5\nu(\text{CH}_4)} = \frac{2}{5} \cdot 2 = \frac{4}{5}.$$

В образце метана атомов в 1,25 раза (5 : 4) больше, чем в образце хлороводорода.

Ответ. Молекул в 2 раза больше в хлороводороде, атомов в 1,25 раза больше в метане.

Объединение закона Авогадро и основного закона стехиометрии приводит к закону *объёмных отношений*.

Отношение объёмов газообразных веществ, участвующих в реакции, равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Для реакции вида



протекающей в газовой фазе, объёмы реагирующих веществ связаны соотношением

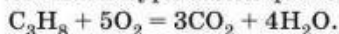
$$\frac{V(A)}{a} = \frac{V(B)}{b} = \frac{V(C)}{c} = \frac{V(D)}{d}.$$

С помощью закона объёмных отношений впервые в химии были правильно определены формулы многих газообразных веществ, например H_2 , O_2 , N_2 , H_2O .

Задача 3. Какой объём кислорода требуется для сжигания 2 м^3 пропана? Какой объём углекислого газа при этом образуется? Объёмы газов измерены при одинаковых условиях.

Решение.

Напишем уравнение реакции сгорания пропана:



Газы, участвующие в реакции, находятся при одинаковых условиях, поэтому для расчёта их объёмов не надо находить количество вещества, а можно применить следствие из закона Авогадро, согласно которому отношение объёмов газообразных веществ равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции. По уравнению реакции

$$\frac{V(C_3H_8)}{V(O_2)} = \frac{1}{5}.$$

Следовательно, $V(O_2) = 5V(C_3H_8)$;

$$V(O_2) = 5 \cdot 2 \text{ м}^3 = 10 \text{ м}^3.$$

Аналогично рассчитывается объём углекислого газа:

$$V(CO_2) = 3V(C_3H_8);$$

$$V(CO_2) = 3 \cdot 2 \text{ м}^3 = 6 \text{ м}^3.$$

Ответ. $V(O_2) = 10 \text{ м}^3$; $V(CO_2) = 6 \text{ м}^3$.

С помощью закона Авогадро можно найти *относительную плотность* двух газов. Если имеются одинаковые объёмы (и, следовательно, одинаковые количества) двух газов — А и В, то отношение их плотностей равно отношению масс, которое при одинаковых количествах равно отношению молярных масс:

$$\frac{\rho(B)}{\rho(A)} = \frac{m(B)/V}{m(A)/V} = \frac{m(B)}{m(A)} = \frac{\nu \cdot M(B)}{\nu \cdot M(A)} = \frac{M(B)}{M(A)}.$$

Это отношение называют относительной плотностью газа В по газу А:

$$D_A(B) = \frac{\rho(B)}{\rho(A)} = \frac{M(B)}{M(A)}.$$

Абсолютную плотность газа (обычно её измеряют в г/л) можно найти с помощью уравнения Клапейрона—Менделеева:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{p}{RT} \cdot M.$$

Содержание газа в смеси часто характеризуют *объёмной долей* φ , которая равна отношению объёма, занимаемого этим газом, к общему объёму смеси:

$$\varphi = \frac{V}{V_{\text{общ}}}.$$

Сумма объёмных долей всех компонентов смеси равна 1 (или 100%): $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$. Объёмная доля газа в смеси численно равна его мольной доле: $\varphi = \chi$.

Плотность смеси газов определяется *средней молярной массой*, которую находят как отношение общей массы смеси к общему количеству вещества. Для смеси двух газов:

$$M_{\text{ср}} = \frac{m_{\text{общ}}}{\nu_{\text{общ}}} = \frac{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{V_1 M_1 + V_2 M_2}{V_1 + V_2} = \varphi_1 M_1 + \varphi_2 M_2,$$

где V — объём газа, φ — его объёмная доля в смеси.

Задача 4. Найдите среднюю молярную массу и плотность (н. у.) воздуха, имеющего объёмный состав: 20,0% O_2 , 79,0% N_2 , 1,0% Ar .

Решение.

Поскольку объёмы газов пропорциональны их количествам (закон Авогадро), то среднюю молярную массу смеси газов можно выражать не только через количества, но и через объёмы:

$$M_{\text{ср}} = \frac{M_1 V_1 + M_2 V_2 + M_3 V_3}{V_1 + V_2 + V_3}.$$

Пусть объём смеси равен 100 л, тогда $V(O_2) = 20$ л, $V(N_2) = 79$ л, $V(Ar) = 1$ л. Подставляя эти значения в формулу, получим:

$$M_{\text{ср}} = \frac{32 \cdot 20 + 28 \cdot 79 + 40 \cdot 1}{20 + 79 + 1} = 28,9 \text{ г/моль}.$$

При нормальных условиях плотность равна молярной массе, делённой на молярный объём:

$$\rho = M_{\text{ср}}/V_m = \frac{28,9 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ г/моль}} = 1,29 \text{ г/л.}$$

Ответ. $M_{\text{ср}} = 28,9 \text{ г/моль}$; $\rho = 1,29 \text{ г/л}$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определите массу карбоната кальция, которая требуется для получения 67,2 л углекислого газа (н. у.).
2. Определите объём водорода (при температуре 25 °С и нормальном атмосферном давлении), который выделится при растворении 21,6 г алюминия в избытке разбавленной серной кислоты.
3. Рассчитайте объёмы газов (в пересчёте на н. у.), которые выделяются при растворении 22,4 г железа в кислотах, по следующим уравнениям:
а) $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$;
б) $2\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \xrightarrow{t} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{Fe} + 4\text{HNO}_{3(\text{разб})} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.
4. Рассчитайте объём водорода (н. у.), который выделится при растворении 13,5 г алюминия в кислоте.
5. Определите объём аммиака, который теоретически можно получить из 100 л азота. Какой объём водорода при этом израсходуется? Объёмы газов измерены при одинаковых условиях.
6. Сколько литров хлора (н. у.) выделится при взаимодействии 4,74 г перманганата калия с избытком концентрированной соляной кислоты?
7. При действии на 8,2 г смеси карбонатов кальция и магния избытком соляной кислоты выделилось 2,116 л газа (н. у.). Найдите состав смеси в массовых процентах.
8. Вычислите объём воздуха, содержащего 20% кислорода по объёму, который необходим для сжигания 500 л метана.
9. При сгорании 25 л газообразного углеводорода образовалось 75 л оксида углерода(IV) и 100 л паров воды. Определите формулу углеводорода.
10. Определите объём аммиака, который можно получить из 200 м³ азота, если выход продукта реакции составляет 45%.
11. Оксид углерода и оксид азота имеют одну и ту же плотность при одинаковых условиях. Определите формулы оксидов.
12. Газовая смесь состоит из 20 л азота и 10 л аммиака. Сколько молекул азота приходится на одну молекулу аммиака в этой смеси? Сколько атомов азота приходится на один атом водорода?

13. Молярное соотношение водорода и азота в смеси, предназначенной для синтеза аммиака, равно 3 : 1. Определите объёмную долю водорода и среднюю молярную массу смеси.
14. Смесь гелия с неизвестным газом имеет среднюю молярную массу 3 г/моль. Определите этот газ и найдите его объёмную долю в смеси.
15. Определите объёмную долю водорода в газовой смеси, полученной при электролитическом разложении воды.

§ 7

Классификация химических реакций.

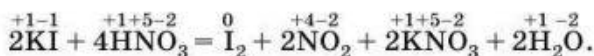
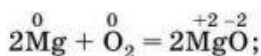
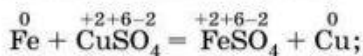
Окислительно-восстановительные реакции

Число реакций, протекающих между веществами, огромно. Для их систематизации было предложено несколько классификаций, однако ни одна из них не является полной. При составлении любой классификации сначала выбирают признак, по которому проводят сравнение. Так, используя в качестве признака классификации тепловой эффект, реакции подразделяют на *экзотермические*, т. е. протекающие с выделением теплоты, и *эндотермические*, протекающие с поглощением теплоты. По обратимости реакции делят на обратимые и необратимые. Если реакция *обратима*, то в реакционной смеси в любой момент времени присутствуют как продукты, так и исходные вещества. *Необратимые* реакции, например горение древесины, протекают до конца. Однако при изменении условий некоторые необратимые реакции становятся обратимыми. Например, в случае горения водорода в кислороде это происходит при температуре выше 3000 °С. Реакции, в которых участвуют катализаторы, называют *каталитическими*. Используют и другие признаки сравнения.

В химии очень важна классификация реакций по наличию или отсутствию переноса электронов, т. е. их перехода от одних атомов к другим. Формально о протекании этих процессов судят по изменению особой величины — *степени окисления*. Так называют условный заряд атома в соединении, исходя из предположения, что все связи в соединении ионные, т. е. общие электронные пары в молекулах смещены к атому с большей электроотрицательностью: HF , K_2SO_4 . В простых веществах степень окисления равна нулю.

Процессы, в результате которых хотя бы один или несколько элементов меняют степень окисления, называют

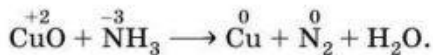
окислительно-восстановительными. К их числу принадлежат все реакции с участием простых веществ, а также некоторые взаимодействия сложных веществ:



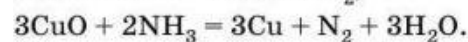
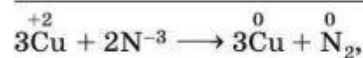
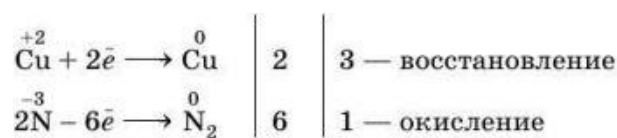
При окислительно-восстановительных реакциях электроны переходят от одних атомов к другим. Атом, отдающий электроны, т. е. повышающий степень окисления, называют *восстановителем*, а атом, принимающий электроны (его степень окисления понижается), — *окислителем*. Часто термины «окислитель» и «восстановитель» переносят и на вещества, в состав которых входят соответствующие атомы. В результате реакции окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется.

К числу наиболее типичных окислителей принадлежат простые вещества, образованные элементами-неметаллами с высокой электроотрицательностью, — галогены, кислород, а также соединения элементов в высших степенях окисления, такие как перманганат калия KMnO_4 , нитрат калия KNO_3 , дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, азотная кислота HNO_3 , концентрированная серная кислота H_2SO_4 . Восстановительные свойства характерны для металлов, а также некоторых неметаллов (водорода, углерода, кремния) и соединений элементов в низких степенях окисления (HI , H_2S , SnCl_2 , FeCl_2 , CuCl , CrSO_4 , NH_3 , CO).

Один из способов расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций — *метод электронного баланса* — основан на том, что число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. В качестве примера рассмотрим взаимодействие оксида меди(II) с аммиаком:

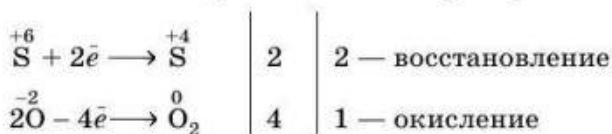
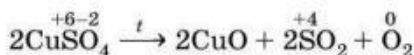


Определив степени окисления атомов всех элементов, находим, что в результате реакции степени окисления изменяют только медь и азот:



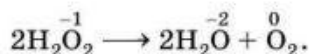
$\overset{+2}{\text{Cu}}$ (CuO) — окислитель; $\overset{-3}{\text{N}}$ (NH_3) — восстановитель.

Известны также *внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции*, в этих случаях и окислитель, и восстановитель входят в состав одного и того же соединения. К их числу принадлежат реакции термического разложения некоторых веществ, например сульфата меди(II):

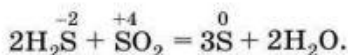


$\overset{+6}{\text{S}}$ — окислитель; $\overset{-2}{\text{O}}$ — восстановитель.

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции, при которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, находящийся в исходном веществе в промежуточной степени окисления, называют реакциями *диспропорционирования*. К числу таких реакций принадлежит разложение пероксида водорода на воду и кислород:



В обратном случае, когда в результате реакции атомы одного и того же элемента, находящиеся в разных степенях окисления, приобретают одну промежуточную, процесс называют *сопропорционированием*. Примером служит взаимодействие сероводорода с сернистым газом, приводящее к образованию серы:



Для расстановки коэффициентов в сложных уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах, удобно использовать *метод электронно-ионного баланса*. Он также позволяет предсказывать продукты реакций. В большинстве случаев в реакции участвуют три вещества — окислитель, восстановитель и вещество, определяющее среду раствора. Многие окислители (перманганат, дихромат) наиболее активны в кислотной среде. Для её создания в реакционную смесь добавляют разбавленный раствор серной кислоты. Синтез соединений переходных металлов в высоких степенях окисления обычно проводят в щелочной среде — в присутствии щёлочи или соды.

Для составления электронно-ионного баланса записывают уравнения полуреакций, в которых указывают формулы реальных частиц, присутствующих в водном растворе. Так, растворимые в воде сильные электролиты в этих уравнениях записывают в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты и осадки — в молекулярном виде. Для записи уравнений полуреакций не требуется знать степени окисления отдельных элементов — это особенно важно при расстановке коэффициентов в уравнениях реакций с участием сложных органических веществ.

Для уравнивания числа атомов в левой и правой частях схемы полуреакции (эту операцию называют составлением материального баланса) в одну из частей схемы дописывают формулы: если реакция протекает в кислотной среде — H_2O и H^+ , в щелочной — H_2O и OH^- , а в нейтральной используют любой из этих двух вариантов, но обязательно один и тот же в обеих схемах. После того как материальный баланс составлен, подсчитывают суммарные заряды в левой и правой частях схемы реакции и по их разности определяют число отданных или принятых электронов. Далее полученные уравнения полуреакций суммируют, уравнивая число отданных и принятых электронов, и таким образом получают конечное уравнение.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие растворов перманганата калия и сульфита натрия в различных средах. Глубина восстановления перманганат-ионов в водном растворе зависит от кислотности среды: в сильно щелочной среде получают манганаты(VI) зелёного цвета, в средах, близких к нейтральным, выпадает бурый осадок гидратированного оксида марганца(IV) MnO_2 , а в кислотной среде образуются практически бесцветные растворы солей марганца(II) (схема 2).

Продукты восстановления перманганата калия в различных средах



Итак, в кислотной среде в реакции участвуют следующие реагенты:

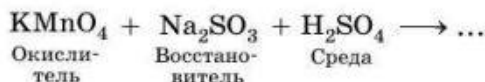


Схема полуреакции восстановления показывает, что перманганат-ионы восстанавливаются до ионов марганца(II):



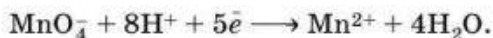
В этой схеме необходимо уравнивать число атомов кислорода. Учитывая, что реакция протекает в кислотной среде, допишем в правой части схемы формулу воды с соответствующим коэффициентом:



Изменив правую часть схемы полуреакции, мы нарушили баланс по водороду. Для его восстановления необходимо добавить в левую часть схемы восемь ионов водорода:

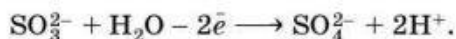


Теперь числа атомов каждого вида в левой и правой частях схемы полуреакции равны — материальный баланс составлен. Уравниваем заряды. Суммарный заряд в левой части схемы: $-1 + 8 = +7$, а в правой части $+2$. Таким образом, в левую часть уравнения полуреакции необходимо дописать пять электронов:

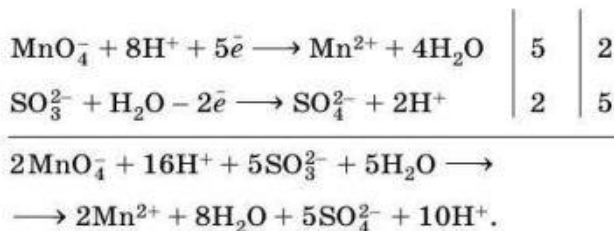


Заметим, что это и соответствует восстановлению марганца(VII) в марганец(II).

Рассуждая аналогично, составим уравнение второй полуреакции:



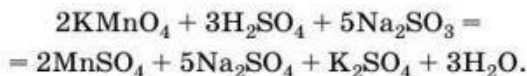
Продуктом окисления сульфита является сульфат, в котором сера находится в высшей степени окисления. Записав оба уравнения в столбик, уравнив число отданных и принятых электронов и просуммировав уравнения полуреакций, получаем общее уравнение в ионном виде:



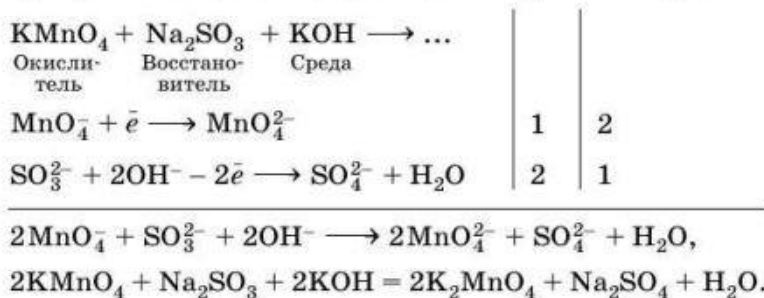
После «приведения подобных» уравнение приобретает вид:



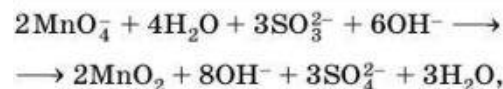
Для превращения ионного уравнения в молекулярное необходимо дописать формулы противоионов, не участвующих в процессе переноса электронов:



Ниже приведены примеры расстановки коэффициентов в уравнениях реакций восстановления перманганата калия сульфитом натрия в щелочной и нейтральной средах.



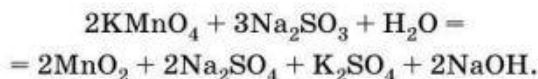
KMnO_4	$+$	Na_2SO_3	$+$	H_2O	$\longrightarrow \dots$		
Окисли- тель		Восстано- витель		Среда			
MnO_4^-	$+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$+$	$3\bar{e}$	$\longrightarrow$	MnO_2	$+ 4\text{OH}^-$
						3	2
SO_3^{2-}	$+$	2OH^-	$-$	$2\bar{e}$	$\longrightarrow$	SO_4^{2-}	$+ \text{H}_2\text{O}$
						2	3



Обратите внимание, что в водном растворе после протекания реакции присутствуют два типа анионов (сульфат и гидроксид) и два типа катионов (натрий и калий). Все они образуют между собой соединения, хорошо растворимые в воде. Поэтому при составлении молекулярного уравнения можно записать формулы продуктов по-разному:

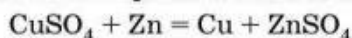


или



Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе и технике. Фотосинтез, дыхание, брожение, накопление энергии в клетках сопровождаются переносом электронов. Разделяя процессы окисления и восстановления, удаётся превращать энергию химических реакций в электрическую. Этот процесс лежит в основе действия гальванических элементов и аккумуляторов.

Простейший *гальванический элемент* Даниэля (рис. 16, а) состоит из двух стаканов с растворами сульфатов цинка и меди, в которые погружены цинковый и медный электроды. Цинк активнее меди, поэтому он легче отдаёт электроны — окисляется до ионов Zn^{2+} , которые переходят в раствор. Электрод, на котором происходит окисление, называют *анодом*. В элементе Даниэля анод заряжен отрицательно. Процесс восстановления протекает на *катоде*: ионы меди из раствора сульфата меди принимают электроны, превращаясь в металл. По внешней цепи от анода к катоду протекает электрический ток. Так энергия химической реакции



превращается в электрическую.

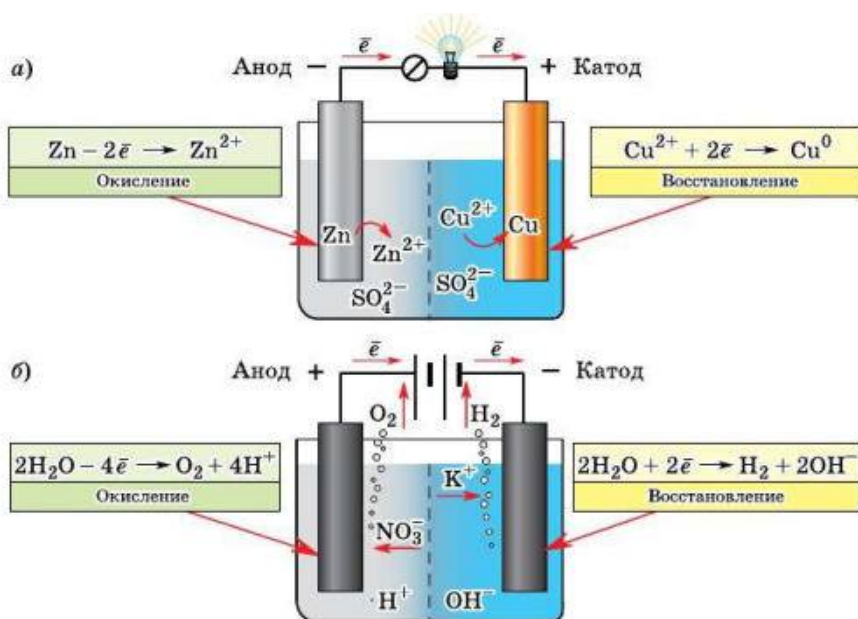
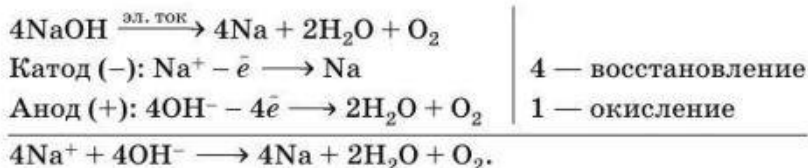


Рис. 16. Электрохимические устройства: а — гальванический элемент Даниэля; б — электролизёр, в котором протекает электролиз раствора нитрата калия

Обратный процесс имеет место при *электролизе* (рис. 16, б). Так называют явления, происходящие при пропускании электрического тока через расплав или раствор электролита. В электролизёре катод всегда заряжен отрицательно, а анод — положительно. При электролизе расплава соли или щёлочи на катоде происходит восстановление катионов металла, а на аноде — окисление анионов кислотного остатка. Так, расплавленный хлорид натрия превращается в натрий (на катоде) и хлор (на аноде), а гидроксид натрия — в натрий (на катоде), воду и кислород (на аноде):



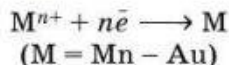
В процессах электролиза, протекающих в водных растворах, может участвовать вода, которая может быть как окислителем за счёт атомов водорода, так и восстановителем за счёт атомов кислорода.

Электролиз водных растворов

Процессы, происходящие

на КАТОДЕ

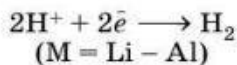
1. Восстановление катиона металла



2. Восстановление воды

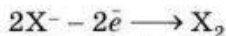


или

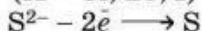


на АНОДЕ

1. Окисление аниона



(X = Cl, Br, I)



2. Окисление воды



или $4OH^- - 4\bar{e} \longrightarrow 2H_2O + O_2$
(если анион F^- или кислородсодержащей неорганической кислоты)

На катоде вода восстанавливается до газообразного водорода (схема 3). Эта полуреакция происходит при электролизе растворов соединений активных металлов — тех, которые стоят в ряду напряжений левее марганца. Если же металл находится правее марганца, то на катоде восстанавливается не вода, а ионы металла, при этом металл выделяется в свободном виде. При электролизе растворов солей металлов средней активности (от марганца до свинца) на катоде возможно одновременное выделение металла и водорода.

На аноде вода окисляется до газообразного кислорода. Эта полуреакция происходит в растворах солей кислородсодержащих кислот — нитратов, сульфатов, фосфатов, карбонатов. Если же анионы кислотного остатка не содержат атомов кислорода, то на аноде окисляются именно эти ионы (за исключением ионов F^-). В растворах щелочей на аноде окисляются гидроксид-ионы.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дайте определения понятий: «степень окисления», «окислитель», «восстановитель», «окисление», «восстановление».
2. Определите степени окисления элементов по формулам следующих веществ: N_2O , N_2 , NH_3 , NO_2 , HNO_3 , KNO_3 , $Ca(NO_3)_2$, Ca , CaH_2 , CaO , $CaCO_3$, H_2 , H_2O , CO_2 , CF_4 .
3. Используя текст параграфа, составьте таблицу «Типичные окислители и восстановители».
4. Приведите примеры реакций, в которых элементы-неметаллы выступают в качестве окислителей; восстановителей.

5. Почему простые вещества — металлы в химических реакциях проявляют только восстановительные свойства?
6. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, укажите окислитель и восстановитель в каждой реакции:

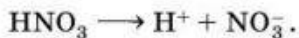
а) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$; $\text{NO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{KNO}_3 + \text{Pb} \rightarrow \text{KNO}_2 + \text{PbO}$;	б) $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{HCl}$; $\text{PbO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Pb} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$.
---	---
7. Уравняйте схемы полуреакций: а) $\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-$; б) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$; в) восстановления ClO_3^- в Cl_2 в кислотной среде; г) окисления Fe^{2+} до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в щелочной среде.
8. Допишите продукты реакций и расставьте коэффициенты методом электронно-ионного баланса:

$\text{KMnO}_4 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
 $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \text{ (конц)} \rightarrow \text{NO}_2 + \dots$;
 $\text{FeSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \dots$;
 $\text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц)} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \dots$;
 $\text{SO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$;
 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$;
 $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \dots \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$;
 $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots + \text{NO}_2$;
 $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{Cl}_2 + \dots \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + \dots + \text{H}_2\text{O}$.
9. Что такое электролиз? Напишите уравнения реакций электролиза водных растворов хлорида меди(II), бромида натрия, сульфата магния.
10. При электролизе раствора хлорида натрия на катоде выделилось 4,0 г водорода. Какой газ выделился на аноде? Каков его объём при нормальных условиях? Сколько граммов щёлочи при этом образовалось?
11. Приведите формулы трёх веществ, при электролизе водных растворов которых происходит разложение воды.

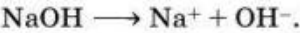
§ 8

Важнейшие классы неорганических веществ. Реакции ионного обмена

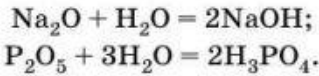
Среди химических превращений, происходящих без изменения степеней окисления атомов, следует выделить реакции между оксидами, кислотами, основаниями и солями. *Оксиды* — это вещества, состоящие из двух элементов, один из которых — кислород в степени окисления -2 , например оксид алюминия Al_2O_3 , оксид углерода(II) CO . Согласно теории Аррениуса, *кислоты* содержат в своём составе атомы водорода и диссоциируют в воде с образованием катионов H^+ :



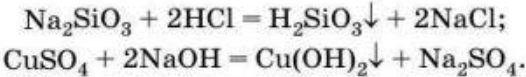
В состав *оснований* входят катионы (преимущественно металлов) и гидроксогруппы, которые переходят в раствор в виде анионов:



Многие кислоты и основания можно рассматривать как продукты присоединения воды к оксидам, поэтому их называют *гидроксидами*. Каждому оксиду, таким образом, отвечает определённый гидроксид, например оксиду серы(VI) SO_3 соответствует гидроксид H_2SO_4 — серная кислота. Оба этих вещества обладают сходными кислотно-основными свойствами. Чтобы получить из оксида гидроксид, во многих случаях достаточно провести реакцию с водой:



Однако оксид кремния(IV), а также оксиды, которым соответствуют нерастворимые основания, напрямую с водой не взаимодействуют. В таких случаях гидроксиды получают косвенным путём по реакциям обмена:



Вы уже знаете, что оксиды и гидроксиды, реагирующие с кислотами с образованием солей, называют *основными*, оксиды и гидроксиды, вступающие в реакцию с основаниями, — *кислотными* (ангидридами кислот), а те, которые способны реагировать и с кислотами, и с основаниями, — *амфотерными* (рис. 17). Реакции между оксидами и гидроксидами различной кислотно-основной природы приводят



Рис. 17. Классификация солей

+ H₂O (гидратация)

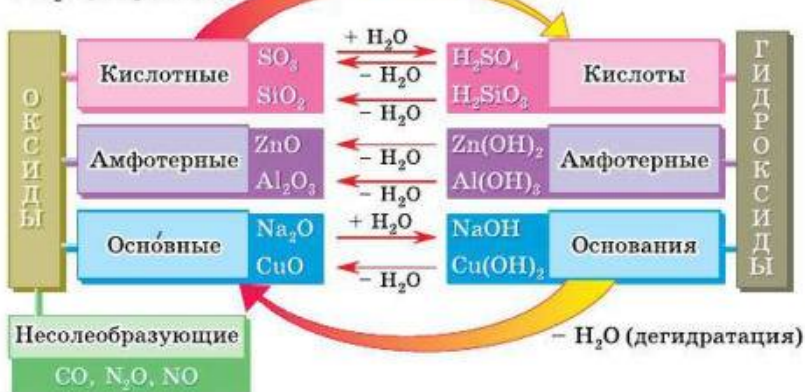
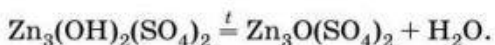


Рис. 18. Классификация оксидов и гидроксидов

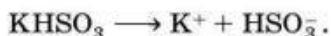
к образованию солей. Известны также и *несолеобразующие оксиды*, которым нет соответствующих кислот или оснований. Соль можно рассматривать как продукт замещения атомов водорода в кислоте на другие катионы, например ионы металла, или гидроксогрупп в основании на кислотный остаток.

При неполном замещении атомов водорода в молекулах кислоты образуются *кислые соли*, например NaHSO₄ — гидросульфат натрия, Ca(HCO₃)₂ — гидрокарбонат кальция, а при неполном замещении гидроксогрупп в составе оснований — *основные*: Cu₂(OH)₂SO₄ — сульфат гидроксомеди(II), или гидросульфат меди(II). Известны также и другие типы солей (рис. 18). Так, при нагревании некоторые основные соли теряют воду, превращаясь в *оксосоли*:

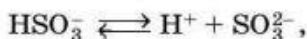


Смешанными называют соли, содержащие один или несколько разных кислотных остатков (Ca₂SO₄CO₃ · 4H₂O — тетрагидрат сульфата-карбоната кальция, найденный в природе в виде редкого минерала), а *двойными* — соли, содержащие один анион и более одного катиона. Многие двойные соли обладают более низкой растворимостью, чем средние соли, и поэтому легко кристаллизуются при охлаждении растворов. Так, из горячего раствора, полученного смешением растворов сульфатов калия и алюминия, при охлаждении выделяются октаэдрические кристаллы квасцов KAl(SO₄)₂ · 12H₂O — двенадцативодного сульфата калия-алюминия.

Практически все основные соли малорастворимы в воде, в то время как кислоты имеют высокую растворимость. Будучи сильными электролитами, все они нацело диссоциируют на ион металла и ион кислотного остатка:



Ион кислотного остатка способен в незначительной степени как отщеплять катионы водорода (диссоциация):



так и взаимодействовать с водой с образованием гидроксид-ионов (гидролиз):

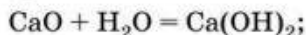


В зависимости от того, какой из этих процессов преобладает, растворы кислых солей могут быть кислотными или щелочными. Если соль образована слабой кислотой, реакция среды слабощелочная, а если сильной или средней — слабокислотная.

Между оксидами, гидроксидами и солями существует *генетическая связь*, которую можно выразить последовательностью кислотно-основных реакций:

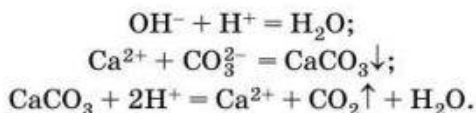


Для получения щёлочи следует провести реакцию основного оксида с водой. Щёлочь может быть нейтрализована кислотой или её ангидридом, при этом образуется соль. Из неё можно получить другую соль, плохо растворимую в воде, а затем — растворимую соль:



Последние три реакции являются реакциями *ионного обмена*. Они протекают в направлении связывания ионов в малорастворимые соединения (осадки), газы или слабые электролиты (вода, угольная кислота). Некоторые слабые кислоты (H_2CO_3 , H_2SO_3) малоустойчивы и распадаются на воду и кислотный оксид, который выделяется в виде газа. Удаление продукта из сферы реакции, согласно принципу Ле Шателье, приводит к смещению равновесия вправо. Суть происходя-

щих при этом превращений выражают сокращённые ионные уравнения:



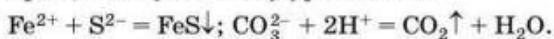
Лабораторный опыт 1. Реакции ионного обмена

1. К растворам нитрата свинца, карбоната натрия, сульфата натрия прилейте соляную кислоту. В каком случае реакция не протекает? Почему протекают остальные реакции? Напишите уравнения реакций и укажите их признаки.

2. К раствору сульфата меди(II) прилейте раствор гидроксида натрия. Что наблюдаете? Подействуйте на выпавший осадок соляной кислотой. Напишите уравнения реакций. Что является движущей силой реакций ионного обмена?

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните смысл терминов «оксид», «гидроксид», «соль». Какие гидроксиды называют кислотами, а какие — основаниями?
2. Приведите формулу амфотерного гидроксида и проиллюстрируйте его свойства уравнениями реакций.
3. Как получить из магния сульфат магния, из меди — сульфат меди(II), из углекислого газа — раствор гидрокарбоната кальция? Напишите уравнения реакций.
4. Предложите три способа получения сульфата кальция.
5. Приведите примеры трёх малорастворимых веществ и напишите уравнения реакций обмена, в результате которых они могут быть получены.
6. Приведите примеры трёх слабых электролитов и напишите уравнения реакций обмена, в результате которых они могут быть получены.
7. Между какими ионами происходит взаимодействие при смешении растворов: а) нитрата серебра и хлорида натрия; б) карбоната натрия и серной кислоты; в) хлорида бария и серной кислоты; г) гидроксида натрия и серной кислоты; д) гидроксида бария и серной кислоты?
8. Напишите по два уравнения реакций, отвечающих каждому сокращённому ионному уравнению:



9. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
- $$\text{P} \longrightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2;$$
- $$\text{Mg} \longrightarrow \text{MgCl}_2 \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{MgSO}_4 \longrightarrow \text{MgCO}_3;$$
- $$\text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4;$$
- $$\text{Cu} \longrightarrow \text{CuCl}_2 \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CuO} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2.$$
10. С какими из перечисленных веществ реагирует серная кислота: Na_2SO_4 , Cu , Al , CO_2 , BaCl_2 , KOH ? Напишите уравнения реакций.
11. С какими из перечисленных веществ реагирует гидроксид натрия: H_2SO_4 , Cu , CO_2 , Na_2CO_3 , CuCl_2 , KNO_3 ? Напишите уравнения реакций.

§ 9 Растворы

Большинство веществ, встречающихся в природе и используемых в быту, представляют собой смеси. Так, *растворы* — однородные смеси, состоящие из растворителя, растворённого вещества и возможных продуктов их взаимодействия. Растворы широко распространены в окружающем мире. Чай, лимонад, соки, молоко, жидкие моющие средства, кровь, жидкость для заполнения аккумуляторов, питьевая вода — всё это примеры водных растворов. Все они жидкие, т. е. раствор находится в том же агрегатном состоянии, что и растворитель (вода). Хотя под растворами в быту обычно подразумевают жидкости, известны также твёрдые и газообразные растворы. Примерами твёрдых растворов могут служить некоторые сплавы, например сплав золота с серебром, используемый ювелирами для создания украшений. Воздух представляет собой раствор, находящийся в газообразном состоянии.

Если оба вещества, составляющие раствор, находятся в одном и том же агрегатном состоянии, то трудно определить, какое из них является растворителем, а какое — растворённым веществом. Принято называть растворителем вещество, которое находится в том же агрегатном состоянии, что и раствор, и количественно в нём преобладает.

Количество растворённого вещества, содержащееся в данном количестве раствора или растворителя, называют *концентрацией*. Вам уже известна *массовая доля растворённого вещества* w , представляющая собой отношение массы вещества к массе раствора. Массовую долю, выраженную

Способы выражения количественного состава раствора

Величина	Формула	Физический смысл
Массовая доля (процентная концентрация), w	$w = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})}$	Отношение массы растворённого вещества к массе раствора
Мольная доля, χ	$\chi = \frac{\nu(\text{вещества})}{\nu(\text{вещества}) + \nu(\text{растворителя})}$	Отношение количества растворённого вещества к количеству растворённого вещества и растворителя
Молярная концентрация (молярность), c , моль/л	$c = \frac{\nu(\text{вещества})}{V(\text{раствора})}$	Отношение количества растворённого вещества к объёму раствора



в процентах, иногда называют *процентной концентрацией* раствора. Она показывает, сколько граммов растворённого вещества находится в 100 г раствора.

Существуют и другие способы выражения концентрации раствора (табл. 5). Так, *мольную долю растворённого вещества* χ находят, разделив количество растворённого вещества, содержащееся в определённой порции раствора, на общее количество растворённого вещества и растворителя в той же порции раствора.

Задача 1. Определите мольную долю серной кислоты в 20%-м её растворе.

Решение.

Пусть масса раствора равна 100 г. Найдём массы кислоты и воды в растворе:

$$m(\text{в-ва}) = w m(\text{р-ра});$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \cdot 100 \text{ г} = 20 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{в-ва});$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ г} - 20 \text{ г} = 80 \text{ г}.$$

Для определения мольной доли серной кислоты требуется определить количества веществ серной кислоты и воды:

$$v = \frac{m}{M};$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{20 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,20 \text{ моль};$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{80 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 4,44 \text{ моль}.$$

Определим мольную долю кислоты по формуле:

$$\chi(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{v(\text{H}_2\text{SO}_4)}{v(\text{H}_2\text{SO}_4) + v(\text{H}_2\text{O})};$$

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,20 \text{ моль}}{(0,20 + 4,44) \text{ моль}} = 0,043.$$

О т в е т. $\chi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,043$.

Концентрацию растворов часто выражают через количество растворённого вещества, содержащегося в одном литре раствора (рис. 19). Такую концентрацию называют *молярной* или *молярностью* и выражают в молях, делённых на литр (моль/л). Раствор с концентрацией вещества 1 моль/л называют *одномолярным* (1 М)¹, с концентрацией 0,1 моль/л — *децимолярным* (0,1 М), с концентрацией 0,01 моль/л — *сантимольным* (0,01 М).

Растворы определённой молярности готовят в специальных мерных колбах с тонким и длинным горлышком, на которое нанесена специальная кольцевая метка, точно соответствующая определённому объёму. Для приготовления раствора в чисто вымытую колбу через воронку насыпают растворяемое вещество, смывая его остатки небольшими порциями воды.

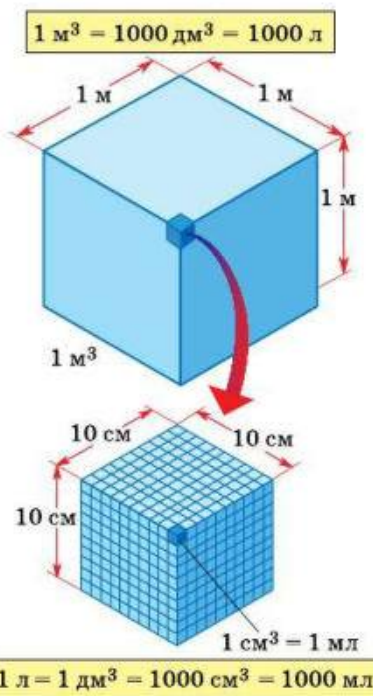


Рис. 19. Соотношение между различными единицами объёма

¹ В скобках приведены общепринятые в химической литературе сокращённые обозначения молярной концентрации через прописную букву «М».



Рис. 20.
Приготовление
раствора в мерной
колбе

Затем наполняют колбу водой до половины, круговыми движениями руки перемешивают её содержимое, добиваясь растворения вещества, а затем доливают воду до метки, т. е. до тех пор, пока нижний край мениска жидкости не достигнет метки (рис. 20). Например, для приготовления 100 мл 1,0 М раствора гидроксида натрия необходимо взять навеску (точно взвесить) 0,1 моль щёлочи, т. е. 4,0 г, поместить навеску в мерную колбу объёмом 100 мл и довести уровень жидкости до метки.

Работая с растворами известной молярной концентрации, можно количественно осуществлять многие реакции, не прибегая к взвешиванию. Допустим, из 2 М раствора серной кислоты и 2 М раствора гидроксида натрия требуется приготовить 0,2 моль сульфата натрия. Согласно уравнению реакции



вещества реагируют в мольном соотношении 2 : 1. Иными словами, для приготовления 1 моль сульфата натрия необходимо 2 моль гидроксида натрия и 1 моль серной кислоты. Чтобы получить требуемое количество сульфата натрия — 0,2 моль, надо взять 0,4 моль гидроксида натрия и 0,2 моль серной кислоты, т. е. смешать 200 мл 2 М раствора гидроксида натрия и 100 мл 2 М раствора серной кислоты. При выпаривании воды из полученного раствора выделяются бесцветные кристаллы соли.

Для получения такого же количества гидросульфата натрия в соответствии с уравнением реакции



объём раствора гидроксида натрия должен быть уменьшен вдвое: 100 мл 2 М NaOH и 100 мл 2 М H₂SO₄.

Растворы с точно определённой молярной концентрацией растворённого вещества находят широкое применение в химическом анализе. Например, концентрацию соляной кислоты можно определить по количеству израсходованной на реакцию нейтрализации щёлочи — гидроксида натрия:



Для этого готовят раствор щёлочи определённой концентрации, например 0,1 М. Такие растворы, концентрация которых известна с высокой точностью, называют рабочими или *стандартными*. Стандартные растворы обычно хранят в специальных ёмкостях, защищённых от попадания углекислого газа из воздуха и снабжённых бюретками — тонкими градуированными трубками с краном на конце. Бюретка позволяет точно отмерять объём жидкости. Из анализируемого раствора кислоты при помощи специальной химической пипетки берут несколько одинаковых проб, например по 10 мл. Каждую пробу, называемую *аликвотой*, переносят в коническую колбу и добавляют в неё несколько капель индикатора — фенолфталеина. Фенолфталеин в кислоте остаётся бесцветным. Затем каждую из аликвот по очереди нейтрализуют щёлочью, прибавляя её из бюретки по каплям до тех пор, пока в колбе не появится устойчивая малиновая окраска (рис. 21). Точный объём щёлочи, пошедшей на нейтрализацию аликвоты кислоты, записывают. Например, мы взяли три аликвоты соляной кислоты объёмом 10 мл. На их нейтрализацию израсходовали 6,87 мл, 6,92 мл и 6,85 мл 0,1 М раствора NaOH. Обработку полученных экспериментальных данных начинают с усреднения значений.



Рис. 21. Титрование

Определим среднее арифметическое полученных трёх чисел:

$$V_{\text{cp}}(\text{NaOH}) = \frac{6,87 + 6,92 + 6,85}{3} = 6,88 \text{ мл.}$$

Далее вычислим количество вещества гидроксида натрия в этом объёме раствора:

$$v = cV;$$

$$v(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ ммоль/мл} \cdot 6,88 \text{ мл} = 0,688 \text{ ммоль.}$$

Вся щёлочь израсходовалась на нейтрализацию соляной кислоты. Таким образом, во взятой нами аликвоте объёмом 10 мл содержалось эквивалентное количество соляной кисло-

ты, т. е. столько же молей — 0,688 ммоль HCl. Отсюда не-
трудно найти концентрацию раствора кислоты:

$$c = \frac{\nu}{V};$$

$c(\text{HCl}) = 0,688 \text{ ммоль}/10 \text{ мл} = 0,0688 \text{ ммоль}/\text{мл}$, или
0,0688 М.

Описанный метод объёмного анализа называют *титрова-
нием*.

Для того чтобы по молярной концентрации определить
массовую долю растворённого вещества и наоборот, нужно
знать плотность раствора. Рассмотрим две задачи.

Задача 2. Определите массовую долю азотной кислоты в
4 М растворе ($\rho = 1,13 \text{ г}/\text{мл}$).

Решение.

В 1 л 4 М раствора содержится 4 моль растворённого вещества
(азотной кислоты). Рассчитаем массу такого раствора:

$$m(\text{р-ра}) = \rho V; m(\text{р-ра}) = 1,13 \text{ г}/\text{мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1130 \text{ г}.$$

Масса азотной кислоты:

$$m(\text{HNO}_3) = \nu M; m(\text{HNO}_3) = 4 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г}/\text{моль} = 252 \text{ г}.$$

Найдём массовую долю вещества (в процентах):

$$w(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3) \cdot 100\%}{m(\text{р-ра})};$$

$$w(\text{HNO}_3) = \frac{252 \text{ г} \cdot 100\%}{1130 \text{ г}} = 22,3\%.$$

Ответ. 22,3%.

Задача 3. Определите молярность 20%-го раствора гидро-
ксида калия ($\rho = 1,19 \text{ г}/\text{мл}$).

Решение.

Молярность — отношение количества растворённого вещества
к объёму раствора. Пусть объём раствора равен 1 л (1000 мл).

Найдём его массу:

$$m(\text{р-ра}) = \rho V = 1,19 \text{ г}/\text{мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1190 \text{ г}.$$

Масса гидроксида калия составляет 20% от массы раствора:

$$m(\text{KOH}) = \frac{1190 \text{ г} \cdot 20\%}{100\%} = 238 \text{ г}.$$

Определим количество вещества гидроксида калия:

$$\nu = \frac{m}{M}; \nu(\text{KOH}) = \frac{238 \text{ г}}{56 \text{ г}/\text{моль}} = 4,25 \text{ моль}.$$

Вычислим молярную концентрацию вещества:

$$c(\text{KOH}) = \frac{4,25 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 4,25 \text{ моль}/\text{л}.$$

Таким образом, молярная концентрация гидроксида калия со-
ставляет 4,25 моль/л, или 4,25 М.

Ответ. 4,25 М.

При растворении вещества в воде число молекул воды, находящихся на поверхности раствора, уменьшается (рис. 22). Давление водяного пара над раствором оказывается ниже, чем над чистым растворителем, поэтому растворы нелетучих веществ кипят при более высокой температуре, чем растворитель. Особенно заметно это в случае растворов электролитов: при диссоциации количество частиц растворённого вещества возрастает в несколько раз. Так, 25%-й раствор поваренной соли кипит при температуре 105 °С, а 50%-й раствор хлорида магния — при 120 °С. По аналогичной причине, из-за уменьшения доли частиц растворителя, температура замерзания водных растворов ниже, чем температура плавления льда. На этом основано использование различных солей (хлорид натрия, хлорид кальция, ацетат аммония) для борьбы с гололёдом. В лабораторной практике некоторые соли, перемешанные с мелкими кусками льда, применяют в качестве охлаждающих смесей. Смесью, состоящая из трёх частей толчёного льда и одной части поваренной соли, замерзает при –21 °С, а смесь из трёх частей кристаллического хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и двух частей снега — при –55 °С.

Растворение вещества в воде сопровождается выделением или поглощением теплоты. Это объясняется тем, что в процессе растворения разрушается кристаллическая решётка, что требует затрат энергии, и происходит гидратация образующихся ионов, в ходе которой теплота выделяется. Если энергия гидратации превосходит затраты энергии на разрушение кристалла, растворение сопровождается разогреванием раствора. На этом основано действие некоторых грелок, которые при заполнении холодной водой разогреваются без подвода тепла извне. С большим экзотермическим эффектом

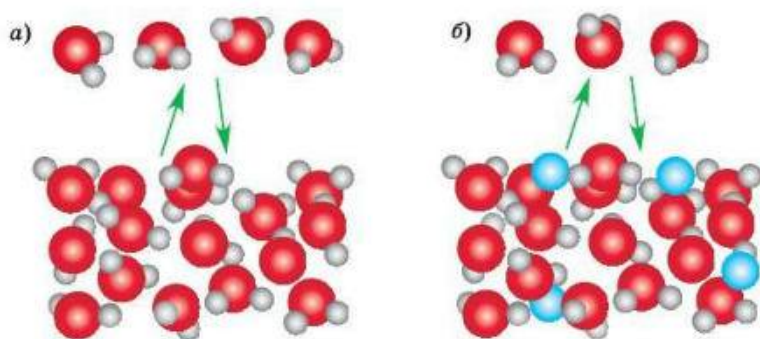


Рис. 22. Испарение воды из чистого растворителя (а) и раствора (б). Часть поверхности раствора занята частицами растворённого вещества

протекает растворение щелочей, безводной (кальцинированной) соды. При добавлении в воду концентрированной серной кислоты раствор даже закипает, что неудивительно, — это вещество образует прочные гидраты, а затрат энергии на разрушение кристаллической решётки не требуется, ведь серная кислота — жидкость. Напротив, приготовление растворов нитрата аммония, хлорида кальция сопровождается значительным понижением температуры.

Массу вещества, приходящуюся на 100 г воды в насыщенном растворе, называют *растворимостью*. Растворимость многих веществ (например, калийной селитры KNO_3 , бертолетовой соли KClO_3) сильно зависит от температуры, что графически выражают в виде кривых растворимости (рис. 23).

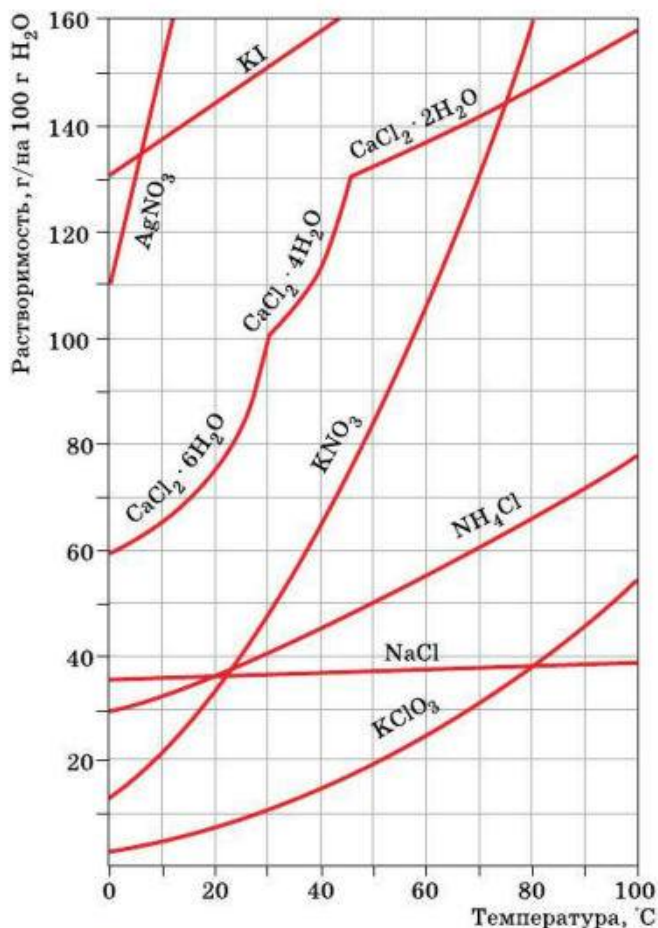
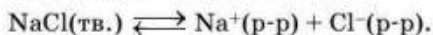


Рис. 23. Кривые растворимости некоторых солей

При охлаждении водных растворов некоторые соли выделяют-ся в виде *кристаллогидратов*, содержащих молекулы воды (кристаллизационную воду). При нагревании до определённой температуры эти вещества постепенно теряют воду, превращаясь в безводные соли. В случае образования кристаллогидратов на кривых растворимости наблюдаются изломы. Например, из насыщенного раствора хлорида кальция при температуре выше 45 °С кристаллизуется дигидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в интервале 30—45 °С — тетрагидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а ниже 30 °С — гексагидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для получения безводной соли необходимо нагреть вещество до 260 °С.

Растворимость ионных соединений в воде значительно выше, чем в менее полярных растворителях, таких как этиловый спирт или ацетон, поэтому при добавлении этих растворителей к насыщенному водному раствору соли, например нитрата калия, наблюдается кристаллизация. Такую операцию называют *высаливанием*.

На растворимость веществ в воде влияет присутствие в растворе одноимённых ионов. Так, добавление концентрированной соляной кислоты к насыщенному раствору хлорида натрия приводит к кристаллизации соли. Согласно принципу Ле Шателье, введение большого числа хлорид-ионов из соляной кислоты приводит к смещению равновесия растворения влево:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что называют растворами? Приведите примеры жидких, газообразных и твёрдых растворов.
2. По каким свойствам растворы близки химическим соединениям, а по каким отличаются от них?
3. Определите суммарное количество вещества ионов в 1 л 0,03 М раствора сульфата алюминия.
4. В мерную колбу объёмом 500 мл поместили 10 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и заполнили её водой до метки. Какова молярность полученного раствора?
5. Определите массу гидроксида натрия, необходимую для приготовления 250 мл 0,5 М раствора.
6. Вычислите максимальный объём 0,05 М раствора азотной кислоты, который может вступить в реакцию с 250 мл 0,1 М раствора карбоната натрия.
7. На полную нейтрализацию 20 мл раствора серной кислоты было затрачено 26 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Определите молярность раствора кислоты.
8. В кристаллогидрате сульфата кальция число атомов кислорода в 6 раз больше числа атомов кальция. Определите формулу кристаллогидрата.

9. Смешали равные по массе порции 1,6%-х растворов сульфата меди(II) и сульфида натрия. Определите массовые доли растворённых веществ в растворе, полученном после отделения выпавшего осадка.
10. Определите массовую долю растворённого вещества в 1 М растворе серной кислоты ($\rho = 1,06$ г/мл).
11. Определите массовую долю карбоната натрия в растворе, полученном при растворении 5,72 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 44,28 мл воды.
12. Определите молярность 35,2%-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,175$ г/мл).
13. Определите молярность раствора гидроксида натрия, если известно, что в 4 л раствора содержится 16 г вещества.
14. К 150 мл 1 М раствора хлорида кальция ($\rho = 1,05$ г/мл) добавили 150 мл 2 М раствора карбоната натрия ($\rho = 1,10$ г/мл). Определите массовые доли веществ, находящихся в растворе после отделения осадка.
15. Что замерзает при самой низкой температуре: вода, 5% -й раствор хлорида кальция или 15% -й раствор хлорида кальция?

§ 10 Коллоидные растворы

Растворы, с которыми вы уже познакомились, называют *истинными*. Они представляют собой смеси, в которых отдельные молекулы или ионы растворённого вещества равномерно распределены между молекулами растворителя. В то же время существуют растворы, в которых растворённое вещество присутствует в виде более крупных частиц размером от 1 нм (нанометр, 10^{-9} м) до 10 мкм (микрометр, 10^{-6} м), т. е. содержащие от нескольких десятков до тысяч молекул. Их называют *коллоидными растворами* или просто *коллоидами*. В 1861 г. английский химик Томас Грэм обнаружил, что свойства растворов желатина, крахмала и других клееподобных веществ сильно отличаются от свойств растворов неорганических соединений. При концентрировании таких растворов кристаллизации не происходит, а выделяется студнеобразная клейковидная масса. От греческого слова «колло» (клей) и образовано слово «коллоид».

Для коллоидных растворов характерна большая площадь поверхности частиц, их составляющих, — она достигает колоссальных значений, вплоть до нескольких тысяч квадратных метров на грамм вещества. Любое вещество, находящееся в мелкораздробленном состоянии, обладает высокой реакционной способностью.

Именно этим объясняются кажущиеся на первый взгляд абсурдными случаи самовозгорания муки на мукомольных предприятиях, угольной пыли в шахтах и сахарной пудры на сахарных заводах.

Чем больше размер частиц, тем меньше их поверхность и тем ниже устойчивость коллоидного раствора. При размерах частиц выше 1 мкм площадь поверхности 1 г вещества уже не превышает 1 м². Такие системы, иногда называемые *взвесьми*, при хранении легко разделяются: под действием силы тяжести частицы вещества постепенно оседают на дно. Примером взвесей служат *суспензии* и *эмульсии*.

В отличие от коллоидных растворов (мелкодисперсных систем), системы, подобные взвесям, называют грубодисперсными. Таким образом, термин «дисперсная система» более широкий, чем «коллоидный раствор».

Коллоиды широко распространены в живой и неживой природе, производятся и используются человеком. Многие минералы, горные породы, а также продукты питания (маргарин, сливочное масло, молоко, мороженое), товары бытовой химии и средства личной гигиены (кремы, зубные пасты) представляют собой коллоидные растворы.

В коллоидном виде могут быть получены как органические вещества (белки, крахмал), так и неорганические (соли, оксиды, металлы). Если две серебряные проволоки погрузить в воду, соединить их с источником тока и подать на них напряжение в 30—40 В, то возникнет дуговой разряд, вокруг которого жидкость окрасится в тёмно-коричневый цвет. Это образовался коллоидный раствор серебра. Коллоидные растворы золота могут быть получены восстановлением соединений металла формалином. В коллоидное состояние можно перевести и химически активные металлы, например натрия. Для этого в описанном выше опыте с серебром надо заменить воду на эфир, а электроды изготовить из натрия. Коллоид иодида серебра может быть получен добавлением к раствору нитрата серебра небольшого количества раствора иодида калия. На поверхности микрокристаллов иодида серебра возникает положительный заряд, который препятствует их слипанию и, соответственно, выпадению осадка.

Подобно тому как в истинных растворах различают растворённое вещество и растворитель, коллоидные системы рассматривают как состоящие из *дисперсной фазы* и *дисперсионной среды*. В зависимости от агрегатного состояния этих двух веществ различают несколько типов коллоидных систем (табл. 6).

Типы дисперсных систем

Дисперсная система	Описание	Примеры
Грубодисперсные системы		
Суспензия	Твёрдое вещество в жидкости, размер твёрдых частиц 1—10 мкм	Зубная паста
Эмульсия	Капли жидкости в жидкости	Молоко, маргарин, сливочное масло, мороженое
Мелкодисперсные системы		
Золь	Твёрдое вещество в жидкости, размер твёрдых частиц до 1 мкм	Сок, компот
Аэрозоль	Капли жидкости в газе (туманы) или твёрдые частицы в газе (дымы)	Туман, дым, пыль в воздухе
Пена	Пузырьки газа в жидкости	Взбитые сливки
Твёрдые коллоидные системы	Разные частицы, распределённые в твёрдом веществе	Безе, рубиновое стекло, губка

Свойства коллоидных растворов рассмотрим на примере *золей* — растворов твёрдых веществ в жидкости. Протоплазма живых клеток, кровь, соки растений — всё это сложные золи. В зависимости от размеров частиц золи могут иметь различную окраску, в отличие от истинных растворов, у которых она одинаковая. Например, золи золота могут быть зелёными, синими, фиолетовыми, вишнёвыми, рубиново-красными.

Благодаря малому размеру коллоидные частицы свободно проходят через фильтр, в этом смысле коллоидные растворы сходны с истинными. Возможно ли различить их между собой? В отличие от истинных растворов, для золей характерно явление *опалесценции* — рассеяния света коллоидными частицами. Наиболее интенсивная опалесценция наблюдается, когда размеры коллоидных частиц не превышают $1/10$ часть длины световой волны. Характерное проявление опалесценции — эффект Тиндала, наблюдаемый в виде светящегося ко-

нуса при прохождении луча света сквозь коллоидный раствор (рис. 24). Конус Тиндаля хорошо заметен зимой в сырую погоду вокруг горящих уличных фонарей: свет рассеивается на частичках влаги в воздухе, такой воздух представляет собой коллоидную систему «жидкость — газ», т. е. туман.

Одно из важных свойств зольей — наличие на поверхности частиц электрических зарядов одного знака. Благодаря этому они не соединяются в более крупные частицы и не осаждаются. Возникновение заряда объясняется адсорбцией коллоидными частицами ионов из раствора. Частицы одних зольей, например металлов, сульфидов, кремниевой кислоты, имеют отрицательный заряд, других, например гидроксидов, оксидов металлов, — положительный заряд. Для осаждения золя необходимо, чтобы его частицы соединились в более крупные агрегаты. Этот процесс называется *коагуляцией*, а осаждение частиц под влиянием силы тяжести — *седиментацией*. Обычно коагуляция происходит при прибавлении к золю электролита другого золя, частицы которого имеют противоположный заряд, и при нагревании. Чем больше заряд ионов в добавленном растворе, тем меньшая концентрация их необходима, чтобы вызвать коагуляцию.

При определённых условиях коагуляция зольей приводит к образованию студенистой массы, называемой *гелем*. В этом случае все коллоидные частицы, связывая растворитель, переходят в своеобразное полужидкое-полутвёрдое состояние, образуя эластичную желеобразную массу, способную удерживать форму. Гель представляет собой пространственную сетку, образованную частицами вещества (рис. 25), в пусто-

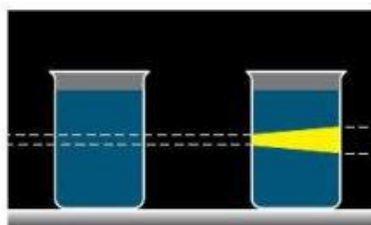


Рис. 24. Прохождение света через истинный и коллоидный растворы

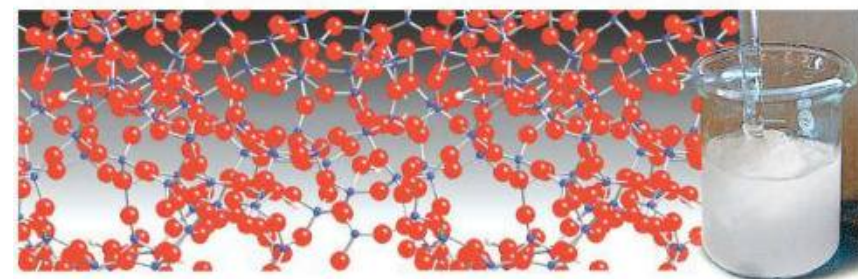


Рис. 25. Строение геля (молекулы воды не показаны)

тах которой находятся молекулы растворителя. Гели обладают низкой текучестью и по механическим свойствам близки к твёрдым телам. Примерами гелей являются желе, мармелад, пастила. В них пространственная сетка создаётся за счёт макромолекул галактуроновой кислоты (пектина) — полисахарида, аналогичного крахмалу, но в отличие от него содержащего карбоксильные группы, которые благодаря гидрофильности и удерживают внутри сетки водный раствор, например сахарный сироп. Содержание воды в некоторых гелях составляет 99%. Благодаря высокому содержанию воды низкомолекулярные соединения, образующие истинные растворы, могут легко проникать в гель, в отличие от крупных коллоидных частиц, которые не способны проникнуть в глубь пространственной сетки.

При хранении гель постепенно теряет воду, съезживается и уменьшается в размерах. Это явление называют *синерезисом*. Оно наблюдается, например, при хранении кефира или отстаивании простокваши.

Лабораторный опыт 2.

Свойства коллоидных растворов

Воспользовавшись лазерной указкой, определите, какой из выданных вам растворов истинный, а какой — коллоидный. Объясните наблюдаемые явления. При отсутствии лазерной указки наблюдайте, как через оба раствора проходит луч солнечного света.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что означают следующие термины: «коллоидный раствор», «золь», «гель», «туман», «эмульсия», «суспензия», «коагуляция», «седиментация», «синерезис»?
2. Что представляет собой дым, образующийся при горении древесины?
3. Как отличить коллоидный раствор от истинного?
4. Почему при хранении жирной сметаны на её поверхности появляется слой жидкости?
5. Какими способами можно превратить золь в гель?
6. Какие продукты питания представляют собой коллоидные системы?
7. Что произойдёт при сливании двух золь, частицы которых имеют противоположные заряды?
8. В чём проявляется сходство взвесей и золь; золь и истинных растворов?

9. Добавление какого из растворов — хлорида натрия, хлорида кальция или хлорида алюминия одинаковой молярной концентрации — вызовет наиболее полную коагуляцию белка?

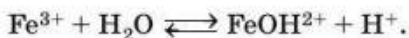
В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. 1. Сварите крахмальный клейстер. Для этого в половине стакана холодной воды размешайте полторы чайной ложки картофельного крахмала и полученную взвесь, постепенно перемешивая, влейте в кипящую воду объёмом полстакана. При остывании образуется плотная студенистая масса — гель. Разделите его на три части. На одну из них налейте раствор красителя бриллиантового зелёного (зелёнка) или метиленового синего (синька), на вторую — раствор чернил. В каком случае гель окрашивается быстрее? Почему? Третью часть геля оставьте на несколько дней. Что происходит с гелем при хранении?

2. При помощи лазерной указки изучите, проявляют ли эффект Тиндаля вода, набранная в болоте, взятая из водопровода, лесного ручья, дождевая вода, раствор, полученный растворением кусочка желатина в кипящей воде, растворы мыла, сахара.

§ 11 Гидролиз солей

Растворы некоторых солей, например хлорида натрия, даже при длительном хранении в закрытых склянках не претерпевают никаких изменений. Растворы же других солей, например хлорида железа(III) или сульфата алюминия, через некоторое время становятся мутными, что служит признаком химической реакции между растворённым веществом и растворителем. Обменное взаимодействие солей с водой называют *гидролизом* (от греч. *гидро* — вода и *лизис* — разложение). Как вы знаете, реакции обмена в водных растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов в малорастворимые или плохо диссоциирующие соединения. Логично предположить, что взаимодействуют с водой лишь соли, образованные слабыми электролитами — слабой кислотой или слабым основанием. Именно поэтому хлорид натрия, в отличие от хлорида железа, с водой не реагирует: обе эти соли образованы сильной кислотой, но разными основаниями — гидроксидом натрия — сильным электролитом и гидроксидом железа(III) — слабым. Исследование раствора хлорида железа(III) с помощью лакмусовой бумажки доказывает наличие кислотной среды. Значит, в растворе накапливаются ионы водорода. Ионы железа, находящиеся в растворе, взаимодействуют с молекулами воды, отрывая от них гидро-

ксогруппу и освобождая катионы водорода, в результате чего раствор подкисляется:

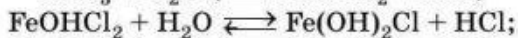
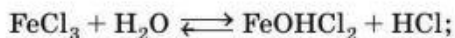


Гидролиз протекает и далее вплоть до образования гидроксида железа(III), однако в значительно меньшей степени, чем по первой ступени:



Первоначально гидроксид железа образует коллоидный раствор — золь, который постепенно коагулирует, превращаясь в аморфный студенистый осадок коричневого цвета. Коагуляция происходит быстрее при нагревании или добавлении электролита.

Уравнения гидролиза можно записать и в молекулярном виде:



Или суммарно:

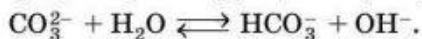


Процессы, которые протекают в водных растворах солей, образованных слабыми основаниями, на самом деле значительно сложнее. Отметим, что ни одна из основных солей, формулы которых приведены в молекулярных уравнениях, в твёрдом виде не получена. Ионы FeOH^{2+} , образующиеся на первой стадии процесса, взаимодействуют друг с другом, давая ещё более сложные частицы, которые содержат несколько атомов железа, соединённых гидроксогруппами и кислородными мостиками. Увеличиваясь в размерах и взаимодействуя с водой с образованием ионов водорода, такие катионы постепенно превращаются в коллоидные частицы гидроксида железа.

Аналогично протекает гидролиз и других солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием.

Водный раствор соды — карбоната натрия — имеет сильнощелочную реакцию среды: фенолфталеин в нём приобретает малиновую окраску. Это другой случай, когда соль образована сильным основанием — гидроксидом натрия и слабой кислотой — угольной. Движущая сила гидролиза — прото-

нирование карбонат-ионов, освобождающиеся при этом гидроксид-ионы и придают раствору щелочную среду:



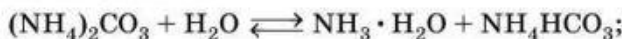
В молекулярном виде это соответствует образованию кислой соли — гидрокарбоната натрия:



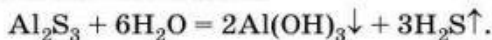
На второй стадии гидролиза образуется угольная кислота:



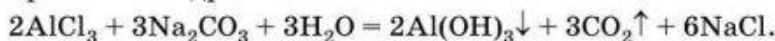
Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, гидролиз протекает одновременно по катиону и по аниону. Реакция среды в реакциях таких солей, как правило, близка к нейтральной, а конкретное значение pH определяется относительной силой кислоты и основания, образующих соль. Некоторые соли, принадлежащие к этой группе, реагируют с водой обратимо:



Другие разлагаются полностью:

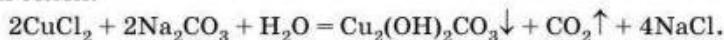


Многие соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, не могут быть получены из водных растворов. При попытке их синтеза по реакции обмена происходит полный необратимый гидролиз:

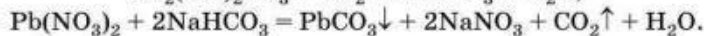
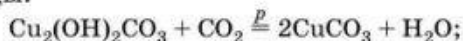


Аналогичные реакции происходят при попытке осадить карбонаты, сульфиты, сульфиды и силикаты трёхзарядных катионов — железа, алюминия, хрома.

По причине гидролиза взаимодействие средних карбонатов и сульфитов с солями двухзарядных катионов, которым соответствуют слабые основания, всегда приводит к образованию основных солей.



Средние карбонаты этих металлов получают при высоком давлении углекислого газа, а в ряде случаев — при использовании в качестве осадителя гидрокарбоната, имеющего слабощелочную реакцию среды:



Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвержены.

Таким образом, для предсказания характера взаимодействия соли с водой необходимо определить силу кислоты и основания, которыми она образована. Напомним, что все нерастворимые в воде основания, а также водный раствор аммиака считаются слабыми, а щёлочи — сильными. Среди кислот серная, соляная и азотная — сильные, а угольная, кремниевая, сероводородная, фосфорная, сернистая и уксусная — слабые.

Реакции гидролиза в большинстве случаев обратимы и протекают с поглощением теплоты. Из принципа Ле Шателье следует, что равновесие эндотермической реакции смещается вправо при нагревании, увеличении концентрации исходных веществ и уменьшении концентрации продуктов реакции. Таким образом, во избежание гидролиза следует готовить разбавленные растворы солей и хранить их на холоде. Если соль гидролизуеться по катиону, то к её раствору добавляют немного кислоты, а если по аниону, то щёлочи.

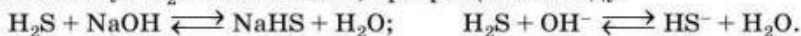


Лабораторный опыт 3. Гидролиз солей

1. При помощи универсальной индикаторной бумаги определите pH дистиллированной воды и растворов хлорида натрия, хлорида алюминия, карбоната натрия. Обратите внимание, что вода, хранившаяся на воздухе, имеет pH, примерно равный 6, что соответствует слабокислотной среде. Это обусловлено растворением в воде углекислого газа из воздуха. Кислотность каких из исследованных растворов отличается от кислотности воды? Почему? Напишите уравнения гидролиза этих солей по первой ступени в ионном и молекулярном виде.

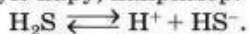
2. Слейте растворы карбоната калия и нитрата алюминия. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции и объясните причину её протекания.

Внимательный анализ реакций нейтрализации и гидролиза обнаруживает, что эти процессы имеют общую природу, — они связаны с переносом протона, т. е. катиона H^+ . Действительно, при действии на сероводород едкой щёлочью протоны переходят от молекул H_2S к ионам OH^- , превращаясь в воду:



Однако эта реакция обратима. Прочитанная справа налево, она означает гидролиз гидросульфида натрия и сопровождается переносом протона в обратном направлении, т. е. от молекулы H_2O к иону HS^- . Сделавшие впервые эти наблюдения химики И. Брэнстед и Т. Лоури предложили называть кислотой любую частицу (молекулу или ион), выступающую в роли донора протона, т. е. отдающую протон. Частица, служащая акцептором протона, — это основание. Таким образом, все кислотно-основные реакции в растворах можно рассматривать как процессы переноса протона от кислоты к основанию, поэтому теорию Брэнстеда—Лоури называют *протолитической*.

Говорят, что такие кислота и основание сопряжены, т. е. образуют общую сопряжённую пару, например:



Кислота

Основание

В ходе реакции исходная кислота, отдавая протон, превращается в основание, а основание становится кислотой. Равновесие реакции смещено в сторону образования более слабых кислоты и основания:



Кислота 1

Основание 2

Основание 1

Кислота 2

Согласно теории Льюиса, основанием называют частицу, содержащую неподелённую электронную пару, а кислотой — частицу с вакантной орбиталью:



Основание
Льюиса

Кислота
Льюиса

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

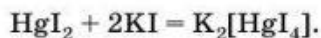
1. Какую среду имеют водные растворы карбоната калия, хлорида цинка, нитрата кальция, хлорида аммония, силиката натрия? Напишите уравнения гидролиза в сокращённом ионном виде.
2. Как изменяется pH раствора при увеличении концентрации ионов водорода?
3. Какую соль следует добавить в воду для получения щелочной среды; кислотной среды?
4. Почему при добавлении сульфида натрия к раствору нитрата хрома(III) выпадает осадок гидроксида хрома(III)? Напишите уравнение реакции.
5. Какое вещество необходимо добавить к раствору сульфата меди(II) для предотвращения или ослабления гидролиза?
6. Какие из предложенных солей (NaI , NH_4Cl , KNO_3 , K_2SiO_3 , ZnSO_4 , Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnF_2): а) гидролизуются по катиону; б) гидролизуются по аниону; в) гидролизуются по катиону и по аниону; г) не гидролизуются?

7. Почему при действии избытка раствора карбоната натрия на соли щёлочноземельных металлов в осадок выпадают средние карбонаты, на соли цинка, свинца и меди — основные, а на соли железа(III), хрома(III) и алюминия — гидроксиды?
8. Что означает прочерк в таблице растворимости, соответствующий сульфиду алюминия? Предложите способ синтеза этой соли. Что происходит при её хранении в помещении с повышенной влажностью?
9. Выберите из перечисленных соединений (FeCl_3 , KNO_3 , K_2CO_3 , CaCl_2) соль, раствор которой окрашивает лакмус в синий цвет, и соль, в растворе которой лакмус становится красным. Что произойдёт при смешивании этих растворов? Запишите уравнение реакции.
10. Рассмотрите кислотно-основные реакции с точки зрения теории Брёнстеда—Лоури. В каждом случае назовите сопряжённые пары кислот и оснований:
- а) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$;
 б) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;
 в) $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$.
11. Что называют основанием Льюиса, кислотой Льюиса? Объясните, почему NH_3 , H_2O , S^{2-} относят к основаниям Льюиса, а H^+ , BF_3 , AlCl_3 — к кислотам Льюиса.
12. Заполните таблицу «Теории кислот и оснований».

Название теории	Определение кислоты	Примеры кислот	Определение основания	Примеры оснований
Теория Аррениуса				
Теория Брёнстеда—Лоури				
Теория Льюиса				

§ 12 Комплексные соединения

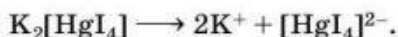
Помимо средних, кислых, основных, смешанных, двойных солей, существуют ещё комплексные соли. Часто они образуются, как и двойные соли, из двух или большего числа средних солей, например:



При этом происходит соединение (от лат. *complexus* — связывание) двух веществ, отсюда и произошло название «комплексные соли». Возникает вопрос: в чём состоит отличие комплексных солей от двойных? При растворении в воде двойной соли образуются те же ионы, что и при растворении исходных солей. Так, двойной сульфат калия-алюминия $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, известный под названием алюмокалиевых квасцов, при растворении в воде распадается на сульфат-анионы, катионы калия и алюминия:



Комплексные соли в водных растворах образуют другие ионы, в их числе — более сложные, состоящие из частиц, способных к самостоятельному существованию. Именно по этой причине формулу комплексного иона заключают в квадратные скобки. Например, комплексная соль, полученная при взаимодействии иодида ртути(II) с иодидом калия, в растворе распадается на ионы калия и комплексные ионы, содержащие ртуть и иод:



Комплексные ионы, как правило, устойчивы и лишь в незначительной степени обратимо диссоциируют на более простые частицы:



Комплексные соли могут быть получены не только при взаимодействии двух солей, но и в результате других реакций:



Напишите уравнения диссоциации этих веществ в водном растворе.

В состав любого комплексного иона входят один или несколько атомов металла, а также *лиганды* — атомы или группы атомов, способные к самостоятельному существованию в водном растворе. Центральный атом металла выступает в роли *комплексообразователя*, который координирует, связывает лиганды (от лат. *ligare* — связывать, соединять).

Связь между лигандом и центральным атомом в большинстве случаев ковалентная полярная, образованная по донор-

но-акцепторному механизму. В качестве донора электронной пары выступает лиганд, а в качестве акцептора — ион металла, предоставляющий для размещения неподелённой электронной пары лиганда вакантные орбитали. Например, в аммиачных комплексах меди каждая молекула аммиака (лиганд) предоставляет неподелённую пару катиону меди, имеющему вакантные $4s$ -, $4p$ - и $4d$ -орбитали.

В качестве лигандов могут выступать как нейтральные молекулы (воды H_2O , аммиака NH_3 , угарного газа CO), так и ионы, например цианид CN^- , фторид F^- , хлорид Cl^- , бромид Br^- , иодид I^- , гидроксид OH^- . Каждый из этих лигандов занимает лишь одно место в координационной сфере металла. Общее число таких мест называют *координационным числом*. Комплексные частицы с координационным числом 2, например $[Ag(NH_3)_2]^+$, имеют линейное строение, с координационным числом 3 — треугольное, с координационным числом 4 представляют собой тетраэдр или квадрат, а с координационным числом 6 — октаэдр. Большинство катионов металлов в водных растворах имеют координационное число 6 (рис. 26).

Центральный атом и лиганды образуют *внутреннюю координационную сферу*, представляющую собой комплексную частицу, которую при записи заключают в квадратные скобки.

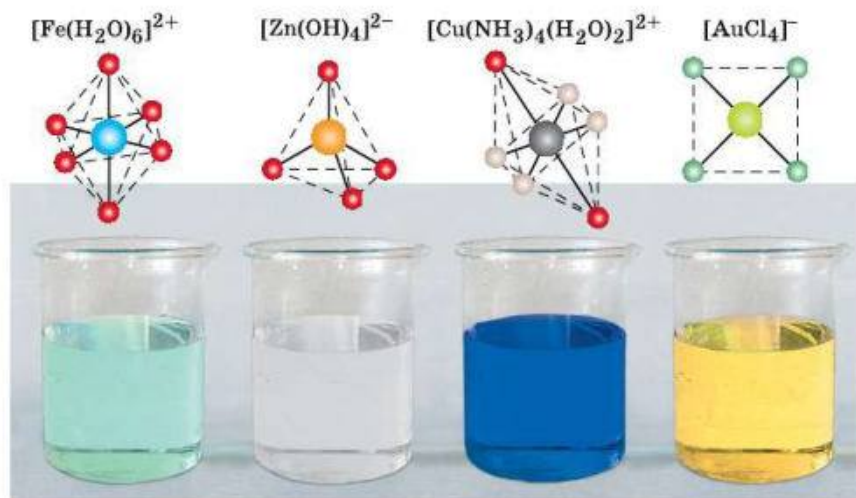


Рис. 26. Строение различных комплексных ионов и растворы их солей



Рис. 27. Раствор сульфата гексаамминникеля(II) и строение кристаллической соли

Кристаллы комплексных солей помимо комплексной частицы содержат противоионы, а иногда и нейтральные молекулы, окружающие комплексный ион. Они представляют собой *внешнюю координационную сферу*.

Заряд комплексного иона определяется суммарным зарядом катиона металла-комплексобразователя и лигандов. В приведённом примере (рис. 27) ион никеля имеет заряд +2, а лиганды (молекулы аммиака) электронейтральны, поэтому суммарный заряд частицы равен +2. В качестве противоиона выступает сульфат-ион, который полностью компенсирует положительный заряд катиона.

Комплексные ионы могут не только входить в состав солей, но и образовывать кислоты и основания. В этом случае в качестве противоионов выступают катионы водорода (как правило, они гидратированы) или гидроксид-ионы соответственно.

Таким образом, *комплексными* называют соединения, включающие в свой состав комплексные частицы.

Номенклатура комплексных соединений во многом напоминает номенклатуру обычных солей. Сначала записывают название аниона в именительном падеже, затем — катиона в родительном. Название комплексного катиона содержит названия лигандов (табл. 7) с указанием их числа при помощи приставок *моно-* (один), *ди-* (два), *три-* (три), *тетра-* (четыре), *пента-* (пять), *гекса-* (шесть), *гепта-* (семь), *окта-* (восемь), *нона-* (девять), *дека-* (десять).

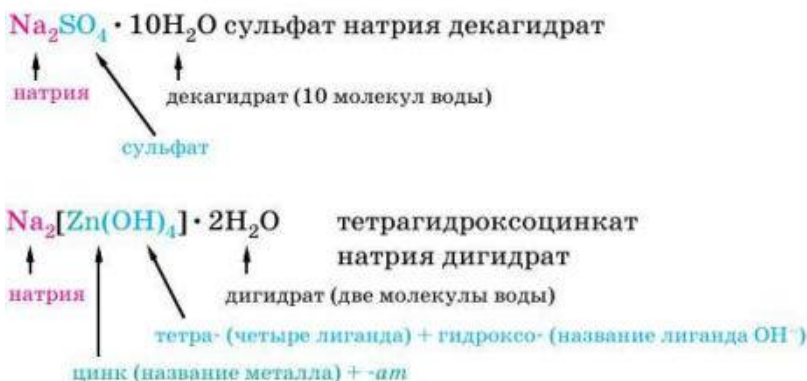
**Некоторые наиболее распространённые лиганды
и их названия**

Название лиганда	Формула лиганда	Название лиганда в составе комплекса	Пример комплексного соединения	Название комплексного соединения
Вода	H_2O	Аква-	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	Сульфат гексааква-железа(II)
Аммиак	NH_3	Аммин-	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Хлорид гексаамминкобальта(III)
Фторид	F^-	Фторо-	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	Гексафторо-алюминат натрия
Хлорид	Cl^-	Хлоро-	$\text{Na}_2[\text{ZnCl}_4]$	Тетрахлоро-цинкат натрия
Бромид	Br^-	Бромо-	$\text{Na}[\text{CuBr}_2]$	Дибромocupрат(I) натрия
Иодид	I^-	Иодо-	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$	Тетраиодо-меркурат(II) калия
Гидроксид	OH^-	Гидроксо-	$\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$	Тетрагидроксобериллат натрия
Цианид	CN^-	Циано-	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Гексациано-феррат(III) калия
Гидрид	H^-	Гидридо-	$\text{Na}[\text{AlH}_4]$	Тетрагидридоалюминат натрия

Сравните названия обычной и комплексной солей.



Название комплексного аниона состоит из названия лигандов с указанием их числа при помощи приставки и названия металла с суффиксом *-at*. Так, анионные комплексы алюминия называют алюминатами, железа — ферратами, меди — купратами, олова — станнатами, бериллия — бериллатами и т. д. Например:



Существуют также и нейтральные внутрикомплексные соединения, например диамминдихлороплатина(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, используемая при лечении опухолевых заболеваний. К числу внутрикомплексных соединений относят и соединения металлов с угарным газом — карбонилы: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_9$. В этих веществах атом металла имеет нулевую степень окисления.



Комплексные соединения играют важную роль в живой природе. Так, витамин B_{12} , участвующий в нервной деятельности и предотвращающий анемию, представляет собой комплекс кобальта, а гемоглобин крови — комплексное соединение железа с органическими лигандами. Комплексы используют при извлечении металлов из руд, нанесении гальванических покрытий, они входят в состав гальванических элементов и аккумуляторов, лекарств, удобрений, ядохимикатов. Раздел науки, изучающий комплексные соединения, называют *координационной химией*.

Лабораторный опыт 4. Получение и свойства комплексных соединений

1. К растворам хлоридов цинка, меди(II) и никеля по каплям прибавляйте концентрированный раствор аммиака до растворения образующихся осадков. Какой цвет приобрели растворы? Напишите уравнения реакций, если известно, что образовались соединения состава $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$. Назовите комплексные соли.

2. Прилейте к раствору полученного вами комплексного соединения меди соляную кислоту. Изменяется ли окраска? Сделайте вывод о способности молекул аммиака, входящих в состав комплекса, реагировать с кислотами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие соединения называют комплексными?
2. Что называют лигандом? Приведите примеры наиболее распространенных лигандов.
3. Напишите формулу какой-либо комплексной соли и укажите центральный атом (комплексообразователь), лиганды, внутреннюю и внешнюю координационные сферы. Каково координационное число центрального атома? На какие ионы диссоциирует это вещество при растворении в воде?
4. Можно ли ион аммония рассматривать как комплексную частицу? Почему? Подумайте, могут ли присутствовать в растворе ионы N^{3-} .
5. При смешении растворов хлорида железа(II) и цианида калия сначала образуется белый осадок цианида железа(II), который под действием избытка раствора цианида калия переходит в раствор гексацианоферрата(II) калия. Напишите уравнения реакций.

6. Напишите формулу гексагидроксоалюмината натрия. К какому классу соединений — к солям или основаниям — относят данное вещество?
7. Предложите способ получения комплексной гексацианожелезной(II) кислоты исходя из гексацианоферрата(II) бария. Напишите уравнение реакции в молекулярном и сокращённом ионном виде.
8. Объясните, почему аммиак NH_3 и вода H_2O могут выступать в качестве лигандов, а метан CH_4 — нет.
9. Рассмотрите с позиций теории Брёнстеда—Лоури гидролиз иона гексаакважелеза(III):

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+.$$
Назовите сопряжённые пары кислот и оснований.
10. Кристаллогидрат $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ представляет собой комплексную соль, в которой катионом служит ион магния, координирующий шесть молекул воды. Изобразите формулу кристаллогидрата, выделив внутреннюю и внешнюю среду, и назовите его. Сколько граммов кристаллогидрата необходимо добавить к 100 мл 5%-го раствора сульфата магния (плотность 1,03 г/мл), чтобы получить 10%-й раствор сульфата магния?
11. Составьте формулы следующих веществ: гексацианоманганата(III) калия, гексацианоферрата(II) гидроксония (H_3O^+), тетрагидридобората натрия, гексахлороалюмината калия, сульфата гексаамминжелеза(III).
12. Определите валентность и степень окисления центрального атома в комплексах: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Напишите уравнения диссоциации этих комплексов в водном растворе.

§ 13 Предмет и значение органической химии

Органическая химия — это химия соединений углерода, *органических соединений*. Первоначально органическими называли только вещества, получаемые из живых организмов, однако затем так стали называть все соединения углерода, как природные, так и синтетические. Но сам углерод в форме простого вещества, а также оксиды углерода, соли угольной кислоты, синильную кислоту HCN традиционно относят к веществам неорганическим. На самом деле абсолютно чёткую границу между неорганическими и органическими соединениями провести нельзя¹.

Органическая химия изучает строение органических веществ, способы их получения, химические свойства и практическое применение. Органические вещества обладают рядом характерных свойств, которые отличают их от неорганических.

Главная особенность органических веществ состоит в том, что их очень много — более 100 миллионов — и они обладают колоссальным разнообразием. В состав большинства из них входят четыре элемента — углерод, водород, кислород и азот. Кроме них органические вещества могут содержать атомы серы, фосфора, галогенов и других элементов, в том числе металлов. Почти все органические вещества имеют молекулярное строение, их молекулы образованы ковалентными неполярными или слабополярными химическими связями, поэтому многие органические вещества нерастворимы в воде. Органические вещества, как правило, горючи и при нагревании разлагаются.

Для определения состава органических веществ используют разнообразные методы, простейший из которых состоит в анализе продуктов сгорания вещества (рис. 28). Если органическое соединение содержит только углерод, водород, кислород и азот, то при его полном сгорании образуются углекис-

¹ Даже оксид углерода(II) CO можно считать органическим соединением, если формально рассматривать его как ангидрид муравьиной кислоты HCOOH , которая, безусловно, относится к органическим кислотам.



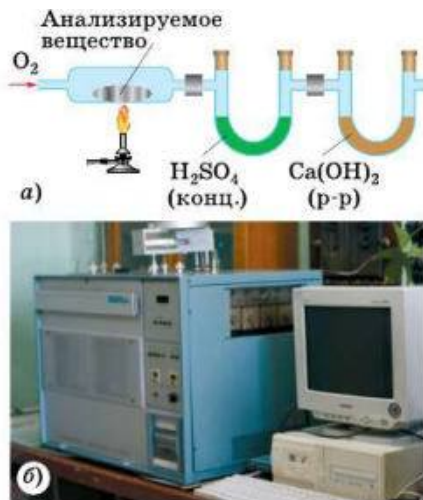


Рис. 28. Прибор для определения состава органического вещества: а — схема; б — установка

лый газ, азот и вода. Определив количества этих веществ, можно найти соотношение элементов в исходном веществе и вывести его *простейшую (эмпирическую) формулу*. Для того чтобы узнать *молекулярную формулу*, надо определить молярную массу. Это можно сделать, испарив при нагревании навеску вещества и измерив давление газа.

Задача. При сгорании 1,56 г органического вещества образовалось 3,96 г углекислого газа, 0,42 г азота и 0,54 г воды. Установите молекулярную формулу вещества, если известно, что его молярная масса равна 104 г/моль.

Решение.

Найдём количества веществ — продуктов сгорания:

$$\nu = m : M; \nu(CO_2) = 3,96 \text{ г} : 44 \text{ г/моль} = 0,09 \text{ моль};$$

$$\nu(H_2O) = 0,54 \text{ г} : 18 \text{ г/моль} = 0,03 \text{ моль};$$

$$\nu(N_2) = 0,42 \text{ г} : 28 \text{ г/моль} = 0,015 \text{ моль}.$$

Определим теперь количества элементов, входящих в состав исходного вещества:

$$\nu(C) = \nu(CO_2) = 0,09 \text{ моль};$$

$$\nu(H) = 2\nu(H_2O) = 2 \cdot 0,03 \text{ моль} = 0,06 \text{ моль};$$

$$\nu(N) = 2\nu(N_2) = 2 \cdot 0,015 \text{ моль} = 0,03 \text{ моль}.$$

Проверим, не входил ли в состав вещества кислород. Для этого найдём суммарную массу азота, водорода и углерода и сравним с массой исходного образца:

$$m = \nu M;$$

$$m(C) = 0,09 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль} = 1,08 \text{ г};$$

$$m(\text{H}) = 0,06 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} = 0,06 \text{ г};$$

$$m(\text{N}) = 0,03 \text{ моль} \cdot 14 \text{ г/моль} = 0,42 \text{ г};$$

$$m_{\text{общ}} = 1,08 + 0,06 + 0,4 = 1,56 \text{ г}.$$

Это значение совпадает с массой исходного образца, значит, кислорода в анализируемом веществе нет.

Для определения простейшей формулы найдём молярное отношение элементов: $\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{N}) = 0,09 : 0,06 : 0,03 = 3 : 2 : 1$.

Простейшая формула — $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$. Найдём соответствующую ей молярную массу: $M(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}) = 52 \text{ г/моль}$. Молярная масса вещества — 104 г/моль — в 2 раза больше, поэтому молекулярная формула вещества равна удвоенной простейшей: $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$.

О т в е т. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$.

Для идентификации вещества определяют его физические свойства: температуры плавления и кипения, плотность, показатель преломления, растворимость в различных растворителях — и сравнивают полученные результаты со справочными данными.

Органическая химия — один из важнейших разделов химии. Большинство органических веществ в настоящее время получают искусственно и лишь некоторые выделяют из природного сырья. Основные природные источники органических соединений — нефть, природный газ, каменный уголь и биомасса.

Прикладное значение органической химии огромно — ведь среди органических веществ есть пластмассы, лекарства, пищевые продукты, топливо. Важно помнить, что одно и то же вещество может принести обществу и конкретному человеку не только пользу, но и вред. Например, создание нового вида топлива полезно для транспортной промышленности, но обычно вредно для окружающей среды. Применение лекарства приносит облегчение больному, но может и оказать вред при неправильном использовании. Новые взрывчатые вещества необходимы для горной промышленности, но могут быть использованы и в военных целях. Любые вещества, созданные химиками, могут приносить как большую пользу, так и серьёзный вред, в зависимости от того, в какие руки они попадают. Положительное или отрицательное значение органической химии определяется не самой наукой, а людьми, одни из которых понимают законы развития природы и общества, а другие нет. В законах органической химии нет нравственных принципов, поэтому на химиков ложится особая ответственность за последствия применения органических веществ. Так, на химическом факультете Московского государ-

ственного университета им. М. В. Ломоносова студенты-первокурсники принимают Клятву химика, в которой обязуются не применять полученные ими знания во вред людям.

Органическая химия представляет собой самостоятельную область знания, в основе которой лежат теория химического строения органических соединений, стереохимия, изучающая пространственное расположение атомов, и квантовая химия, объясняющая электронное строение молекул. Современные методы органического синтеза в сочетании с применением компьютеров для молекулярного дизайна и разработки стратегии синтеза позволяют получать любые заданные вещества, в том числе и такие, каких никогда не было в природе. Химики-органики могут сконструировать из атомов углерода куб, «пропеллер», «бутерброд» из углеродных колец, «клетку» для молекул и ионов (кавитанд), молекулярный переключатель — словом, всё что угодно (рис. 29).

Несмотря на то что многие подобные структуры выглядят привлекательно с эстетической точки зрения, далеко не все из них имеют практическое значение. Поэтому несколько десятилетий назад химики задались вопросом: «Синтезировать можно всё что угодно, но нужно ли это?» Основная задача современной органической химии — поиск и получение полезных веществ, в том числе веществ с заранее заданными свойствами — лекарственных препаратов, катализаторов, материалов для электроники, строительных материалов, новых видов топлива. В современной жизни научные аспекты органической химии диктуются практическими потребностями общества.

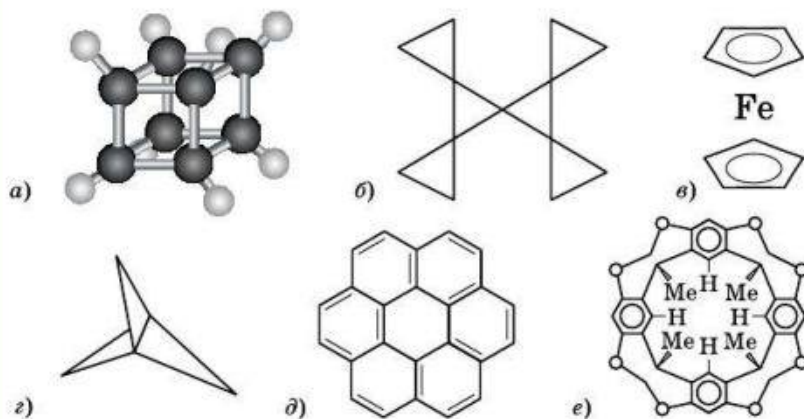


Рис. 29. Примеры необычных, не существующих в природе структур, синтезированных химиками-органиками:
а — кубан C_8H_8 ; б — триангулан $C_{13}H_{16}$; в — ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$;
г — пропеллан C_3H_6 ; д — коронен $C_{24}H_{12}$; е — кавитанд $C_{36}H_{32}O_8$

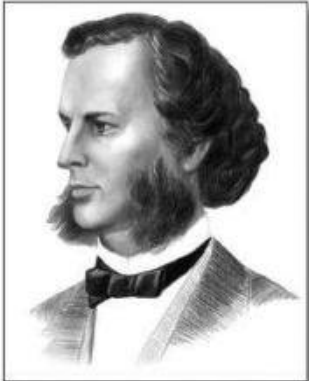
1. Анатолий Франс сказал: «Знание не заботится о том, чтобы нравиться или нет. Оно безжалостно. Оно не пленяет и не утешает. Это — дело поэзии. Вот почему поэзия нужнее науки». Согласны ли вы с этим утверждением? Приведите аргументы в защиту своей точки зрения.
2. Определите молекулярную формулу органического соединения, состоящего только из углерода и водорода, если его молярная масса равна 78 г/моль.
3. Определите простейшую (эмпирическую) формулу углеводорода, в котором массы углерода и водорода относятся как 4 : 1.
4. Установите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 92,31% углерода по массе, если его молярная масса равна 104 г/моль.
5. При сгорании углеводорода образовалось 17,6 г углекислого газа и 9,0 г воды. Установите молекулярную формулу углеводорода.
6. Определите простейшую формулу органического вещества, если известно, что в некотором образце этого вещества содержится 1,5 г водорода, 18 г углерода, 48 г кислорода.
7. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, если известно, что при полном сгорании 25,0 г этого соединения образовалось 36,0 г воды. Вычислите также массу полученного при этом углекислого газа.
8. Найдите молекулярную формулу масляной кислоты, если известно, что она содержит 54,5% углерода, 36,4% кислорода и -9,1% водорода. Известно, что 1 моль масляной кислоты весит столько же, сколько 2 моль углекислого газа.
9. При сгорании 8,6 г углеводорода образовалось 26,4 г углекислого газа. Плотность паров углеводорода по водороду равна 43. Определите молекулярную формулу вещества.

§ 14

Причины многообразия органических соединений

Самая характерная черта органической химии — многообразие органических соединений. Даже комбинация всего двух элементов — углерода и водорода — даёт многие тысячи углеводородов, среди которых такие разные по свойствам вещества, как метан, ацетилен, бензол, нафталин, полиэтилен. Добавление же других элементов, в первую очередь кислорода и азота, делает число возможных соединений невероятно большим. В чём же причины такого многообразия?

Фридрих Кекуле
(1829—1896)



Великий немецкий химик, один из основоположников органической химии. Кекуле родился в семье чиновника. Будучи очень одарённым мальчиком, он говорил на четырёх языках, удивляя учителей глубиной и оригинальностью мыслей. Родители прочили ему карьеру архитектора. Однако, поступив в Гессенский университет, Кекуле увлёкся химией. После окончания университета он некоторое время работал в Англии, а в 27 лет стал приват-доцентом в Гейдельбергском университете. До Кекуле считалось, что структуру молекул определить нельзя, так как химические реакции её разрушают. Кекуле постулировал, что: 1) атомы углерода могут соединяться друг с другом, образуя цепочки любой длины и сложности; 2) углерод всегда четырёхвалентен; 3) анализ продуктов реакции может дать информацию о структуре молекул. Эти идеи заложили фундамент теории строения органических соединений. На их основе Кекуле предложил свою знаменитую формулу бензола — кольцо из шести атомов углерода. Он рассказывал, что идея бензольного кольца возникла у него во время размышлений перед камином: задремав, он во сне увидел змею, кусающую свой хвост. Кекуле был не только выдающимся теоретиком, но и прекрасным практиком: он впервые синтезировал многие органические соединения — различные производные бензола, трифенилметан, антрахинон.

Во второй половине XIX в. великий немецкий химик Ф. Кекуле установил, что в основе молекулы каждого органического вещества лежит *углеродный скелет*, т. е. цепочка из химически связанных между собой атомов углерода. Длина углеродного скелета может быть очень большой — до сотен тысяч атомов. Атомы других элементов — серы, азота, кремния — тоже могут образовывать цепочки, однако их длина не превышает десятка атомов (рис. 30). Почему же углерод так резко отличается от остальных элементов? Для ответа на этот вопрос сравним прочность гомоядерных связей (т. е. связей между одинаковыми атомами) различных элементов (табл. 8).

Из данных таблицы видно, что связи между атомами углерода более прочные, чем между атомами других элементов. Именно поэтому углеродные цепочки очень устойчивы, а цепочки, составленные из атомов других элементов, — нет.

Энергии гомоядерных связей

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
C—C	348
N—N	163
O—O	146
Si—Si	226
P—P	201
S—S	264

Благодаря особой прочности C—C-связей углеродный скелет молекул остаётся неизменным во многих химических реакциях.

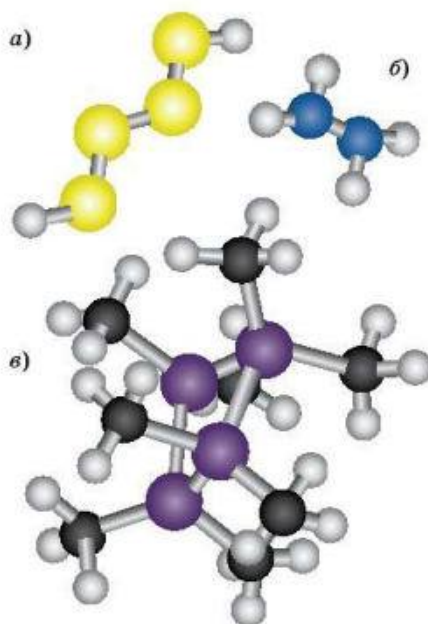
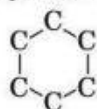


Рис. 30. Модели молекул, в основе которых лежат цепочки, состоящие из атомов одного и того же элемента: а — H_2S_4 ; б — N_2H_4 ; в — $\text{Si}_4(\text{CH}_3)_8$

Углеродные скелеты бывают двух типов — *замкнутые*, или *циклические*, в которых углеродная цепь замкнута в цикл, и *открытые*, или *ациклические*, в которых углеродная цепь не замкнута и нет циклов.

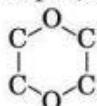


Циклический углеродный скелет



Ациклический углеродный скелет

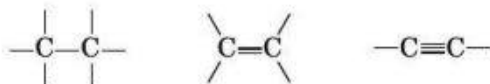
Кроме углерода, в циклический скелет могут входить атомы других элементов. Такие скелеты, в отличие от чисто углеродных, или *карбоциклических*, называют *гетероциклическими*.



Гетероциклические скелеты

Таким образом, главная причина многообразия органических веществ — способность атомов углерода образовывать длинные цепочки благодаря высокой прочности химических связей C—C.

Другая причина состоит в том, что атомы углерода могут образовывать между собой и с другими атомами разные виды связей — *одинарные, двойные и тройные*.



За счёт этого в несколько раз увеличивается число возможных органических веществ с одним и тем же углеродным скелетом. Энергия связи между атомами заметно растёт при увеличении кратности (табл. 9).

Наличие двойных или тройных связей во многом определяет химические свойства веществ, поэтому один из способов классификации органических соединений основан на кратности связи. Соединения, содержащие только одинарные связи C—C, называют *насыщенными* или *предельными*. Это название связано с тем, что соединения с одинарными связями содержат максимально возможное, предельное, число атомов водорода. Соединения со связями C=C или C≡C называют *ненасыщенными* или *непредельными*.

Наконец, последняя причина многообразия органических веществ состоит в том, что атомы углерода образуют прочные связи не только между собой, но и с атомами других элементов — как неметаллов, так и металлов (табл. 10). Химические свойства органических веществ определяются не столько строением углеродного скелета, сколько видом атомов, которые с ним связаны. Простейшие органические соединения — *углеводороды* — содержат, кроме углерода, только атомы водорода, а в более сложных молекулах скелет связан с атомами и других элементов или группами атомов.



Таблица 9

Энергия связей между атомами углерода

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
C—C	348
C=C	612
C≡C	838

**Энергия связей между атомами углерода
и других неметаллов**

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
C—C	348
C—H	412
C—O	360
C—N	305
C—Cl	338
C—Br	276

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Два элемента могут образовать между собой несколько разных неорганических соединений. Приведите пример таких элементов, напишите формулы соединений.
2. Назовите три причины многообразия органических веществ.
3. Каков минимальный размер циклического углеродного скелета?
4. Изобразите структурные формулы всех возможных углеводов, углеродный скелет которых содержит три атома. Сколько из них предельных, а сколько непредельных?
5. В таблице указана энергия связей между атомами углерода и азота различной кратности. Заполните пустые клетки в таблице.

Химическая связь	Энергия связи, кДж/моль
	890
	613
	305

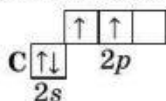
6. При анализе данных таблицы 8 можно заметить, что энергия связи между атомами элементов второго периода (за исключением углерода) меньше, чем у их аналогов из третьего периода. Объясните почему. *Подсказка:* рассмотрите электронные конфигурации атомов одной и той же группы Периодической системы и подумайте, чем они отличаются друг от друга.
7. На втором месте после углерода по прочности гомоядерных связей стоит сера. Почему же этот химический элемент не образует такого огромного числа соединений, как углерод?
8. Определите простейшую формулу углеводорода, содержащего 83,33% углерода.
9. Найдите формулу углеводорода, содержащего 85,71% углерода по массе, плотность паров которого в 3 раза выше плотности азота.

Большое разнообразие органических соединений объясняется прочностью химических связей, образуемых атомами углерода между собой и с другими атомами. Для того чтобы изучить эти химические связи более подробно, обратимся к электронному строению атома углерода.

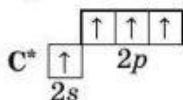
В атоме углерода на внешнем уровне находятся четыре валентных электрона, т. е. уровень заполнен электронами ровно наполовину, до его завершения недостаёт четырёх электронов. Поэтому для атома углерода не характерно образование ионных соединений — ведь для этого ему необходимо отдать или приобрести целых четыре электрона. В подавляющем большинстве органических соединений углерод образует только ковалентные связи за счёт обобществления валентных электронов с другими атомами.

Заметим, что в металлоорганических соединениях могут присутствовать ионные связи. Так, метиллитий CH_3Li^+ и хлорид натрия Na^+Cl^- имеют одинаковую кристаллическую структуру. В литийорганических соединениях атом лития приобретает конфигурацию инертного газа. (Какого?)

Из четырёх валентных электронов атома углерода два образуют пару, а два являются неспаренными.



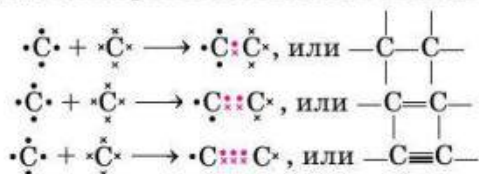
В таком состоянии атом углерода может образовать не более трёх химических связей: две по обменному механизму за счёт неспаренных электронов и одну по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора электронов. Однако при небольшом возбуждении один из спаренных электронов переходит на свободную орбиталь.



В возбуждённом состоянии (обозначено звёздочкой) в атоме углерода все четыре электрона на внешнем уровне — неспаренные, и он может образовать четыре ковалентные связи, отдавая для каждой связи по одному электрону в общее пользование. Почти во всех органических соединениях углерод четырёхвалентен.

Это было известно ещё в XIX в., задолго до открытия электрона и электронной теории валентности. Интересно, что и после создания квантовой механики химии-органики долгое время скептически относились к этой теории. Так, один из ведущих российских химиков, академик А. Е. Чичибабин, в 1932 г. писал в своём учебнике по органической химии: «Электронная теория ничего не предсказывает того, чего нельзя предположить и без этой гипотезы... Пока эта гипотеза всё ещё пересказ фактов органической химии на язык электронных представлений». За прошедшие с тех пор годы электронные представления позволили предсказать многие факты в органической химии и стали неотъемлемой частью её теоретического фундамента.

Образование одинарных, двойных и тройных связей между атомами углерода можно выразить с помощью *электронных формул*, где электроны обозначены точками или крестиками.



Химическая связь между атомами углерода — ковалентная неполярная, т. е. электронное облако расположено симметрично относительно обоих атомов. Если же углерод образует связь с атомом другого элемента, то электронное облако (электронная плотность) смещается к одному из атомов — тому, который имеет большую электроотрицательность, — и связь становится полярной. Сравнивая электроотрицательности атомов углерода и других неметаллов, можно сделать вывод, что электронное облако связи C—H смещено к атому углерода, а связей C—Cl, C—O, C—N — от него. В первом случае из-за избытка электронной плотности на атоме углерода образуется частичный отрицательный заряд, а в остальных случаях — частичный положительный (рис. 31). Чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем сильнее смещено облако. Смещение электронной плотности в молекуле под действием различных атомов или групп атомов называют *электронным эффектом*. Он играет важную роль в предсказании химической активности органических соединений.

В атоме углерода четыре неспаренных электрона находятся на разных орбиталях — одной *s* и трёх *p*. Исходя из этого, можно было бы ожидать, что химические связи, образованные этими электронами, тоже будут отличаться друг от дру-

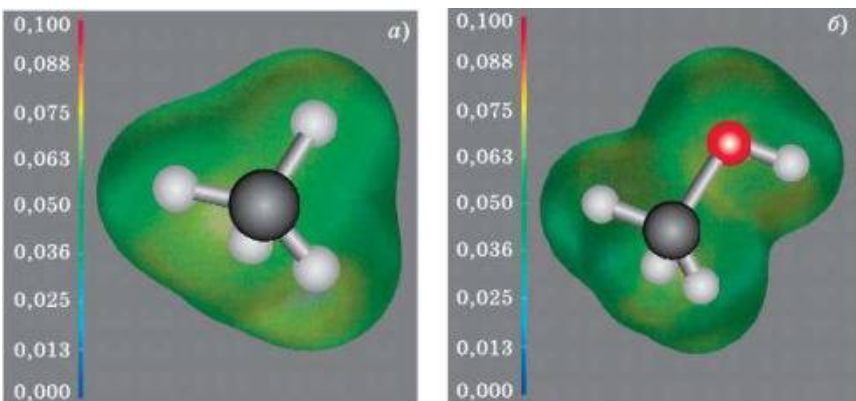


Рис. 31. Электронные облака в молекулах: *а* — метана CH_4 ; *б* — метанола CH_3OH (облако смещено к электроотрицательному атому кислорода)

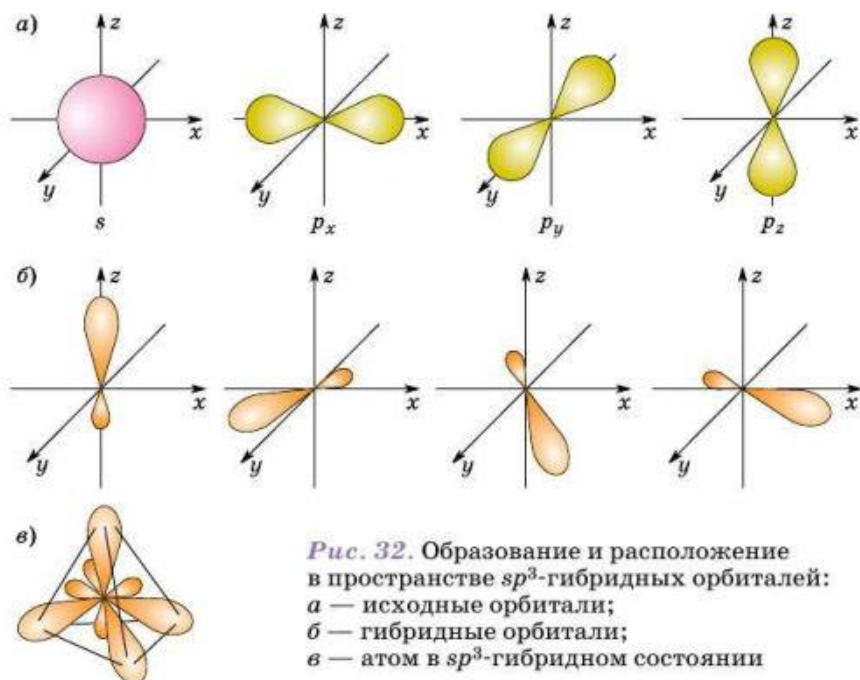
га. На самом деле это не так. Например, в молекуле метана CH_4 все четыре связи $\text{C}-\text{H}$ одинаковы. Чтобы объяснить это противоречие, американский химик Л. Полинг (1901—1994) предложил теорию *гибридизации орбиталей*.

Согласно этой теории, в образовании химических связей атома углерода участвуют не отдельные атомные s - и p -орбитали, а так называемые гибридные орбитали. В формировании гибридных орбиталей участвуют $2s$ -орбиталь и от одной до трёх $2p$ -орбиталей атома углерода. Число гибридных орбиталей равно числу атомных, из которых они образуются. Химические связи возникают при перекрывании гибридных орбиталей орбиталями других атомов. Углы между связями определяются из условия, что гибридные орбитали должны быть расположены на максимальном удалении друг от друга.

Рассмотрим основные типы гибридизации атома углерода, характерные для органических соединений.

sp^3 -Гибридизация характерна для предельных органических соединений. В этом случае одна $2s$ - и три $2p$ -орбитали в результате перемешивания образуют четыре одинаковые sp^3 -гибридные орбитали. Максимальное удаление орбиталей друг от друга достигается, если они расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро атома углерода (рис. 32). На рисунке видно, что гибридная орбиталь отличается по форме от атомных орбиталей — она вытянута в одну сторону от ядра.





Образовавшиеся гибридные орбитали могут перекрываться орбиталями других атомов, например $1s$ -орбиталями атомов водорода (рис. 33). При этом образуются четыре σ -связи (вспомните, что такое σ -связь).

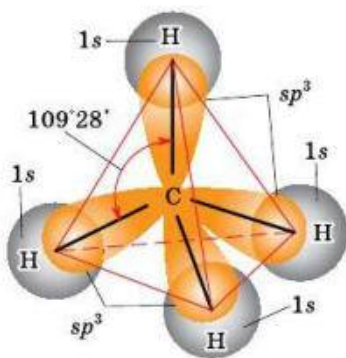


Рис. 33. Образование связей в молекуле метана CH_4 при перекрывании sp^3 -гибридных орбиталей атома С и $1s$ -орбиталей атома Н

sp^2 -Гибридизация характерна для органических соединений, содержащих двойную связь. В этом случае одна $2s$ - и две $2p$ -орбитали атома углерода образуют три одинаковые sp^2 -гибридные орбитали. Они расположены под углом 120° друг к другу и направлены к вершинам правильного треугольника, в центре которого находится ядро атома углерода (рис. 34). Три sp^2 -гибридные орбитали атома углерода образуют три σ -связи при перекрывании $1s$ -орбиталями атомов водорода или орбиталями других атомов.



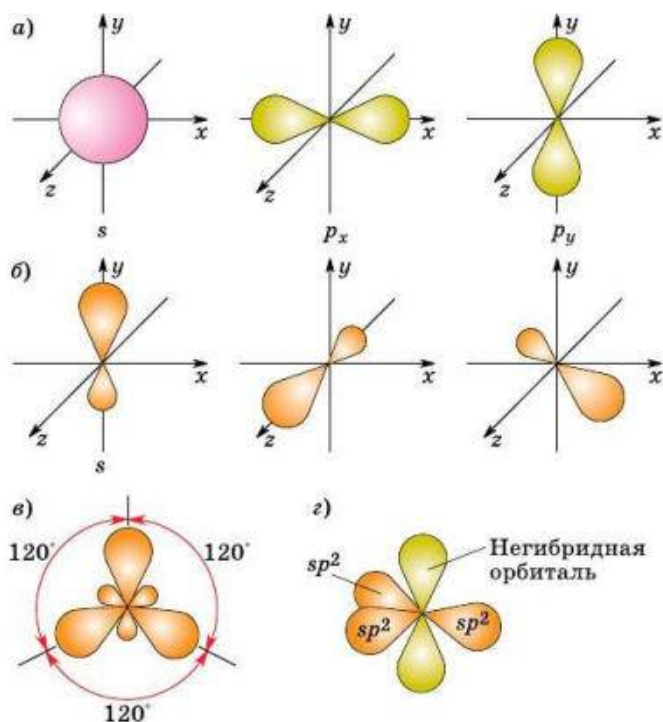


Рис. 34. sp^2 -Гибридное состояние атома: *a* — исходные орбитали; *б* — гибридные орбитали; *в* — sp^2 -гибридные орбитали в пространстве; *г* — атом в sp^2 -гибридном состоянии

2p-Орбиталь атома углерода, не участвующая в гибридизации, направлена перпендикулярно плоскости sp^2 -гибридных орбиталей. Она участвует в образовании π -связи. Таким образом, двойная связь $C=C$ включает одну σ -связь и одну π -связь.

π -Связи менее прочны, чем σ -связи, электронное облако π -связи более подвижно, чем облако σ -связи, и может легко смещаться в ту или иную сторону под действием различных атомов или групп атомов (электронные эффекты).

Атом углерода, участвующий в образовании одной тройной или двух двойных связей, находится в состоянии sp -гибридизации. В этом случае одна $2s$ - и одна $2p$ -орбиталь атома углерода образуют две одинаковые sp -гибридные орбитали, которые расположены под углом 180° друг к другу (рис. 35). Эти две sp -гибридные орбитали атома углерода участвуют в образовании σ -связей, а две $2p$ -орбитали атома углерода, не участвующие в гибридизации, могут перекрываться с таки-



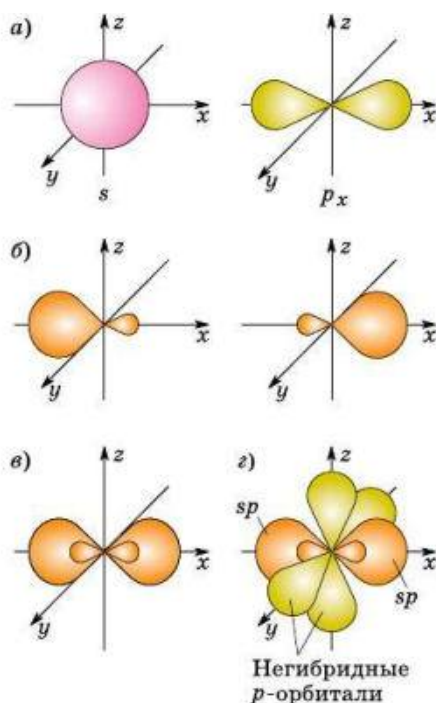


Рис. 35. sp -Гибридное состояние атома:
 а — исходные орбитали;
 б — гибридные орбитали;
 в — расположение sp -гибридных орбиталей;
 г — атом в sp -гибридном состоянии

ми же негибридными $2p$ -орбиталями другого атома углерода, образуя две π -связи. Тройная связь $C \equiv C$ включает одну σ -связь и две π -связи.

Сравним орбитали атома углерода в различных гибридизациях. Вклад s -орбитали в гибридную орбиталь возрастает в ряду $sp^3 - sp^2 - sp$. Это приводит не только к изменению формы электронного облака, но и к росту электроотрицательности атома углерода (рис. 36).



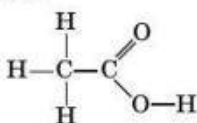
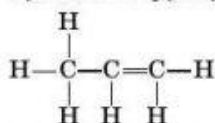
Рис. 36. Сравнение орбиталей атома углерода в различном гибридном состоянии

Теория гибридизации орбиталей позволила объяснить экспериментальные данные о пространственном строении большого числа молекул. Эту теорию применяют не только в органической, но и в неорганической химии.

Необходимо особо подчеркнуть, что гибридизация, т. е. перемешивание орбиталей, — это не физическое явление, а, скорее, математический приём, который позволил согласовать представления о форме атомных орбиталей с данными о пространственном строении молекул.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите с помощью электронных формул образование ковалентной связи между атомами углерода и фтора. К какому атому смещено электронное облако?
2. Приведите пример углеводорода, в молекуле которого содержатся две одинарные и две двойные связи между атомами углерода.
3. В каких неорганических соединениях углерод образует двойные и тройные связи? Приведите по одному примеру.
4. Определите гибридное состояние всех атомов углерода в молекулах по структурным формулам веществ.



5. Изобразите структурную формулу молекулы, углеродный скелет которой состоит из четырёх атомов углерода, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации.
6. Молекула аммиака представляет собой треугольную пирамиду, в ней угол между связями N—H равен 107° . В каком гибридном состоянии находится атом азота?
7. Определите гибридное состояние атома углерода в молекуле углекислого газа.

§ 16

Структурная теория органических соединений

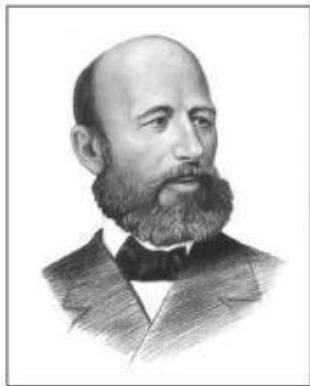
В основе органической химии лежит *структурная теория*, или *теория химического строения органических соединений*, создателями которой считают выдающихся учёных — Ф. Кекуле и А. М. Бутлерова. Основные положения теории были сформулированы в середине XIX в. на основании опытных данных о свойствах органических веществ, а в настоящее

время получили объяснение на основе электронных представлений.

Первое положение теории строения:

атомы в молекулах соединены между собой в определённой последовательности в соответствии с их валентностью. Углерод во всех органических соединениях четырёхвалентен.

А. М. Бутлеров назвал порядок соединения атомов в молекуле *химическим строением*. Он ввёл это понятие задолго до того, как появилась возможность определять пространственное расположение атомов в молекуле физическими метода-



Александр Михайлович Бутлеров
(1828—1886)

Великий русский химик, один из основателей органической химии. Родился в городе Чистополе Казанской губернии, в 1844 г. поступил в Казанский университет. К занятиям химией Бутлерова привлёк Н. Н. Зинин, который читал курс органической химии и вёл практические занятия. Вскоре Зинин переехал в Петербург, а начинающий учёный остался без руководителя. Полная творческая свобода и отсутствие подавляющего влияния авторитетов создали благоприятные условия для

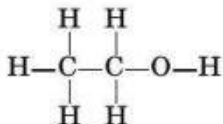
формирования талантливого химика. Уже в 1854 г. в Московском университете он защитил докторскую диссертацию «Об эфирных маслах». В последующее десятилетие Бутлеров работал в Казанском университете, где выполнил ряд блестящих работ по синтезу новых органических соединений. Он синтезировал уротропин $C_6H_{12}N_4$ из полиформальдегида и аммиака, впервые получил углевод — сахаристое вещество состава $C_6H_{12}O_6$. Бутлеров внёс огромный вклад в теорию строения органических соединений, предсказав явление изомерии и подтвердив его экспериментально путём синтеза изобутана. В 1868 г. по представлению Менделеева Бутлеров был избран на кафедру органической химии в Петербургском университете, где проработал почти всю оставшуюся жизнь. Менделеев писал про него: «Александр Михайлович Бутлеров — один из замечательнейших русских учёных. Он русский и по учёному образованию, и по оригинальности своих трудов. Ученик знаменитого академика Зинина, он сделался химиком не в чужих краях, а в Казани...» Бутлеров создал выдающуюся научную школу русских химиков, в которую вошли В. В. Марковников, А. М. Зайцев, Е. Е. Вагнер, А. Е. Фаворский.



ми. Природа сил, обеспечивающих связь между атомами, также стала понятной через много лет после работ А. М. Бутлерова.

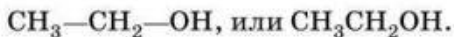
Химическое строение можно выразить *структурной формулой*, в которой химические связи между атомами изображают чёрточками. Общее число чёрточек, отходящих от символа каждого атома, равно его валентности.

Рассмотрим в качестве примера структурную формулу этанола (этилового спирта).



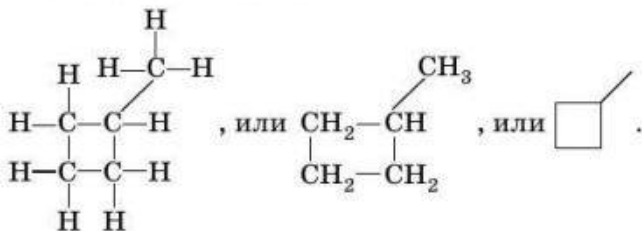
Оба атома углерода образуют по четыре химические связи, атом кислорода — две, а атомы водорода — по одной.

С учётом того что атом водорода всегда одновалентен, структурные формулы часто упрощают, не изображая связи C—H и O—H, а иногда и связи C—C, например:



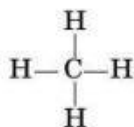
Такие упрощённые структурные формулы мы и будем использовать в дальнейшем.

В некоторых структурных формулах вообще не показывают атомы углерода и водорода и связи C—H, а изображают только связи C—C. Так, строение метилциклобутана можно изобразить следующим образом:



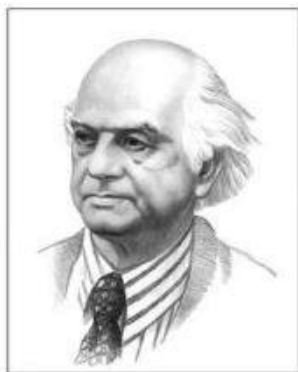
В сокращённой формуле показаны только связи C—C. Точка, от которой отходит только одна чёрточка, обозначает атом углерода, связанный с тремя атомами водорода, т. е. группу CH₃ (одна связь C—C и три связи C—H); точка с двумя чёрточками — группу CH₂, точка с тремя чёрточками — группу CH. Понятно, что такая формула имеет гораздо более компактный вид, при этом сохраняя всю информацию о химическом строении молекулы.

Надо иметь в виду, что структурная формула показывает только порядок соединения атомов, но не всегда правильно отражает пространственное строение молекулы, в частности длины связей и углы между связями. Например, строение молекулы метана CH_4 описывается плоской структурной формулой.



На самом деле эта молекула имеет форму тетраэдра.

А. М. Бутлеров считал, что каждое вещество описывается единственной структурной формулой. В 1930-х гг. выяснилось, что строение некоторых веществ удобно описывать несколькими структурными формулами (так называемыми резонансными структурами). О них вы узнаете в § 19.



Лайнус Полинг
(1901—1994)

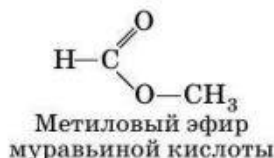
Выдающийся американский химик. Родился в Портленде. С детства увлекался наукой. Первые опыты юный Полинг ставил дома, а посуду для них брал у матери на кухне. В возрасте 16 лет он поступил в Орегонский сельскохозяйственный колледж, затем продолжил образование в Калифорнийском технологическом институте. Благодаря необычайным способностям он уже в 30 лет получил звание профессора химии. Самые известные научные

работы Полинга посвящены строению молекул и изучению природы химической связи. Он разработал теорию резонанса в ароматических соединениях, которую впоследствии распространил и на неорганические вещества. Она подробно изложена в монографии «Природа химической связи», которая до сих пор является настольной книгой химиков-теоретиков. За «исследование природы химической связи и её применение для определения структуры соединений» в 1954 г. Полингу была присуждена Нобелевская премия по химии.

Полинг был одним из первых учёных, осознавших, какую угрозу человечеству несёт ядерное оружие, активным борцом за мир и разоружение. В годы «холодной войны» учёный неоднократно предлагал прекратить испытания атомной бомбы. За активную антивоенную деятельность ему была присуждена Нобелевская премия мира (1962).

физические и химические свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от строения молекул.

Это означает, что вещества, имеющие одинаковую молекулярную формулу, могут иметь разные физические и химические свойства. Такие вещества называют изомерами. Например, состав $C_2H_4O_2$ имеют несколько веществ, среди которых уксусная кислота и метиловый эфир муравьиной кислоты.



Сравните физические и химические свойства этих веществ (табл. 11). Как видите, они заметно отличаются друг от друга. Уксусная кислота кипит при 118°C , тяжелее воды, смешива-

Таблица 11

Сравнение свойств изомеров $C_2H_4O_2$

Признак сравнения	Свойства	
	уксусной кислоты CH_3COOH	метилового эфира муравьиной кислоты (метилформната) $HCOOCH_3$
Физические свойства		
Растворимость в воде	Неограниченная	Ограниченная (30,5 г на 100 г воды)
Плотность, г/мл	1,05	0,98
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	118	31,5
Химические свойства		
Реакция с Na	+	–
Реакция с NaOH	+	+
Реакция с $NaHCO_3$	+	–

ется с ней в любых количествах; метилформиат, напротив, сильнолетучая жидкость, легче воды и ограничено в ней растворимая. Химическая активность этих веществ также различна. Всё это — следствие разного строения молекул, т. е. в данном случае разного порядка соединения атомов в молекулах. *Изомеры* — это вещества, которые описываются одинаковой молекулярной формулой, но имеют разное строение и, следовательно, отличаются по физическим и химическим свойствам.

Более подробно мы рассмотрим явление изомерии в следующих параграфах.

Третье положение теории строения:

атомы и группы атомов в молекуле оказывают друг на друга взаимное влияние.

Свойства каждого атома зависят не только от его собственной природы, но и от его окружения, в первую очередь от тех атомов, с которыми он связан непосредственно. Возможно влияние и более удалённых атомов, расположенных с ним в одной цепи. Это положение обосновал ученик Бутлерова, профессор Московского университета В. В. Марковников.

Так, в молекуле уксусной кислоты CH_3COOH атом водорода в группе $-\text{COOH}$ обладает кислотными свойствами и может отщепляться в водном растворе в виде иона H^+ , а атом водорода в группе $-\text{CH}_3$ прочно связан с атомом углерода и не обладает кислотными свойствами.

Взаимное влияние атомов в молекуле объясняется электронными и пространственными эффектами. Прочность химической связи зависит от электронной плотности между ядрами атомов: чем она больше, тем прочнее связь. Поэтому соседние атомы, смещающие электронную плотность в свою сторону и уменьшающие её в пространстве между данными ядрами, ослабляют химическую связь и увеличивают вероятность её разрыва. Атомы или группы атомов, отталкивающие электронную плотность от себя, оказывают на химические связи противоположное действие.

Пространственные эффекты в молекулах органических веществ вызваны обычно тем, что крупные, объёмные атомы и группы атомов, например атом иода или *трет*-бутильная группа $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, могут загораживать соседние атомы от воздействия других молекул и тем самым делать данные участки молекулы инертными в химическом отношении.

Со времени формирования структурной теории прошло много лет, и органическая химия ушла далеко вперёд. Одна-



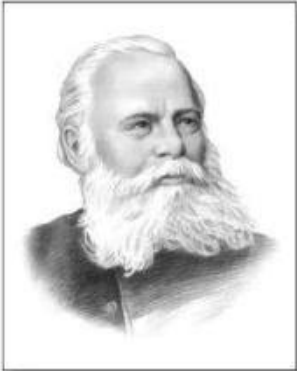
Владимир Васильевич Марковников
(1837—1904)

Родился в семье поручика. Первоначальное образование получил дома. В 1856 г. поступил на юридический факультет Казанского университета, однако под влиянием профессора А. М. Бутлерова решил стать химиком. По окончании университета он работал лаборантом, читал лекции, вёл практические занятия.

Большое значение для молодого учёного имела его командировка в лаборатории известных европейских учёных А. Байера и А. Кольбе. Вернувшись в Россию, он получил должность доцента на кафедре химии Казанского университета. В 1869 г. успешно защитил докторскую диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» и вскоре стал профессором кафедры химии.

Летом 1873 г. начал работать в Московском университете. Ему удалось получить многие неароматические циклические соединения. Он обнаружил, что в определённых условиях семичленные циклы трансформируются в более устойчивые шестичленные.

Многие из его учеников стали известными учёными: И. А. Кабуков, М. И. Коновалов, первая русская женщина — доктор химии Ю. В. Лермонтова и др.



ко, несмотря на это, все положения структурной теории сохранили своё теоретическое и практическое значение до настоящего времени и вместе с современными представлениями о пространственной форме молекул и электронной природе химических связей по-прежнему составляют фундамент органической химии.

В современной органической химии для определения структуры молекул используют многочисленные физико-химические методы, наиболее распространённые из которых — инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрия. Сочетание этих методов позволяет определить структуру даже очень сложных молекул со стопроцентной надёжностью.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия позволяет измерить частоты колебаний ядер в молекулах. Для каждой группы атомов, на-

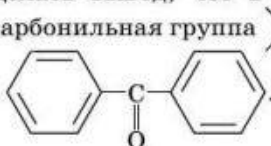
пример —O—H , >C=O , $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{—C—H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, имеются свои (характеристические) частоты. Измерив весь набор частот, можно определить, из каких групп атомов состоит молекула.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на том, что уровни энергии некоторых магнитных ядер, например ядер атомов водорода ^1H или тяжёлого углерода ^{13}C , изменяют своё положение в постоянном магнитном поле, причём это изменение зависит от того, какими атомами окружён данный атом. Поместив образец вещества в магнитное поле и измерив сдвиг уровней энергии, можно точно определить окружение каждого магнитного ядра и тем самым установить строение молекулы.

Масс-спектрометрический метод определения строения вещества основан на разложении его молекул на фрагменты под действием пучка электронов высокой энергии. Фрагменты приобретают отрицательный заряд. С помощью масс-спектрометров измеряют отношение массы к заряду и находят молекулярную массу фрагментов. Зная состав фрагментов, можно восстановить структуру исходной молекулы. Например, вещество состава $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ ($M_r = 182$) характеризуется масс-спектром (рис. 37), в котором есть интенсивные пики, соответствующие молекулярным массам 51, 77, 105 и 182 (более мелкие пики появляются благодаря изотопам элементов).

Пики 51 и 77 характерны для ароматических соединений и соответствуют углеводородным фрагментам C_4H_3 и C_6H_5 . Пик 105 (77 + 28) — это фрагмент $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$. Других интенсивных пиков в спектре нет. Отсюда можно сделать вывод, что в молекуле есть только бензольные кольца и карбонильная группа CO .

Структурная формула вещества:



Это дифенилкетон, или бензофенон.

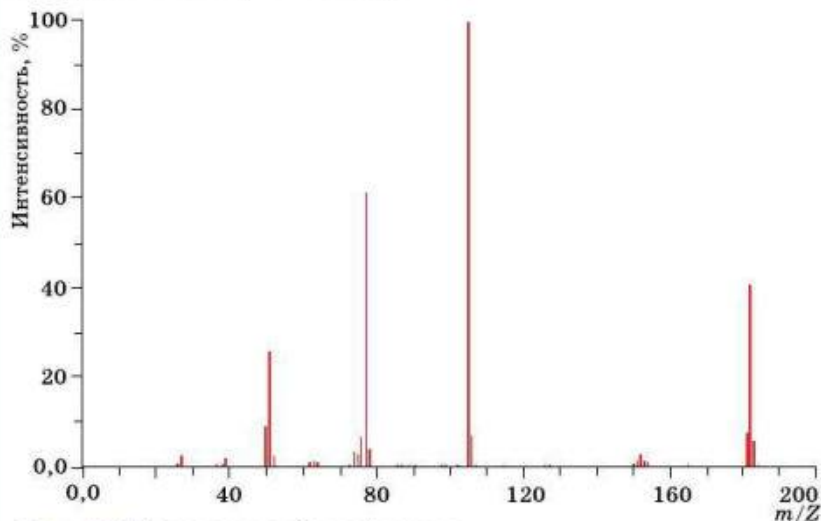


Рис. 37. Масс-спектр бензофенона

1. Сформулируйте основные положения структурной теории. Какое из них кажется вам наиболее очевидным, а какое — наименее?
2. Приведите формулы двух органических соединений, которые не имеют изомеров.
3. Имеются два атома углерода и один атом кислорода. Сколькими способами можно соединить все эти атомы друг с другом (без учёта кратных связей)?
4. Выполните предыдущее задание для трёх атомов углерода и одного атома кислорода.
5. Органическое вещество, содержащее 64,86% углерода, 13,52% водорода и 21,62% кислорода, имеет относительную плотность по водороду 37. Определите его молекулярную формулу.
6. Напишите структурные формулы двух веществ состава: а) C_3H_6 ; б) C_4H_{10} ; в) C_2H_6O ; г) C_2H_4O ; д) C_2H_7N (азот трёхвалентен).
7. Учитывая, что углерод четырёхвалентен, а водород имеет валентность I, определите, сколько всего химических связей содержится в молекуле предельного углеводорода октана C_8H_{18} . Сколько из них связей C—C и C—H?

В СВОБОДНОЕ ВРЕМЯ. Для любителей компьютеров. Постройте структурные формулы представителей нескольких классов органических соединений, используя программы ISIS Draw, ChemDraw или аналогичные им (ссылки на соответствующие сайты можно найти в Интернете). Изучите различные способы изображения молекул, принятые в этих программах.

§ 17 Структурная изомерия

Существование изомеров — веществ, имеющих одинаковую формулу, но разное строение, — одно из характерных свойств органических соединений. Органических веществ десятки миллионов, а молекулярных формул, описывающих их состав, во много раз меньше. Неудивительно, что одна и та же формула может соответствовать многим веществам.

Явление изомерии было открыто в первой четверти XIX в. Два немецких химика, Ф. Вёлер (1800—1882) и Ю. Либих (1803—1873), исследовали разные вещества — циановую и гремучую кислоты — и обнаружили, что, несмотря на различия в свойствах, они имеют одинаковый состав. Учёные несколько лет обвиняли друг друга в неточности анализа состава до тех пор, пока Й. Я. Берцелиус в результате тщательно проведённых экспериментов не убедился, что обоим этим ве-

ществам соответствует одна и та же молекулярная формула HCNO :



Берцелиус и предложил термин «изомерия». Явление изомерии получило объяснение в теории химического строения органических веществ.

Различают два основных типа изомерии — структурную и пространственную (схема 4). *Структурная изомерия* вызвана разным порядком соединения атомов в молекуле. Например, два атома углерода и один атом кислорода можно соединить друг с другом в открытую цепь двумя способами:



Поэтому соответствующие вещества — этиловый спирт $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ и диметиловый эфир $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ обладают совершенно разными физическими и химическими свойствами. Другой пример структурных изомеров — циановая и гремучая кислоты.

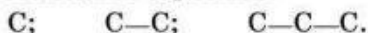
В *пространственных изомерах* порядок соединения атомов один и тот же, однако положение атомов в пространстве относительно других атомов отличается.

СХЕМА 4



Различают несколько видов структурной изомерии.

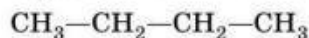
Для всех без исключения классов органических соединений характерна *изомерия углеродного скелета*. Углеродные скелеты, содержащие от одного до трёх атомов углерода, имеют единственно возможное строение:



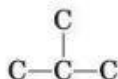
В этих скелетах каждый атом углерода связан только с одним или двумя соседними атомами. Такие скелеты называют *неразветвлёнными* или *нормальными*. Неразветвлённые скелеты могут содержать любое число атомов углерода. Если же хотя бы один атом углерода связан с тремя или четырьмя соседними атомами углерода, скелет называют *разветвлённым*. Простейший разветвлённый скелет содержит четыре атома углерода.



Неразветвлённый скелет



Бутан



Разветвлённый скелет



$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Изобутан

Этим скелетам соответствуют углеводороды состава C_4H_{10} — бутан и изобутан (2-метилпропан). Изобутан впервые был получен А. М. Бутлеровым, этот синтез послужил доказательством правильности теории строения.

Йенс Якоб Берцелиус

(1779—1848)

Выдающийся шведский химик. Деятельность его протекала в период, когда устанавливались и формулировались важнейшие положения и понятия химии. Используя простейшее оборудование, Берцелиус смог с высокой точностью определить атомные массы всех известных в его время химических элементов. Учёный заменил сложные обозначения химических элементов простыми буквенными символами, которыми мы пользуемся и сегодня. Берцелиус открыл ряд новых элементов, ввёл понятия изомерии и катализа.



Число изомерных углеродных скелетов

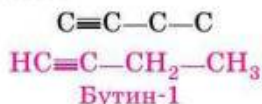
Число атомов углерода	Число углеродных скелетов
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
...	...
15	4347
...	...
20	366 319

Атомы углерода, связанные только с одним атомом углерода, называют *первичными*, с двумя — *вторичными*, с тремя — *третичными*, с четырьмя — *четвертичными*.

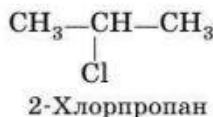
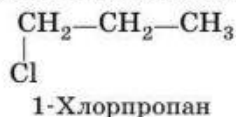
По мере увеличения числа атомов углерода число изомерных углеродных скелетов быстро растёт (табл. 12).

Для молекул, содержащих более сотни атомов, количество возможных углеродных скелетов выражается астрономическими числами.

Другой вид структурной изомерии — *изомерия положения*. В одном и том же углеродном скелете кратные связи могут находиться в разных положениях — на краю или в середине цепи.



Атомы других элементов, например хлора, также могут занимать различные положения.



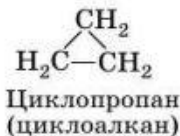


Этот вид изомерии имеется у всех классов органических соединений, кроме предельных углеводородов, в молекулах которых нет ни кратных связей, ни функциональных групп.

Вещества, являющиеся структурными изомерами, могут иметь совершенно разное строение и относиться к разным классам органических соединений. Такой вид изомерии называют *межклассовой изомерией*.



Пропен (алкен)



Циклопропан
(циклоалкан)

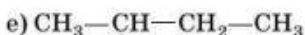
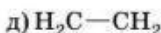
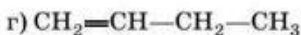
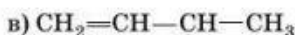
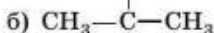
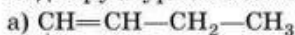
Единственный класс органических соединений, представители которого не имеют межклассовых изомеров, — это предельные углеводороды (алканы).

Приведённая классификация видов структурной изомерии оказывается особенно полезной тогда, когда надо определить общее число изомеров, соответствующих заданной молекулярной формуле. Стратегия решения подобных задач такова: сначала определяют все возможные при данной формуле классы соединений, затем отдельно для каждого класса выписывают все возможные углеродные скелеты и для каждого скелета отдельно рассматривают возможные положения кратных связей или атомов кислорода, азота и т. д. Некоторые из предложенных структур могут оказаться неустойчивыми: реальное число изомеров может быть меньше теоретического. Например, теоретически составу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ отвечают 9 структурных изомеров, однако два из них неустойчивы, поэтому реально существует 7 веществ такого состава.

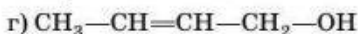
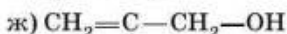
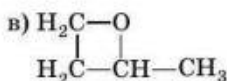
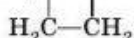
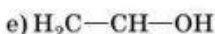
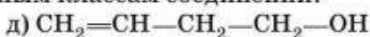
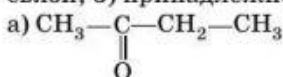
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите структуры всех возможных углеродных скелетов, состоящих из шести атомов углерода. Сколько среди них разветвлённых скелетов?
2. Сколько существует различных положений двойной связи в неразветвлённом скелете из пяти атомов углерода?
3. При каком минимальном числе атомов углерода возможна изомерия положения: а) двойной связи; б) атома фтора?
4. Сколько изомеров соответствует составу: а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$; б) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$? Изобразите их структурные формулы.
5. Напишите структурные формулы всех изомеров состава $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, содержащих группу OH.
6. Основной компонент бензина — предельный углеводород состава C_8H_{18} . Сколько всего может существовать таких углеводородов?

7. Какой из углеводородов — предельный или непредельный — имеет больше изомеров, если число атомов углерода в их молекулах одинаково? Ответ мотивируйте.
8. Приведите структурные формулы двух изомеров, отличающихся: а) углеродным скелетом; б) положением кратной связи; в) положением группы —ОН; г) принадлежностью к разным классам соединений.
9. Среди приведённых веществ найдите пары изомеров. Укажите вид структурной изомерии.



10. Ниже приведены структурные формулы восьми изомеров состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Выберите из них пары изомеров, отличающихся: 1) только углеродным скелетом; 2) только положением двойной связи; 3) принадлежностью к разным классам соединений.



§ 18 Пространственная изомерия

Структурная теория, созданная в XIX в., позволила объяснить большинство известных в то время случаев изомерии. Однако существовали и такие явления, которые не находили объяснения в рамках этой теории. Так, были найдены пары веществ, которые обладали одинаковым химическим строением, но различались некоторыми свойствами. Такие вещества позднее стали называть пространственными изомерами.

Якоб Вант-Гофф

(1852—1911)

Выдающийся голландский физикохимик. Родился в Роттердаме, в семье врача. Первые химические опыты проводил дома. Мечтал о карьере химика, однако родители хотели, чтобы он стал инженером, и отдали его в политехническую школу. Там он увлёкся философией, поэзией и математикой, интерес к которым пронёс через всю жизнь. Химию он начал изучать в Боннском университете под руководством Ф. Кекуле, а продолжил в Парижском университете, где и написал кандидатскую диссертацию. Во время работы над диссертацией Вант-Гофф открыл связь между оптической активностью веществ и их строением. Его идеи сначала не были приняты, однако позже легли в основу стереохимии органических соединений. Обладая хорошей математической подготовкой, Вант-Гофф много работал в области физической химии и внёс огромный вклад в изучение скоростей химических реакций и химического равновесия. Именно он ввёл общепринятое обозначение обратимости реакции двумя противоположно направленными стрелками. Его именем названы несколько широко известных в физической химии уравнений. Вант-Гофф с успехом применял законы физической химии в самых разнообразных областях — от геологии до биохимии. За открытие законов химической динамики и осмотического давления растворов в 1901 г. Вант-Гоффу была присуждена первая в истории Нобелевская премия по химии.



Для того чтобы объяснить существование таких изомеров, голландский учёный Я. Вант-Гофф предложил рассматривать не только порядок соединения атомов в молекуле, но и их расположение в пространстве.

В молекулах многих органических веществ атомы расположены симметрично, например, молекула пропана имеет плоскость симметрии (рис. 38).

Однако существует много молекул, у которых нет плоскости симметрии. Оказалось, что такие молекулы не совпадают со своим зеркальным отражением. Это свойство называют *хиральностью* (от греч. *chier* — рука), а сами молекулы — *хиральными*. Молекулы, имеющие плоскость симметрии и являющиеся зеркально симметричными, называют *ахиральными*.

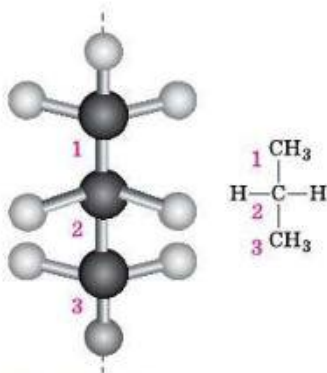


Рис. 38. Молекула пропана симметрична



Рис. 39. Рука — хиральный объект

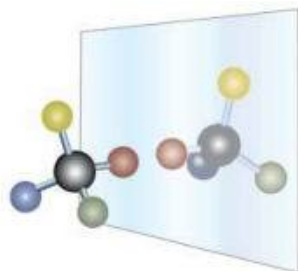


Рис. 40. Молекула с асимметрическим атомом углерода хиральна

Хиральность — это понятие геометрическое, а не химическое. Хиральные объекты встречаются не только в химии, но и в окружающем нас мире. Например, левая и правая рука хиральны, они являются зеркальным отображением друг друга, но не совпадают между собой (рис. 39).

Для того чтобы молекула была хиральна, достаточно, чтобы в её составе был хотя бы один атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями, — такой атом называют *асимметрическим* (рис. 40). Если среди заместителей есть одинаковые или их число меньше четырёх (за счёт кратных связей), то молекула окажется ахиральной (рис. 41).

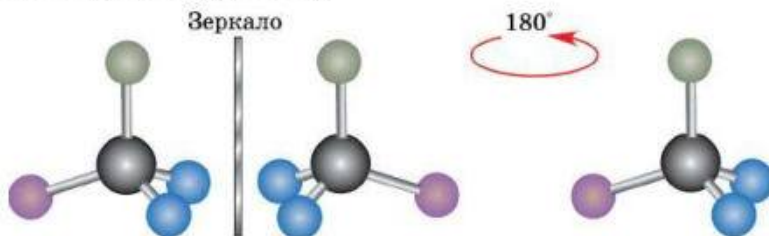


Рис. 41. Пример ахиральной молекулы. Молекула совпадает со своим зеркальным отражением

В качестве примера рассмотрим аминокислоту аланин $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^-$. Центральный атом углерода связан с че-



тырьмя разными заместителями — атомом Н и группами атомов — CH_3 , — NH_3^+ и COO^- . Структурная формула представляет молекулу в плоском виде, но на самом деле молекула имеет форму тетраэдра с атомом углерода в центре. Четыре заместителя могут быть расположены вокруг этого атома двумя разными способами (рис. 42).



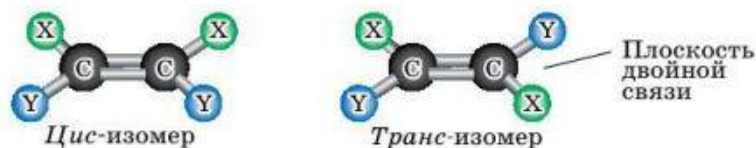
Рис. 42. Оптические изомеры аланина

Никаким вращением или поворотом в пространстве не удаётся совместить одну из этих структур с другой. Проверьте это утверждение с помощью моделей. Это две разные молекулы: каждая из них является зеркальным отражением другой. Такие молекулы называют оптическими антиподами, данный вид пространственной изомерии — *оптической изомерией*. Оптические антиподы обладают одинаковыми физическими и химическими свойствами, но по-разному взаимодействуют с поляризованным светом.

Оптические антиподы обладают многими одинаковыми свойствами, например плавятся при одной и той же температуре. В то же время некоторые их химические свойства могут различаться, особенно это проявляется в реакциях с другими оптически активными веществами.

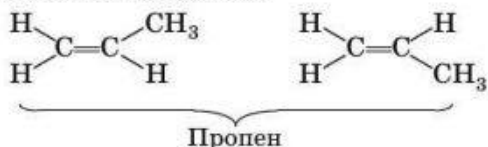
Молекула, в которой есть n асимметрических атомов углерода, может существовать в виде 2^n оптических изомеров. Среди них могут оказаться и оптически неактивные вещества.

Другой вид пространственной изомерии — *цис-, транс-изомерия (геометрическая изомерия)*. Она характерна для соединений, содержащих двойную связь или цикл. Существование таких изомеров Я. Вант-Гофф объяснил тем, что в их молекулах невозможно свободное вращение атомов вокруг связи $C=C$ или $C-C$ (в циклах) и заместители у двух соседних атомов углерода могут оказаться по одну сторону (*цис-*) или по разные стороны (*транс-*) от плоскости, проходящей через линию, соединяющую атомы.



Здесь X и Y — любые атомы или группы атомов. Если бы вокруг связи C=C было возможно свободное вращение атомов, то эти два изомера легко превращались бы друг в друга и представляли собой одно и то же вещество; но поскольку вращения нет, эти молекулы — разные. *Цис*- и *транс*-изомеры могут заметно отличаться друг от друга по своим физическим и химическим свойствам.

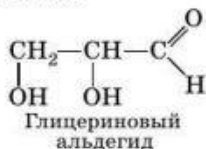
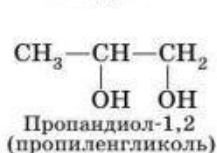
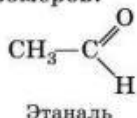
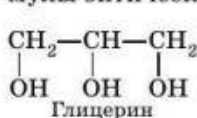
Не все соединения, содержащие двойную связь или цикл, могут существовать в формах *цис*- и *транс*-изомеров. Если хотя бы один из атомов углерода при двойной связи соединён с двумя одинаковыми заместителями, то *цис*- и *транс*-изомеры совпадают друг с другом и, следовательно, представляют собой одно и то же вещество.



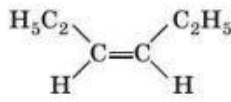
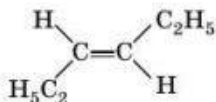
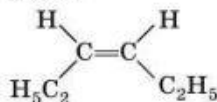
Идеи Я. Вант-Гоффа о пространственном строении молекул позволили объяснить многие экспериментальные факты. Они дополнили представление о химическом строении органических веществ и в настоящее время наряду с электронными представлениями составляют фундамент органической химии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем отличаются друг от друга молекулы: а) структурных изомеров; б) пространственных изомеров?
2. Приведите примеры хиральных и ахиральных объектов окружающего мира.
3. Ниже приведены формулы четырёх веществ. Выберите из них формулу вещества, которое может существовать в виде двух оптических изомеров: CH_4 , CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHFClBr .
4. Ниже приведены структурные формулы нескольких веществ. Какие из них оптически активны? Напишите структурные формулы оптических изомеров.



- Какой простейший углеводород имеет *цис*- и *транс*-изомеры? Изобразите структурные формулы этих изомеров.
- Напишите структурную формулу любого непредельного углеводорода, который изомерен циклогексану и может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров.
- Ниже приведены структурные формулы веществ, выберите из них формулу вещества, которое может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$.
- Сколько разных молекул изображено структурными формулами?



- Сколько существует разных веществ состава $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$? Напишите их структурные формулы.

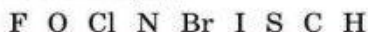
§ 19 Электронные эффекты в молекулах органических соединений

Реакционная способность органических соединений во многом зависит от того, как распределена в молекуле электронная плотность. Участки молекулы, в которых она имеет повышенное или пониженное значение, могут в первую очередь реагировать с другими молекулами — именно эти участки представляют собой реакционные центры.

Смещение электронной плотности под влиянием отдельных атомов или групп атомов называют электронным эффектом. Различают индуктивный и мезомерный эффекты.

Индуктивным эффектом называют смещение электронной плотности по цепи σ -связей, его обозначают буквой *I*. Электронная плотность σ -связей смещается в сторону более электроотрицательных атомов. В структурных формулах направление смещения электронной плотности σ -связей обозначают прямыми стрелками.

Самый электроотрицательный из химических элементов — фтор. Атомы других неметаллов по их электроотрицательности можно расположить в ряд.



←
Электротрицательность возрастает

Индуктивный эффект называют отрицательным ($-I$), если атом или группа атомов уменьшают электронную плотность на соседних атомах углерода. В этом случае говорят, что атом или группа атомов обладают *электроноакцепторными* свой-

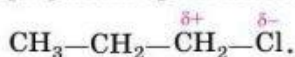
Индуктивный эффект



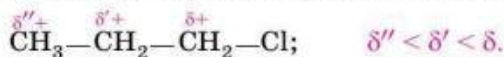
ствами. Отрицательный индуктивный эффект проявляют группы, содержащие более электроотрицательные атомы, чем атом углерода, например фтор.

Индуктивный эффект называют положительным (+I), если атом или группа атомов увеличивают электронную плотность на соседних атомах углерода, т. е. обладают *электронодонорными* свойствами. Положительный индуктивный эффект проявляют алкильные радикалы: CH₃, C₂H₅ и др. (схема 5).

В качестве примера рассмотрим молекулу 1-хлорпропана:



Более электроотрицательный атом хлора оттягивает на себя электронную плотность σ -связи C—Cl и приобретает частичный отрицательный заряд δ^- (именно поэтому индуктивный эффект атома хлора — отрицательный). Соседний атом углерода теряет часть электронной плотности и приобретает частичный положительный заряд δ^+ . Для компенсации этого заряда электронная плотность связей C—C и C—H частично смещается к этому атому углерода, однако это смещение намного меньше, чем смещение электронной плотности к атому хлора. Индуктивное влияние атома хлора на более удалённые атомы оказывается гораздо меньшим, чем на соседний атом:



Таким образом, в молекуле хлорпропана атом хлора проявляет отрицательный индуктивный эффект по отношению к алкильной группе, а алкильная группа оказывает положительный индуктивный эффект на атом хлора. В этом и заключается взаимное влияние атомов и групп атомов в молекулах.

Полностью индуктивный эффект затухает через четыре связи.

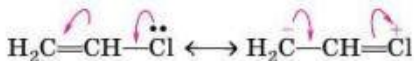
Влияние заместителя на распределение электронной плотности, передаваемое по π -связям, называют *мезомерным эффектом* (M). В структурных формулах его изображают изогнутой стрелкой. Знак мезомерного эффекта определяется аналогично знаку индуктивного эффекта. $+M$ -эффект характерен для групп, содержащих атомы с неподелёнными электронными парами: $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-OH$ и $-NH_2$, $-M$ -эффект — для групп, содержащих двойную связь >C=O или $-N=O$: $-\text{CH=O}$, $-\text{COOH}$ и $-\text{NO}_2$.

В качестве примера рассмотрим мезомерный эффект в молекуле хлорэтена (винилхлорида) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$. Неподелённая электронная пара атома хлора взаимодействует с электронной плотностью π -связи $\text{C}=\text{C}$ и частично смещается в её сторону. В результате атом хлора приобретает частичный положительный заряд, а подвижное электронное облако π -связи под влиянием пары электронов смещается в сторону дальнего атома углерода, который и приобретает частичный отрицательный заряд.



Это распределение зарядов играет важную роль в реакциях присоединения к двойной связи.

В теории резонанса для описания реального электронного строения молекулы используют граничные структуры, представляющие собой крайние предельные смещения электронной плотности.

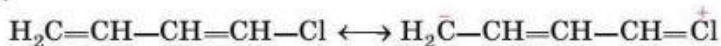


Стрелка, направленная в обе стороны, означает, что ни одна из форм не соответствует реальности, которая находится между ними. В реальную структуру молекулы больший вклад вносит форма, изображённая слева, так как положительный заряд на атоме хлора в правой форме невыгоден. Это означает, что кратность связи углерод—углерод примерно равна двум (чуть меньше двух), а связь $\text{C}-\text{Cl}$ немного прочнее одинарной из-за вклада второй резонансной структуры.

Если в молекуле двойные и одинарные связи чередуются, то говорят, что молекула содержит сопряжённую цепь π -связей. В этом случае мезомерный эффект передаётся по цепи π -связей без затухания, например:



Это может быть выражено при помощи двух граничных структур.



1. Какой из атомов — фтора, хлора или брома — проявляет больший индуктивный эффект в молекулах галогенопроизводных углеводов?
2. Как изменится заряд на атоме углерода при замене одного из атомов водорода в молекуле метана на: а) атом хлора; б) нитрогруппу; в) атом натрия?
3. Приведите пример группы атомов, индуктивный и мезомерный эффекты которых имеют: а) одинаковые знаки; б) разные знаки.

§ 20

Основные классы органических соединений. Гомологические ряды

Одна из особенностей органической химии состоит в том, что многие органические вещества по свойствам похожи друг на друга. Так, основные компоненты природного газа — метан, этан, пропан, бутан — не растворяются в воде, сгорают в кислороде, реагируют с хлором на свету, но не реагируют с ним в темноте. Все низшие спирты — метиловый, этиловый и пропиловый — неограниченно смешиваются с водой, реагируют с натрием и многими кислотами, при нагревании с концентрированной серной кислотой отщепляют воду. Таких примеров в органической химии множество. Похожие по химическим свойствам вещества объединяют в классы и рассматривают свойства веществ данного класса в целом, вместо того чтобы изучать свойства отдельных веществ.

Другая особенность органических веществ заключается в том, что их молекулы, как правило, достаточно большие, поэтому в химические реакции вступает не вся молекула, а лишь некоторый её фрагмент, называемый активным или реакционным центром. Для того чтобы выделить те части молекул, которые вступают в реакции, и те, которые остаются неизменными, ввели понятия «углеродный скелет» и «функциональная группа».

Основу молекулы органического вещества составляет *углеродный скелет* — последовательность химически связанных атомов углерода. Скелеты бывают разной длины (от одного до сотен тысяч атомов) и типа (циклические и ациклические, разветвлённые и неразветвлённые), их классификацию мы уже рассмотрели.

Функциональная группа — это атом или группа атомов, которая определяет характерные химические свойства (функции) вещества и его принадлежность к определённому классу органических соединений. Функциональные группы — это реакционные центры молекул органических ве-



ществ. Именно они чаще всего участвуют в химических превращениях.

В связи с этим классификацию органических соединений обычно проводят по функциональным группам. Функциональных групп много, мы перечислим только те из них, которые вы будете изучать в школьном курсе (табл. 13).

Обратите внимание на то, что в таблицу включены два класса непредельных углеводородов, т. е. углеводородов, молекулы которых содержат двойную или тройную связь. Химические свойства непредельных углеводородов сильно отличаются от свойств предельных, поэтому двойную и тройную связь иногда условно рассматривают как функциональные группы.

Карбоксильная группа —COOH, входящая в состав молекул карбоновых кислот, формально представляет собой сумму двух других групп — карбонильной >C=O и гидроксильной —OH, но на самом деле её свойства не складываются из

Таблица 13

Классификация органических соединений по функциональным группам

Класс	Функциональная группа	Название группы	Примеры соединений
Непредельные углеводороды: алкены	>C=C<	Двойная связь	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
алкины	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	Тройная связь	$\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$
Галогенопроизводные углеводородов	—F, —Cl, —Br, —I	Галоген	CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
Спирты	—OH	Гидроксил	CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Альдегиды, кетоны	>C=O	Карбонил	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, CH_3COCH_3
Карбоновые кислоты	—COOH	Карбоксил	HCOOH , CH_3COOH
Амины	—NH_2	Аминогруппа	CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

свойств этих двух групп. Здесь проявляется взаимное влияние атомов в молекуле.

Большинство сложных органических веществ содержат несколько функциональных групп. Такие соединения называют полифункциональными — они характеризуются разнообразными химическими свойствами.

Свойства соединений одного класса хоть и похожи, но несколько различаются. Например, соединения одного класса могут отличаться друг от друга физическими свойствами, химической активностью и даже агрегатным состоянием. В основе всех этих различий — разный углеродный скелет.

При увеличении цепи на один атом углерода происходит замена атома Н на группу CH_3 , поэтому молекулярная формула увеличивается на CH_2 .

Группу атомов CH_2 называют *гомологической разностью*, а вещества, принадлежащие к одному классу, но отличающиеся друг от друга по составу на целое число групп CH_2 , — *гомологами*. Этот термин ввёл французский химик Ш. Жерар (1816—1856) в 1844 г., т. е. задолго до появления теории строения органических соединений. Ближайшие гомологи отличаются на одну группу CH_2 . Гомологи образуют *гомологические ряды*.

Каждый гомологический ряд называют по его первому представителю, например гомологический ряд метана. Из отдельных гомологических рядов состоит *класс* соединений, например класс предельных углеводородов (схема 6).

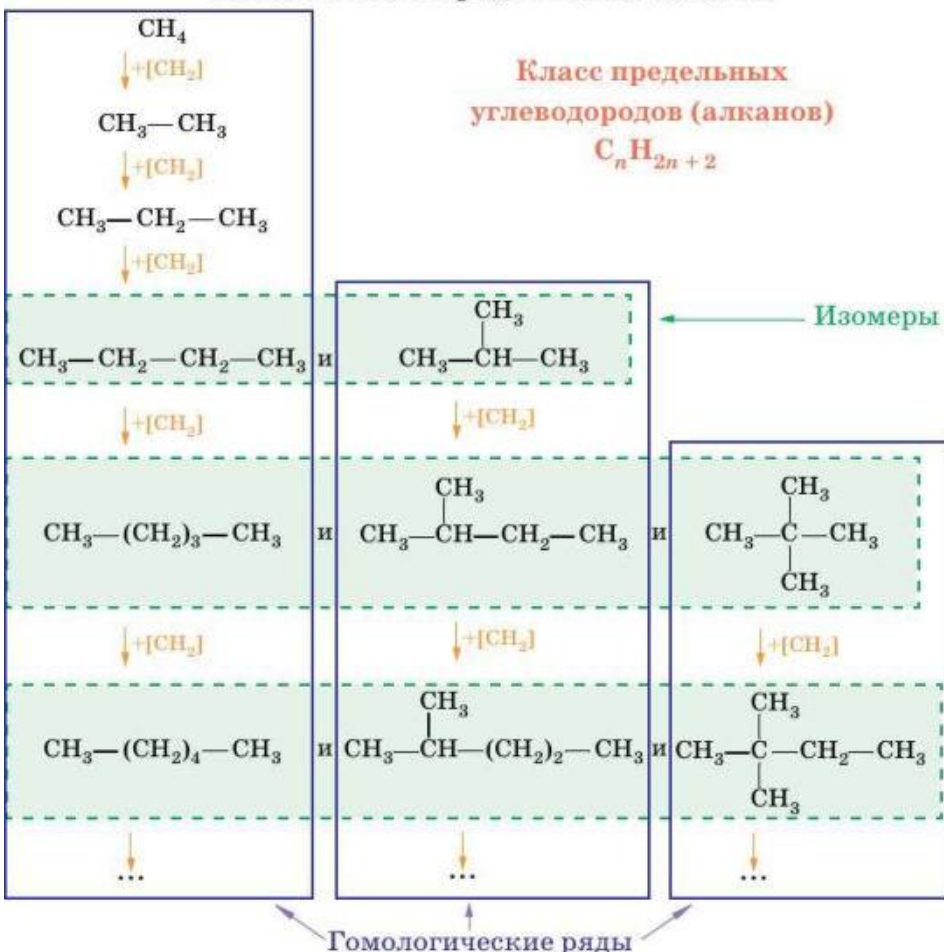
В своё время именно гомологические ряды привлекли внимание Д. И. Менделеева к органической химии. В 1861 г. он даже написал учебник «Органическая химия» и получил за него Демидовскую премию. В этом учебнике Менделеев совсем не использовал понятие валентности и не рассматривал строение органических веществ (он вообще не был поклонником структурной теории), его привлекала стройность классификации гомологических рядов.

Состав всех членов одного гомологического ряда можно выразить одной *общей формулой*. Например, предельные углеводороды (алканы) имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n — натуральное число.

В гомологических рядах физические свойства веществ, как правило, меняются закономерно: по мере увеличения числа атомов углерода растут температуры плавления и кипения веществ, уменьшается их растворимость в воде.

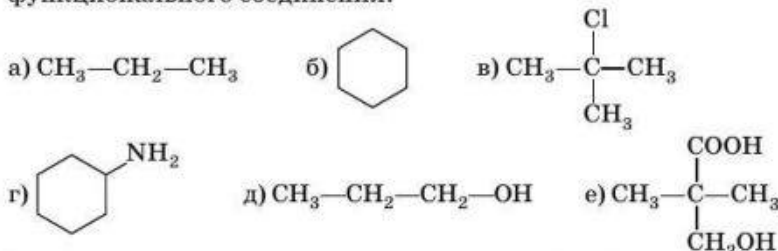
Длина углеродного скелета влияет и на химические свойства веществ: при увеличении числа атомов углерода свойства веществ всё больше и больше напоминают свойства выс-

Гомологические ряды и класс алканов



ших предельных углеводородов. Это происходит потому, что функциональная группа, определяющая специфические свойства веществ данного гомологического ряда, как бы теряется на фоне большой углеводородной части молекулы. Например, стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ по свойствам гораздо больше похожа на предельный углеводород октадекан $C_{18}H_{38}$, чем на своего гомолога — уксусную кислоту CH_3COOH . Общие химические свойства наиболее ярко выражены у первых членов гомологического ряда, при этом родоначальник ряда обычно имеет особые, характерные только для него свойства.

1. Среди приведённых ниже формул соединений найдите формулы: 1) алкана; 2) спирта; 3) карбоновой кислоты; 4) амина; 5) бифункционального соединения.



2. Изобразите структурную формулу какой-нибудь молекулы, в составе которой есть двойная связь между атомами углерода и карбоксильная группа. Как можно назвать класс таких соединений?
3. Изобразите структурную формулу какой-нибудь молекулы, в составе которой есть две функциональные группы —NH_2 и —COOH . К какому классу принадлежит это соединение?
4. Приведите пример кислородсодержащего соединения, которое содержит три атома углерода и две разные функциональные группы. Напишите структурную формулу любого изомера этого соединения.
5. Простейшая карбоновая кислота — муравьиная HCOOH . Напишите молекулярную и структурную формулы её ближайшего гомолога. Как называется это вещество?
6. Заполните пустые клетки в таблице «Гомологический ряд».

Класс	Формулы членов ряда			Общая формула ряда (n — число атомов углерода)
	первого	второго	третьего	
Алканы	CH_4			$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
Алкены	C_2H_4			
Алкины	C_2H_2			
Ароматические углеводороды ряда бензола	C_6H_6			$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$
Предельные одноатомные спирты	CH_4O			$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$
Предельные альдегиды	CH_2O			
Предельные одноосновные карбоновые кислоты	CH_2O_2			

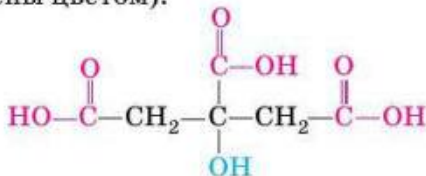
7. Сколько ближайших гомологов есть у этанола C_2H_5OH ? Напишите их структурные формулы.
8. Напишите структурные формулы двух изомерных спиртов, один из которых имеет разветвлённый скелет, а другой — неразветвлённый.
9. Приведите формулу любого соединения состава $C_nH_{2n}O$, существующего в форме *цис*- и *транс*-изомеров.
10. Установите формулу карбоновой кислоты, которая содержит 40,0% углерода и 53,3% кислорода по массе.
11. Если сравнить формулы алкана и алкена с одинаковым числом атомов углерода, то можно увидеть, что присутствие двойной связи уменьшает число атомов водорода в молекуле на 2. Используя этот факт и таблицу на с. 126, определите общие формулы гомологических рядов: а) алкадиенов — углеводородов, содержащих две двойные связи; б) непредельных одноосновных карбоновых кислот с одной двойной связью между атомами углерода.

§ 21 Номенклатура органических соединений

Количество органических соединений огромно и быстро увеличивается. Каждое соединение должно иметь своё собственное название, по которому его можно отличить от других. Правила составления названий веществ называют *номенклатурой*.

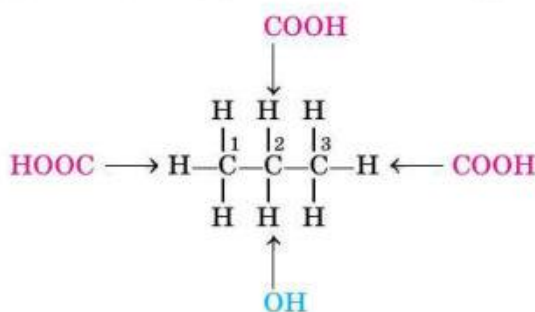
По мере развития органической химии и увеличения числа соединений правила номенклатуры менялись. В настоящее время используют международную (систематическую) номенклатуру, правила которой утверждены Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC) — организацией, которая разрабатывает стандарты в различных областях химии. Этих правил очень много, невозможно знать их все наизусть. В сложных случаях помогают специальные справочники и программы. Мы рассмотрим только важнейшие принципы этой номенклатуры.

Номенклатура основана на теории строения. Её главный принцип состоит в том, что название органического соединения должно отражать его химическое строение, т. е. структурную формулу. Например, названию «2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота» соответствует соединение со следующей структурной формулой (функциональные группы выделены цветом).



Разумеется, чем сложнее молекула, тем длиннее название вещества. Большинство систематических наименований в органической химии — «многоэтажные», поэтому наряду с ними допускаются и более простые, тривиальные названия. Они обычно указывают на свойства или источник выделения вещества. Так, кислоту, формула которой приведена ниже, называют лимонной. Очевидно, что последнее название никак не связано со строением.

Другой базовый принцип номенклатуры заключается в том, что все соединения рассматривают как производные углеводов, в молекулах которых отдельные атомы водорода заменены на функциональные группы. По этой причине международную номенклатуру называют заместительной. В названии любого соединения корень образуется от названия соответствующего углеводорода. Так, лимонную кислоту рассматривают как производное пропана, в молекуле которого четыре атома водорода замещены функциональными группами.



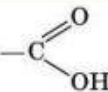
Названия функциональных групп отражены в приставках и суффиксах, а их положение в углеродной цепи показывают цифрами.

Более подробно правила составления названий органических веществ мы рассмотрим в следующих главах, а здесь приведём только обозначения различных функциональных групп (табл. 14).

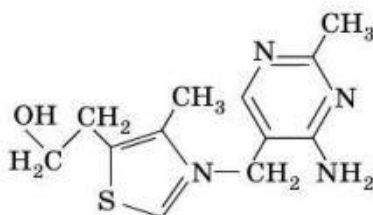
Отметим, что правила международной номенклатуры довольно гибкие: для одного и того же вещества допускается несколько названий. Главное, чтобы по названию можно было однозначно составить формулу.

Например, вещество $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ можно рассматривать как молекулу спирта, один из атомов водорода в котором замещён на аминогруппу, т. е. 2-аминоэтанол. С другой стороны, это амин, содержащий гидроксильную группу, т. е. 2-гидроксиэтиламин. Оба названия допустимы.

**Приставки и суффиксы,
отвечающие функциональным группам**

Функциональная группа	Приставка или суффикс
	Суффикс -ен
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Суффикс -ин
$-\text{Cl}, -\text{Br}$	Приставки хлор-, бром-
$-\text{OH}$	Приставка гидрокси- или суффикс -ол
	Суффикс -аль
	Суффикс -овая + кислота
$-\text{NH}_2$	Приставка амино- или суффикс -амин

По мере роста числа органических соединений расширяется и набор правил номенклатуры IUPAC (ИЮПАК). Запомнить их все невозможно, поэтому при составлении названий сложных соединений приходится пользоваться компьютером. Существует программа ACDName, которая по структурной формуле вещества составляет его название, строго соответствующее всем правилам. Конечно, короткие названия эта программа выдаёт достаточно редко. Например, с помощью этой программы получено название витамина B₂.

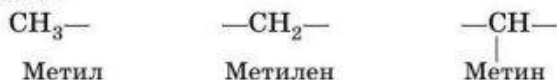


По правилам ИЮПАК это вещество называют так:

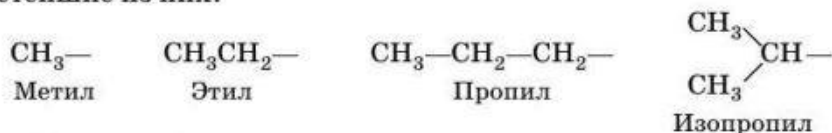
2-[3-[(4-амино-2-метилпиримидин-5-ил)метил]-4-метил-1-тиа-3-азониациклопента-2,4-диен-5-ил]этанол.

В ряде случаев удобно использовать *рациональную номенклатуру*, которая рассматривает вещество как простейший представитель данного класса соединений, где атомы водорода заменены на радикалы. *Радикалом* называют часть молекулы углеводорода, обладающую определённым числом свободных единиц валентности. Валентность радикала определяется числом одновалентных атомов, необходимых для насыщения радикала.

Из простейшего углеводорода метана можно образовать три радикала:

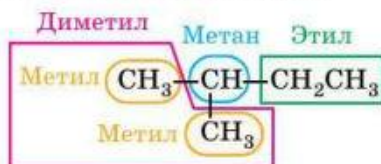


Наиболее часто используют одновалентные радикалы, образованные из молекул алканов. Их называют алкилы. Простейшие из них:



Названия более сложных радикалов приведены в приложении 1.

По рациональной номенклатуре за основу названия выбирают атом углерода, связанный с большим числом заместителей или с функциональной группой, а остальные части молекулы рассматривают как радикалы.



Число одинаковых радикалов принято обозначать греческим числительным (табл. 15).

Таблица 15

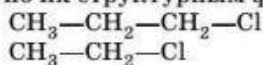
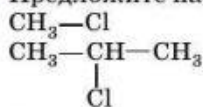
Греческие приставки, обозначающие число одинаковых заместителей (радикалов)

Число	Приставка	Число	Приставка
2	ди	7	гепта
3	три	8	окта
4	тетра	9	нона
5	пента	10	дека
6	гекса	11	ундека

Так, приведённый выше углеводород по рациональной номенклатуре называют диметилэтилметаном. Иными словами, его можно рассматривать как молекулу метана, в которой два атома водорода заменили на два метильных радикала, а один атом водорода — на этильный.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите два основных принципа составления названий органических веществ.
2. Напишите структурные формулы веществ по их названиям: этен, этин, этанол, этаналь, этановая кислота, аминокэтан.
3. Предложите названия веществ по их структурным формулам.



Укажите среди них два гомолога и два изомера. Чем отличаются названия изомеров?

4. Напишите структурную формулу 2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналя («пента» и «гекса» обозначают числа 5 и 6). Как по-другому называется это вещество?
- 5*. Назовите по систематической номенклатуре: диметилметан, триметилметан, тетраметилметан.

§ 22

Особенности и классификация органических реакций

Реакции с участием органических соединений имеют некоторые особенности.

Во многих реакциях неорганических веществ участвуют ионы; эти реакции протекают очень быстро даже при комнатной температуре. В реакциях органических соединений обычно участвуют молекулы, при этом разрываются одни ковалентные связи и образуются новые. Такие процессы происходят намного медленнее ионных, а для их успешного осуществления во многих случаях необходимо нагревание, увеличение давления, введение катализатора.

Реакции органических соединений, в отличие от неорганических, редко протекают с высоким выходом продукта, так как основная реакция обычно сопровождается несколькими побочными. Часто выход составляет менее 50%. Многие реакции с участием органических веществ обратимы.

Способы записи реакций в органической и неорганической химии также различны. В большинстве случаев для записи реакций органических веществ достаточно схемы. Между формулами исходных веществ и продуктов в реакции обычно ставят стрелку, а не знак равенства, чтобы случайно не перепутать его с двойной связью.

Для записи органических веществ в схемах и уравнениях реакций используют структурные, а не молекулярные формулы: структурные формулы наглядно показывают, какая именно часть молекулы подверглась превращению.

В органической химии огромную роль играют условия проведения реакций. В зависимости от условий процесс может протекать в разных направлениях, т. е. из одних и тех же исходных веществ при изменении условий можно получить совершенно разные продукты. Поэтому даже в схемах реакций *обязательно* указывают условия их проведения.

Число возможных реакций между органическими веществами очень велико, поэтому возникает необходимость в их классификации.

За некоторыми превращениями закрепились особые названия. Так, присоединение водорода называют гидрированием, хлороводорода — гидрохлорированием, воды — гидратацией. Взаимодействие вещества с хлором носит название хлорирование, а с азотной кислотой — нитрование.

Реакции органических веществ можно классифицировать по структурному признаку. Наиболее часто встречаются следующие типы превращений.

При *замещении* один атом (или функциональная группа) X замещается на другой атом (или функциональную группу) Y:



Например, реакция взаимодействия хлорметана с щёлочью:

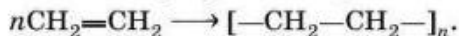


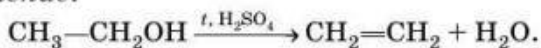
В этой реакции атом хлора в молекуле хлорметана замещается на гидроксогруппу OH. Все вещества, участвующие в этой реакции, сложные. Для сравнения: в неорганической химии реакциями замещения называют только реакции между простым и сложным веществами.

Присоединение:



Особый тип реакций присоединения составляют реакции *полимеризации* — соединение большого числа молекул с образованием высокомолекулярного соединения — полимера:

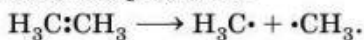




Для каждой реакции отщепления требуются определённые реагенты. Так, вода отщепляется при нагревании вещества с концентрированной серной кислотой, хлор — при нагревании с магнием или цинком, хлороводород — под действием спиртового раствора щёлочи.

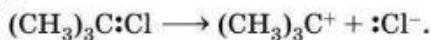
В современной органической химии реакции классифицируются не только по структурному признаку, но и по их механизмам, т. е. по тому, как происходит разрыв старых и образование новых химических связей. Существует два основных способа разрыва ковалентных связей — гомолитический и гетеролитический.

При *гомолитическом (радикальном)* разрыве связи электронная пара делится пополам, при этом каждая из образующихся частиц содержит один неспаренный электрон и представляет собой свободный радикал:

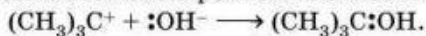


Свободные радикалы — это активные частицы, которые содержат неспаренные электроны. Свободными радикалами могут быть отдельные атомы (например, $\text{H}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$) и группа атомов. Некоторые из свободных радикалов, например молекула $\cdot\text{NO}$, устойчивы. Гомолитическому разрыву обычно подвергаются неполярные и малополярные связи (C—C и C—H). Поскольку ковалентные связи, образованные атомом углерода, очень прочные, для их разрыва необходима значительная энергия: гомолитический разрыв происходит при сильном нагревании или облучении светом.

При *гетеролитическом, или ионном*, разрыве связи электронная пара полностью переходит к одной из частиц. В результате образуются два иона: та частица, к которой перешли два электрона, приобретает отрицательный заряд, а другая — положительный:

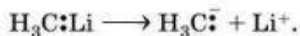


Частицу с положительным зарядом на атоме углерода называют *карбокатионом*. Карбокатионы — активные частицы, они легко реагируют с молекулами или отрицательными ионами, обладающими избыточной электронной плотностью:



Отрицательные ионы или молекулы, имеющие неподелённую электронную пару, которую они предоставляют для образования связи, называют *нуклеофилами*. Это молекулы воды H_2O , аммиака NH_3 , гидроксид-ионы OH^- , анионы кислотных остатков Hal^- , CN^- .

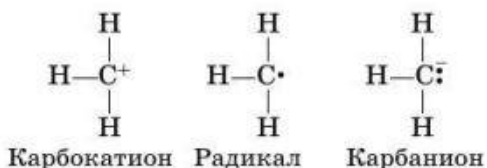
Гетеролитический разрыв ковалентной связи может приводить и к образованию отрицательных органических ионов — *карбанионов*:



Карбанионы легко взаимодействуют с *электрофилами* — положительными ионами или молекулами, которые способны принять электронную пару при образовании связи. Электрофилами являются ион водорода H^+ , катионы некоторых металлов, карбокатионы. Ещё одним типом реакционноспособных частиц являются *карбены*, например $:\text{CH}_2$. В них атом углерода двухвалентен.

Гетеролитический разрыв характерен для полярных ковалентных связей, электронная пара которых уже смещена к одному из атомов. Он проходит не в газовой фазе, а в растворе, особенно хорошо в полярном растворителе — воде, хлороформе, безводной уксусной кислоте.

Свободные радикалы, карбокатионы и карбанионы — это активные промежуточные частицы (интермедиаты), образующиеся во многих реакциях органических веществ.



Изучение строения этих частиц в газовой фазе показало, что метильный карбокатион и метильный радикал плоские, угол $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ в них равен 120° . Это свидетельствует об sp^2 -гибридизации углерода. Единственный неспаренный электрон в радикале находится на p -орбитали, перпендикулярной плоскости σ -связей. Метильный карбанион представляет собой тетраэдр (рис. 43).

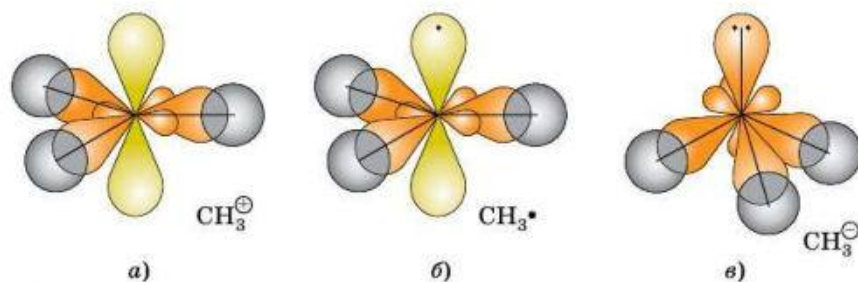
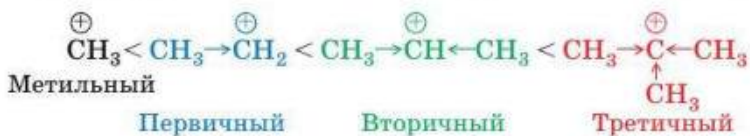


Рис. 43. Строение метильного карбокатиона (а), радикала (б) и карбаниона (в)

Устойчивость карбокатиона и радикала объясняется их строением. Среди алкильных катионов наиболее устойчивы третичные, т. е. катионы, у которых заряд находится на третичном атоме углерода. Устойчивость катионов возрастает в ряду (стрелочкой обозначен индуктивный эффект):



Аналогичным образом изменяется и устойчивость радикалов.

В зависимости от способа разрыва связи различают радикальные и ионные механизмы реакций. Подробнее вы познакомитесь с ними в последующих главах.

Ионная реакция обычно начинается с атаки на органическую молекулу (субстрат) активной частицы — электрофила или нуклеофила. В зависимости от этого ионные реакции подразделяют на электрофильные (символ E) и нуклеофильные (символ N). Так, различают электрофильное присоединение и нуклеофильное присоединение, электрофильное замещение и нуклеофильное замещение. Реакции присоединения в научной литературе обозначают символом A (от англ. *addition* — присоединение), замещения — S (от англ. *substitution* — замещение), отщепления — E (от англ. *elimination* — отщепление). Например, символ S_E означает электрофильное замещение.

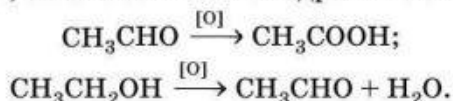
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем различаются реакции органических и неорганических веществ? Укажите несколько различий.
2. Чем различаются способы записи реакций в органической и неорганической химии? Укажите не менее трёх различий.
3. Чем отличаются реакции замещения в органической химии от реакций замещения неорганических веществ?
4. Выберите уравнения реакций: а) присоединения; б) замещения; в) отщепления:
 - 1) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$;
 - 2) $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$;
 - 3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KOH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KCl}$;
 - 4) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$;
 - 5) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KOH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 6) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 7) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHClCH}_3$.

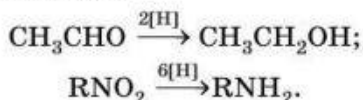
5. Используя задание 4, приведите примеры органических соединений, которые могут вступать в реакции замещения и отщепления.
6. Определите, какие из приведённых частиц являются радикалами: N_2 , Cl_2 , Cl , NO , NO_2 , NO_2^+ , F^- , O_2^+ .

§ 23 Окислительно-восстановительные реакции в органической химии

В органической химии окислением называют реакцию, при которой под действием окислителя органическое вещество приобретает атомы кислорода или теряет атомы водорода. В схеме реакции окисления окислитель обозначают символом кислорода, заключённым в квадратные скобки:

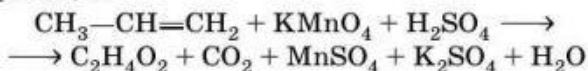


Восстановление — реакция, противоположная окислению. Под действием восстановителя органическое соединение присоединяет атомы водорода или теряет атомы кислорода. Восстановитель обозначают символом водорода, заключённым в квадратные скобки:

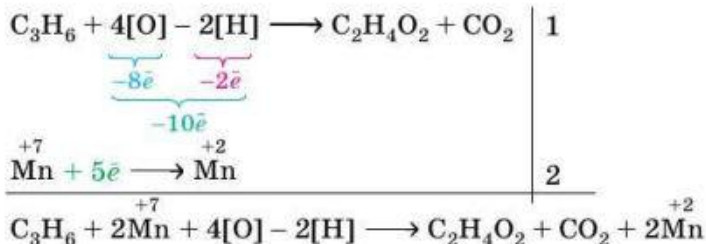


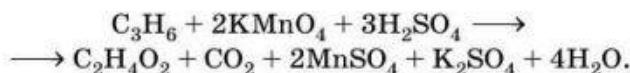
Потеря атома водорода соответствует отрыву одного электрона, а присоединение атома кислорода — потере двух электронов. Это можно использовать для расстановки коэффициентов в уравнениях органических реакций, не прибегая к электронно-ионному балансу.

Так, в реакции



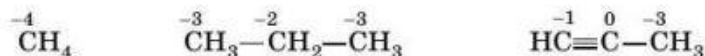
процессы электронного переноса можно условно представить так:





Степень окисления атома углерода в органических веществах — величина условная. Она никак не связана с реальным распределением электронной плотности и носит формальный характер. В то же время знание степеней окисления позволяет использовать для расстановки коэффициентов метод электронного баланса.

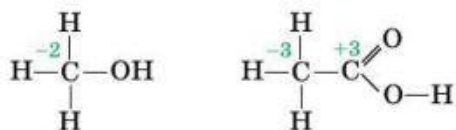
В углеводородах и углеводородных радикалах степень окисления каждого атома углерода равна взятому со знаком «минус» числу атомов водорода, которые с ним связаны.



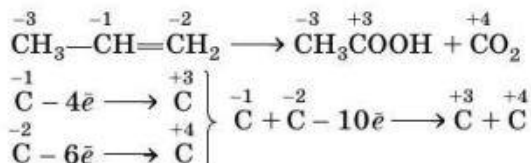
В производных углеводородов можно применять следующее правило: степень окисления любого атома углерода равна алгебраической сумме числа всех его связей с атомами более электроотрицательных элементов (O, N, Cl и т. д.), учитываемых со знаком «+», и числа связей с атомами водорода, учитываемых со знаком «-». При этом связи с другими атомами углерода не учитывают.

Так, в метаноле CH_3-OH атом углерода связан с тремя атомами водорода (это даёт условный заряд -3) и с одним атомом кислорода (это даёт $+1$). Суммарно получаем $-3 + 1 = -2$.

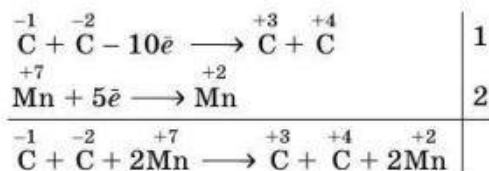
В уксусной кислоте, рассуждая аналогично, получаем



В рассмотренном выше примере полуреакция окисления имеет вид

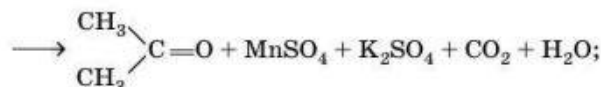
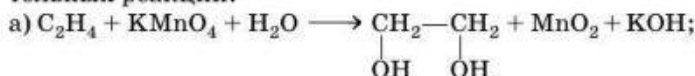


Это соответствует балансу:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что называют окислением и восстановлением в органической химии? Приведите примеры.
2. Можно ли называть окислением реакцию хлорирования метана? Ответ поясните.
3. Какие степени окисления имеет углерод в соединениях: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$, HCOOH , $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$?
4. Приведите пример двух сложных веществ, в которых углерод находится в нулевой степени окисления.
5. Имеются вещества состава CH_4 , CO_2 , HCOOH , CH_3OH , CH_2O . Расположите их в ряд, в котором каждое следующее вещество можно получить окислением предыдущего.
6. Расставьте коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций:



Углеводородами называют органические соединения, в состав которых входят только атомы углерода и водорода. Эти вещества отличаются друг от друга по строению углеродного скелета и могут быть разделены на алифатические и ароматические. Такая классификация возникла в начале XIX в., когда органическая химия представляла собой набор случайных сведений о веществах, встречающихся в природе или полученных из природных соединений. Термин «алифатический» происходит от греческого слова *aliephar* (жир). Действительно, животные и растительные жиры содержат длинные углеводородные цепи, подобные молекулам алканов. В настоящее время к числу *алифатических* относят углеводороды, состоящие из цепей (алканы, алкены, алкины), а иногда и их циклические аналоги (карбоциклы, например циклоалканы). Ароматическими принято называть соединения, родственные бензолу. Термин «ароматический» обусловлен тем, что первые изученные представители этого класса обладали приятным запахом. Современная классификация углеводородов представлена на схеме 7.

СХЕМА 7



Алканы часто называют насыщенными или предельными углеводородами, потому что их молекулы содержат только одинарные (простые) связи C—C и C—H и, следовательно, максимально возможное при данном углеродном скелете число атомов водорода.

Простейший представитель алканов — метан CH_4 , он составляет главную часть природного газа, используемого в качестве топлива. Молекула метана имеет форму правильной треугольной пирамиды — тетраэдра, в центре которого расположен атом углерода, а в вершинах — четыре атома водорода (рис. 44).

Атом углерода в метане находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Угол между гибридными орбиталями равен $109,5^\circ$.

Замена атомов водорода в метане на алкильные заместители приводит к другим алканам, образующим единый гомологический ряд (рис. 45).

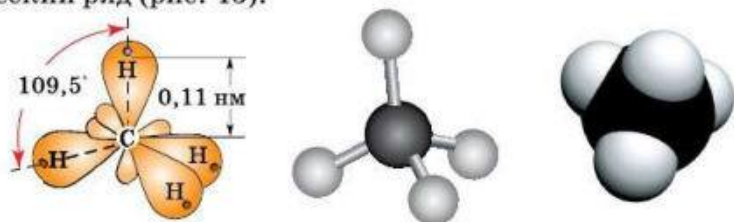
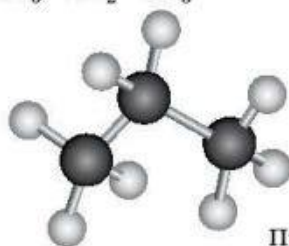
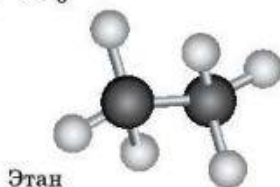


Рис. 44. Пространственное строение и модели молекулы метана

а) CH_3-CH_3

б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

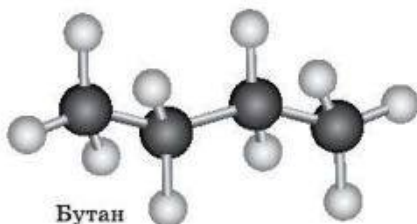


Рис. 45. Структурные формулы и пространственные модели:
а — этана; б — пропана;
в — бутана

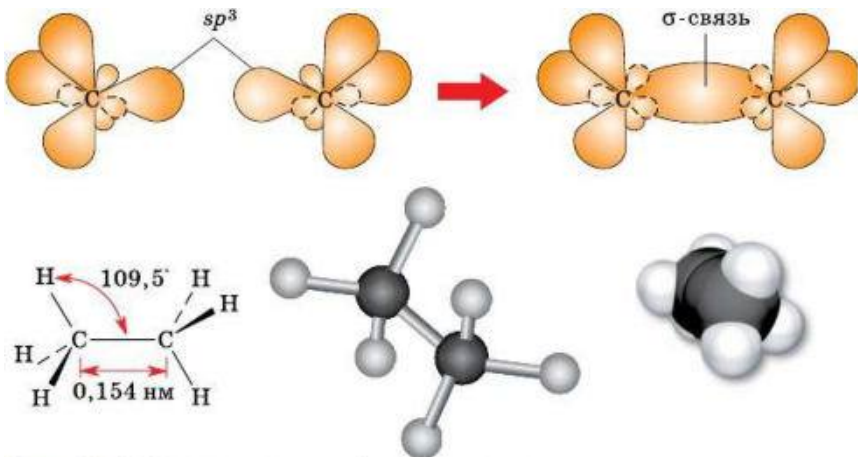
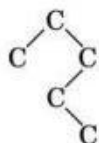
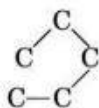
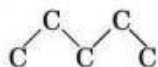


Рис. 46. Образование связей в молекуле этана и её пространственное строение

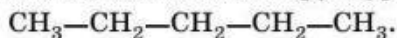
Каждый предшествующий член ряда отличается от последующего на метиленовую группу $-\text{CH}_2-$, поэтому формулу любого алкана можно получить прибавлением к формуле метана определённого числа групп CH_2 . Это соответствует общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Основываясь на ней, легко определить, является ли данный углеводород алканом, не прибегая к изображению его структурной формулы.

В молекулах алканов все атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, поэтому все углы в них тетраэдрические. Иными словами, молекулы алканов нелинейны.

Атомы углерода в алканах связаны в цепь одинарными связями (σ -связями), которые образуются в результате перекрывания sp^3 -орбитали одного атома углерода с sp^3 -орбиталью другого атома углерода (рис. 46). Основу молекул алканов составляет углеродный скелет. Он может принимать разные геометрические формы, так как вращение вокруг σ -связи $\text{C}-\text{C}$ практически свободное. Например, углеродная цепь пентана C_5H_{12} в разные моменты времени выглядит по-разному.



Молекула находится в непрерывном вращении вокруг связей углерод—углерод, постоянно изгибается, меняя форму. В целом она описывается единственной структурной формулой



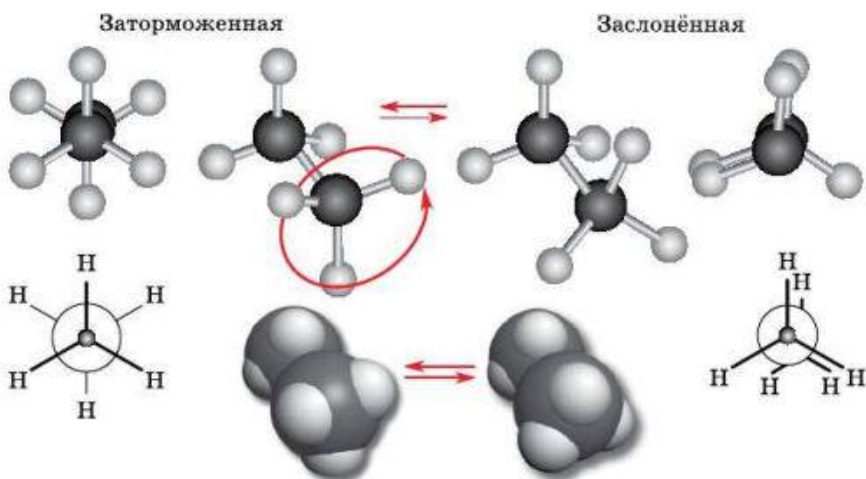


Рис. 47. Заторможенная и заслонённая конформации молекулы этана

Различные пространственные формы молекул, переходящие друг в друга путём вращения их фрагментов вокруг одинарных связей, называют *конформациями*. Устойчивость различных конформаций неодинакова — она определяется взаимным расположением атомов друг относительно друга. Наиболее устойчива конформация, в которой атомы водорода максимально удалены друг от друга, такая конформация называется *заторможенной*. Наименее выгодна *заслонённая* конформация, в которой различные фрагменты молекулы одинаково расположены в пространстве (рис. 47). Для изображения различных конформеров принято использовать проекции молекул вдоль связей С—С. В них ближний к наблюдателю атом углерода представлен в виде точки пересечения трёх отрезков (связей С—Н или С—С), а удалённый от наблюдателя изображён в виде окружности, соединённой с тремя другими атомами. В молекуле, находящейся в заслонённой конформации, пространственный (диэдральный) угол ϕ равен нулю, а в заторможенной составляет 60° .

Первые четыре члена гомологического ряда алканов (табл. 16) имеют тривиальные названия: CH_4 — метан, C_2H_6 — этан, C_3H_8 — пропан, C_4H_{10} — бутан. В основу названий следующих гомологов (членов ряда) положены греческие или латинские числительные, соответствующие числу атомов углерода, к которым добавлен суффикс *-ан*. Например: C_5H_{12} — пентан, C_6H_{14} — гексан.

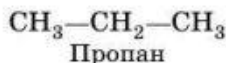
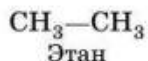
В случае метана, этана и пропана приведённые молекулярные формулы однозначно говорят о строении соединения,



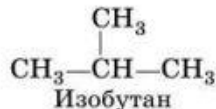
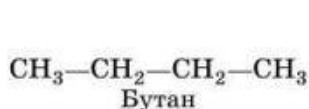
**Строение и физические свойства
представителей гомологического ряда алканов**

Алканы		Темпе- ратура плавления, °С	Темпе- ратура кипения, °С	Соответствующая алкильная группа (R)	
Название	Формула			Название	Формула
Метан	CH_4	-182,5	-161,4	Метил	CH_3
Этан	C_2H_6	-172	-88,6	Этил	C_2H_5
Пропан	C_3H_8	-157,7	-42,1	<i>n</i> -Пропил	C_3H_7
Бутан	C_4H_{10}	-135,0	-0,5	<i>n</i> -Бутил	C_4H_9
Пентан	C_5H_{12}	-129,7	36,0	<i>n</i> -Пентил	C_5H_{11}
Гексан	C_6H_{14}	-94,0	68,7	<i>n</i> -Гексил	C_6H_{13}
Гептан	C_7H_{16}	-90,5	98,4	<i>n</i> -Гептил	C_7H_{15}
Октан	C_8H_{18}	-56,8	125,7	<i>n</i> -Октил	C_8H_{17}
Нонан	C_9H_{20}	-53,6	150,8	<i>n</i> -Нонил	C_9H_{19}
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-30,0	174	<i>n</i> -Децил	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
Октадекан	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	28,0	308	<i>n</i> -Октадецил	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$
Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	36,4	343	<i>n</i> -Эйкозил	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}$

каждой из этих формул соответствует лишь одна структурная формула.



В то же время составу C_4H_{10} соответствуют две структурные формулы и, следовательно, два соединения. Это *структурные изомеры*, которые различаются порядком соединения атомов.



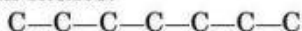
Сравнивая два изомерных бутана, мы видим, что их структурные формулы отличаются количеством групп $-\text{CH}_3$: в бутане их две, а в изобутане — три. Такая одновалентная группа атомов (в данном случае $-\text{CH}_3$) называется *радикалом* (заместителем). Названия углеводородных радикалов происходят от названий углеводородов с тем же числом атомов углерода: CH_4 — метан, CH_3 — метил, C_2H_6 — этан, C_2H_5 — этил. Здесь мы говорим о радикалах как об элементах струк-

туры. В этом смысле слово «радикал» употребляется при построении названий соединений. Однако радикалы существуют (чаще всего очень короткое время — доли секунды) и в свободном виде как реальные частицы с неспаренным электроном, например $\cdot\text{CH}_3$ — свободный радикал метил.

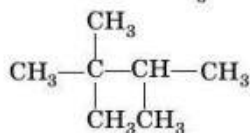
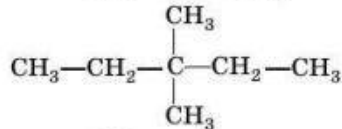
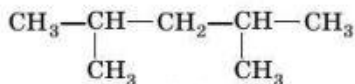
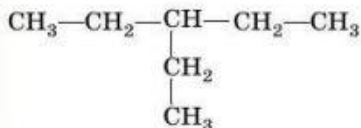
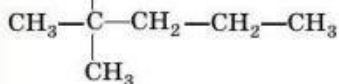
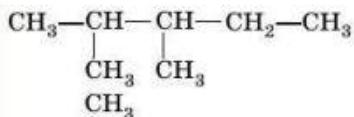
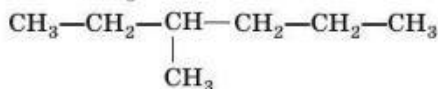
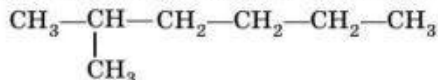
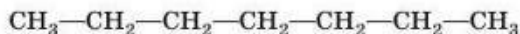
По мере увеличения числа атомов углерода в молекуле алкана резко возрастает число структурных изомеров. Так, для пентана (C_5H_{12}) их три, гептана (C_7H_{16}) — девять, а для декана ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) — уже семьдесят пять.

При составлении формул изомеров вначале записывают лишь углеродные скелеты всех изомеров, которые затем насыщают атомами водорода, соблюдая принцип четырёхвалентности атомов углерода.

В качестве примера рассмотрим, как составить формулы изомерных гептанов, т. е. алканов, содержащих семь атомов углерода. Воспользовавшись общей формулой гомологического ряда, найдём их состав: C_7H_{16} . Сначала запишем неразветвлённый нормальный углеродный скелет.



Для вывода формул изомеров разветвлённого строения последовательно сокращаем углеродную цепь на один атом углерода, а недостающие атомы углерода присоединяем к цепи в виде боковых ответвлений. Так, в цепи из шести атомов углерода возможны два положения недостающего атома, из пяти атомов углерода — пять, из четырёх — один. Таким образом, получаем формулы девяти изомеров.

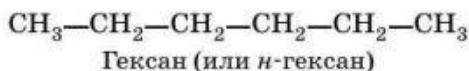


Для того чтобы назвать алкан с разветвлённой цепью, необходимо:

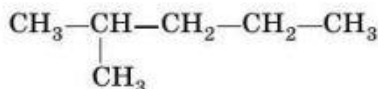
- 1) представить его как производное нормального (неразветвлённого) алкана, в цепи которого вместо некоторых атомов водорода находятся углеводородные радикалы;
- 2) выбрать самую длинную цепь атомов углерода и пронумеровать их, начиная с конца, более близкого к разветвлению;
- 3) цифрами указать номера атомов углерода, при которых находятся заместители (алкильные радикалы), назвать радикалы, а затем — главную цепь;
- 4) если радикалы одинаковы, то следует перечислить цифры, показывающие их положение; число одинаковых радикалов указывают приставками *ди-*, *три-*, *тетра-*.

Для иллюстрации этих правил назовём все изомерные углеводороды состава C_6H_{14} .

Первый изомер, не имеющий разветвлений в углеродной цепи, содержит шесть атомов углерода.

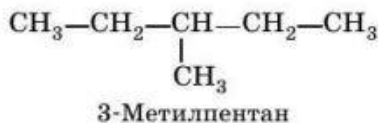


Назовём изомер, имеющий следующую структурную формулу.



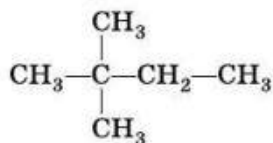
Самая длинная цепь этого углеводорода содержит пять атомов углерода, поэтому основа названия — пентан. С углеродной цепью связан один заместитель. Это группа $-CH_3$ — метил. Нумеруем главную цепь так, чтобы атом углерода, с которым связана метильная группа, получил наименьший номер, т. е. слева направо. В этом случае метил оказывается у атома углерода номер 2. Записываем название соединения: 2-метилпентан.

Аналогично составим название следующего изомера.

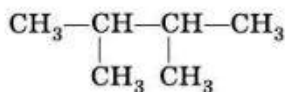


Ещё два изомера гексана содержат по четыре атома углерода в главной цепи и по два метильных заместителя, поэто-

му нужно добавить в название приставку *ди*- и указать положение каждой метильной группы в главной цепи.



2,2-Диметилбутан



2,3-Диметилбутан

Молекулы алканов связаны друг с другом лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, поэтому алканы имеют низкие температуры плавления и кипения. Они представляют собой неполярные соединения, практически не растворимые в воде и хорошо растворимые в органических растворителях. В гомологическом ряду с ростом относительной молекулярной массы силы межмолекулярного взаимодействия возрастают. Это приводит к последовательному росту температуры плавления и кипения (рис. 48 и табл. 16).

Первые четыре члена гомологического ряда метана при комнатной температуре — газы, следующие — жидкости, начиная с $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ — твёрдые вещества. Алканы неразветвлённого строения кипят при более высокой температуре, чем их разветвлённые изомеры. В то же время симметричные разветвлённые алканы плавятся труднее, чем соответствующие им нормальные изомеры. Метан и этан не обладают запахом, жидкие предельные углеводороды имеют характер-

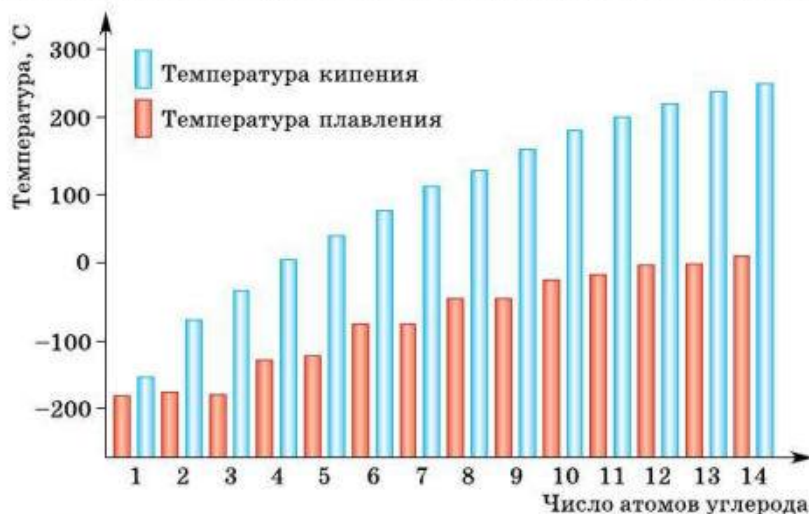
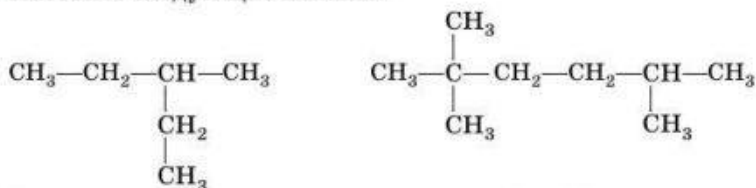


Рис. 48. Зависимость температуры плавления и кипения нормальных алканов от числа атомов углерода

ный запах, твёрдые углеводороды без запаха. Все без исключения алканы, даже твёрдые, легче воды и при попадании в неё плавают на поверхности. Будучи неполярными, они не смачиваются водой.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сколько химических связей в молекуле пропана? Сколько из них связей C—C и C—H?
2. Изобразите все возможные углеродные скелеты алканов, состоящих из 5 атомов.
3. Назовите все изомерные гептаны, формулы которых приведены в тексте параграфа.
4. Напишите структурную формулу алкана, молекула которого содержит 26 атомов. Назовите этот углеводород, если известно, что он имеет неразветвлённый скелет.
5. Назовите следующие алканы.



6. Напишите структурные формулы: а) 2,5-диметилгексана; б) 2-метил-3-этилпентана.
7. Рассчитайте массовую долю углерода: а) в метане; б) в пропане; в) в декане. Как изменяется массовая доля углерода в алканах с увеличением числа атомов углерода в молекуле?
8. Определите молекулярную формулу алкана, массовая доля водорода в котором равна 16,67%.
9. Определите молекулярную формулу алкана, если известно, что его пары в 5 раз тяжелее неона.
10. Используя рисунок 48, расположите формулы CH_4 , H_2O , $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$, C_5H_{12} в порядке возрастания температуры плавления веществ.
11. Как, не используя химических реакций, отличить пентан от воды?

§ 25 Химические свойства алканов

Раньше алканы называли парафинами. Это название происходит от латинского *parum affinis* («малое сродство») и говорит о химической инертности этих соединений. Действительно, при комнатной температуре алканы не реагируют даже с концентрированными растворами кислот и щелочей, не

обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия. Они не вступают в реакции присоединения, так как каждый атом углерода уже связан с четырьмя другими атомами. Такая инертность алканов объясняется высокой прочностью малополярных ковалентных связей С—С и С—Н, которые могут расщепляться гомолитически только под действием свободных радикалов. Поэтому для алканов характерны *радикальные реакции*, в которых атомы водорода замещаются на другие атомы или группы атомов.

Среди реакций радикального замещения, протекающих с разрывом связей С—Н, лучше всего изучено *галогенирование*. Фтор реагирует с углеводородами со взрывом, а химической активности иода оказывается недостаточно для взаимодействия, поэтому на практике осуществляют лишь хлорирование и бромирование.

Реакции галогенирования алканов протекают при нагревании или освещении, а также в присутствии органических пероксидов, которые вызывают образование свободных радикалов.

При взаимодействии метана с хлором на свету в результате последовательного замещения атомов водорода в молекуле метана на атомы хлора образуется смесь продуктов хлорирования.



Хлорирование алканов, таким образом, приводит к образованию смеси различных продуктов, т. е. характеризуется низкой *селективностью* (избирательностью). Это свойственно и многим другим реакциям, протекающим через образование свободных радикалов.

Хлорметан используется для получения силиконовых полимеров. Дихлорметан, трихлорметан (хлороформ) и тетрахлорметан находят широкое применение в тонком органическом синтезе. Хлороформ и тетрахлорметан раньше использовали для синтеза фторхлоруглеродов (фреонов) —

хладагентов, однако сегодня такие хладагенты не применяют, так как они разрушают озоновый слой атмосферы.

Хлорирование метана в промышленности осуществляют при высокой температуре (400—440 °C). При этом радикалы генерируются за счёт термической диссоциации молекул хлора, степень которой возрастает с ростом температуры. Независимо от условий проведения хлорирования реакция протекает в несколько стадий.

На *первой стадии* под действием света или температуры молекула хлора диссоциирует с образованием двух атомов хлора, каждый из которых имеет по одному неспаренному электрону, т. е. является свободным радикалом.

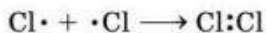
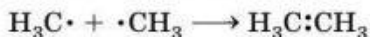


Эта стадия процесса называется *зарождением цепи*.

На *второй стадии*, которая называется *развитием цепи*, атом хлора отрывает атом водорода от молекулы метана, при этом образуется метильный радикал, который реагирует с молекулой хлора, образуя молекулу хлорметана и атом хлора. Атом хлора вновь атакует молекулу метана, а образовавшийся метильный радикал — молекулу хлора и т. д. Процесс повторяется многократно до тех пор, пока не израсходуется один из реагентов — метан или хлор.



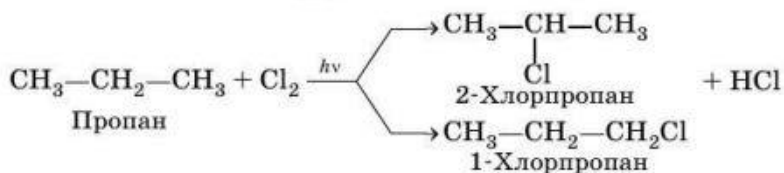
Возможны и другие процессы взаимодействия: два метильных радикала соединяются между собой, образуя молекулу этана, а два атома хлора — молекулу хлора.



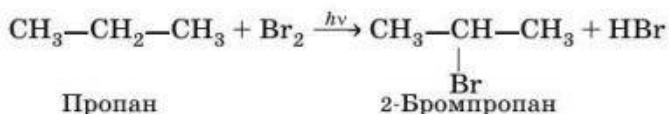
В процессе такой рекомбинации образуются неактивные молекулы. Поэтому *третья стадия* процесса называется *обрывом цепи*. Обрыв цепи также происходит при столкновении радикалов со стенками сосуда, форма которого влияет на скорость замещения.

Реакции, при которых образуются продукты, вызывающие её продолжение, называют *цепными реакциями*. Такие реакции протекают с участием свободных радикалов. Важнейший вклад в изучение цепных химических реакций внёс академик Н. Н. Семёнов. Его труды были отмечены Нобелевской премией по химии (1956).

Гомологи метана, начиная с пропана, образуют при галогенировании несколько моногалогенопроизводных. Так, при хлорировании пропана на свету образуется смесь примерно равных количеств 1-хлорпропана и 2-хлорпропана.



В то же время при бромировании пропана образуется преимущественно 2-бромпропан. Это определяется строением алкана: легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем — у вторичных и первичных атомов углерода. Такой порядок объясняется значением энергии связи С—Н: оно минимально в случае третичного атома углерода и максимально в случае первичного. Именно поэтому в продуктах бромирования пропана преобладает 2-бромпропан.

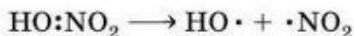


Такое протекание реакции называют избирательным. Хлор, обладая более высокой реакционной способностью, реагирует с углеводородами менее селективно.

Нитрование алканов — замещение атома водорода на нитрогруппу, так же как и галогенирование, протекает по радикальному механизму. В обычных условиях азотная кислота не реагирует с алканами, но при нагревании смеси алкана и разбавленной азотной кислоты до 140 °С при высоком давлении образуется нитроалкан.

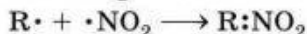


В этом случае свободные радикалы возникают при термическом распаде молекулы азотной кислоты.



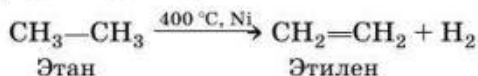
Обратите внимание на то, что термический распад (термическая диссоциация) азотной кислоты происходит по свободно-радикальному механизму, а электролитическая диссоциация (под действием молекул воды) — по ионному.

Развитие цепи включает взаимодействие радикалов $\cdot\text{NO}_2$ с молекулами алканов, обрыв цепи обусловлен рекомбинацией образующихся алкильных радикалов и радикалов NO_2 .

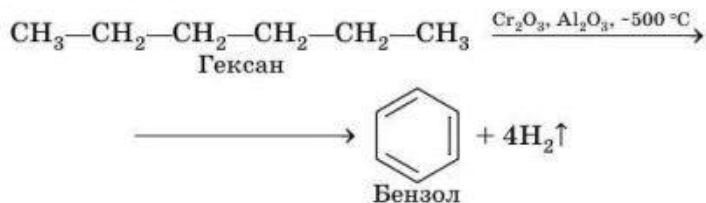


В промышленных масштабах процесс осуществляют в газовой фазе при более высокой температуре — $450\text{ }^\circ\text{C}$. Это позволяет повысить скорость реакции, но приводит к потерям части реагентов, вызванным деструкцией (разрушением) углеродного скелета.

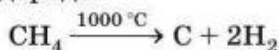
При нагревании до $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора (никеля, платины, палладия или оксида хрома(III)) алканы отщепляют водород. Такие реакции принято называть *дегидрированием* (приставка *де-* означает «отделение, отщепление», а корень *гидр-* происходит от латинского названия водорода). В результате этой реакции образуются непредельные углеводороды с одной двойной связью — алкены.



Дегидрирование алканов с шестью и более атомами углерода в молекуле при высокой температуре ($\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$) на катализаторах сопровождается циклизацией. В таком случае процесс называют *ароматизацией*, в результате образуются бензол и его гомологи.



При нагревании алканов без доступа воздуха до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ происходит их *пиролиз* — разложение на простые вещества. Пиролиз метана используют для получения технического углерода (сажи) и водорода.



Механизм пиролиза сложен и до конца не изучен. По-видимому, он включает в себя стадии последовательного отрыва атомов водорода от молекул метана с образованием метильных CH_3 , метиленовых CH_2 , метиновых CH радикалов и атомов водорода, которые рекомбинируют в молекулы. При взаимо-

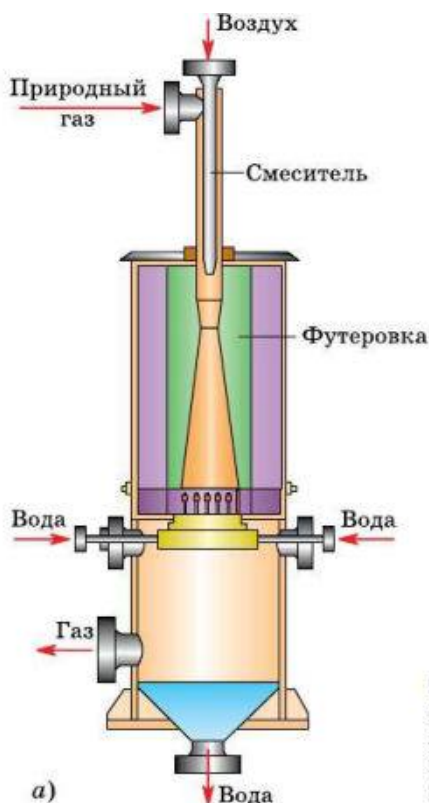
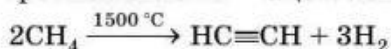


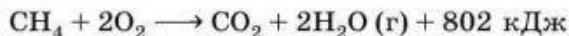
Рис. 49. Производство ацетилена: схема установки для синтеза ацетилена пиролизом природного газа (а), заполнение баллонов на заводе (б)

действии двух метиновых радикалов друг с другом образуется углеводород с тройной связью — ацетилен.

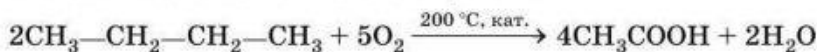


Эту реакцию проводят в печи (рис. 49), где предварительно подогретый воздух смешивается с природным газом, который частично сгорает, повышая температуру в печи до $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом несгоревший метан подвергается пиролизу с образованием радикалов CH , которые рекомбинируют, превращаясь в ацетилен. Чтобы избежать разложения углеводородов на простые вещества, процесс ведут в потоке газа: газовая смесь пребывает в печи лишь доли секунды. На выходе из печи газовую смесь охлаждают водой, которая также очищает ацетилен от побочных продуктов разложения — сажи и смолы. После отделения ацетилена остаточный газ, содержащий водород, оксид углерода(II) и алканы, используют в качестве топлива для обогрева печи.

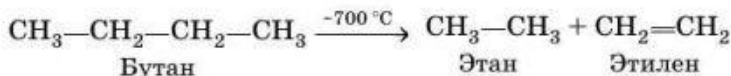
При обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей и кислорода воздуха, но при поджигании на воздухе горят. Горение алканов — это свободнорадикальная экзотермическая реакция, на ней основано использование углеводородов в качестве топлива. В результате горения алкана образуются углекислый газ и вода и выделяется большое количество теплоты.



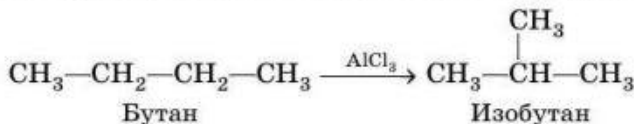
Каталитическое окисление алканов кислородом позволяет получать различные органические соединения. Одним из промышленных методов получения уксусной кислоты является каталитическое окисление бутана.



Нагревание алканов до температуры 500—700 °С приводит к разрыву С—С-связей. Процесс термического расщепления углеводородов носит название *крекинг* (от англ. *crack* — расщепление). При крекинге алканов образуются более простые предельные и непредельные углеводороды, например:



При высокой температуре наряду с крекингом может протекать *изомеризация* — превращение неразветвлённого алкана в более стабильный разветвлённый. В качестве катализатора изомеризации можно использовать хлорид алюминия.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему для алканов не характерны реакции присоединения?
2. Охарактеризуйте химические свойства алканов. Что называют изомеризацией, крекингом, пиролизом, дегидрированием, ароматизацией, галогенированием, нитрованием?
3. Напишите в общем виде уравнения реакций алканов с кислородом (полное сгорание), хлором (с замещением только одного атома водорода), азотной кислотой.
4. Определите молекулярную формулу алкана, если известно, что для сжигания 6 л этого вещества потребовалось 39 л кислорода. Вычислите объём углекислого газа, образовавшегося при этом.

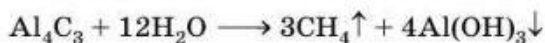
5. Какие два вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества:
 а) $\text{CH}_3\text{—CHBr—CH}_3 + \text{HBr}$;
 б) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$?
6. Определите объём хлора (н. у.), который потребуется для получения 23,9 г хлороформа из метана, если реакция протекает с 50%-м выходом.
7. Вычислите объём кислорода, необходимого для сжигания 1000 л природного газа, который содержит 90% метана и 10% этана по объёму.
8. Сколько разных монобромпроизводных может образоваться при бромировании бутана? Какое из них образуется в наибольшем количестве?
9. При действии брома на свету на неизвестный алкан образуется только одно монобромпроизводное с плотностью паров по воздуху, равной 5,21. Определите алкан и назовите его.
10. При крекинге октана образуются два углеводорода, содержащие одинаковое число атомов углерода. Напишите уравнение реакции.
11. В установке для синтеза ацетилена из печи выходит смесь, содержащая 49% (по объёму) водорода, 29% метана, 7% ацетилена, а также примесь других газов. Определите выход ацетилена.

§ 26 Получение и применение алканов

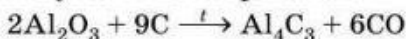
Основные природные источники алканов — нефть и природный газ. Различные фракции нефти содержат алканы от C_5H_{12} до $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$. Природный газ состоит в основном из метана. Его содержание в зависимости от месторождения составляет от 80 до 99%. Кроме того, в состав природного газа входят этан, пропан, бутан и изобутан. Газообразные алканы (CH_4 — C_4H_{10}) встречаются в местах нефтяных отложений (попутный газ). Содержание метана в попутном газе достигает 80%. Метан, выделяющийся в угольных шахтах, называют рудничным газом. В результате гниения остатков растительных и животных организмов без доступа воздуха на дне водоёмов также образуется метан (болотный газ).

Обратимся к синтетическим методам получения предельных углеводородов.

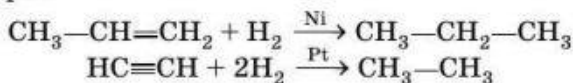
Метан образуется при действии воды на карбид алюминия (гидролиз карбида алюминия).



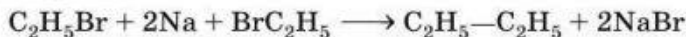
Эта реакция может быть использована для получения метана в лаборатории. Карбид алюминия получают прокаливанием оксида алюминия с углём в электропечах.



С сохранением углеродного скелета протекает *гидрирование* непредельных углеводородов в присутствии катализаторов на основе платины, палладия, никеля. Присоединение водорода к кратной связи алкенов и алкинов в присутствии таких катализаторов может протекать даже при комнатной температуре.

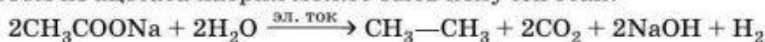


Удвоение углеродного скелета происходит при действии металлического натрия на галогенпроизводные алканов (*реакция Вюрца*).

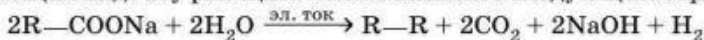


Эта реакция может быть использована только для получения симметричных алканов, молекулы которых состоят из двух одинаковых частей.

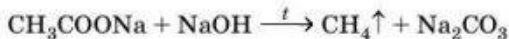
При электролизе водных растворов солей карбоновых кислот (*синтез Кольбе*) на аноде выделяется углеводород. Таким способом из ацетата натрия может быть получен этан.



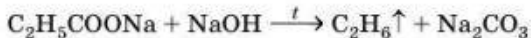
В общем виде эту реакцию можно записать следующим образом.



Нагревание кристаллического ацетата натрия с избытком твёрдой щёлочи служит удобным лабораторным способом получения метана.



Подобный метод применим и для получения других алканов. При сплавлении солей карбоновых кислот с щёлочью образуются углеводороды, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходная соль. Лишний атом углерода уходит в составе карбоната натрия.



Метан может быть получен прямым синтезом из простых веществ. Он образуется в вольтовой дуге между угольными электродами в атмосфере водорода.



При пропускании смеси оксида углерода(II) с водородом при температуре 200—400 °С и атмосферном давлении над ка-

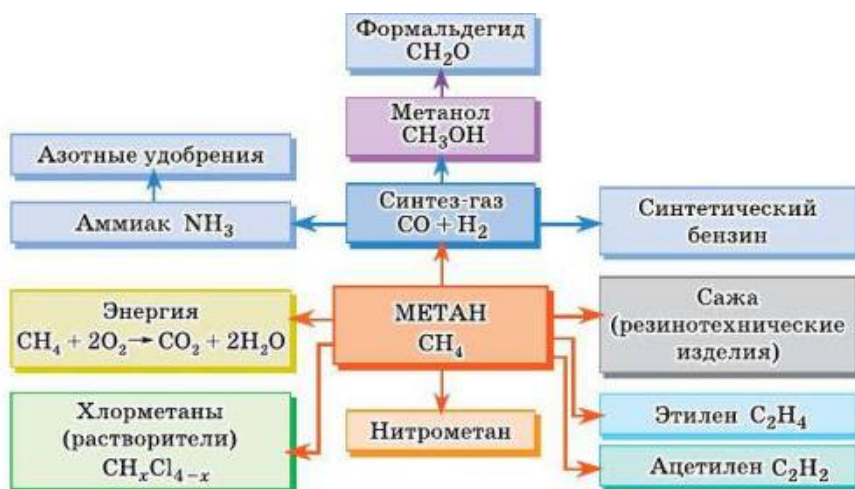
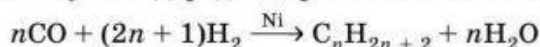
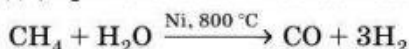


Рис. 50. Применение метана

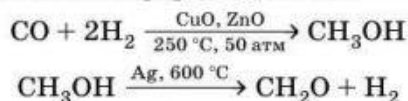
тализаторами на основе железа, кобальта или никеля (*синтез Фишера—Тропша*) образуется смесь алканов, состоящая главным образом из углеводородов неразветвлённого строения.



Алканы, в первую очередь метан, находят широкое применение. Метан — это не только самое дешёвое топливо, повседневно используемое в быту, но и ценнейшее химическое сырьё (рис. 50). Пиролизом метана получают сажу, используемую в качестве наполнителя резины, например при производстве автопокрышек. Именно она придаёт резиновым изделиям характерный чёрный цвет. Метан служит сырьём для получения ацетилена, хлорметанов, нитрометана. При пропускании смеси метана с водяным паром над никелевым катализатором при 800 °С (*конверсия метана*) образуется смесь оксида углерода(II) и водорода, применяемая в качестве *синтез-газа*.



Образующийся при этой реакции водород используется для синтеза аммиака, необходимого для производства удобрений. Синтез-газ применяют для получения по реакции Фишера—Тропша смеси углеводородов — синтетического бензина, а также метанола и формальдегида.



Этан и пропан — это исходные соединения для получения этилена и пропилена, из которых производят в огромных количествах полимеры: полиэтилен и полипропилен. Пропан-бутановую смесь в виде сжиженного газа в баллонах используют в быту. Бутан служит сырьём для производства уксусной кислоты. Дегидрированием бутана и изопентана (2-метилбутана) получают бутадиен и изопрен, используемые в качестве мономеров при производстве синтетического каучука.

Жидкие предельные углеводороды, получаемые при переработке нефти, используются как горючее (бензин, керосин, дизельное топливо, солярное масло и др.).

Высшие алканы входят в состав *восков*. Одним из компонентов пчелиного воска является углеводород гентриаконтан $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{29}-\text{CH}_3$. Воск, которым покрыты плоды и листья некоторых тропических растений, сохраняет их от потери воды.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

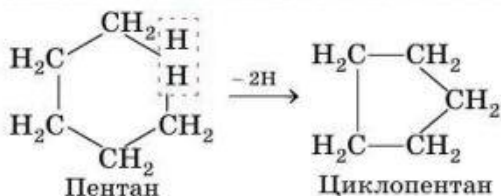
1. Назовите алканы, которые применяют в повседневной жизни.
2. Как из метана в две стадии получить его ближайший гомолог? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
3. Предложите по одному способу получения этана в реакциях:
а) без изменения углеродной цепи; б) с удлинением углеродной цепи; в) с уменьшением углеродной цепи.
4. Дана схема реакции:
$$\text{X} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Определите вещество X.
5. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:
$$\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{Na}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{X}_3 \xrightarrow{\text{Na}} \text{X}_4$$

Определите неизвестные вещества.
6. Напишите уравнение реакции получения октана по реакции Фишера—Тропша.
7. При гидролизе карбида алюминия образовалось 16,8 л метана (н. у.). Вычислите массу карбида, вступившего в реакцию.
8. При гидрировании 20 л пропена образовалось 14 л пропана. Рассчитайте выход продукта реакции гидрирования и объём водорода, вступившего в реакцию. Объёмы газов измерены при одинаковых условиях.
9. Какой объём метана (н. у.) можно получить при сплавлении 16,4 г ацетата натрия с избытком гидроксида натрия?
- 10*. При дегидрировании 10 л бутана выделилось 15 л водорода и образовалось 7,5 л непредельного углеводорода. Установите молекулярную формулу второго продукта реакции и рассчитайте его выход. Объёмы газов измерены при одинаковых условиях.

В предыдущих параграфах мы рассматривали только углеводороды с открытой цепью. Но уже более ста лет назад химики знали, что существуют соединения, в которых атомы углерода образуют кольца (циклы). Циклические углеводороды, не содержащие кратных связей, называют *циклоалканами* или *алициклическими соединениями (алифатическими циклами)*.

Молекулы циклоалканов построены из метиленовых групп $-\text{CH}_2-$, в которых атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации и связаны между собой σ -связями. Каждый циклоалкан содержит на два атома водорода меньше, чем алкан с тем же числом атомов углерода. Это связано с тем, что на замыкание цикла должны расходоваться две свободные валентности атомов углерода. Таким образом, вместо двух связей $\text{C}-\text{H}$ в алкане в циклоалкане появляется дополнительная связь $\text{C}-\text{C}$.



Общая формула таких углеводородов $(\text{CH}_2)_n$, или C_nH_{2n} .

Циклоалканам (рис. 51), не содержащим заместителей, дают название, добавляя приставку **цикло-** к названию алка-

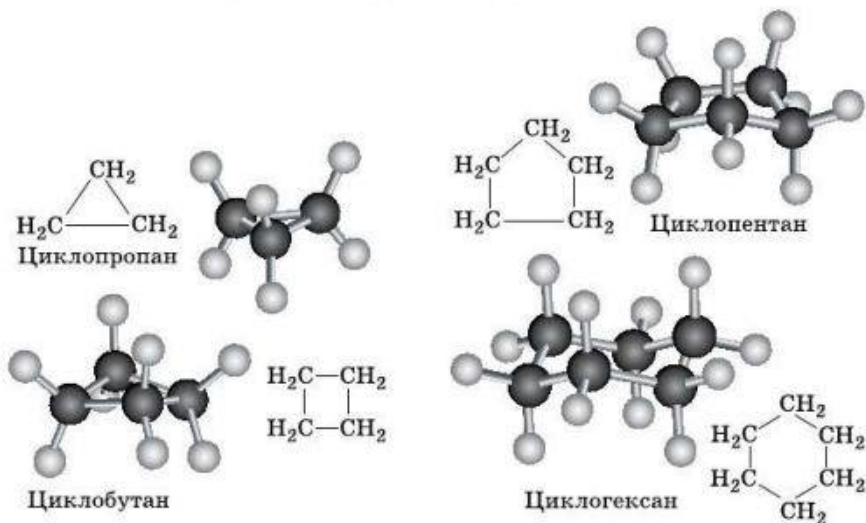


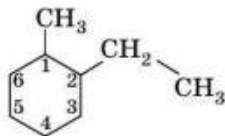
Рис. 51. Строение молекул некоторых циклоалканов



на, содержащего такое же количество атомов углерода. Группы CH_2 , входящие в состав цикла, в структурных формулах обычно не изображают. Так, сокращённая структурная формула циклопропана изображается в виде равностороннего треугольника.



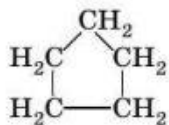
При наличии более одного заместителя атомы углерода в цикле нумеруют и заместители перечисляют в алфавитном порядке. Назовём углеводород следующего строения.



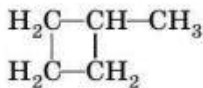
Основа названия — циклогексан. Молекула содержит два заместителя: метил и этил. Атомы углерода в цикле нужно пронумеровать, начиная с того, который связан с первым по алфавиту заместителем. Атом углерода, связанный с этилом, имеет номер два (но не шесть!). Таким образом, получаем название: 1-метил-2-этилциклогексан.



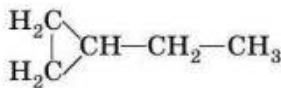
Для циклоалканов характерна структурная изомерия, которая может быть связана с размерами циклов и расположением заместителей. Так, брутто-формуле C_5H_{10} соответствуют пять структурно различных циклических углеводородов.



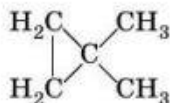
Циклопентан



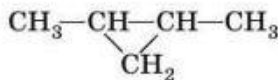
Метилциклобутан



Этилциклопропан



1,1-Диметилциклопропан



1,2-Диметилциклопропан

Так как свободное вращение вокруг σ -связи в циклах невозможно, заместители могут находиться либо по одну сторону цикла (*цис*-изомеры), либо по разные (*транс*-изомеры). Таким образом, для циклоалканов возможна пространственная геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*-изомерия). Так,

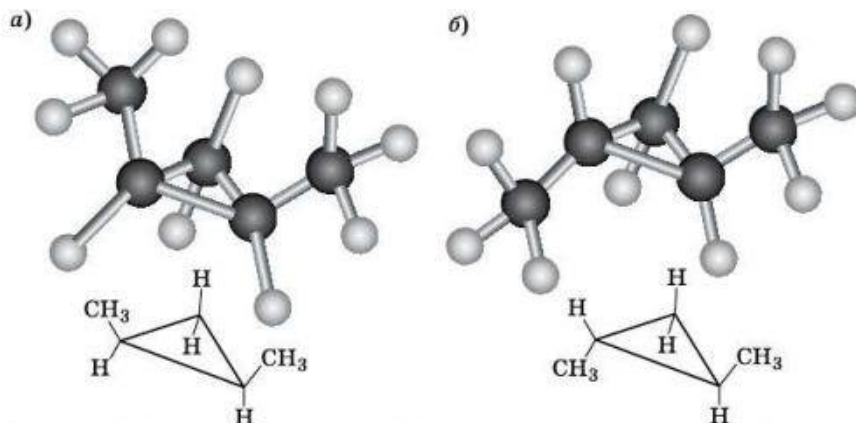
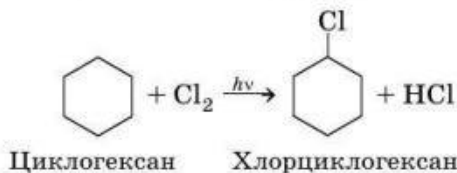


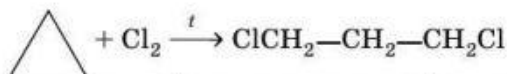
Рис. 52. Модели молекул *цис*-1,2-диметилциклопропана (а) и *транс*-1,2-диметилциклопропана (б)

1,2-диметилциклопропан существует в виде двух геометрических изомеров (рис. 52).

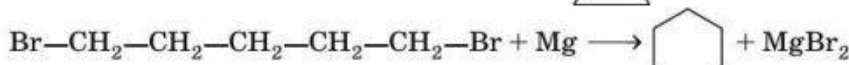
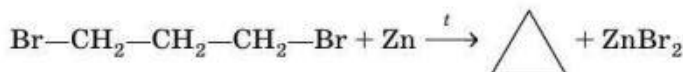
Циклоалканы с пятью и более атомами углерода в цикле по химическим свойствам подобны алканам. Для них характерны реакции замещения. Так, хлорирование циклогексана приводит к замещению атома водорода на галоген.



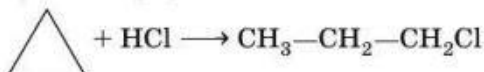
В то же время для циклопропана и циклобутана возможны реакции, приводящие к раскрытию цикла. При хлорировании циклопропана при нагревании образуется 1,3-дихлорпропан.



Циклоалканы могут быть получены действием активных металлов на дигалогенпроизводные алканов. Так, нагреванием 1,3-дибромпропана с цинком получают циклопропан, а реакцией 1,5-дибромпентана с магнием — циклопентан.

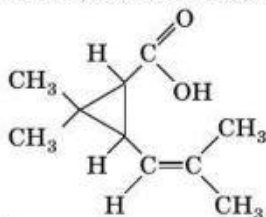


В отличие от алканов, циклопропан присоединяет хлороводород, образуя 1-хлорпропан.



Циклоалканы, главным образом цикlopентан и циклогексан, содержатся в нефти, где они и были впервые обнаружены В. В. Марковниковым. От слова «нефть» происходит и историческое название этого класса соединений — «нафтенy».

Алициклические заместители с самыми различными размерами циклов входят в состав многих природных соединений. Так, цикlopентильные и циклогексильные фрагменты содержатся в стероидных гормонах. Хризантемовая кислота — производное циклопропана — обладает мощным парализующим действием и используется в качестве защиты от нападения клещей.



Хризантемовая кислота

Существуют алициклы и более сложного строения, в которых атомы углерода образуют несколько циклов. Примером служит углеводород адамантан, пространственное строение которого напоминает фрагмент кристаллической структуры алмаза (рис. 53).

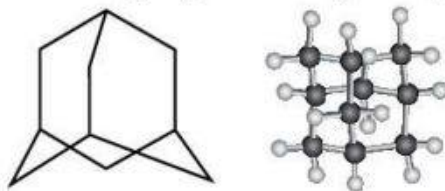
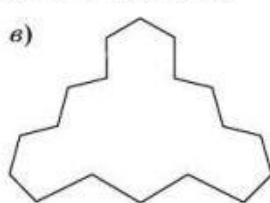
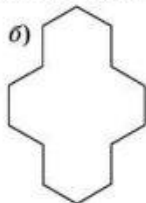
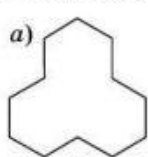


Рис. 53. Модели молекулы адамантана

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Определите молекулярные формулы следующих циклических углеводородов (атомы углерода и водорода не указаны).

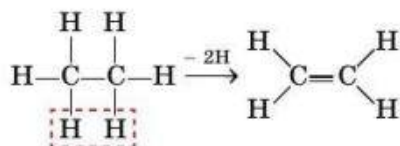


2. Рассчитайте массовую долю углерода: а) в циклопропане; б) в циклогексане. Как изменяется массовая доля углерода в циклоалканах с увеличением числа атомов углерода в молекуле?
3. Напишите структурные формулы всех циклоалканов состава C_4H_8 .
4. Объясните, почему молекула циклогексана не является плоской.
5. Напишите в общем виде уравнение сгорания циклоалканов.
6. При сгорании циклоалкана образовалось 8,8 г углекислого газа. Рассчитайте массу образовавшейся при этом воды и массу сгоревшего циклоалкана. Можно ли установить формулу этого углеводорода?
7. Напишите уравнения реакций циклопропана и цикlopентана с хлором. К каким типам относятся эти реакции?
8. Углеводород, содержащий 14,3% водорода и имеющий плотность 2,14 г/л при 27 °С и давлении 95,25 кПа, может существовать в виде различных изомеров. Предложите возможное строение этого вещества.

§ 28

Алкены. Строение, номенклатура, изомерия, физические свойства

Углеводороды, в молекулах которых имеются кратные связи, называют *непредельными*. *Алкены* — это непредельные углеводороды, содержащие одну двойную связь. Простейший представитель алкенов — этилен C_2H_4 , поэтому алкены можно назвать этиленовыми углеводородами. Образование двойной связи формально можно представить как отрыв двух атомов водорода от молекулы алкана.



Таким образом, в алкене содержится на два атома водорода меньше, чем в алкане, а общая формула гомологов этилена имеет вид C_nH_{2n} . Алкены иногда называют олефинами. Это название происходит от латинского *olefiant* («маслянистый»). Оно объясняется так: этилен при взаимодействии с хлором образует маслянистую жидкость.

В молекуле этилена атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Одна s - и две p -орбитали, смешиваясь,



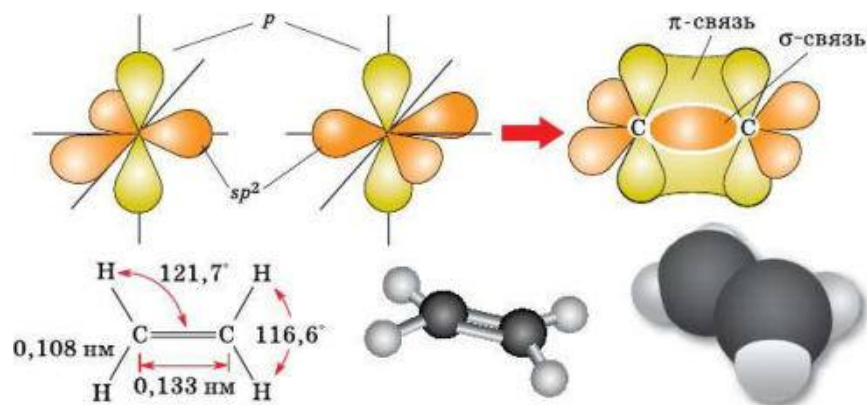


Рис. 54. Образование двойной связи и пространственное строение молекулы этилена

образуют три гибридные орбитали, которые лежат в одной плоскости под углами, примерно равными 120° . Не участвующая в гибридизации третья p -орбиталь располагается перпендикулярно плоскости гибридных орбиталей.

В молекуле этилена гибридные орбитали каждого атома углерода образуют три σ -связи (одну $C-C$ и две $C-H$), лежащие в одной плоскости. В результате бокового перекрывания негибридных p -орбиталей двух атомов углерода образуется π -связь, которая располагается перпендикулярно плоскости σ -связей (рис. 54). Таким образом, двойная связь состоит из более прочной σ -связи и менее прочной π -связи, электронная плотность которой смещается при взаимодействии с положительно заряженными частицами. Электроны π -связи расположены по обе стороны от плоскости σ -связей, они гораздо более доступны для атаки электрофилов. В целом двойная связь представляет собой область повышенной электронной плотности. Она является реакционным центром молекулы алкена.

Свойство электронного облака химической связи смещаться под действием внешнего заряда называется *поляризуемостью* (см. § 4).

π -Связь в алкенах неполярна, но легко поляризуема, а σ -связь $C-C$ неполярна и слабо поляризуема.

По номенклатуре ИЮПАК название алкена происходит от названия соответствующего алкана заменой суффикса **-ан** на **-ен**: C_2H_4 — этен, C_3H_6 — пропен, C_4H_8 — бутен и т. д. Однако для простейших алкенов часто используют тривиальные на-

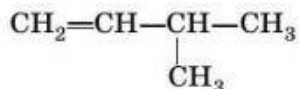


звания: этилен, пропилен. Называя разветвлённый алкен, необходимо соблюдать следующие правила:

1) главная углеродная цепь должна содержать двойную связь;

2) нумерация атомов главной цепи начинается с того конца, ближе к которому находится двойная связь.

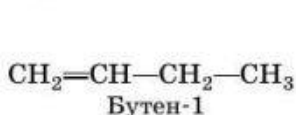
Назовём алкен, имеющий следующее строение:



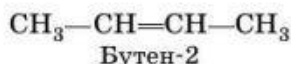
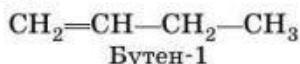
Самая длинная цепь этого углеводорода, включающая двойную связь, содержит четыре атома углерода, поэтому основа названия — бутен. Нумеруем цепь с того конца, к которому ближе кратная связь. Двойная связь находится между первым и вторым атомами углерода, её положение указывают цифрой 1: бутен-1. Метильный заместитель связан с третьим атомом углерода главной цепи. Таким образом, получаем 3-метилбутен-1.

По рациональной номенклатуре за основу берётся молекула этилена, атомы водорода в которой частично или полностью заменены на радикалы. Так, приведённый выше алкен называют изопропилэтиленом.

Для алкенов, так же как и для алканов, характерна *изомерия углеродного скелета*.

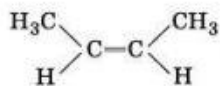


В отличие от алканов, у алкенов возникает новый тип структурной изомерии — *изомерия положения двойной связи*. Так, бутен-1 и бутен-2 имеют одинаковый углеродный скелет, но кратная связь находится между разными атомами углерода.

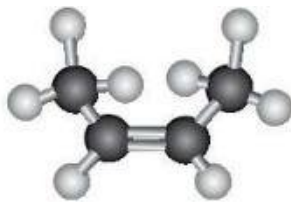


Для алкенов, как и для циклоалканов, возможна *цис-, транс-изомерия*. Боковое перекрывание *p*-орбиталей при образовании двойной связи приводит к тому, что свободное вращение вокруг этой связи становится невозможным и заместители у атомов углерода при двойной связи могут располагаться как по одну, так и по разные стороны от неё.

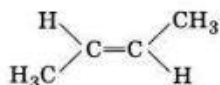
а)



Цис-бутен-2



б)



Транс-бутен-2

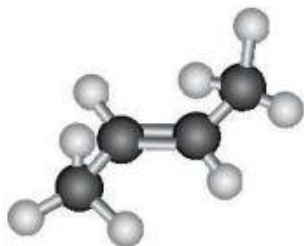


Рис. 55. Модели и структурные формулы молекул *цис*-бутена-2 (а) и *транс*-бутена-2 (б)

Рассмотрим молекулу бутена-2 (рис. 55). Если метильные группы располагаются по одну сторону двойной связи, то такой пространственный изомер называют *цис*-изомером (в нашем случае *цис*-бутен-2). Изомер, в молекуле которого метильные группы находятся по разные стороны двойной связи, называется *транс*-изомером (*транс*-бутен-2). Эти два бутена-2 имеют разные температуры кипения и плавления, различаются по реакционной способности.

По физическим свойствам алкены похожи на алканы. Как и в гомологическом ряду алканов, первые представители алкенов (C_2H_4 — C_4H_8) — это газы, далее идут жидкости (C_5H_{10} — $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$) и твёрдые вещества (18 и более атомов углерода). Алкены, так же как и алканы, практически нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. Температуры плавления *транс*-изомеров, как правило, выше, чем *цис*-изомеров. Жидкие алкены имеют специфический неприятный запах.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какой главный признак отличает непредельные углеводороды от других углеводородов?
2. Напишите общую формулу этиленовых углеводородов. Назовите класс углеводородов, изомерных этиленовым углеводородам.
3. Определите молекулярную формулу алкена, молярная масса которого равна 84 г/моль.

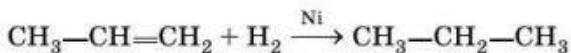
4. Определите молекулярную формулу алкена, если известно, что его плотность в 2 раза больше плотности азота при одинаковых условиях.
5. Сколько σ - и π -связей между атомами углерода в молекуле пропена?
6. Напишите структурные формулы всех непредельных углеводородов состава C_4H_8 и назовите их.
7. Какой простейший алкен имеет изомерный ему циклоалкан? Назовите эти вещества.
8. Назовите углеводороды.
 - а) $CH_2=C(CH_3)-CH_3$
 - б) $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$
 - в) $CH_3-CH_2-C(=CH_2)-CH_2-CH_3$
9. Напишите структурные формулы:
 - а) 2-метилпентена-2; б) 3,4-диэтилгексена-3.
10. Какой тип изомерии, присущий алкенам, не характерен для алканов и циклоалканов? Приведите примеры двух изомеров этого типа.
11. Какой алкен состава C_5H_{10} может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров? Напишите их структурные формулы.
12. Напишите молекулярную и структурную формулы простейшего углеводородного радикала, содержащего двойную связь. Как называется этот радикал?
13. Напишите формулу этиленового углеводорода, молекула которого содержит 21 атом. Напишите структурные формулы одного гомолога и одного изомера этого вещества.

§ 29 Химические свойства алкенов

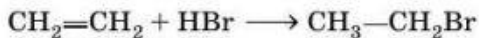
Химические свойства алкенов определяются наличием в их молекулах двойной связи. Алкены способны вступать в *реакции присоединения*. К молекулам алкенов могут присоединяться водород, вода, галогены и галогеноводороды. В результате этих реакций к каждому атому углерода при двойной связи присоединяется атом или группа атомов и двойная связь $C=C$ превращается в одинарную $C-C$. Ненасыщенность исчезает, и образуется предельное соединение.

Присоединение водорода к алкенам происходит в присутствии металлических катализаторов — никеля, платины, палладия. Гидрирование алкенов не требует высокой темпе-

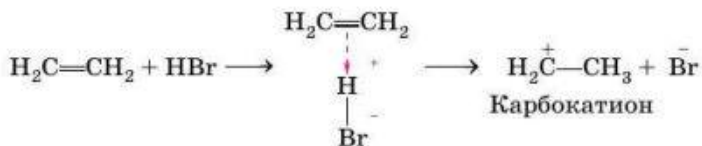
ратуры и может протекать как при атмосферном, так и при повышенном давлении. В результате реакции гидрирования алкены превращаются в алканы — происходит восстановление.



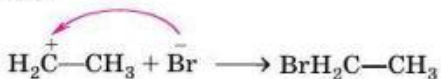
Реакция гидрогалогенирования — присоединение галогеноводородов (HCl, HBr) по двойной связи алкенов. Так, при пропускании этилена через раствор бромоводорода в органическом растворителе образуется бромэтан.



Многие реакции присоединения к алкенам протекают по *ионному механизму*. Молекула бромоводорода, приближаясь к молекуле этилена, вступает во взаимодействие с электронами π -связи алкена и поляризуется — в ней происходит разделение зарядов. Атом водорода, несущий частичный положительный заряд, является электрофилом. Взаимодействие электрофила с π -системой алкена вызывает гетеролитический разрыв связи в молекуле бромоводорода. Таким образом, на *первой стадии* происходит присоединение иона H^+ , в результате чего алкен превращается в положительно заряженный ион — карбокатион.



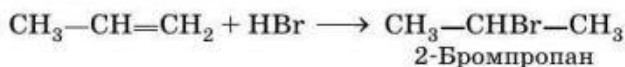
Вторая стадия процесса заключается во взаимодействии карбокатиона с ионом Br^- с образованием конечного продукта присоединения.



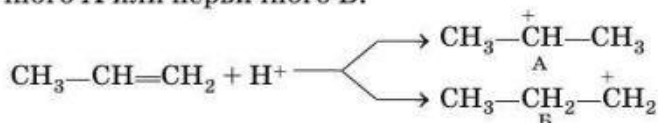
Атом водорода из молекулы галогеноводорода может присоединиться к любому из двух атомов углерода при двойной связи. Если эти атомы разные, то действует *правило Марковникова*:

атом водорода преимущественно присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода при двойной связи.

Так, основной продукт реакции пропена с бромоводородом — 2-бромпропан, а 1-бромпропан образуется лишь в незначительных количествах.



Почему основным продуктом этой реакции оказался не 1-бромпропан, а 2-бромпропан? Положительно заряженная частица H^+ может присоединиться к любому атому углерода при двойной связи с образованием двух карбокатионов — вторичного А или первичного Б.



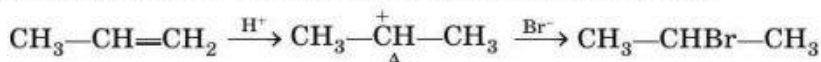
Карбокатион А более устойчив, так как положительный заряд на центральном атоме углерода компенсируется за счёт смещения электронной плотности от двух алкильных (метильных) групп.



Энергия карбокатиона Б выше, так как только одна алкильная (этильная) группа участвует в погашении положительного заряда.

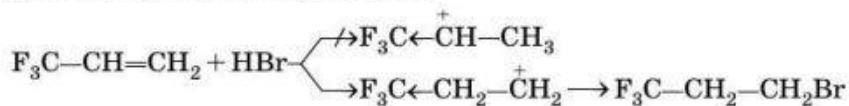


Поэтому на первой стадии реакции образуется преимущественно вторичный карбокатион А, к которому и присоединяется бромид-ион по месту положительного заряда.



Такой механизм присоединения называется электрофильным. В этом случае реакция начинается с атаки электрофильной частицей двойной связи. По механизму электрофильного присоединения протекает присоединение галогеноводородов, галогенов и воды к алкенам.

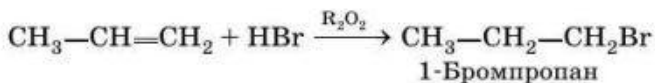
При наличии в молекуле электроноакцепторных заместителей присоединение протекает вопреки правилу Марковникова. Это объясняется тем, что первичный карбокатион в данном случае более устойчив.



Интересно, что бромоводород в присутствии органических пероксидов, выступающих в роли источников свободных радикалов, присоединяется к алкенам против правила Марковникова. Так, при гидробромировании пропена в присутствии перекиси бензоила или других пероксидов (R_2O_2) образуется 1-бромпропан.

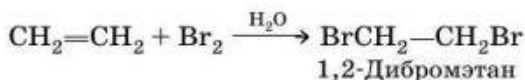


Рис. 56. Качественная реакция на непредельные углеводороды



Это объясняется тем, что реакция протекает по свободнорадикальному механизму с первоначальным присоединением по двойной связи атома брома, а не водорода.

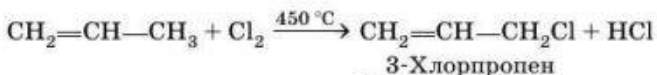
Галогенирование алкенов протекает как присоединение по двойной связи. При пропускании этилена через бромную воду (раствор брома в воде) происходит быстрое обесцвечивание раствора в результате присоединения брома к этилену.



Обесцвечивание бромной воды является *качественной реакцией на двойную связь* (рис. 56).

Реакции галогенирования, так же как и гидрогалогенирования, протекают по электрофильному механизму. Если на второй стадии реакции образовавшийся катион атакуется не галогенид-ионом, а молекулой воды, то помимо основного продукта образуется небольшое количество галогенгидрина (например, $BrCH_2-CH_2OH$). Чтобы избежать этого, хлорирование или бромирование алкенов осуществляют, растворяя галоген не в воде, а в органическом растворителе (например, в хлороформе).

Если хлорирование или бромирование алкена осуществлять в газовой фазе при высокой температуре, то двойная связь не затрагивается, а происходит замещение на галоген атома водорода в α -положении по отношению к двойной связи.



Эта реакция протекает через образование аллильных радикалов, стабилизированных сопряжением.



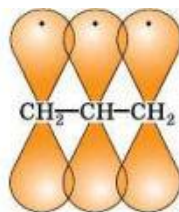
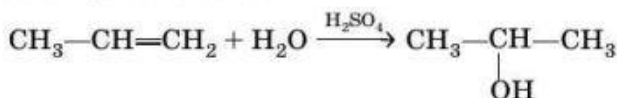


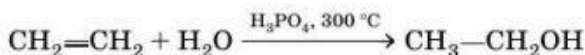
Рис. 57. Строение аллильного радикала

В аллильном радикале неспаренный электрон оказывается в той же плоскости, что и электроны, образующие π -связь. Перекрывание этих трёх p -орбиталей приводит к возникновению единой π -системы (рис. 57).

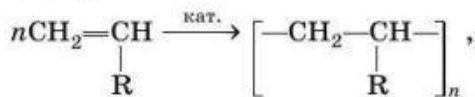
Как уже было сказано ранее, алкены практически нерастворимы в воде. Однако в присутствии разбавленных минеральных кислот (серная, фосфорная) алкены присоединяют воду. Такая реакция, называемая *гидратацией*, приводит к образованию спиртов. Она также протекает в соответствии с правилом Марковникова.



Катализируемая кислотой гидратация этилена используется в промышленности как важнейший метод синтеза этанола.



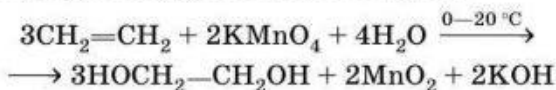
Молекулы алкенов способны присоединяться друг к другу. В реакции присоединения могут участвовать сотни и тысячи молекул. В результате образуются вещества с большой молекулярной массой. Такие высокомолекулярные соединения называют *полимерами*, а реакцию — *полимеризацией*. При полимеризации молекулы ненасыщенного углеводорода присоединяются одна к другой за счёт разрыва π -связей и образования σ -связей. Эта реакция может быть ускорена введением разных катализаторов.



где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$ и т. д. Молекула $\text{CH}_2=\text{CHR}$ называется *мономером*, соответствующий мономеру простейший повторяющийся фрагмент — *элементарным звеном*, число n —

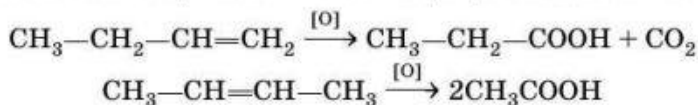
степенью полимеризации. Полимер имеет тот же качественный и количественный состав, что и исходный алкен, но, в отличие от алкена, является предельным соединением. Полимеризация различных производных алкенов даёт ценные промышленные продукты: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид.

Окисление алкенов, в отличие от алканов, происходит легко. Реакции окисления протекают под действием водного раствора перманганата калия (*мягкое окисление*) или при нагревании с кислотными растворами перманганата и дихромата калия (*жёсткое окисление*). Мягкое окисление осуществляют, вводя алкен в реакцию со слабым нейтральным раствором перманганата калия на холоде. При этом двойная связь C=C превращается в одинарную (разрывается только π -связь) и образуются двухатомные спирты.



Схематично эту реакцию можно представить как присоединение двух гидроксигрупп —OH к двойной связи. Водный раствор перманганата калия при этом обесцвечивается: это ещё одна *качественная реакция на двойную связь*.

При жёстком окислении алкенов происходит полный разрыв двойной связи с образованием смеси продуктов окисления: карбоновых кислот или углекислого газа. Эту реакцию осуществляют, действуя на алкен горячим раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой. Анализируя продукты жёсткого окисления, можно установить положение двойной связи в исходном алкене. Так, при окислении бутена-1 образуются пропионовая кислота и углекислый газ, а при окислении бутена-2 — только уксусная кислота.



Подобно алканам, при поджигании на воздухе алкены горят.



В отличие от метана, этилен даёт не бесцветное, а светящееся пламя.

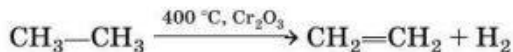


1. В чём главное отличие химических свойств алкенов от свойств алканов?
2. Напишите в общем виде уравнения реакций присоединения к этиленовым углеводородам: а) водорода; б) хлороводорода; в) брома; г) воды.
3. При сгорании 11,2 л алкена (н. у.) образовалось 27,0 г воды. Назовите этот алкен.
4. Алкен неразветвлённого строения содержит двойную связь при первичном атоме углерода. Образец этого алкена массой 0,84 г может присоединить 1,6 г брома. Определите формулу алкена и назовите его.
5. Напишите уравнения реакций пропена: а) с водородом; б) с бромоводородом; в) с бромом; г) с водой. В каких случаях наряду с главным продуктом реакции образуется побочный?
6. Какие продукты образуются в результате присоединения воды к бутену-1? Какого из продуктов больше?
7. Как отличить этилен от этана? Напишите уравнение реакции.
8. С каким жидким при обычных условиях веществом реагируют как алканы, так и алкены? Чем отличаются эти реакции?
9. Какие два спирта можно получить из этилена? Напишите уравнения реакций.
10. Рассчитайте объём этанола (плотность 0,81 г/мл), который теоретически можно получить из 100 м³ этилена (н. у.).
11. Запишите полные уравнения реакций окисления бутена-1 и бутена-2 горячим подкисленным раствором перманганата калия.
12. Напишите уравнения реакций полимеризации этилена и пропена. Укажите элементарное звено в полученных полимерах.
13. При полимеризации 22,4 м³ (н. у.) этилена получено $2 \cdot 10^{22}$ молекул полимера. Рассчитайте степень полимеризации.
14. Одно и то же количество алкена при реакции с бромом даёт 4,04 г продукта, а с хлором — 2,26 г продукта. Определите алкен.

§ 30

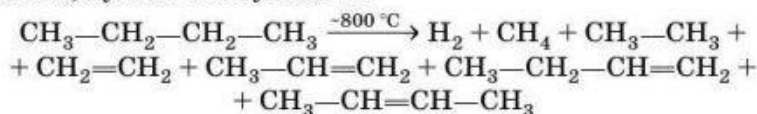
Получение и применение алкенов

Алкены редко встречаются в природе, в промышленности их получают переработкой нефти и попутного нефтяного газа. Дегидрирование алканов проводят, пропуская их при температуре 400—500 °С над оксидом хрома(III).



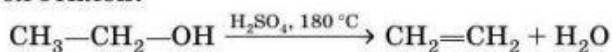
Крекинг (от англ. *to crack* — ломать) алканов осуществляют при более высокой температуре (800—900 °С). Этот процесс протекает неселективно. Так, при пиролизе бутана обра-

зуется смесь, состоящая из водорода, метана, этана, этилена, пропена, бутена-1 и бутена-2.



Термическим крекингом или пиролизом углеводородного сырья в огромных количествах получают этилен (этен), пропилен (пропен), а также изомерные бутены.

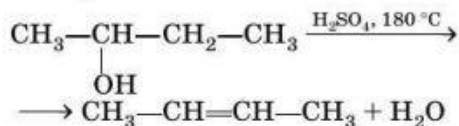
В лаборатории алкены получают из спиртов, галогеналканов и дигалогеналканов. Лабораторные методы получения алкенов основаны на реакциях отщепления. *Дегидратация* спиртов (отщепление воды) осуществляется при нагревании спирта до температуры 170—180 °С с водоотнимающими средствами (концентрированная серная или фосфорная кислота) или при пропускании паров спирта над оксидом алюминия (300—350 °С). Так, при дегидратации этилового спирта образуется этилен.



Гидроксильная группа и атом водорода отщепляются от соседних атомов углерода. При этом выполняется *правило Зайцева*:

атом водорода отщепляется преимущественно от наименее гидрированного атома углерода.

Так, при дегидратации бутанола-2 основным продуктом реакции является бутен-2.



При нагревании галогеналканов со спиртовыми растворами щелочей (гидроксидов калия или натрия) отщепляется галогеноводород и образуется двойная связь. Отщепление галогеноводорода также происходит по правилу Зайцева, согласно которому водород уходит от менее гидрированного атома углерода.

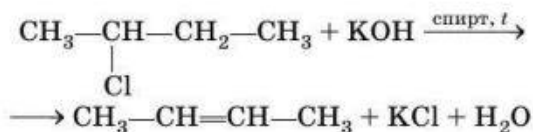
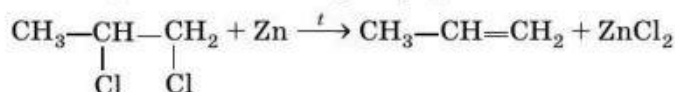




Рис. 58. Применение этилена

Алкены могут быть получены действием магния или цинка на дигалогеналканы, в молекулах которых атомы галогена связаны с соседними атомами углерода.



Алкены служат исходными веществами для синтеза полимеров, спиртов и других органических веществ (рис. 58, 59). Этилен находит применение в производстве синтетического этилового спирта (реакция гидратации), окислением которого могут быть получены уксусный альдегид и уксусная кис-

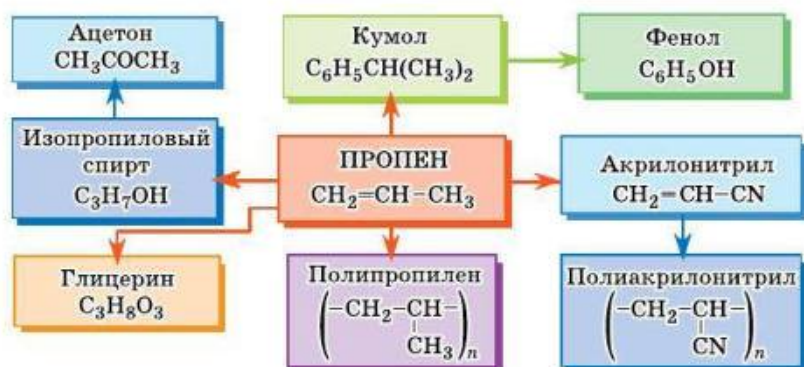


Рис. 59. Применение пропена

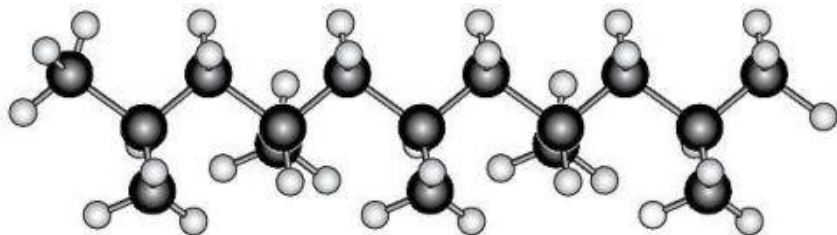


Рис. 60. Пространственное строение полипропилена

ного материала, коробочек для компакт-дисков, пеналов, футляров для ручек.

Важно отметить роль этилена в созревании плодов некоторых растений. Это вещество часто рассматривают как растительный гормон, т. е. вещество, регулирующее биологические процессы. Образуюсь в растениях, этилен может ускорять созревание плодов. Это свойство этилена используют, например, при выращивании и перевозке бананов. Бананы собирают в тропических странах неспелыми, зелёными и перевозят, постоянно проветривая, чтобы удалить образующийся этилен. Перед поступлением в продажу бананы выдерживают в атмосфере, содержащей этилен, что приводит к быстрому созреванию плодов.

Пропилен (пропен) — второй по значимости после этилена продукт нефтехимической переработки. Он идёт на производство полипропилена — одного из важнейших полимеров (рис. 60). Так, волокно из полипропилена — одно из самых прочных синтетических волокон. Гидратацией пропилена получают изопропиловый спирт. По реакции пропена с бензолом синтезируют кумол (изопропилбензол), который затем превращают в фенол и ацетон. Из пропилена получают глицерин. Окислительным аммонолизом пропилена получают акрилонитрил, используемый в производстве полиакрилонитрильных волокон, бутадиен-нитрильного каучука.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите основной источник промышленного получения алкенов.
2. Приведите уравнения двух химических реакций, в результате которых может быть получен этилен. Укажите условия протекания реакций.



3. Из каких двух спиртов можно получить пропен? Применимо ли к этим реакциям правило Зайцева?
4. Дегидрирование этана — обратимый эндотермический процесс. Напишите уравнение этого процесса и объясните, как можно сместить равновесие в сторону образования этилена.
5. Какие продукты образуются при отщеплении двух атомов брома: а) от 1,2-дибромпропана; б) от 1,3-дибромпропана? Какие реагенты используют для дегалогенирования?
6. Напишите уравнения реакций отщепления галогеноводорода: а) от 1-хлорбутана; б) от 2-хлорбутана. В каком случае образуется смесь органических продуктов?
7. Определите массу бутанола-2, вступившего в реакцию дегидратации, если в результате реакции образовалась смесь, содержащая 26,88 л бутена-2 и 4,48 л бутена-1 (н. у.).
8. При действии магния на дибромалкан образовался непредельный углеводород, молярная масса которого в 4,81 раза меньше молярной массы исходного соединения. Установите строение дибромалкана.
9. Определите массу уксусного альдегида, который теоретически можно получить из 56 л этилена (н. у.). Какой объем кислорода для этого понадобится?
10. Напишите уравнение полимеризации акрилонитрила.



Укажите элементарное звено полимера.

- 11*. Смесь этилена и пропилена объемом 11,2 л (н. у.) имеет плотность по водороду 16,8. К смеси прибавили такой же объем водорода и пропустили её над платиновым катализатором. Объем смеси составил 17,92 л (н. у.). Определите состав начальной и конечной смеси алкенов в процентах по объёму и степень превращения, считая, что она одинакова для обоих алкенов.
- 12*. Алкен А массой 5,6 г прореагировал с 8,1 г бромоводорода. Полученное вещество Б обработали металлическим натрием, при этом получили углеводород В. Изобразите структурные формулы веществ А, Б, В. Укажите все возможные изомеры вещества А.

§ 31 Алкадиены

Ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи в углеродной цепи, называют *алкадиенами* или *диеновыми углеводородами*. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Изомерия диенов обусловлена строением углеродного скелета и относительным расположением двойных связей. В зависимости от взаимного расположения двойных связей раз-

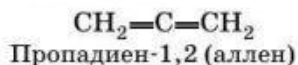


Классификация диеновых углеводородов



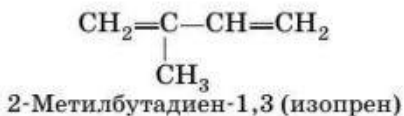
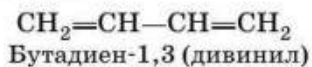
личают три вида диенов: кумулированные, сопряженные и изолированные (схема 8).

В *кумулированных* диенах, или в 1,2-диенах, двойные связи находятся при одном и том же атоме углерода. Простейший кумулированный диен — пропADIен-1,2 — имеет тривиальное название «аллен».



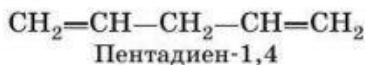
Центральный атом углерода в аллене участвует в образовании сразу двух двойных связей, т. е. находится в состоянии *sp*-гибридизации. Все три атома углерода в молекуле аллена находятся на одной прямой, а четыре атома водорода располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

В *сопряженных* диенах, или 1,3-диенах, двойные связи разделены одной простой связью. Простейшие соединения этого типа — бутADIен-1,3 (дивинил) и 2-метилбутADIен-1,3 (изопрен).



БутADIен-1,3 представляет собой бесцветный газ с резким интенсивным запахом, изопрен — бесцветная легколетучая (т. кип. 34 °С) жидкость. Оба вещества нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в этиловом спирте.

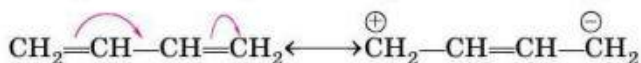
В *изолированных* диенах двойные связи разделены двумя и более простыми связями. Простейший изолированный диен — пентадиен-1,4.



Химические свойства диенов с изолированными двойными связями практически не отличаются от свойств алкенов. Кумулированные диены пока ещё не нашли широкого практического применения, поэтому их химические свойства сравнительно мало изучены. В то же время сопряжённые диены, особенно бутадиен и изопрен, широко используются в синтетической органической химии. Это исходные вещества для получения разнообразных полимерных материалов.

1,3-Диены по химическим свойствам несколько отличаются от алкенов, что связано с особенностью их электронного строения.

В молекуле бутадиена-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии и располагаются в одной плоскости. Две π -связи расположены в плоскости, перпендикулярной той, в которой находятся все атомы. При таком расположении π -связей возможно перекрывание p -орбиталей не только между первым и вторым, третьим и четвёртым атомами углерода, но частично и между вторым и третьим атомами (рис. 61). Такое взаимодействие двух соседних π -связей называется *сопряжением*. При этом двойная связь становится несколько длиннее, чем обычная двойная связь, а одинарная — короче обычной простой связи. Это может быть выражено следующими граничными структурами.



Сопряжённые диены, так же как алкены, способны вступать в реакции присоединения с водородом, галогенами и галогеноводородами. Особенность этих реакций состоит в том, что присоединение к сопряжённым диенам может протекать в двух направлениях: к одной из двойных связей (1,2-присоединение) или в крайние положения сопряжённой системы с образованием новой двойной связи в центре системы (1,4-присоединение).

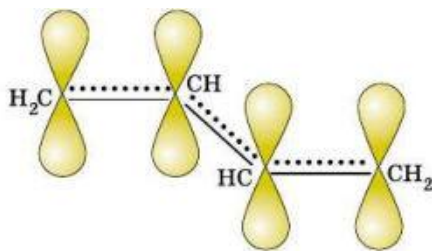
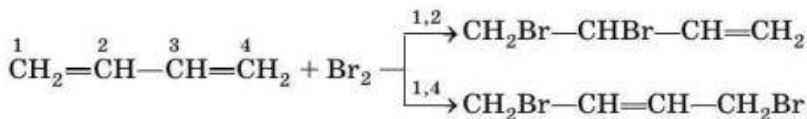


Рис. 61. Сопряжение двойных связей в молекуле бутадиена-1,3

При низкой температуре (-80°C) основным является продукт 1,2-присоединения. В обычных условиях или при небольшом нагревании преимущественно образуется продукт 1,4-присоединения.

Первый промышленный способ получения бутадиена из этилового спирта был разработан в СССР С. В. Лебедевым (1874—1934). Под действием катализатора происходят дегидрирование и дегидратация этанола.

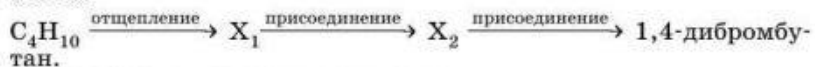


Современные промышленные способы синтеза бутадиена и изопрена основаны на каталитическом дегидрировании углеводородов, получаемых при переработке нефти. Для производства бутадиена сырьём служит бутан-бутеновая фракция, в состав которой входят бутан, бутен-1 и бутен-2. Изопрен получают дегидрированием углеводородной смеси, содержащей изопентан и изомерные изопентены.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сколько существует диенов состава C_4H_6 ? Напишите их структурные формулы. Сколько из них содержат сопряжённую систему двойных связей?
2. Сколько π -электронов содержит сопряжённая система связей в молекуле: а) бутадиена; б) изопрена?
3. Напишите структурную формулу любого диенового углеводорода, который может существовать в виде *цис*-, *транс*-изомеров.
4. Определите строение диенового углеводорода с сопряжённой системой двойных связей, если известно, что при полном сжигании 5,4 г его образуется 5,4 г воды и выделяется 8,96 л (н. у.) оксида углерода(IV).
5. Из какого алкана можно получить: а) бутадиен-1,3; б) изопрен? Как называется эта реакция?
6. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:
 $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \longrightarrow \text{X} \longrightarrow \text{бутадиен-1,3.}$
Определите вещество X.
7. При дегидрировании 2,0 м³ (н. у.) изомера пентана образовалось 3,3 кг 2-метилбутадиена-1,3. Рассчитайте выход продукта реакции. Какой изомер пентана вступил в реакцию?
8. При реакции бутадиена с бромом образовалась смесь, содержащая 42,8 г 1,4-дибромбутена-2, 10,7 г 3,4-дибромбутена-1 и 37,4 г 1,2,3,4-тетрабромбутана. Рассчитайте массы бутадиена и брома, вступивших в реакцию.

9. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

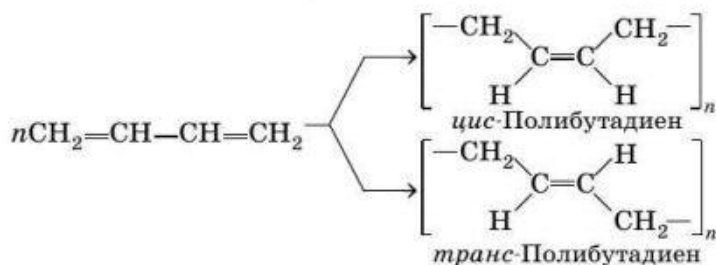


Определите неизвестные вещества.

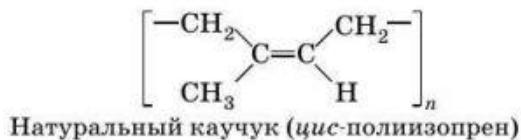
§ 32 Полимеризация. Каучук. Резина

Важное свойство диеновых углеводородов с сопряжёнными двойными связями — способность, подобно алкенам, легко вступать в реакции полимеризации, которые могут идти под действием различных катализаторов. В результате полимеризации сопряжённых диенов образуются высокомолекулярные соединения, обладающие высокой эластичностью, — *каучуки*. Число мономерных звеньев в молекуле такого полимера может достигать нескольких десятков тысяч.

Полимеризация 1,3-диенов протекает преимущественно как 1,4-присоединение, при этом в полимерной цепи образуется одна двойная связь на каждое элементарное звено. Полимер, полученный из бутадиена-1,3, имеет более сложное строение, чем полиэтилен или полипропилен, потому что содержит помимо простых связей двойные. Элементарное звено полимера может иметь *цис*- или *транс*-конфигурацию.



До 30-х гг. прошлого столетия в промышленности использовали натуральный каучук, выделяемый из млечного сока (латекса) тропического растения гевеи и других каучуконосов. Ни один синтетический каучук не мог полностью заменить натуральный. Изучение натурального каучука показало, что это полимер изопрена, в котором все элементарные звенья имеют *цис*-конфигурацию.



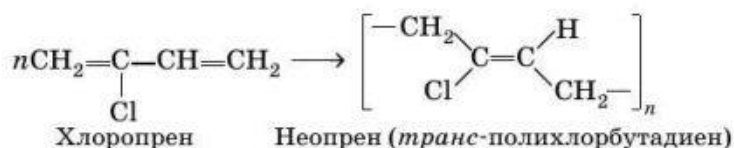
изопрен, бутадиен-1,3, хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3) — это важнейшие мономеры для получения синтетических каучуков. В настоящее время в мире выпускаются резиновые изделия более ста тысяч наименований.

На бутадиене базируется производство подавляющего большинства синтетических каучуков: стереорегулярных 1,4-*цис*-бутадиеновых, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных и др.

Мировое производство синтетического изопренового каучука, являющегося структурным аналогом и заменителем натурального каучука, сегодня превышает 1 млн т в год (для сравнения: ацетилена производят несколько миллионов тонн).

Каучуки, полученные из бутадиена и изопрена, используют для производства шин, различных резинотехнических изделий, обуви, изделий бытового, пищевого и медицинского назначения.

Полимеризацией хлоропрена на катализаторах Циглера—Натта получают стереорегулярный *транс*-полимер — неопрен.



Каучук, получаемый из хлоропрена, обладает рядом ценных свойств: негорючестью, масло- и бензостойкостью, устойчивостью к действию кислот и щелочей. Хлоропреновые каучуки используют в производстве шлангов, уплотнителей, прорезиненных тканей, защитных оболочек кабелей.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что такое каучук?
2. Чем резина отличается по свойствам от каучука?
3. Какие из перечисленных полимеров могут иметь *цис*- и *транс*-конфигурацию элементарных звеньев?
 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$
 $[-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-]_n$
 $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-]_n$
 $[-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$
 Полимеризацией каких веществ получают эти полимеры?
4. Изобразите структурную формулу элементарного звена *цис*-полибутадиена.
5. Подготовьте сообщение о растениях-каучконосах.

Ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекуле тройную связь между атомами углерода $\text{—C}\equiv\text{C—}$, называют *алкинами*. Простейшим представителем ряда алкинов является ацетилен C_2H_2 , поэтому их также называют *ацетиленовыми углеводородами*.

Общая формула ацетиленовых углеводородов — $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Каждый алкин содержит на четыре атома водорода меньше, чем соответствующий алкан, и на два атома водорода меньше, чем алкен с тем же числом атомов углерода.

Атомы углерода в молекуле ацетилена находятся в состоянии *sp*-гибридизации (рис. 63). Каждый из атомов образует по две σ -связи, направленные под углом 180° , т. е. молекула ацетилена линейна. В результате осевого перекрывания двух *sp*-гибридных орбиталей (по одной от каждого атома углерода) образуется σ -связь C—C . Две негибридные *p*-орбитали ($2p_x$ и $2p_y$) одного атома углерода перекрываются с аналогичными *p*-орбиталями другого, образуя две π -связи, расположенные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (боковое перекрывание). При образовании тройной связи обобществляются три пары электронов, поэтому тройная связь короче, чем двойная: её длина $0,120\text{ нм}$.

Для алкинов, как и для алкенов, характерны изомерия углеродного скелета и изомерия положения кратной связи. *Цис*-, *транс*-изомерия для них не характерна, так как каж-

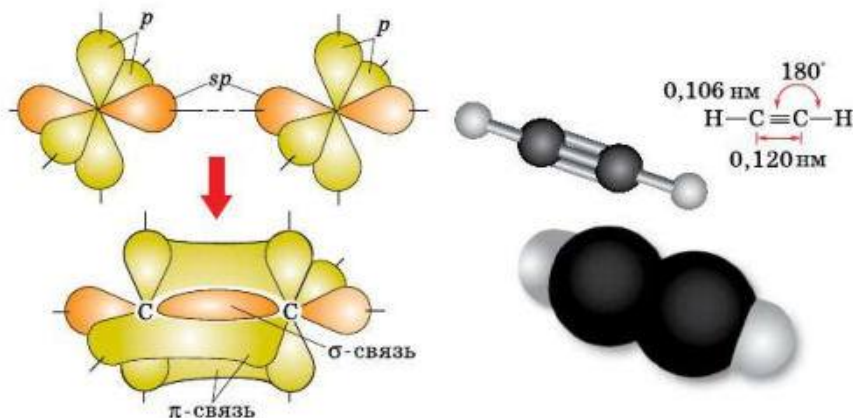
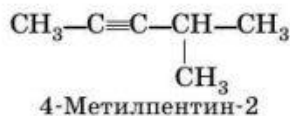
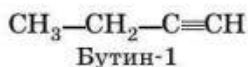


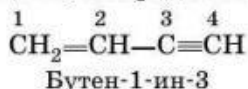
Рис. 63. Образование тройной связи в молекуле ацетилена и пространственное строение этой молекулы

дый атом углерода при тройной связи соединён только с одним заместителем.

Названия алкинов строятся точно так же, как и для алкенов, с той разницей, что они содержат суффикс **-ин**. Тройная связь определяет выбор главной цепи и начало нумерации, например:



Заметим, что при нумерации цепи в углеводородах, одновременно содержащих двойную и тройную связи, предпочтение отдаётся двойной связи. Однако если тройная связь находится ближе к концу цепи, то предпочтение отдаётся ей.



По физическим свойствам ацетиленовые углеводороды напоминают алканы и алкены. Первые представители алкинов C_2H_2 — C_4H_6 — газы, C_5H_8 — $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ — жидкости, затем идут твёрдые вещества. Газообразные алкины не имеют запаха и цвета. Неприятный запах ацетилена, полученного из карбида кальция, обусловлен примесями водородных соединений фосфора и мышьяка. Низшие алкины обладают незначительной растворимостью в воде, но всё же она заметно выше, чем у алканов и алкенов. В обычных условиях в одном литре воды можно растворить один литр ацетилена.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ



1. Напишите общую формулу ацетиленовых углеводородов. Назовите один класс углеводородов, изомерных ацетиленовым углеводородам.
2. Напишите структурные формулы всех алкинов состава C_5H_8 и назовите их.
3. Какие виды изомерии характерны для углеводородов гомологического ряда ацетилена? Приведите по одной паре изомеров каждого вида.
4. Напишите структурную формулу простейшего алкина с разветвлённым углеродным скелетом и назовите его.
5. Назовите углеводороды.

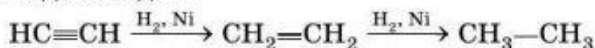
а) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$
 $|$
 CH_3

б) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$
 $|$
 C_2H_5
6. Напишите формулу ацетиленового углеводорода, который содержит в 1,5 раза больше атомов водорода, чем атомов углерода.

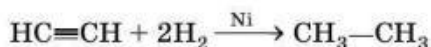
7. Рассчитайте массовую долю углерода: а) в ацетилене; б) в гексине-1. Как изменяется массовая доля углерода в алкинах с увеличением числа атомов углерода в молекуле?
8. При полном сгорании 4,48 л алкина (н. у.) образовалось 7,2 г воды. Назовите этот алкин.
9. Запишите уравнение реакции сгорания углеводорода C_xH_y в кислороде.

§ 34 Химические свойства алкинов

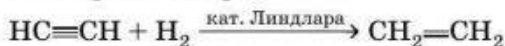
Химические свойства ацетиленовых углеводородов обусловлены тем, что это ненасыщенные соединения, в молекулах которых есть тройная связь. Поэтому для алкинов в первую очередь характерны реакции присоединения, многие из которых протекают по электрофильному механизму. Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что алкины — более ненасыщенные соединения, поэтому реакции присоединения к ним могут протекать в две стадии. На первой стадии идёт присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии — присоединение к двойной связи. Алкины реагируют с водородом подобно алкенам. Присоединение водорода к молекуле алкина в присутствии катализатора протекает в две стадии.



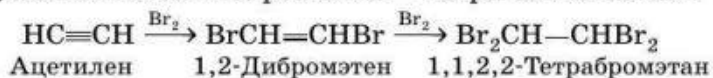
Суммарно:



В качестве катализаторов, как и при гидрировании алкенов, используют никель, платину, палладий. Тройная связь гидрируется легче, чем двойная, поэтому реакцию можно остановить на стадии образования алкена, если использовать неактивные, специально «отравленные катализаторы». Примером «отравленного катализатора» служит палладий, обработанный ацетатом свинца и нанесённый на карбонат кальция, — катализатор Линдлара.



Присоединение галогенов (хлора и брома) к алкинам протекает медленнее, чем к алкенам. Как и гидрирование, реакция может идти в две стадии: сначала образуется дигалогеналкен, а затем в избытке реагента — тетрагалогеналкан.

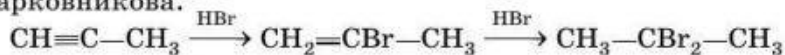


Суммарно:

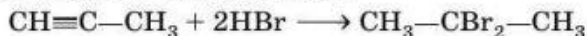


Несмотря на то что обесцвечивание бромной воды под действием ацетиленовых углеводородов протекает значительно медленнее, чем в случае алкенов, эта реакция может использоваться как *качественная на тройную связь* между атомами углерода.

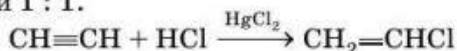
Галогеноводороды также присоединяются к алкинам в две стадии. На обеих стадиях присоединение идёт по правилу Марковникова.



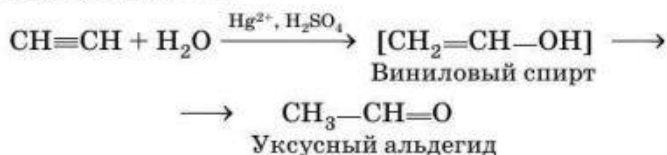
Суммарное уравнение реакции:



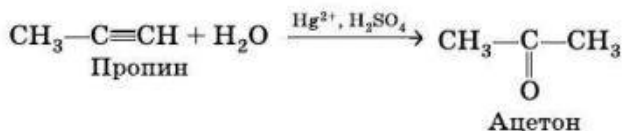
Присоединение хлороводорода к тройной связи в присутствии катализатора, например хлорида ртути(II), происходит в соотношении 1 : 1.



Присоединение воды к алкинам (*реакция Кучерова*) происходит в присутствии разбавленной серной кислоты и солей ртути(II). При этом образуется неустойчивый виниловый спирт (соединение с гидроксильной группой у атома углерода при двойной связи), который изомеризуется в соединение с двойной связью C=O.

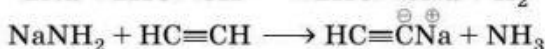
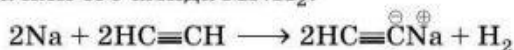


В результате реакции Кучерова ацетилен превращается в уксусный альдегид, а гомологи ацетилена — в кетоны.

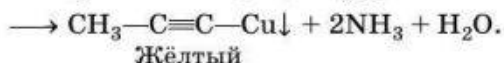
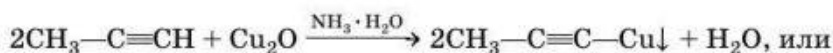
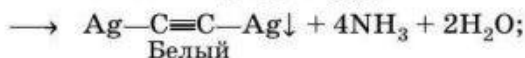
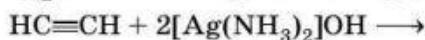


Главное различие тройной и двойной связи состоит в том, что алкины, содержащие тройную связь в конце цепи $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$, проявляют кислотные свойства, хотя и очень слабые. Это объясняется тем, что вследствие более высокой электроотрицательности атома углерода в *sp*-гибридном со-

стоянии связь $\equiv\text{C}-\text{H}$ более полярна, чем аналогичные связи в алкенах и алканах. Находящийся при тройной связи атом водорода может замещаться на металл под действием щелочного металла или его амида MNH_2 .

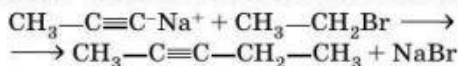


При пропускании ацетиленов или его гомологов через аммиачные растворы оксида серебра или оксида одновалентной меди также образуются ацетилениды:



Эту реакцию можно использовать для обнаружения ацетиленовых углеводородов с концевой тройной связью. Образующиеся продукты — ацетилениды — представляют собой неустойчивые кристаллические порошки, разлагающиеся со взрывом.

Ацетилениды щелочных металлов — нуклеофилы, так как на концевом атоме углерода при тройной связи сосредоточен отрицательный заряд. Именно этим объясняется их способность вступать во взаимодействие с галогеналканами, в молекулах которых атом углерода несёт частичный положительный заряд.

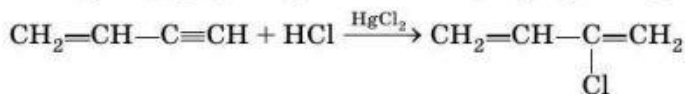


Данная реакция приводит к введению алкильной группы в молекулу алкина (*алкилирование*), что используют для увеличения углеродного скелета.

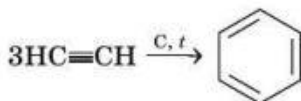
В присутствии катализаторов молекулы алкинов могут реагировать друг с другом. Под действием водного раствора хлоридов меди(I) и аммония ацетилен димеризуется, образуя винилацетилен, или бутен-1-ин-3.



В присутствии хлорида ртути(II) винилацетилен присоединяет хлороводород по тройной связи, образуя хлоропрен.



При пропускании ацетилена над активированным углём при 600 °С происходит *тримеризация* ацетилена с образованием бензола.

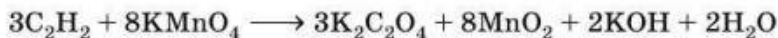


Окисляются алкины труднее, чем алкены. Под действием горячего раствора перманганата калия в кислотной среде происходит разрыв тройной связи (аналогично двойной связи) и образуются карбоновые кислоты.



Обесцвечивание нейтрального раствора перманганата калия под действием алкинов идёт медленнее, чем под действием алкенов, но также может использоваться как *качественная реакция на тройную связь*.

Пропускание ацетилена через раствор перманганата калия в нейтральной среде приводит к образованию соли щавелевой кислоты — оксалата калия.



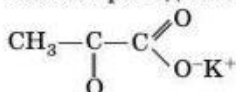
Горячий подкисленный раствор перманганата калия окисляет ацетилен до углекислого газа (составьте уравнение реакции).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Чем отличаются алкины от алкенов по химическим свойствам?
2. Напишите в общем виде уравнения реакций присоединения к ацетиленовым углеводородам избытка: а) водорода; б) хлороводорода; в) брома; г) воды.
3. Какие вещества образуются при неполном и полном гидрировании пропина?
4. Как химическим путём разделить смесь этилена и ацетилена? Напишите уравнения необходимых реакций.
5. Напишите уравнения реакций одного моля ацетилена: а) с одним молем хлороводорода; б) с двумя молями хлороводорода.

6. Напишите уравнения реакций пропина: а) с избытком водорода; б) с избытком брома; в) с избытком бромоводорода; г) с недостатком бромоводорода; д) с водой.
7. Определите молекулярную формулу алкина, если известно, что его образец массой 3,4 г может присоединить 16 г брома.
8. При неполном гидрировании ацетилена получили смесь равных объёмов этана и этилена общей массой 116 г. Определите массу прореагировавшего ацетилена.
9. Назовите известные вам качественные реакции на тройную связь. Как отличить ацетилен: а) от этана; б) от этилена? Напишите уравнения реакций.
10. Как различить по химическим свойствам бутин-1 и бутин-2?
11. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{Al}_4\text{C}_3 \longrightarrow \text{X} \longrightarrow \text{Y} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2.$$
 Определите неизвестные вещества X и Y.
12. Напишите уравнение тримеризации пропина. Может ли пропин вступать в реакцию димеризации аналогично ацетилену?
- 13*. Окисление пропина нейтральным раствором перманганата калия приводит к образованию соли кетокислоты.

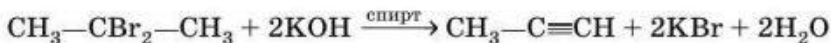


Запишите уравнение реакции и расставьте коэффициенты.

- 14*. Смесь пропана, пропена и пропина способна присоединить 13,44 л водорода (н. у.) в присутствии катализатора. При пропускании данной смеси в аммиачный раствор оксида серебра образуется 14,7 г осадка. Плотность исходной смеси по водороду составляет 21,25. Определите состав смеси в объёмных процентах.

§ 35 Получение и применение алкинов

Алкины — сильно ненасыщенные соединения, поэтому их получают с помощью реакций отщепления. Общий лабораторный способ получения алкинов — отщепление двух молекул галогеноводорода от дигалогеналканов, в молекулах которых два атома галогена связаны либо с соседними, либо с одним атомом углерода, под действием спиртового раствора щёлочи при нагревании.



ров, эфиров акриловой кислоты, хлоропрена и продуктов их полимеризации. Ежегодное мировое производство ацетилена составляет несколько миллионов тонн.

В настоящее время в большинстве промышленных процессов ацетилен заменяют более дешёвым и безопасным этиленом.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Приведите уравнения двух химических реакций, в результате которых может быть получен ацетилен. Укажите условия их протекания.
2. Напишите структурные формулы двух дибромалканов, из которых можно получить ацетилен. Какой реактив для этого надо использовать?
3. Предложите способ получения ацетилена исходя из неорганических веществ: карбоната кальция (известняка), углерода и воды.
4. Этилен объёмом 100 л (н. у.) нагрели в присутствии металлического катализатора. Образовавшуюся смесь газов пропустили через бромную воду. Масса непоглотившегося газа составила 6,4 г. Рассчитайте массу ацетилена, который образовался из этилена, и выход продукта реакции дегидрирования.
5. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:
$$\text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{X} \longrightarrow \text{Y (полимер)}$$

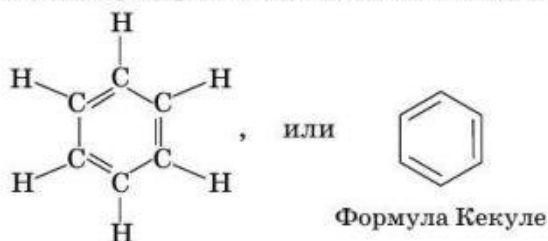
Предложите два разных решения.
6. Готовая смесь состоит из 60 л ацетилена и 40 л метана. Сколько атомов водорода приходится на один атом углерода в этой смеси?
- 7*. Для полного сгорания некоторого объёма углеводорода потребовался объём кислорода в 1,6 раза больший, чем объём кислорода, необходимый для полного сгорания такого же объёма предыдущего члена гомологического ряда. Установите формулы углеводородов.

§ 36

Ароматические углеводороды. Строение бензольного кольца, номенклатура, изомерия, физические свойства

Ароматическими углеводородами (аренами) называют вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец. Название «ароматические соединения» сложилось исторически, так как первые производные бензола (бензальдегид, эфиры бензойной кислоты) были выделены из ароматических масел, бальзамов, ладанов, обладавших приятным запахом.

Простейший ароматический углеводород — бензол — был выделен М. Фарадеем в 1825 г. из светильной жидкости, которую в то время применяли для освещения улиц. Тогда же была определена и его молекулярная формула C_6H_6 . Однако даже после установления четырёхвалентности углерода и введения понятия о кратных связях в алкенах и алкинах строение бензола оставалось загадкой. В соответствии с формулой C_6H_6 бензол должен был проявлять свойства ненасыщенного соединения. Но бензол в обычных условиях не вступает в реакции присоединения, характерные для алкенов и алкинов. В 1865 г. Ф. Кекуле предположил, что молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник, образованный шестью атомами углерода, соединёнными между собой чередующимися простыми и двойными связями. При этом каждый атом углерода связан с одним атомом водорода.



В такой молекуле все атомы углерода и все атомы водорода эквивалентны. Однако эта формула не совсем правильно описывает строение бензола. Она противоречит его химическим свойствам: углеводороды с двойными связями реагируют с бромной водой, а бензол не реагирует, следовательно, в его молекуле нет обычных двойных связей.

На самом деле в бензоле реализуется особый тип связи между атомами углерода, которую называют *ароматической связью*. Известно, что длина одинарной $C-C$ -связи равна 0,154 нм, двойной — 0,133 нм, а в бензоле длины всех связей между атомами углерода составляют 0,139 нм, т. е. имеют промежуточное значение.

Атомы углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридном состоянии, поэтому все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости и все углы между связями равны 120° . Соседние атомы углерода связаны между собой σ -связью за счёт перекрывания их sp^2 -гибридных орбиталей. Кроме того, у каждого атома углерода есть одна негибридная p -орбиталь, которая перпендикулярна плоскости молекулы и может перекрываться с такими же орбиталями соседних атомов углерода. Так как все расстояния $C-C$ в бензоле рав-



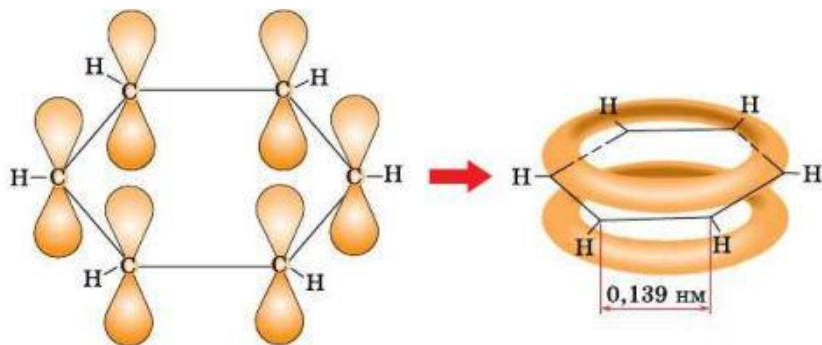


Рис. 65. Образование π -электронного облака в молекуле бензола

ны, то это значит, что p -орбитали каждого атома углерода перекрываются одновременно с p -орбиталями обоих соседних атомов (рис. 65).

Все шесть p -электронов взаимодействуют между собой, образуя ароматическую сопряжённую систему — *единое π -электронное облако*, которое изображают кружочком внутри шестичленного цикла.



Атомы водорода и углерода в этой формуле не указаны. Такая формула правильно отражает эквивалентность атома углерода в бензольном кольце и особый характер связей между атомами углерода. Тем не менее в органической химии широко используют и структурную формулу Кекуле с двойными связями. Используется она и в этой книге.

Обобщим известные данные о бензоле.

1. Бензол состоит из циклических плоских молекул состава C_6H_6 .

2. Молекула бензола симметрична. Все связи между атомами углерода одинаковы. Их длина имеет промежуточное значение между длинами простой и двойной связи.

3. Шесть π -электронов образуют единую ароматическую сопряжённую систему.

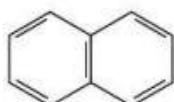
4. Бензол необычайно стабилен. При его гидрировании до циклогексана выделяется на 150 кДж/моль теплоты меньше, чем можно было ожидать от циклического триена.

5. Бензол вступает в реакции замещения (а не присоединения), в результате которых сохраняется сопряжение в цикле.

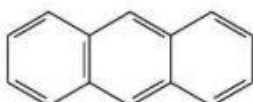
Все свойства характеризуют бензол как ароматическое соединение.

В 1931 г. немецкий физик Эрих Хюккель сформулировал общее правило ароматичности: молекула считается ароматической, если она плоская, циклическая и содержит цепь сопряжённых двойных связей, включающую $4n + 2$ π -электронов (где $n = 0, 1, 2, 3 \dots$).

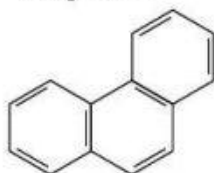
В соответствии с этим правилом ароматическими являются такие углеводороды, как нафталин (10 π -электронов), антрацен (14 π -электронов), фенантрен (14 π -электронов), трифенилен (18 π -электронов).



Нафталин



Антрацен



Фенантрен



Трифенилен

Эти соединения по своим свойствам во многом подобны бензолу.

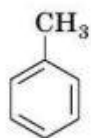
Эрих Хюккель (1896—1980)

Известный немецкий физик и химик. Родился в пригороде Берлина. Изучал физику и математику в университете Геттингена, там же защитил кандидатскую диссертацию. После короткого периода работы с Нильсом Бором и под его влиянием интересы Хюккеля сместились в сторону квантовой химии. В 1931 г. он сформулировал «правило Хюккеля» для ароматических соединений, а в 1937 г. разработал метод молекулярных орбиталей для органических соединений с сопряжёнными связями.

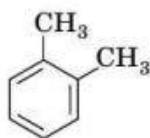


Этот метод был позднее обобщён Р. Хоффманом для неплоских молекул. К сожалению, при жизни Хюккеля его работы были недооценены: физики считали его результаты малоинтересными, а химики-органики не понимали их из-за обилия математических формул; кроме того, все они находились под влиянием Л. Полинга и его теории резонанса. Тем не менее теория молекулярных орбиталей Хюккеля выдержала испытание временем и до сих пор применяется в органической и неорганической химии.

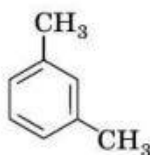
Гомологи бензола отличаются от него тем, что один или несколько атомов водорода, связанных с бензольным кольцом, заменены на предельные углеводородные радикалы.



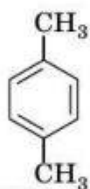
Метил-бензол



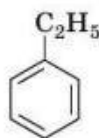
1,2-Диметил-бензол



1,3-Диметил-бензол



1,4-Диметил-бензол

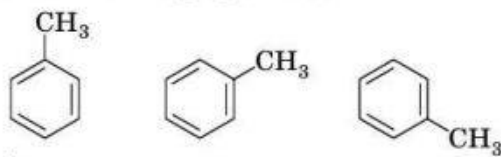


Этил-бензол

Некоторые гомологи бензола имеют тривиальные названия: метилбензол — толуол, диметилбензол — ксилол, изопропилбензол — кумол. Радикал C_6H_5 называется фенилом.

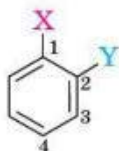
Ароматические углеводороды с одним бензольным кольцом в молекуле содержат на 8 атомов водорода меньше, чем алканы с тем же числом атомов углерода. Общая формула ароматических углеводородов ряда бензола $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

В ряду бензола появляется особый вид изомерии, связанный с взаимным расположением заместителей в кольце. Если с бензольным кольцом связан только один заместитель, то такое соединение не имеет ароматических изомеров, так как все атомы в бензольном ядре равноценны.

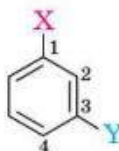


Одно и то же вещество

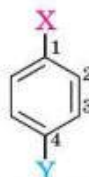
Если же с кольцом связаны два заместителя — не важно, одинаковых или разных, — то они могут находиться в трёх различных положениях относительно друг друга: рядом (такое положение обозначают приставкой *орто*), через один атом углерода (*мета*-) и через два атома, т. е. напротив (*пара*-).



Орто-изомер (1,2-)



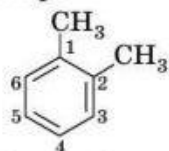
Мета-изомер (1,3-)



Пара-изомер (1,4-)



Названия ароматических углеводородов происходят от слова «бензол» с указанием заместителей в бензольном кольце и их положения, например:



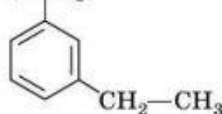
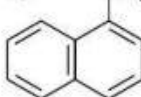
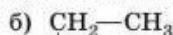
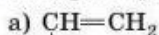
1,2-Диметилбензол
(о-ксилол)

Нумерация начинается от такой группы и в таком направлении (по часовой стрелке или против), чтобы сумма номеров заместителей была по возможности наименьшей.

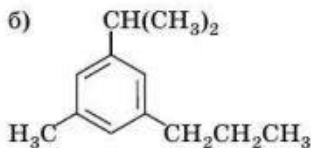
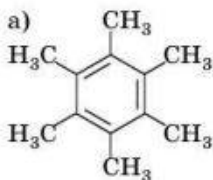
Бензол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, нерастворимую в воде, которая кипит при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и замерзает при $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Бензол ядовит. Низшие гомологи бензола в обычных условиях — также бесцветные, своеобразно пахнущие жидкости, не смешивающиеся с водой, но хорошо растворимые в органических растворителях. Жидкие ароматические углеводороды сами являются хорошими, широко используемыми растворителями.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

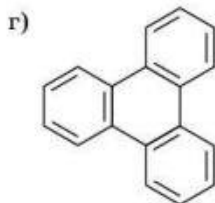
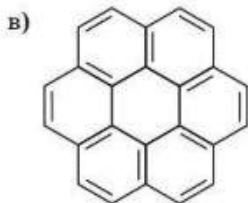
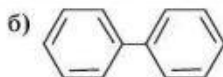
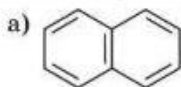
1. Какие свойства бензола доказывают, что в его молекуле нет двойных связей?
2. Сколько π -электронов содержит ароматическая система: а) бензола; б) толуола?
3. Сформулируйте критерий ароматичности органических веществ.
4. Напишите общую формулу ароматических соединений ряда бензола. Приведите структурную формулу одного из членов этого ряда, содержащего 14 атомов водорода в молекуле.
5. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_8H_{10} .
6. Напишите структурную формулу одного непредельного углеводорода состава C_6H_6 , имеющего открытый углеродный скелет. Сколько молекул водорода может присоединить молекула этого вещества?
7. Найдите формулу гомолога бензола, содержащего 91,3% углерода по массе.
8. Выберите формулы гомологов бензола.



9. Пользуясь общей формулой гомологического ряда бензола, определите молекулярные формулы следующих углеводородов.



10. Определите молекулярные формулы следующих углеводородов, содержащих несколько бензольных колец.



11. Определите молекулярную формулу гомолога бензола, пары которого в три раза тяжелее пропина при одинаковых условиях.
12. Сколько может существовать изомерных: а) диметилбензолов; б) триметилбензолов; в) тетраметилбензолов; г) пентаметилбензолов; д) гексаметилбензолов?

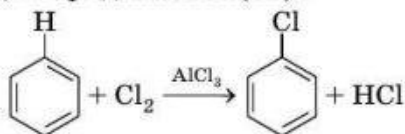
§ 37

Химические свойства бензола и его гомологов

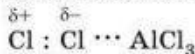
Химические свойства бензола определяются наличием в его молекуле ароматической π -электронной системы. Эта система очень устойчива, поэтому реакции присоединения, разрушающие её, требуют большой затраты энергии и для бензола не характерны. В отличие от этиленовых и ацетиленовых углеводородов, бензол не реагирует с бромной водой и не окисляется раствором перманганата калия.

В результате реакций замещения ароматическая система сохраняется. В этих реакциях атомы водорода, связанные с атомами углерода бензольного кольца, замещаются на атомы галогенов или разные группы атомов. Во многих реакциях замещения важную роль играют катализаторы. Рассмотрим основные реакции замещения.

Галогенирование — замещение атома водорода на атом хлора или брома. Бензол взаимодействует с хлором и бромом в присутствии катализаторов — безводных хлорида или бромида алюминия, хлорида железа(III).

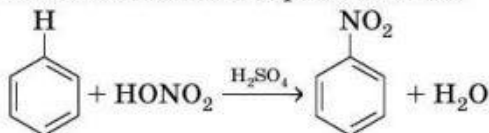


Под действием катализатора связь Cl—Cl становится полярной за счёт взаимодействия электронной пары одного из атомов хлора с вакантной орбиталью алюминия.



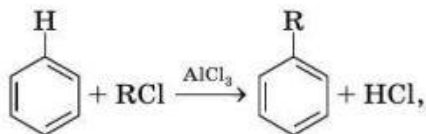
Это приводит к образованию электрофильного реагента.

Нитрование — замещение атома водорода на нитрогруппу NO₂ — происходит при взаимодействии бензола со смесью концентрированных азотной и серной кислот.



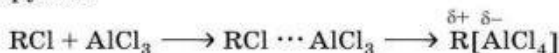
Под действием концентрированной серной кислоты молекулы азотной кислоты распадаются с образованием катионов нитрония NO₂⁺, которые и выступают в качестве электрофилов.

Алкилирование — замещение атома водорода на углеводородный радикал — протекает при взаимодействии бензола с моногалогеналканами в присутствии катализатора хлорида алюминия (*алкилирование по Фриделю—Крафтсу*):



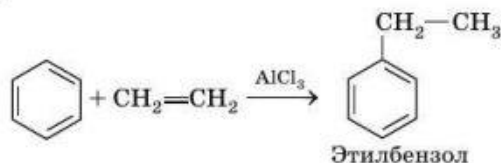
где R — предельный углеводородный радикал.

Введение катализатора необходимо для образования электрофила: атом алюминия, в котором есть вакантная *p*-орбиталь, взаимодействует с электронной парой атома хлора галогеналкана, тем самым увеличивая частичный положительный заряд на алкильной группе.



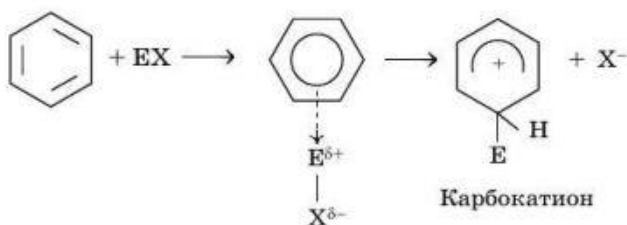
Алкилирование бензола осложняется тем, что, во-первых, образующиеся гомологи бензола легче вступают в эту реакцию, чем сам бензол. Кроме того, в процессе реакции происходят перегруппировки алкильных радикалов. Например, радикал пропил $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ изомеризуется в более устойчивый радикал изопропил $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Алкилирование бензола можно осуществить и с помощью алкенов (реакция катализируется минеральными кислотами или безводным хлоридом алюминия). Эта реакция используется для промышленного получения этилбензола и кумола (изопропилбензола) из бензола.

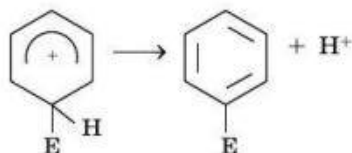


Рассмотренные реакции замещения (галогенирование, нитрование, алкилирование) относятся к реакциям электрофильного замещения. В общем виде механизм реакции электрофильного замещения в бензоле можно представить следующим образом. В результате присоединения электрофила (E^+) к бензольному кольцу ароматичность последнего нарушается, но затем восстанавливается при последующем отщеплении протона.

Первая стадия:



Вторая стадия:

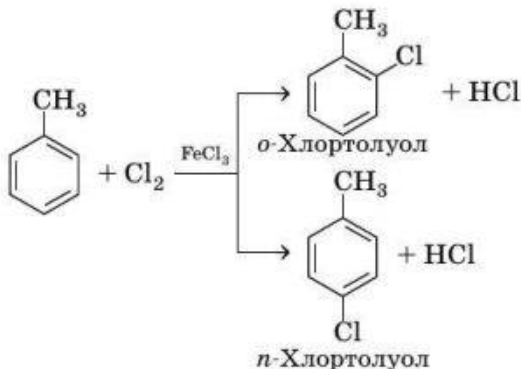


Если в реакцию замещения вступает гомолог бензола или какое-либо другое ароматическое соединение, например хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ или бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, то уже имеющиеся в бензольном кольце заместители определяют те положения, в которые пойдёт дальнейшее замещение.

По своему ориентирующему действию заместители в бензольном кольце бывают двух видов.

Заместители (ориентанты) первого рода направляют замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. К ним относятся группы $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$. Все эти группы (кроме галогенов) увеличивают активность бензольного кольца и облегчают замещение.

Так, при хлорировании толуола в присутствии катализатора (хлорида алюминия или железа) замещение идёт параллельно в *орто*- и *пара*-положения по отношению к алкильному радикалу. В результате реакции образуется смесь двух изомерных моноклорпроизводных — *о*-хлортолуола и *п*-хлортолуола.

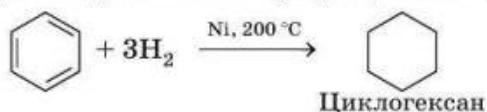


Заместители (ориентанты) второго ряда направляют замещение преимущественно в *мета*-положение. К ним относятся группы $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$. Все эти заместители уменьшают активность бензольного кольца и затрудняют замещение. Так, если нитробензол образуется из бензола уже при $30\text{—}40^\circ\text{C}$, то нитрование нитробензола происходит только при $80\text{—}90^\circ\text{C}$ и приводит преимущественно к образованию *м*-динитробензола.

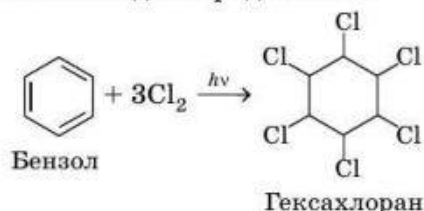


В жёстких условиях бензол может вступать в реакции присоединения, при этом ароматическая система разрушается.

Гидрирование бензола идёт при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов — никеля, платины, палладия. Бензол превращается в циклогексан.



Бензол присоединяет хлор (но не бром!) под действием жёсткого ультрафиолетового излучения. Процесс протекает через образование свободных радикалов.

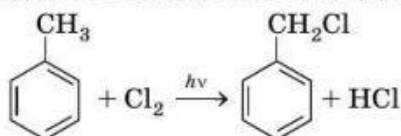


Образующийся твёрдый продукт — гексахлорциклогексан (гексахлоран) — представляет собой смесь восьми пространственных изомеров, различающихся взаимным расположением атомов хлора по отношению к плоскости цикла. Один из изомеров используют в качестве инсектицида для борьбы с вредителями растений.



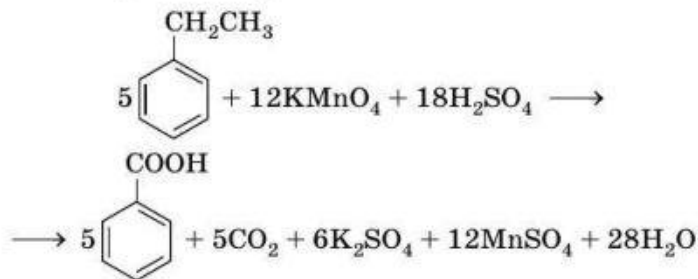
Гомологи бензола имеют ряд отличных от бензола химических свойств, связанных с тем, что в их молекулах кроме бензольного кольца есть ещё боковые углеродные цепи, которые могут сами участвовать в реакции и, кроме того, влияют на бензольное кольцо.

Гомологи бензола могут реагировать с галогенами не только в присутствии катализатора, но и при нагревании или УФ-облучении. При этих условиях на атом галогена замещается атом водорода не в бензольном кольце, а в боковой цепи.



Гомологи бензола обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия за счёт окисления боковых цепей. Какой бы сложной ни была боковая углеродная цепь, от неё при жёстком окислении остаётся только ближайший к кольцу атом углерода, который окисляется в карбоксильную группу —COOH.

Гомологи бензола с одной боковой цепью при окислении дают бензойную кислоту.



Гомологи, содержащие две боковые цепи, образуют двухосновные кислоты.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

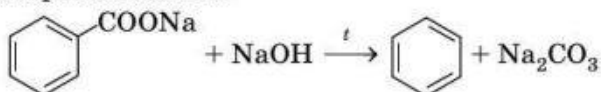
1. Приведите по одному примеру реакций присоединения и замещения с участием бензола.
2. Назовите два простых и два сложных вещества, с которыми реагирует бензол. Напишите уравнения реакций.
3. Приведите по одному примеру реакций, показывающих сходство бензола с этиленовыми углеводородами и отличие от них.
4. Почему ароматические углеводороды горят коптящим пламенем?
5. При реакции бензола с газообразным фтором происходит полное разрушение углеродного скелета. Напишите уравнение этой реакции.
6. Приведите два примера реакций, которые отличают гомологи бензола от самого бензола.
7. Как из бензола в две стадии получить 2-нитротолуол? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
8. Приведите уравнения реакций, описывающих превращения: ацетилен $\longrightarrow ? \longrightarrow$ гексахлорциклогексан.
9. Сложное вещество X реагирует с этиленом, но не реагирует с бензолом. Сложное вещество Y реагирует с бензолом, но не реагирует с этиленом. Назовите вещества X и Y.
10. Тoluол реагирует с азотной кислотой легче, чем бензол. При избытке азотной кислоты образуется тринитротолуол. В какие положения в бензольном кольце встают нитрогруппы? Напишите уравнение реакции.
11. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме: бензол $\longrightarrow ? \longrightarrow$ бензойная кислота.
12. При нитровании 26,5 г гомолога бензола получено 30,2 г мононитропроизводного (выход 80%). Других нитропроизводных не образовалось. Установите структуру углеводорода.

13. В трёх колбах находятся бензол, этилбензол и винилбензол (стирол). С помощью каких химических реакций и по каким признакам можно различить эти три соединения? Напишите уравнения реакций.
14. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

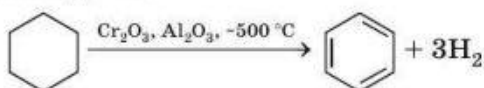
$$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{алкилирование}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{отщепление}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{X}_3.$$
 Приведите структурные формулы соединений X_1 – X_3 .

§ 38 Получение и применение аренов

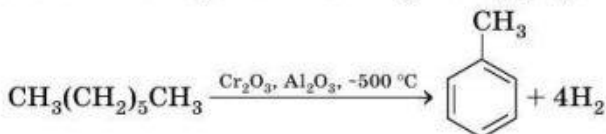
В лаборатории бензол и его гомологи могут быть синтезированы из солей бензойной кислоты и её гомологов. Так, в 1833 г. сплавлением бензоата натрия с щёлочью был впервые синтезирован бензол.



Основными источниками промышленного получения бензола и его ближайших гомологов — толуола и ксилолов — служат каменный уголь и нефть. Бензол и его гомологи могут быть получены каталитическим дегидрированием циклогексана и его производных.



Линейные алканы, содержащие шесть атомов углерода и более, при нагревании в присутствии катализаторов на основе оксидов алюминия и хрома подвергаются циклизации и дегидрированию с образованием ароматических углеводородов. Эта реакция имеет промышленное значение и служит одним из источников ароматических углеводородов.



Ароматические углеводороды — бензол и его гомологи — важнейшее сырьё для производства разнообразных органических соединений. Наиболее широкое применение находит бензол, который по значимости уступает только этилену (рис. 66). Нитрованием бензола получают нитробензол, восстановление которого даёт анилин, являющийся исходным веществом в производстве анилиновых красителей, изоци-

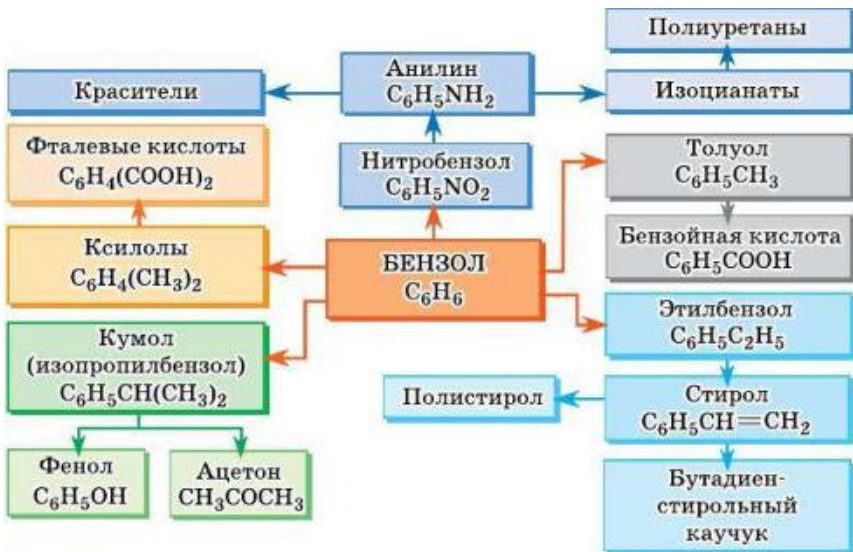


Рис. 66. Применение бензола

анатов, которые, в свою очередь, применяются для получения жёсткого пенопласта и полиуретана.

Этилбензол и кумол (изопропилбензол) получают алкилированием бензола этиленом и пропенем в присутствии кислотных катализаторов. Дегидрированием этилбензола получают стирол (винилбензол) — мономер, используемый для синтеза таких важных полимеров, как полистирол, бутадиен-стирольный каучук, сополимеры стирола с акрилонитрилом и винилхлоридом.

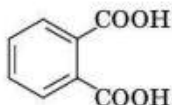
Кумол, получаемый из бензола, служит сырьём для получения фенола и ацетона, а также применяется в качестве растворителя в производстве лакокрасочных материалов.

Ксилолы, получающиеся в виде смесей изомеров при переработке нефти, применяют в качестве растворителей при производстве лаков и красок, а также как добавки, повышающие качество бензина. В виде индивидуальных изомеров ксилолы используют для получения соответствующих фталевых кислот.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как можно получить бензол из метана? Сколько реакций для этого потребуется? Напишите уравнения необходимых реакций.
2. Приведите по одному примеру предельного и непредельного углеводородов, из которых можно получить бензол. Напишите уравнения реакций.

3. Приведите уравнения двух химических реакций, в результате которых образуется толуол. Укажите условия протекания реакций.
4. Какие ароматические углеводороды можно получить при дегидрировании и циклизации октана?
5. При нагревании некоторого углеводорода с катализатором образовалось 55 л паров бензола и 220 л водорода. Установите структуру исходного углеводорода.
6. При окислении вещества состава C_8H_{10} образовалась фталевая кислота.



Установите структуру исходного углеводорода.

7. В каком массовом отношении нужно смешать бензоат натрия и гидроксид кальция для получения бензола с максимальным выходом?
- 8*. При сжигании 21 г органического вещества образуется 16,8 л углекислого газа, 2,8 л азота (н. у.) и 4,5 г воды. Определите структурную формулу вещества, если известно, что при действии хлора в присутствии хлорида алюминия оно может образовывать два изомерных монохлорпроизводных.
- 9*. При сгорании 1 моль углеводорода образуется 179,2 л углекислого газа (н. у.). Такое же количество углеводорода способно присоединить 1 моль брома. При окислении углеводорода подкисленным раствором перманганата калия образуется только одно органическое соединение — монокарбоновая кислота. Назовите углеводород.

§ 39

Природные источники углеводородов. Первичная переработка углеводородного сырья

Три основных источника углеводородов — нефть, природный газ и каменный уголь.

Нефть — одно из важнейших природных ископаемых. Её потенциальные мировые запасы составляют 550—660 млрд т. При этом ежегодная добыча нефти достигла в настоящее время 3 млрд т. Сырая природная нефть — вязкая жидкость тёмно-коричневого или чёрного цвета. В состав нефти входят углеводороды трёх классов: алканы, циклоалканы и арены. Состав сырой нефти зависит от месторождения. Основными компонентами нефти являются неразветвлённые и разветвлённые углеводороды с числом атомов углерода от одного до



Фракции, образующиеся при перегонке нефти

Фракция	Температура кипения, °С	Применение
Газ	< 30	Топливо
Бензин	30—180	Автомобильное топливо
Керосин	175—300	Авиационное топливо
Газойль	250—350	Дизельное топливо
Мазут	> 350	Котельное топливо

Самые тяжёлые фракции, которые при сильном нагревании разлагаются, перегоняют при пониженном давлении. В таблице 17 приведены приблизительные температуры кипения различных фракций, полученных при перегонке нефти.

Многие продукты перегонки нефти можно применять сразу, без дальнейшей переработки. Пропан-бутановую фракцию получаемого газа часто отделяют сжижением от более летучих метана и этана и используют в виде сжиженного газа в баллонах. Наибольшую ценность имеют лёгкие фракции перегонки — бензин и керосин, выход которых при простой перегонке невелик (до 15%). Кроме того, бензин после перегонки получается низкого качества, так как нефть в основном содержит углеводороды с неразветвлённым углеродным скелетом, которые непригодны как горючее для современных двигателей. Очень важно, чтобы бензин в двигателе сгорал без детонации (без «стука»). Устойчивость бензина к детонации выражают *октановым числом* (табл. 18). Октановое число *n*-гептана принято за нуль, а октановое число 2,2,4-триметилпентана (изооктана) считается равным 100. Неразветвлённые алканы имеют низкие октановые числа, наиболее высокие октановые числа имеют разветвлённые алканы и ароматические углеводороды. Для современных автомобильных двигателей требуется горючее с октановым числом 90—100. Требования, предъявляемые к качеству бензина, постоянно повышаются. Так, по современным нормам (стандарт «Евро-4») содержание в нём бензола не должно превышать 1%. Для повышения качества бензина и увеличения его выхода выделяемые фракции нефти подвергают дальнейшей химической переработке.

Остаток, полученный при атмосферной перегонке нефти, — мазут — применяют в качестве котельного топлива или перегоняют под вакуумом для получения различных смазоч-

Октановые числа углеводородов

Углеводород	Октановое число	Углеводород	Октановое число
Пентан	62	Циклогексан	77
2-Метилбутан	90	Гептан	0
Циклопентан	85	Октан	0
Гексан	26	2,2,4-Триметил-пентан	100
2-Метилпентан	73	1,2-Диметил-циклогексан	79
2,2-Диметилбутан	93	Этилбензол	98
Бензол	> 100	Ксилолы	> 110

ных масел (соляровое, веретённое, трансформаторное). Наконец, гудрон — остаток вакуумной перегонки мазута — используют для производства битума, асфальта.

Природные горючие газы — это, собственно, природный газ, попутный газ, выделяемый при добыче нефти, и газ газоконденсатных месторождений. Основным компонентом природных газов является метан, содержание которого может составлять от 70 до 99%. Помимо метана природные газы содержат этан, пропан и бутаны, а также небольшие количества азота, углекислого газа, сероводорода и инертных газов — гелия и аргона.

Природный газ используют в первую очередь как эффективное топливо. При его сгорании не образуются ни зола, ни ядовитый угарный газ, поэтому природный газ считается самым экологически чистым топливом. Большое количество природного газа использует химическая промышленность. Его переработка ведётся в двух направлениях: отщепление водорода от низших алканов с получением непредельных углеводородов — этилена, пропена и ацетилен; получение синтез-газа — смеси оксида углерода(II) и водорода, из которой, применяя различные катализаторы, синтезируют кислородсодержащие соединения — метиловый спирт, формальдегид, уксусную кислоту и др. На сегодняшний день природные газы служат единственным источником промышленного производства гелия.



Ещё один источник углеводов — каменный уголь. В химической промышленности его перерабатывают путём коксования — нагревания до 1000 °С без доступа воздуха. При этом образуются кокс и каменноугольная смола, масса которой составляет всего несколько процентов от массы угля. Кокс используют в качестве восстановителя для получения железа из его оксидов. Каменноугольная смола содержит несколько сотен органических соединений. Перегонкой из неё выделяют различные ароматические и гетероароматические соединения: бензол и его гомологи, производные нафталина, фенола, тиафена, пиридин и его гомологи.

Газификация угля — это превращение каменного или бурого угля под действием кислорода воздуха или водяного пара в смесь газов: оксидов углерода, водорода, метана и азота. Получающийся при газификации угля метан используют как заменитель природного газа, смесь оксида углерода(II) и водорода (синтез-газ) применяется в органическом синтезе.

Каменный уголь также используют в качестве топлива, однако при этом возникают серьёзные экологические проблемы. Во-первых, уголь содержит негорючие примеси, которые при сгорании превращаются в шлак; во-вторых, в составе угля есть небольшие количества соединений серы и азота, которые окисляются в оксиды серы и азота, загрязняющие атмосферу.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите основные природные источники углеводов.
2. К каким классам органических соединений принадлежат основные компоненты нефти?
3. Перечислите продукты первичной переработки нефти.
4. Что такое октановое число?
5. Где применяют природный газ?
6. Ежедневная добыча нефти в мире в 2004 г. составляла 84 млн баррелей в день. Один баррель равен 159 л, средняя плотность нефти 0,83 т/м³. Сколько тонн нефти добывалось ежедневно? На сколько лет хватит разведанных запасов нефти при современных темпах добычи?
7. Около 90% добываемой нефти сжигается в виде топлива. Считая, что средний состав нефти описывается формулой $(CH_2)_n$, определите массу углекислого газа в тоннах, который образуется ежедневно при сжигании нефтепродуктов.
8. Напишите уравнения реакций, объясняющих, как сгорание каменного угля может привести к выпадению «кислотного» дождя.



Переработка нефти в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности преследует различные цели. Главная задача нефтеперерабатывающей промышленности — получение высококачественного моторного топлива. В нефтехимической промышленности нефть и газ служат сырьём для получения самых разнообразных органических соединений. Но в любом случае продукты первичной перегонки нефти подвергают последующей переработке с использованием таких процессов, как термический и каталитический крекинг, пиролиз, каталитический риформинг.

При нагревании углеводородов выше 400 °С происходит разрыв С—С-связей и образуется смесь более простых предельных и непредельных углеводородов, например:



Процесс расщепления молекулы углеводорода на более простые молекулы называется *термическим крекингом*. Обычно термическому крекингу подвергают высококипящие фракции перегонки нефти при температуре 400—700 °С. Недостатком термического крекинга является то, что его продукты содержат большое количество неразветвлённых алканов, поэтому с его помощью нельзя получить высокооктановый бензин.

При *пиролизе* углеводородные фракции нагревают до более высокой температуры — 700—900 °С. Пиролиз используется для получения низших алкенов, в первую очередь этилена, пропилена, бутенов, а также ароматических углеводородов, которые выделяют из смолы пиролизом.

Основными процессами вторичной переработки нефти являются каталитические процессы: каталитический крекинг и каталитический риформинг.

Процесс *каталитического крекинга* был открыт выдающимся русским химиком В. Н. Ипатьевым в 1900 г. В настоящее время треть добываемой в мире нефти перерабатывается на установках каталитического крекинга. Каталитический крекинг проводят при температуре 450—500 °С, в качестве катализаторов используют синтетические алюмосиликаты — цеолиты. Процесс сопровождается изомеризацией нормальных алканов в разветвлённые, циклизацией и дегидрированием углеводородов. Бензин, который получается в результате каталитического крекинга, имеет высокое октановое



число, так как содержит много разветвлённых алканов и ароматических углеводородов.

Каталитический риформинг (от англ. *reform* — переделывать, улучшать) — процесс переработки бензиновых фракций под давлением водорода при температуре около 500 °С. В качестве катализатора чаще всего используют платину, нанесённую на оксид алюминия (поэтому этот процесс иначе называют платформингом). Основными реакциями, которые происходят при этих условиях, являются дегидроциклизация алканов в арены (например, превращение гептана в толуол),



Владимир Николаевич Ипатьев
(1867—1952)

Выдающийся русский химик, один из основоположников современной нефтехимии. Родился в Москве, в дворянской семье. Получил высшее военное образование, работал в военной химической лаборатории и преподавал химию. Изучая явление катализа при высоких температурах и давлениях, Ипатьев открыл способ получения бутадиена из этилового спирта и первым осуществил полимеризацию этилена. К 1915 г. он был профессором и имел чин генерал-лейтенанта. Под его руко-

водством построили первый в России завод по производству азотной кислоты. Ипатьев стал одним из главных организаторов советской химической промышленности, был избран действительным членом Российской академии наук. В 1930 г. под давлением обстоятельств он остался работать в США. Активную преподавательскую деятельность Ипатьев в течение многих лет сочетал с исследовательской работой. При заключении контрактов он неизменно настаивал на условии, что все его разработки становятся безвозмездной собственностью СССР, и всегда направлял статьи с результатами своих исследований в советские издания. Он даже издал в СССР фундаментальный труд «Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях». Несмотря на это, в 1936 г. Ипатьев был лишён звания академика, а позже и советского гражданства. В США он развил методы химической переработки нефти и стал основателем многих химических производств. Наш выдающийся соотечественник скончался в 1952 г. и похоронен в США. Один из американских учеников Ипатьева сказал: «Беспредельная любовь к родине, какой я никогда и ни у кого из эмигрантов не видел, была той почвой, на которой произрастали все выдающиеся результаты исследовательских трудов Ипатьева». В 1990 г. Академия наук СССР возвратила ему звание академика.

гидрокрекинг алканов (например, разложение гептана на пропан и бутан), ароматизация циклогексана в бензол, изомеризация алканов. В процессе каталитического риформинга образуются ароматические и разветвлённые насыщенные углеводороды.

Каталитический риформинг занимает ведущее место в производстве ароматических углеводородов (бензола, толуола и ксилола), являющихся важнейшим сырьём нефтехимической промышленности.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните смысл терминов «крекинг», «пиролиз» и «риформинг».
2. Чем термический крекинг отличается от каталитического?
3. Для получения каких углеводородов проводят пиролиз?
4. Какие ароматические углеводороды образуются при каталитическом риформинге октана?
5. Какие алифатические углеводороды образуются при каталитическом риформинге гептана?
6. Подготовьте рассказ о веществах, получаемых из нефти, пользуясь рисунком 68.



Рис. 68. Некоторые органические вещества, получаемые из нефти

Завершая изучение углеводов, обобщим основные сведения об этих соединениях. Атомы углерода, образующие углеводороды, имеют незамкнутый углеродный скелет или образуют циклы, связи между атомами углерода могут быть одинарными, двойными или тройными. Среди органических соединений наиболее простое строение имеют *алканы*. Это нециклические углеводороды, не содержащие кратных связей. В них атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, а углы между связями близки к тетраэдрическим ($109,5^\circ$). Атомы углерода в алканах до предела насыщены атомами водорода, поэтому их называют предельными углеводородами. При комнатной температуре алканы устойчивы к действию многих реагентов, они не обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия. Для алканов характерны реакции замещения, которые обычно проводят на свету. Эти реакции (галогенирование, нитрование) протекают по радикальному механизму. Свет необходим для генерации свободных радикалов — активных частиц, содержащих неспаренные электроны (вспомните механизм хлорирования метана). При нагревании в молекулах алканов происходит гомолитический разрыв некоторых связей между атомами углерода. Такой процесс, называемый крекингом, приводит к образованию смеси предельных и непредельных углеводородов. Он также имеет радикальный механизм. По свойствам к алканам близки многие циклоалканы, например циклогексан.

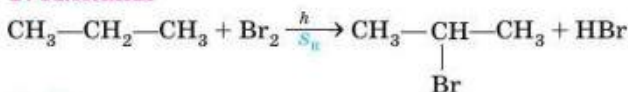
Непредельными называют углеводороды, содержащие кратные связи. Они образуют несколько гомологических рядов. Нециклические углеводороды с одной двойной связью называют *алкенами*, с двумя двойными — *алкадиенами*, с одной тройной — *алкинами*. В алкенах атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации (угол 120°), а в алкинах — в sp -гибридизации (угол 180°). Можно сказать, что часть молекулы алкена, включающая кратную связь, плоская, а аналогичный фрагмент в алкине — линейный. Кратная связь между атомами углерода представляет собой область повышенной электронной плотности. Она состоит из более прочной σ -связи и более подвижной и легкодоступной для атаки π -связи. Способность пары электронов, образующих химическую связь, смещаться под влиянием внешнего электрического поля (например, создаваемого атакующей частицей), как вы знаете, называют *поляризуемостью*. Этот термин надо отличать от *полярности* кова-

лентной связи, которая показывает, насколько электроны связи смещены к атому с большей электроотрицательностью. Например, в этилене $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ химическая связь между атомами углерода неполярная, но сильно поляризуемая, а в хлорметане CH_3Cl связь $\text{C}-\text{Cl}$ полярная, но слабополяризуемая. В целом кратные связи $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ представляют собой области повышенной электронной плотности, которые служат объектом для атаки *электрофилов* — частиц, испытывающих недостаток электронов. Поэтому непредельные углеводороды более реакционноспособны, они обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия. Для них характерны реакции присоединения, которые приводят к разрыву π -связей. Эти процессы (галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация) протекают по ионному механизму (электрофильное присоединение). Присоединение несимметричных реагентов (например, галогеноводородов, воды) к алкенам протекает по правилу Марковникова, согласно которому атом водорода реагента присоединяется к тому из атомов углерода при кратной связи, который содержит большее число атомов водорода. Это объясняется устойчивостью образующихся в ходе реакции карбокатионов, т. е. положительно заряженных ионов, несущих положительный заряд на атоме углерода.

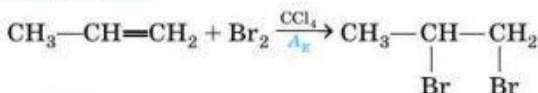
Важное значение в химии имеют *ароматические углеводороды*, представляющие собой производные бензола. Бензол C_6H_6 формально можно считать непредельным соединением. Атомы углерода в бензоле, как и в алкенах, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Благодаря этому бензольное кольцо является плоским, в отличие от циклогексана. По свойствам бензол сильно отличается и от алкенов, и от циклоалканов. В бензоле и его гомологах 6 атомов углерода, входящих в состав цикла, формируют единую π -систему. Благодаря наличию такой системы связей свойства аренов намного отличаются от свойств непредельных соединений. Бензольное кольцо, как и кратная связь $\text{C}=\text{C}$, служит местом повышенной электронной плотности, поэтому подвергается атаке электрофилов. Большая устойчивость ароматической π -системы приводит к тому, что реакции с электрофилами становятся возможными при введении катализаторов. Именно этим объясняется тот факт, что бензол, в отличие от этилена, не обесцвечивает бромную воду. И даже при наличии катализатора взаимодействие аренов с электрофильными реагентами протекает иначе, чем в случае алкенов. Оно происходит не как присоединение, а как замещение. Рассмотрим реакцию бромирования представителей различных классов углеводородов (схема 9).

Сравнение свойств различных классов углеводородов на примере взаимодействия с бромом¹

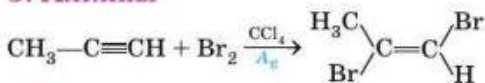
1. Алканы



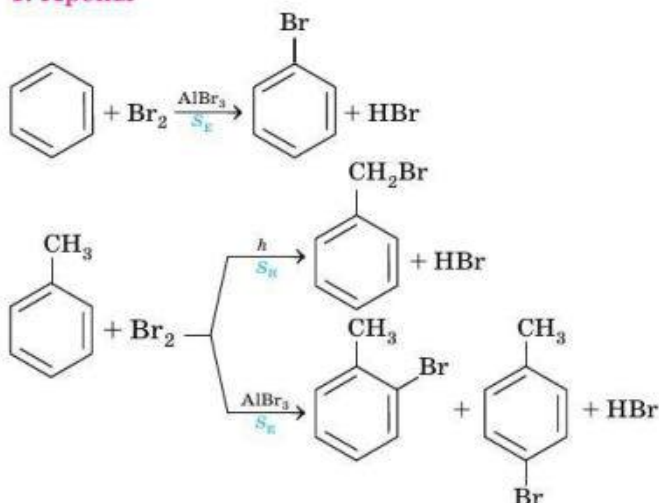
2. Алкены



3. Алкины



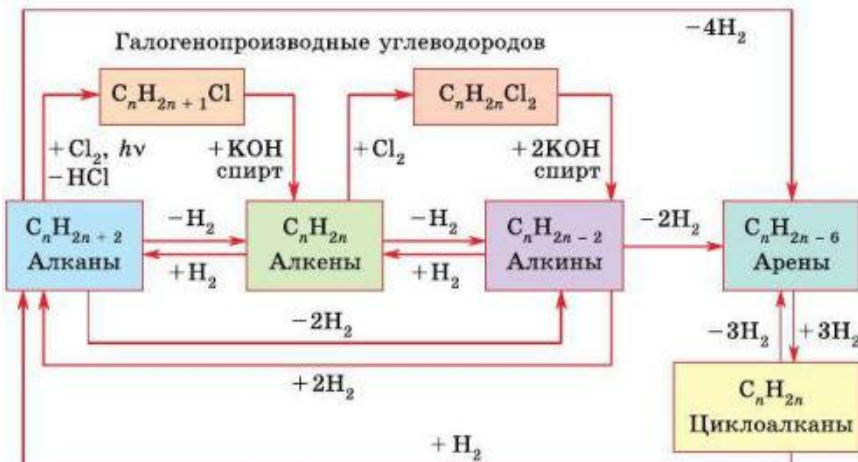
4. Арены



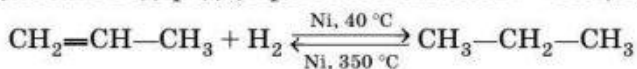
¹ **S** — реакция замещения (*substitution*); **A** — реакция присоединения (*addition*); индекс **R** означает свободнорадикальный механизм, а индекс **E** — электрофильный.

Углеводороды разных классов, но с одинаковым числом атомов углерода формально отличаются друг от друга лишь по количеству атомов водорода. Это означает, что взаимные переходы между ними протекают как *гидрирование* (присоединение водорода) и *дегидрирование* (отщепление водорода) (схема 10). Оба эти процесса представляют собой обратимую

Генетическая связь между различными классами углеводородов

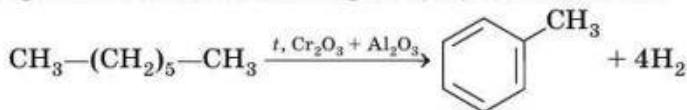


реакцию, протекающую на поверхности никеля или платины. Смещение равновесия в ту или иную сторону определяется температурой: при более низкой температуре происходит присоединение водорода, при более высокой — отщепление.

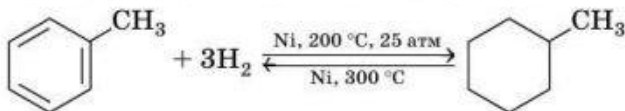


На практике переход от предельных к непредельным углеводородам часто осуществляют не путём прямого дегидрирования, а косвенно — через галогенирование и дегидрогалогенирование.

Взаимные превращения между алифатическими и циклическими углеводородами осуществляются путём реакций *дегидроциклизации*. Синтез ароматических углеводородов в промышленности обычно проводят, пропуская пары алканов над нагретой смесью оксидов хрома(III) и алюминия.



Гидрирование ароматов над платиновым или никелевым катализатором приводит к образованию циклоалканов.



Простейшие углеводороды могут быть получены из неорганических карбидов. При гидролизе карбидов бериллия Be_2C и алюминия Al_4C_3 получают метан, из карбидов кальция CaC_2 и бария BaC_2 — ацетилен, из карбида магния Mg_3C_2 — пропин. *Тримеризацией* ацетилена и пропина могут быть получены ароматические углеводороды — бензол и 1,3,5-триметилбензол.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите общую формулу углеводородов, содержащих один цикл и одну двойную связь.
2. Как, имея в распоряжении порошок алюминия, уголь, водород, воду и любое оборудование, можно получить бензол? Напишите уравнения реакций.
3. Что называют полярностью ковалентной связи; поляризуемостью?
4. Приведите пример полярной, но слабополяризуемой связи.
5. Приведите примеры свободных радикалов, электрофилов.
6. Объясните, почему для этилена характерны реакции электрофильного присоединения, а для бензола — электрофильного замещения.
7. Какая из молекул (метан, пропен, этилбензол, стирол) является плоской? Ответ поясните.
8. Приведите пример углеводорода, который способен вступать в реакции электрофильного замещения и радикального замещения.
9. 5 л смеси метана, этилена и бутена-2 имеют массу 6,96 г. К смеси добавили 5 л водорода и пропустили над нагретым никелевым катализатором. При этом общий объем смеси изменился до 6 л. Найдите состав исходной смеси в объемных процентах.
10. Заполните таблицу.

Свойства	Класс углеводородов			
	Алканы	Алкены	Алкины	Арены
Простейший представитель				
Общая формула гомологического ряда				
Характерный тип гибридизации атома углерода				
Характерный тип реакций				
Отношение к бромной воде и раствору перманганата калия				

§ 42 Галогенопроизводные углеводов

Галогенопроизводными называют вещества, в состав которых наряду с углеродом и водородом входят атомы галогенов — фтора, хлора, брома и иода (рис. 69). По числу атомов галогена различают моно-, ди- и полигалогенопроизводные. Их названия образуются из названий углеводорода (корень) и галогена (приставка) с указанием числа атомов и их положения в молекуле. Так, вещество состава $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ называют хлорэтаном, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ — 2-хлорпропаном (изопропилхлоридом). Формулы двух дихлорэтанов приведены ниже.



1,1-Дихлорэтан
(геминальный дигалогенид)



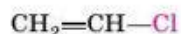
1,2-Дихлорэтан
(вицинальный дигалогенид)



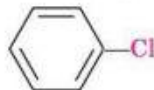
Рис. 69. Галогенопроизводные углеводов: иодоформ, 2-хлорпропан, бромэтан и хлорпропан (в ампуле)

Дигалогенид, в котором оба атома галогена находятся при одном атоме углерода, называют *геминальным* (от лат. *geminus* — двойной), а его изомер, в котором атомы галогена расположены рядом, при соседних атомах углерода, — *вицинальным* (от лат. *vicinus* — соседний).

Рассмотрим классификацию галогенопроизводных углеводородов по природе углеводородного заместителя. Соединения, которые формально можно получить заменой одного или нескольких атомов водорода на галоген в молекулах алканов, называют *алкилгалогенидами*. Особую группу представляют *винилгалогениды*, в которых галоген находится при двойной связи $C=C$, и *арилгалогениды*, где галоген непосредственно связан с бензольным кольцом. Соединения, в которых атом галогена находится при атоме углерода, соседнем с двойной связью, называют *аллилгалогенидами*, а в которых он расположен рядом с бензольным кольцом — *бензилгалогенидами*.



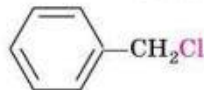
1-Хлорэтен
(винилхлорид)



Хлорбензол
(арилхлорид)



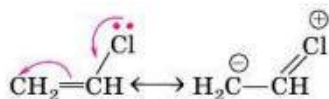
3-Хлорпропен
(аллилхлорид)



Хлорметилбензол
(бензилхлорид)

Галогенопроизводные углеводородов представляют собой газы, жидкости или твёрдые вещества (см. рис. 69). Многие из них имеют специфический неприятный запах и токсичны. Температуры плавления и кипения галогенопроизводных возрастают при увеличении числа атомов углерода и галогена, а также при замене более лёгкого галогена на более тяжёлый. Галогенопроизводные углеводородов малорастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. Связь углерод—галоген в этих соединениях в значительной степени полярна, что отличает их от углеводородов. На атоме углерода, при котором находится атом галогена, сосредоточен частичный положительный заряд. Величина этого заряда зависит от природы галогена (она возрастает в ряду $I-Br-Cl-F$) и от электронного строения органического заместителя. Именно поэтому реакционная активность галогенопроизводных в значительной степени связана с их электронным строением.

Алкильные заместители подают электронную плотность на атом галогена по цепи σ -связей, лишь незначительно уменьшая положительный заряд на атоме углерода при галогене. В винил- и арилгалогенидах одна из двух неподелённых пар p -электронов, находящихся на атоме галогена, оказывается расположенной в той же плоскости, что и p -электроны атомов углерода, образующие π -связь. Это приводит к возникновению единой π -системы и смещению электронной плотности от атома галогена на атом углерода, расположенный через один от него (рис. 70). Описанное может быть представлено предельными мезомерными формами.



Напомним, что они показывают предельное смещение электронной плотности. В реальную структуру хлористого винила главный вклад, конечно, вносит первая форма, но наличие второй объясняет более прочную связь $\text{C}-\text{Cl}$ и отсутствие на атоме углерода при галогене значительного положительного заряда. Аналогичная ситуация наблюдается и в хлорбензоле. Таким образом, винил- и арилгалогениды обладают более низкой реакционной способностью, они более прочно, чем алкилгалогениды, удерживают атом галогена. Заметим, что полную противоположность им представляют аллил- и бензилгалогениды, в которых сопряжение возникает при отщеплении атома галогена. Галогенопроизводные этого типа наиболее легко вступают в реакции замещения.

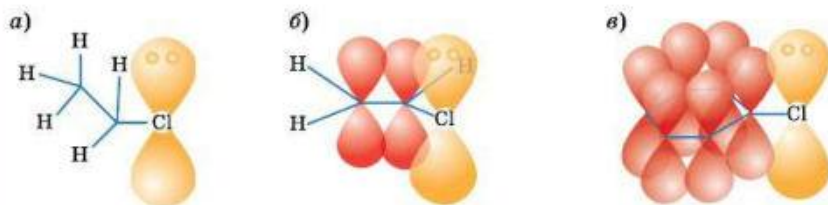


Рис. 70. Электронное строение хлорэтана (а), хлорэтена (б) и хлорбензола (в). Красным обозначены p -электроны, не участвующие в гибридизации; σ -связи в молекулах показаны синим. В молекуле хлорбензола атомы водорода не показаны

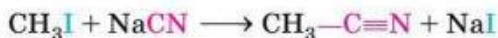
Высокая полярность связи $\text{C}-\text{X}$ (X — галоген) обуславливает высокую активность галогенопроизводных в реакциях замещения. Они происходят, если атом углерода при галогене атакует нуклеофил — частицу, имеющую избыток электронов и тяготеющую к атомам, несущим положительный заряд. В роли нуклеофилов могут выступать как анионы (OH^- , CN^- , I^- , NO_2^-), так и нейтральные молекулы (H_2O , NH_3).

Так, приливая по каплям иодметан к твёрдому нитриту серебра, получают нитрометан — бесцветную жидкость, кипящую при 101 °С.

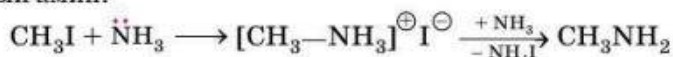


В этой реакции равновесие смещается вправо из-за связывания ионов серебра в устойчивый иодид.

Замена нитрита серебра на цианид натрия приводит к образованию нитрилов RCN, представляющих собой органические цианпроизводные.

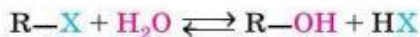


При взаимодействии иодметана с аммиаком вначале образуется соль амина, которая при избытке аммиака превращается в свободный амин.



Во всех этих реакциях мы не случайно использовали иодметан — он самый активный из метилгалогенидов. В ряду галогенопроизводных R—X с увеличением атомного радиуса галогена (в ряду F—Cl—Br—I) увеличивается длина связи C—X. В образовании этой связи участвуют «рыхлые» *p*-орбитали галогена, поэтому связь становится более поляризуемой, более доступной для атаки. Всё это приводит к уменьшению энергии связи углерод—галоген и к росту реакционной способности галогенида. Принято говорить, что иодид-ион является лучшей уходящей группой. Фторпроизводные углеводородов наиболее инертны в реакциях замещения.

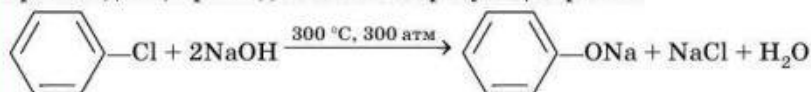
Большинство галогенопроизводных углеводородов при комнатной температуре гидролизуются в воде очень медленно и в незначительной степени.



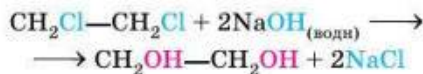
О протекании этой реакции можно судить, добавив каплю раствора нитрата серебра, который образует с галогенид-ионами осадок галогенида серебра. В случае третичных алкилгалогенидов гидролиз протекает быстро.



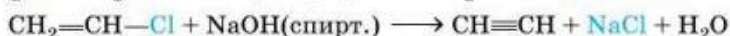
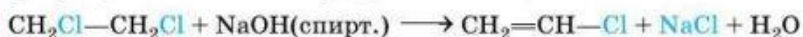
тием протекают лишь в жёстких условиях, при повышенной температуре и давлении. Так, нагревая в автоклаве смесь хлорбензола с водным раствором гидроксида натрия, получают производное, при подкислении образующее фенол.



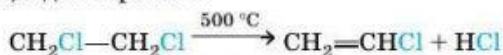
При гидролизе вицинальных дигалогенидов в водном щелочном растворе образуются вицинальные двухатомные спирты — гликоли.



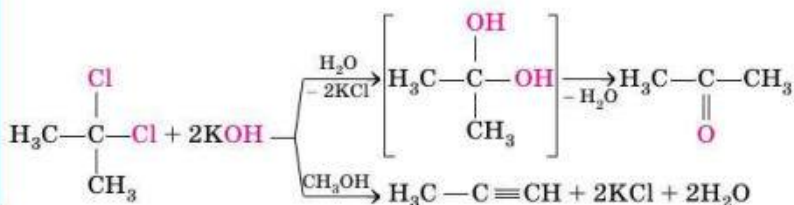
Действие спиртового раствора щёлочи на вицинальный дигалогенид происходит поэтапно. Так, 1,2-дихлорэтан последовательно превращается в винилхлорид, а затем в ацетилен.



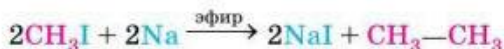
Продукты этих реакций трудно разделить, именно поэтому в промышленности хлористый винил, необходимый для производства поливинилхлорида, получают специфическим путём — пиролизом 1,2-дихлорэтана.



Геминальные дихлорпроизводные в этих условиях дают карбонильные соединения и алкины соответственно.



Частичный положительный заряд на атоме углерода при галогене в галогенопроизводных делает возможной реакцию этих соединений с активными металлами. Вы уже знаете, что моногалогеналканы уже при комнатной температуре взаимодействуют с натрием, превращаясь в алканы с удвоенным углеродным скелетом.



Эта реакция, впервые исследованная Вюрцем (*реакция Вюрца*), протекает через стадию образования **металлоорганического соединения**. Так называют **вещества, в кото-**

рых атом углерода непосредственно связан с металлом. В приведённом примере процесс происходит через образование метилнатрия.

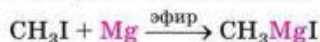


Это вещество является очень сильным нуклеофилом, так как несёт на атоме углерода большой отрицательный заряд: CH_3^-Na^+ . Оно атакует другую молекулу метилиодида, образуя этан.



А взаимодействие натрия с полигалогенидами, например с хлороформом и четырёххлористым углеродом, происходит со взрывом. Помните, что эти растворители нельзя сушить при помощи щелочных металлов! Реакция протекает через стадию образования *дихлоркарбена* CCl_2 — реакционноспособной частицы, содержащей двухвалентный углерод.

При взаимодействии магния с кипящим эфирным раствором алкилгалогенидов получают алкилмагнийгалогениды RMgX .

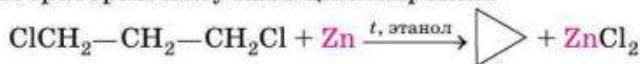


Эти вещества, называемые *реактивами Гриньяра*, обычно не выделяют, а прямо в эфирном растворе вводят в синтез. Под действием влаги магниорганические соединения мгновенно гидролизуются.

Действием порошка магния или цинка на вицинальные дигалогениды можно получить алкены.



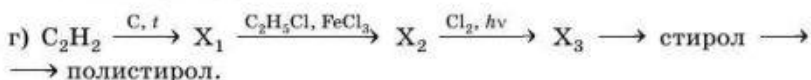
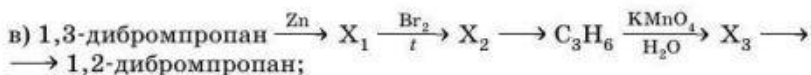
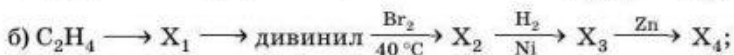
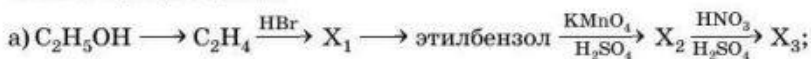
Из дигалогенопроизводных, в которых атомы галогена находятся в изолированном положении по отношению друг к другу (разделены тремя и более атомами углерода), получают циклоалканы. Взаимодействием цинка с 1,3-дихлорпропаном в лаборатории получают циклопропан.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие вещества называют электрофилами, нуклеофилами?
2. Приведите примеры реакций нуклеофильного замещения с участием галогенопроизводных углеводородов.
3. Напишите уравнения реакций бромэтана с цианидом калия, нитритом серебра, аммиаком, водным и спиртовым растворами гидроксида калия, металлическим натрием, магнием в эфире.

4. Расположите галогенопроизводные углеводородов в ряд в порядке увеличения реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения. Мотивируйте свой ответ. Галогенопроизводные: бромэтан, хлорэтан, хлорэтен, 3-бромбутен-1.
5. Получите из 1-хлорпропана 2-хлорпропан.
6. Гидролизом каких галогенопроизводных можно получить этиленгликоль ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$), уксусный альдегид (CH_3CHO), ацетат натрия (CH_3COONa)?
7. Из какого дигалогенида действием цинка можно получить бутен-2, циклобутан, метилциклопропан?
8. Как из пропана получить 2-аминопропан (изопропиламин)? Напишите уравнения реакций.
9. Как изменяется полярность и поляризуемость связи $\text{C}-\text{X}$ в ряду $\text{CH}_3\text{F}-\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_3\text{Br}-\text{CH}_3\text{I}$?
10. Объясните, почему хлорбензол не гидролизруется под действием водного раствора гидроксида натрия.
11. Назовите два изомерных бромалкана, содержащих 58,4% брома, которые при взаимодействии со спиртовым раствором щёлочи образуют одни и те же продукты.
12. В соединении $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4$ все атомы хлора структурно эквивалентны. Напишите возможные структурные изомеры такого соединения.
13. При нагревании бромпроизводного, содержащего 35% углерода и 6,6% водорода (по массе), со спиртовым раствором гидроксида калия образуется соединение, которое при сгорании на воздухе даёт 616 мг углекислого газа и 252 мг воды. Предложите возможные формулы бромпроизводного.
14. При кипячении 5,64 г смеси бромэтана, хлористого аллила и хлорциклогексана с избытком раствора нитрита серебра выпало 9,5 г осадка. Такое же количество исходной смеси вступает в реакцию с 640 г 1%-й бромной воды. Найдите массовые доли галогенидов в исходной смеси.
15. При сгорании газообразного галогенопроизводного углеводорода выделилось 2,24 л (н. у.) углекислого газа, 1,8 г воды и 1 г фтороводорода. Определите молекулярную массу вещества.
16. Запишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам превращений:

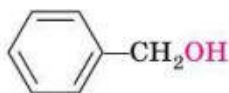


§ 43 Спирты

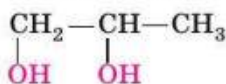
В этой главе вы познакомитесь с кислородсодержащими **функциональными производными углеводов** — веществами, которые формально можно получить из углевода заменой одного или нескольких атомов водорода на особую функциональную группу. В *спиртах* в роли такой группы выступает *гидроксил* —ОН, связанный с углеводородным радикалом. Гидроксильную группу обозначают суффиксом **-ол**, поэтому спирты называют алканами. Другое их название — **алкоголи** (от англ. *alcohols*). Число гидроксильных групп в молекуле спирта называют его *атомностью*. Например, бензиловый и β -фенилэтиловый спирты *одноатомны*, пропиленгликоль — *двухатомный*, глицерин — *трёхатомный* (рис. 71).



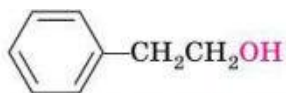
Рис. 71. Спирты одноатомные и многоатомные



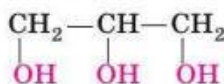
Бензиловый спирт
(фенилметанол)



Пропиленгликоль
(пропандиол-1,2)



Фенилэтиловый спирт
(2-фенилэтанол)



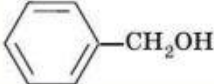
Глицерин
(пропантриол-1,2,3)

Спирты, у которых гидроксильная группа находится при первичном атоме углерода, называют *первичными*, при вторичном — *вторичными*, при третичном — *третичными*.

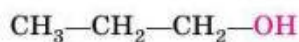
Предельные одноатомные спирты образуют гомологический ряд с общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$. Простейшие члены ряда имеют тривиальные названия: *метанол* CH_3OH называют метиловым или древесным спиртом, *этанол* C_2H_5OH — этиловым или винным спиртом (табл. 19). У следующего за ними *пропанола* возможна изомерия положения гидроксильной группы. Первичный спирт про-

Таблица 19

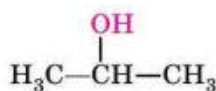
Важнейшие одноатомные спирты

Формула	Название	Т. пл., °С	Т. кип., °С
<i>Гомологический ряд предельных одноосновных спиртов</i>			
CH_3OH	Метанол (древесный, метиловый спирт)	–94	65
CH_3CH_2OH	Этанол (винный, этиловый спирт)	–113	79
$CH_3CH_2CH_2OH$	Пропанол-1	–127	97
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	Бутанол-1	–90	118
$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	Пентанол-1 (амиловый спирт)	–79	137
<i>Непредельные и ароматические спирты</i>			
$CH_2=CHCH_2OH$	Пропен-2-ол (аллиловый спирт)	–129	97
	Фенилметанол (бензиловый спирт)	–15	205

панол-1 называют пропиловым спиртом, а вторичный (пропанол-2)¹ — изопропиловым.



Пропанол-1
(пропиловый спирт)

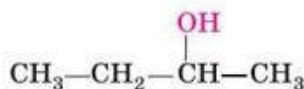


Пропанол-2
(изопропиловый спирт)

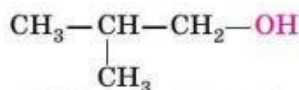
Соответственно возможны четыре изомерных бутиловых спирта, один из которых (*какой?*) существует в виде двух оптических изомеров.



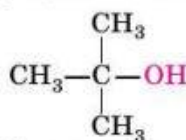
Бутанол-1
(*n*-бутиловый спирт)



Бутанол-2
(*втор*-бутиловый спирт)



2-Метилпропанол-1
(изобутиловый спирт)



2-Метилпропанол-2
(*трет*-бутиловый спирт)

Среди спиртов, в отличие от углеводородов, нет газов. Это объясняется образованием прочных *водородных связей* между атомом кислорода молекулы спирта и атомами водорода гидроксильных групп соседних молекул (рис. 72). По этой же

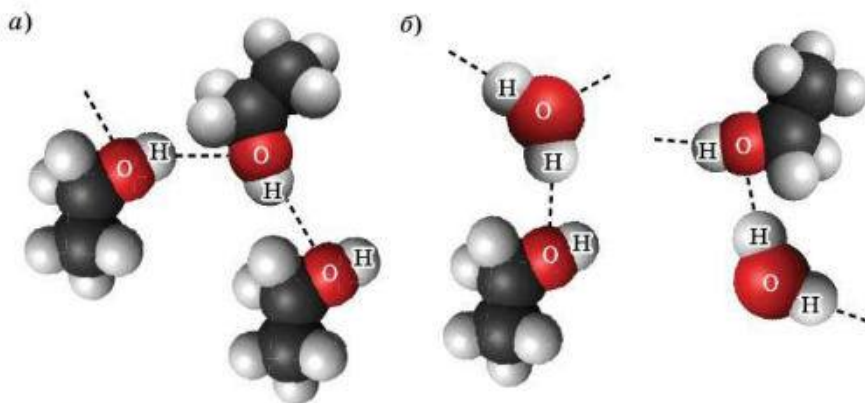
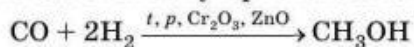


Рис. 72. Водородные связи между молекулами спирта (а) и между молекулами спирта и воды (б)

¹ Согласно современным правилам ИЮПАК, цифровой индекс, означающий положение функциональной группы, указывается перед корневым словом: 2-пропанол.

причине спирты, в отличие от углеводородов, хорошо растворимы в воде. Метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый и *трет*-бутиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. По мере увеличения размера углеводородного радикала возрастают температуры плавления и кипения спиртов, понижается их растворимость в воде.

Метиловый спирт представляет собой бесцветную жидкость с запахом, напоминающим этиловый спирт. Метанол — **сильный яд**, даже пары этого вещества вызывают боль в глазах, при больших концентрациях наступает слепота и смерть. Раньше метанол получали как побочный продукт при сухой перегонке древесины — нагревании её без доступа воздуха. В настоящее время метанол получают из синтез-газа, представляющего собой смесь угарного газа с водородом.



Из этой газовой смеси в зависимости от условий можно получить самые различные продукты, включая смеси высших спиртов, альдегидов, кетонов и эфиров. Для получения метанола синтез-газ пропускают при 400 °С и давлении 200 атм над смесью оксидов хрома(III) и цинка. Производственный процесс протекает непрерывно и позволяет получать практически чистый продукт.

Метиловый спирт — прекрасный растворитель для многих органических и неорганических веществ. Так, при комнатной температуре в 100 г спирта можно растворить 14,7 г медного купороса, 1,4 г хлорида натрия, 77,6 г иодида натрия (*объясните, почему растворимость иодида значительно выше, чем хлорида*).

Этиловый спирт — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, неограниченно смешивается с водой и с большинством органических растворителей. На воздухе спирт быстро испаряется. В лабораторной практике и в обиходе обычно используют 96% -й водный раствор этанола. Он представляет собой *азеотроп* — так называют смесь, которая имеет определённую температуру кипения (78 °С) и не может быть разделена перегонкой.

Чистый (100% -й) спирт называют *абсолютным*. Он жадно притягивает воду из воздуха. Абсолютирование, т. е. обезвоживание, 96% -го этанола в лабораториях проводят, сначала нагревая этанол с безводным хлоридом кальция, а затем перегоняя его над магнием с добавлением иода. Возможно использовать для этой цели и оксид кальция, который энергично поглощает воду, но со спиртом не реагирует. Как растворитель этанол уступает метиловому спирту. Например, в 100 г этанола растворимо всего 0,09 г поваренной соли и 43,6 г иодида натрия.

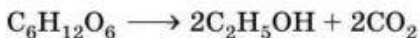
По опьяняющему действию этиловый спирт не может конкурировать с некоторыми гомологами, но по ядовитости сильно уступает им. Это не означает, что этанол безвреден для организма. Попадая в кровь, он постепенно окисляется до ацетальдегида, который отравляет печень. Под влиянием алкоголя происходят болезненные изменения в сердце, кровеносных сосудах и печени.



Рис. 73. Спиртовое брожение

Этанол, используемый для приготовления напитков, обложен высоким акцизом. Безакцизный спирт, используемый в технике, денатурируют — делают непригодным для питья. Для денатурации спирта применяют вещества, которые позволяют его использовать только для определённых технических целей. Это может быть керосин, аммиак, метанол, красители. Помните, что денатурированный спирт ядовит, он может содержать метанол.

Этиловый спирт называют также винным, так как он образуется при спиртовом брожении глюкозы под действием ферментов дрожжей и бактерий. Процесс брожения (рис. 73) сложен и многостадийен, условно его можно записать в виде уравнения.

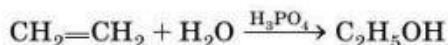


В пищевой промышленности брожению подвергают виноградный сок, содержащий глюкозу, а также картофельный крахмал, который превращается в глюкозу под действием особого фермента, содержащегося в солоде — проросших зёрнах ячменя. В результате брожения удаётся получить раствор, содержащий не более 15% этанола, так как в более концентрированных растворах дрожжи погибают. Помимо этилового спирта, при брожении образуются его гомологи — пропиловый, бутиловый и амиловый спирты. Эти жидкости имеют неприятный запах. Они гораздо более ядовиты, чем этанол, поэтому спирт, полученный брожением, нуждается в очистке. Её осуществляют путём перегонки, т. е. кипячением раствора и конденсацией паров. Так получают 96%-й раствор этанола, который для дополнительной очистки пропускают через активированный уголь. После отгонки этанола в колбе остаётся жидкость с более высокой температурой кипения («сивушное масло»). Она имеет резкий, неприятный запах, так как содержит высшие спирты. Эти вещества находят применение в технике и производстве лаков, в качестве растворителей.

В промышленности этанол производят двумя способами. Первый из них — *гидролизный* — заключается в переработке дешёвого растительного сырья — древесных опилок и других

отходов от заготовки леса, соломы, остающейся от сельскохозяйственных растений. Для этих целей используют также отходы целлюлозно-бумажной промышленности. Содержащаяся в этом сырье целлюлоза под действием кислот превращается в глюкозу. На заводах гидролиз осуществляют в автоклавах — герметичных сосудах из стали. Загруженное в автоклав сырьё заливают разбавленным раствором серной кислоты и нагревают до 180 °С при давлении 1000 кПа. Образовавшийся раствор глюкозы (гидролизат) отделяют от вязкой массы, состоящей из лигнина. Выделенную из гидролизата глюкозу подвергают брожению.

Важнейшим методом получения этанола является прямая гидратация этилена. На заводах процесс проводят при температуре 300 °С, давлении 7 МПа, а в качестве катализатора применяют ортофосфорную кислоту, нанесённую на силикагель.



Спирт, полученный из этилена, называют *синтетическим*. Он в несколько раз дешевле гидролизного спирта.

Этанол, полученный по гидролизному методу или гидратацией этилена, представляет собой водно-спиртовую смесь, содержащую примеси. Его очищают фракционной перегонкой (ректификацией), полученный ректификат представляет собой очищенный азеотроп, содержащий 96% этанола.

К классу спиртов принадлежат и некоторые природные соединения. В эфирном масле мяты перечной содержится *ментол*, который и придаёт этому растению специфический аромат.

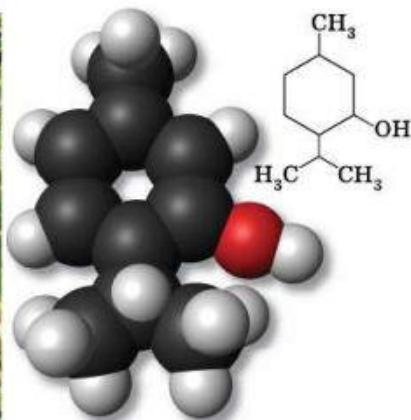


Рис. 74. В листьях мяты перечной содержится ментол — циклический спирт



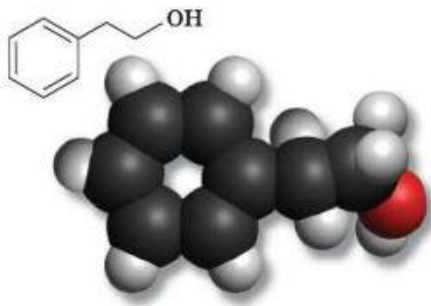


Рис. 75. 2-Фенилэтанол содержится в розовом масле

В очищенном виде ментол — это легкоплавкое кристаллическое вещество, вызывающее приятный холодок за счёт стимуляции холодовых рецепторов кожи. С химической точки зрения ментол является производным циклогексана, его номенклатурное название 2-изопропил-5-метилциклогексанол-1. Вещество с таким названием имеет несколько оптических изомеров, и природный продукт — лишь один из них, где изопропильный заместитель находится в *транс*-положении по отношению к метильной и спиртовой группам (рис. 74). В настоящее время ментол получают синтетически и используют в производстве лекарственных средств, пищевой и косметической промышленности.

Большое значение для парфюмерии играет 2-фенилэтиловый спирт — важнейшая составная часть розового масла (до 65%). Это вещество и его производные получают искусственно и добавляют в различные виды парфюмерной продукции (рис. 75).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие соединения относят к классу спиртов?
2. Нарисуйте формулы всех изомерных амиловых спиртов $C_5H_{11}OH$ и назовите их.
3. Нарисуйте формулы 3-метилгексанола-2; 3,3,4-триметилпентанола-1; 2-метил-1-хлорпропанола-1; бутин-2-ола-1.
4. Объясните, почему бутанол-1 растворяется в воде лучше, чем бутан, но хуже, чем пропанол-1.
5. Какой спирт называют древесным, винным, абсолютным, гидролизным, ректификатом, денатуратом?
6. Заполните таблицу, вписав формулы всех веществ.

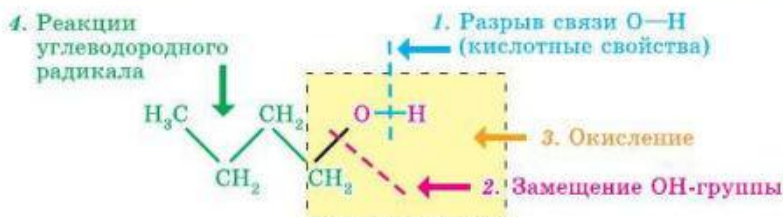
Вид изомерии	Примеры	
	Изомер 1	Изомер 2
Изомерия углеродного скелета	Бутанол-1	2-Метилпропанол-1
Изомерия положения функциональной группы	Бутанол-1	Бутанол-2
Оптическая изомерия	<i>L</i> -бутанол-2	<i>D</i> -бутанол-2
Межклассовая изомерия	Этанол	Диметиловый эфир

7*. В промышленности 2-фенилэтанол получают алкилированием бензола этиленоксидом $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ в присутствии катализатора — безводного хлорида алюминия. Напишите уравнение реакции. К какому типу она относится?

§ 44 Химические свойства спиртов

Способность молекулы спирта вступать в химические реакции определяется её электронным строением — распределением электронной плотности. Напомним, что в спиртах атом углерода при гидроксильной группе несёт частичный положительный заряд, связи С—О и особенно О—Н сильнополярны. Таким образом, в молекуле спирта есть несколько реакционных центров, по которым и происходит взаимодействие. Условно все реакции спиртов можно разделить на четыре группы, представленные на схеме 11.

СХЕМА 11



Рассмотрим их в соответствии с этой схемой.

1. Кислотные свойства. Спирты можно рассматривать как продукты замещения одного из атомов водорода в молекуле воды на углеводородный радикал. Поэтому, подобно воде, спирты вступают в реакцию с активными металлами. Опустим в стакан с этиловым спиртом кусочек натрия. Он начинает реагировать, уменьшаясь в размерах и выделяя пузырьки газа (рис. 76). Соберём газ в пробирку, расположенную вверх дном, и подожжём его. Это водород. При испарении остатков спирта на дне стакана можно обнаружить белый налёт — это этилат натрия. Уравнение реакции имеет вид.

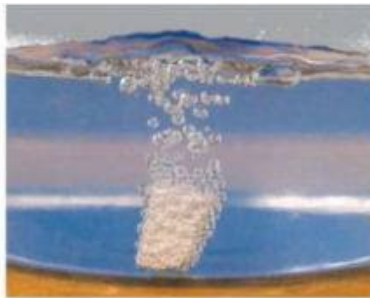
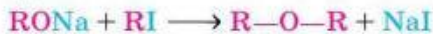


Рис. 76. Взаимодействие натрия с этанолом



Аналогичным образом с металлами реагируют и другие спирты. В ходе этих реакций образуются *алкоголяты* (алкоксиды) — продукты замещения атома водорода спиртовой гидроксильной группы на металл. Алкоголяты щелочных металлов — это твёрдые кристаллические вещества, состоящие из катионов щелочного металла и алкоголят-анионов. На атоме кислорода такого аниона находится не частичный, как в молекуле спирта, а полный отрицательный заряд, поэтому алкоголяты — более сильные нуклеофилы, чем спирты. Так, в спиртовом растворе они легко взаимодействуют с алкилгалогенидами.



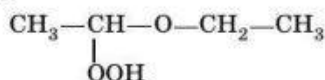
Данная реакция, называемая *реакцией Вильямсона*, приводит к замене атома натрия, связанного с кислородом, на алкильную группу, т. е. представляет собой алкилирование по атому кислорода. Образующееся при этом соединение, содержащее два углеводородных радикала, соединённых атомом кислорода, называют *простым эфиром*. Простые эфиры изомерны одноатомным спиртам с тем же числом атомов углерода. В отличие от спиртов, они не содержат гидроксильных групп, не образуют водородных связей и не смешиваются с водой. Простейший *диметиловый эфир* CH_3OCH_3 — при комнатной температуре газ, хотя изомерный ему этанол — жидкость. Не взаимодействуют простые эфиры и с натрием. Для

расщепления простых эфиров требуется сильноокислая среда. В этих условиях происходит протонирование атома кислорода эфирной группы, приводящее к расщеплению связи С—О. Так, при пропускании иодоводорода через диэтиловый эфир происходит его частичное превращение в этанол и иодэтан.



Среди простых эфиров наибольшее значение имеет *диэтиловый эфир* — легколетучая жидкость (т. кип. 34,5 °С) со специфическим запахом. Диэтиловый эфир легко испаряется, образуя с воздухом взрывчатые смеси, поэтому обращаться с ним нужно осторожно. Работая с эфиром, следите, чтобы зажжённая спиртовка находилась от вас на расстоянии не ближе 5 м.

При хранении эфиры постепенно окисляются кислородом воздуха до органических пероксидов, которые накапливаются в склянке, например:



Если эфир перегнать, то менее летучие пероксиды останутся на дне сосуда, что может привести к взрыву. Поэтому перед работой необходимо проверить эфир на наличие в нём пероксидов. Это делают, добавляя в него подкисленный раствор иодида калия. Если при взбалтывании эфира с таким раствором появляется жёлтая окраска иода, значит, эфир содержит пероксид. Для его удаления используют железный купорос.

В воде диэтиловый эфир малорастворим — 1 л воды при комнатной температуре растворяет около 100 мл эфира. В то же время 1 л эфира способен растворить 30 мл воды. Диэтиловый эфир неограниченно смешивается с этанолом, бензолом, бензином, хорошо растворяет бром, иод, серу, белый фосфор, хлорид железа(III). При обработке эфиром соляной кислоты из неё удаётся извлечь небольшое количество хлороводорода. Пары эфира действуют на кору больших полушарий мозга, поэтому диэтиловый эфир оказывает наркотическое действие. Раньше этим пользовались в медицине, поэтому диэтиловый эфир до сих пор называют медицинским.

Взаимодействие спиртов с активными металлами доказывает, что спирты проявляют свойства слабых кислот. Однако надо помнить, что спирты — **очень слабые кислоты**, гораздо слабее, чем любая неорганическая кислота, и даже слабее воды. Поэтому с водными растворами щелочей спирты не взаимодействуют! Лишь при добавлении в спирт твёрдой щё-

лочи происходит обратимая реакция, равновесие которой обычно смещено влево.



Таким образом, спиртовые растворы щелочей содержат, хотя и в небольшой концентрации, более сильный нуклеофил OR^- . Именно поэтому по действию на галогениды такие растворы существенно отличаются от водных (см. § 42).

2. Реакции замещения гидроксильной группы и отщепления. Важный вклад в реакционную способность спиртов вносят реакции замещения гидроксильной группы под действием нуклеофильных реагентов, атакующих связанный с ней атом углерода. С подобными процессами мы познакомились при изучении алкилгалогенидов. Однако, в отличие от галогенид-иона, гидроксил является «плохой» уходящей группой. Поэтому добавление к этиловому спирту цианида или иодида натрия не приводит к замещению. Реакция становится возможной при подкислении, цель которого — протонировать гидроксильную группу, фактически превратив её в молекулу воды, а она отщепляется легко. Поместим в круглодонную колбу, снабжённую холодильником (рис. 77), этиловый спирт и прибавим к нему бромид калия. Ничего не происходит. Добавим в полученную смесь серную кислоту и

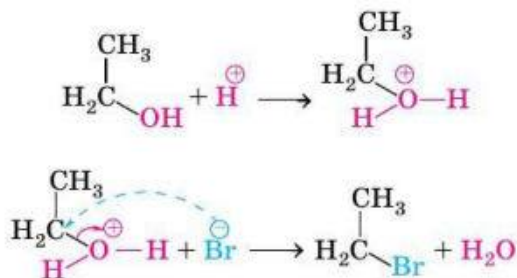


Рис. 77. Прибор для получения бромэтана

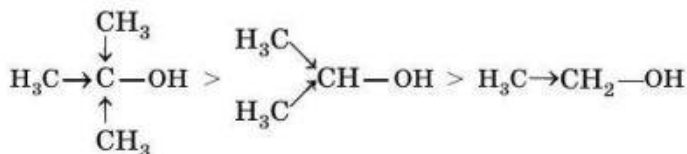
нагреем раствор до кипения. Через некоторое время в приёмнике начнёт собираться тяжёлая маслянистая жидкость. Это бромэтан. Напишем уравнение реакции:



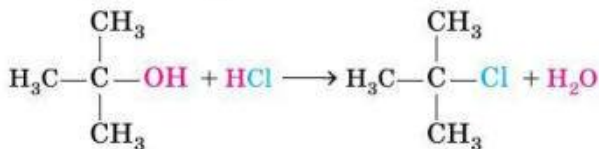
и представим её механизм:



Наиболее легко в реакции замещения вступают третичные спирты, в молекулах которых на углероде при гидроксильной группе находится наименьший по величине частичный положительный заряд. Скорость реакции уменьшается в ряду:

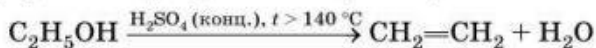


Реакция *трет*-бутилового спирта с концентрированной соляной кислотой протекает просто при энергичном встряхивании смеси уже при комнатной температуре. О её завершении легко судить по образованию маслянистого слоя *трет*-бутил-хлорида, не смешивающегося с водой.



Третичные, вторичные и первичные спирты легко различить при помощи раствора хлорида цинка, подкисленного соляной кислотой. Добавление к этому реагенту нескольких капель третичного спирта вызывает мгновенное помутнение раствора вследствие образования алкилгалогенида. В случае вторичного спирта помутнение наблюдается через несколько минут, а первичный спирт реагирует только при нагревании или длительном хранении реакционной смеси.

тового гидроксила (в β -положении). Такой процесс можно назвать *внутримолекулярной дегидратацией*.



В этом случае, как и в алкилгалогенидах, реакция отщепления протекает по правилу Зайцева, с образованием наиболее замещённого алкена. Так, при дегидратации бутанола-2 преимущественно образуется бутен-2 (*напишите уравнение реакции*). Дегидратация третичных спиртов под действием концентрированной серной кислоты всегда приводит к образованию алкена, даже если реакцию проводить при низкой температуре.

3. Реакции окисления. Напомним, что в органической химии окислением называют присоединение молекулой атома кислорода или потерю ею атомов водорода. Продуктами окисления спиртов являются карбонильные соединения, содержащие связь $\text{C}=\text{O}$.

Проведём опыт. Сделаем из медной проволоки спираль и внесём её в пламя газовой горелки (рис. 78). Вскоре спираль покроется чёрным налётом оксида меди(II). Разогретый в

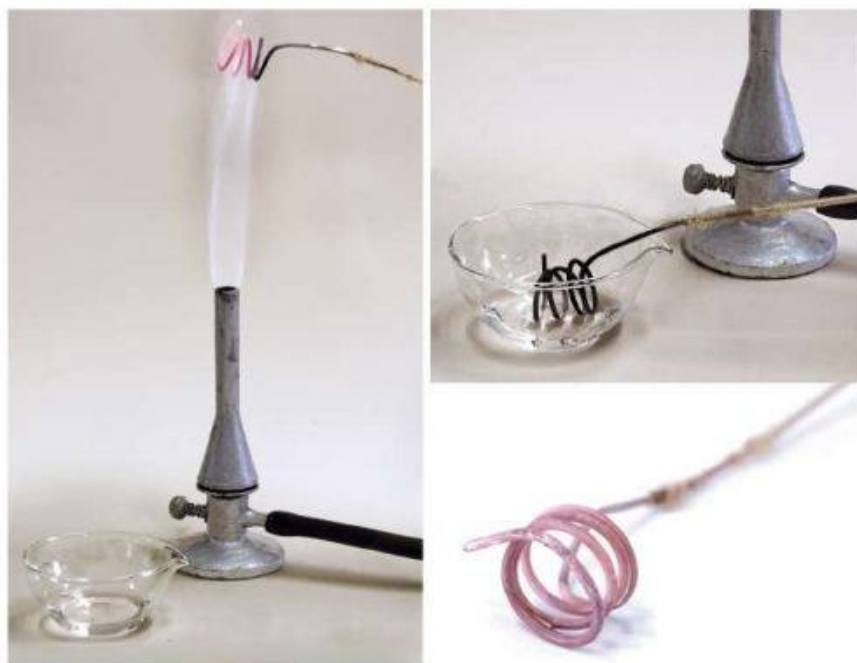
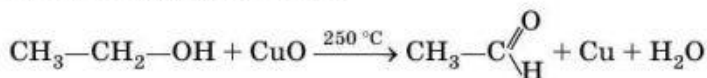
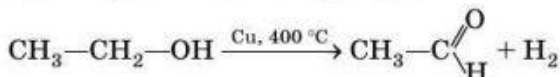


Рис. 78. Окисление этанола оксидом меди

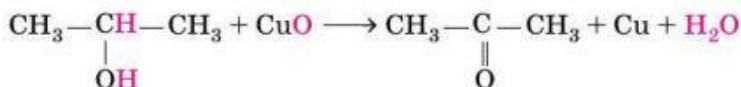
пламени конец спирали опустим в этиловый спирт. При этом чёрный налёт исчезнет, а спираль приобретёт розово-красный цвет. В воздухе чувствуется резкий, неприятный запах ацетальдегида — продукта окисления этанола. Ход реакции представим в виде уравнения.



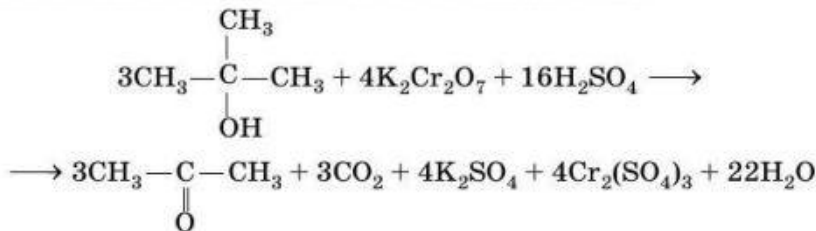
Этот опыт можно провести и по-другому. Пропустим пары этилового спирта через раскалённую медную трубку. На выходе также чувствуется запах альдегида.



Аналогичным образом реагируют и другие первичные спирты. При окислении вторичных спиртов в этих же условиях образуются *кетоны* — вещества, в которых карбонильная группа C=O связана с двумя углеводородными радикалами.



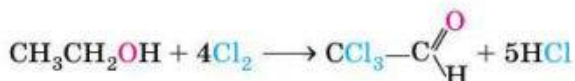
В лаборатории для окисления спиртов обычно используют подкисленный раствор перманганата калия или хромовую смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Образующееся при этом карбонильное соединение сразу выделяют из реакционной смеси, обычно перегонкой. Это необходимо, иначе окисление пойдёт дальше. В промышленности для окисления спиртов используют кислород воздуха в присутствии катализатора. Третичные спирты окисляются с трудом, поэтому реакцию проводят при повышенной концентрации окислителя, длительном и более сильном нагревании. В таких жёстких условиях происходит разрыв связей C—C и образуется сложная смесь различных продуктов — кетонов, карбоновых кислот, диоксида углерода. Например, обработка хромовой смесью *трет*-бутилового спирта приводит к образованию ацетона.



Алкоголяты окисляются намного легче спиртов, часто просто при хранении на воздухе. Именно поэтому спиртовой раствор гидроксида калия со временем портится, приобретая тёмную окраску в результате дальнейших превращений ацетальдегида — продукта окисления этанола.

4. Реакции углеводородного радикала. Можно было бы предположить, что атомы водорода в углеводородном радикале, соединённом со спиртовым гидроксилом, способны вступать в реакцию замещения.

Проведём опыт. Соберём прибор для получения хлора (*вспомните, как это делают в лаборатории*) и пропустим полученный газ через колбу с этиловым спиртом, охлаждаемую льдом. Через некоторое время на дне колбы образуются кристаллы хлоральгидрата. Это говорит о том, что хлор не только участвует в замещении, но и окисляет спирт до альдегида.



В лаборатории спирты получают гидратацией алкенов, гидролизом алкилгалогенидов и при помощи других методов, с которыми вы познакомитесь позднее.

Лабораторный опыт 5. Свойства этилового спирта

1. Налейте в пробирку 1 мл этанола. Познакомьтесь с его запахом. Прилейте к спирту примерно равное количество воды. Перемешайте раствор. Сделайте вывод о растворимости этанола в воде.

2. К полученному раствору добавьте один-два кристаллика перманганата калия и перемешайте. Нагрейте раствор. Что наблюдаете? Как изменился цвет раствора? Сделайте вывод о протекании реакции.

3. Соберите прибор (рис. 79). В пробирку, которая закреплена в лапке штатива, налейте 4 мл хромовой смеси (готовят смешением двух объёмов 5% -го раствора дихромата калия с одним объёмом 20% -й серной кислоты) и 2 мл этанола. Отверстие пробирки закройте пробкой со вставленной в неё газоотводной трубкой. В пробирку, служащую приёмником, налейте 2 мл воды. Нагревайте пробирку со смесью, опуская её в стакан с горячей водой. Что наблюдаете? Объясните изменение окраски дихромата. Раствор какого вещества находится в приёмнике? Напишите уравнение реакции.



4. Налейте в фарфоровую чашечку 1—2 мл этанола и подожгите его лучинкой. Отметьте цвет пламени. Напишите уравнение реакции. При необходимости потушите спирт, накрыв чашку часовым стеклом.

5. Раскалите в пламени спиртовки спираль из медной проволоки. Как изменился цвет спирали? Раскалённую спираль опустите в стакан с этанолом. Что наблюдаете? Повторите опыт несколько раз. Напишите уравнение реакции.

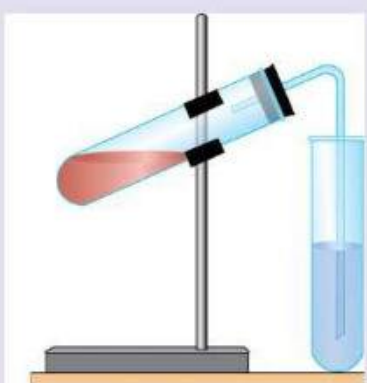


Рис. 79. Прибор для окисления этанола

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

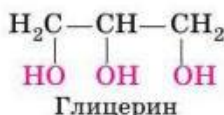
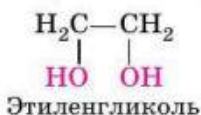
1. Перечислите важнейшие группы реакций, в которые вступают спирты.
2. Напишите уравнения реакции получения изопропилового спирта из пропилена, пропанола-1 из 1-бромпропана, этанола из глюкозы.
3. Аллиловый спирт (пропен-2-ол-1) представляет собой жидкость с едким запахом. Предложите схему получения этого спирта из пропана и напишите уравнения реакций его с бромной водой, натрием, хлористым тиоилом.
4. Кислотные свойства спиртов обусловлены электронными свойствами углеводородного заместителя, связанного с гидроксильной группой. Расположите следующие вещества в ряд по убыванию кислотных свойств: вода, метанол, этанол, перфтор-*трет*-бутанол (*трет*-бутиловый спирт, в котором все атомы водорода в метильных группах замещены на фтор).
5. Назовите два вещества, содержащие 64,9% углерода, 21,6% кислорода и 13,5% водорода. Первое из этих веществ легко реагирует как с натрием, так и с соляной кислотой, а второе с натрием не реагирует и может быть получено из этилового спирта. Запишите уравнения упомянутых реакций.
6. Из каких спиртов можно получить 2-хлорпентан, 3-метил-3-бромпентан, пентен-1, пентен-2, диметиловый эфир? Запишите уравнения реакций.
7. Действием концентрированной серной кислоты на 230 г 96%-го этанола получили 50 л этилена (н. у.). Рассчитайте выход реакции.
- 8*. Какие вещества образуются при взаимодействии хлорида фосфора(V) с водой, с этанолом, с пропанолом-2? Напишите уравнения реакций.

9. Предельный одноатомный спирт обработали хлороводородом. Получили продукт массой 79,88 г и 13,5 г воды. Определите формулу спирта.
10. При взаимодействии 35,52 г предельного одноатомного спирта с натрием получили 5,376 л водорода (н. у.). Найдите формулу спирта.
11. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:

$$\text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8\text{O} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}.$$
 В уравнениях укажите структурные формулы веществ.

§ 45 Многоатомные спирты

В молекулах спиртов может содержаться более одной гидроксильной группы. Такие спирты называют *многоатомными*. В зависимости от числа гидроксильных групп различают двухатомные, трёхатомные спирты и т. д. Двухатомные спирты иначе называют *гликолями*. Простейший из гликолей — этиленгликоль (этандиол-1,2) — можно представить как молекулу этана, два атома водорода которой замещены на гидроксильные группы. В природе широко распространены производные простейшего трёхатомного спирта — глицерина (пропантриола-1,2,3).

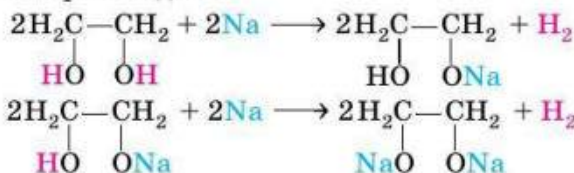


Напомним, что соединения, в которых при одном атоме углерода находится более одной гидроксильной группы, неустойчивы — они легко отщепляют воду, превращаясь в карбонильные соединения.

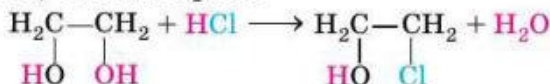
Этиленгликоль и *глицерин* — это густые прозрачные жидкости, сладкие на вкус. Они неограниченно смешиваются с водой. Этиленгликоль кипит при 197 °С, а глицерин — при температуре ещё на 100 °С выше. Чистый глицерин, совсем не содержащий воды, затвердевает при 17 °С, однако получить его в таком чистом виде довольно сложно.

Химические свойства многоатомных спиртов во многом напоминают свойства одноатомных. Наличие нескольких гидроксильных групп приводит к их влиянию друг на друга, которое проявляется в некотором усилении кислотных свойств по сравнению с одноатомными спиртами с тем же числом атомов углерода. Однако каждая гидроксильная группа реагирует отдельно, что позволяет получать как моно-, так и дипроизводные. Так, при действии натрия на

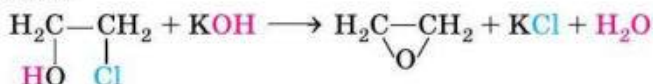
этиленгликоль сначала образуется моноалкоголят, а затем — динатриевое производное.



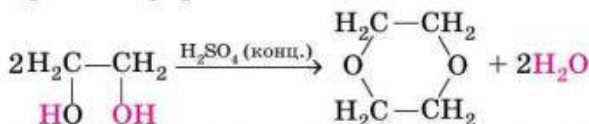
Реакции нуклеофильного замещения также проходят поочередно с каждой гидроксильной группой. Например, хлороводород реагирует с первым гидроксилом этиленгликоля гораздо легче, чем со вторым.



Образующийся при этом 2-хлорэтанол (этиленхлоргидрин) имеет большое значение в синтезе. Под действием аммиака он образует аминоспирт (2-аминоэтанол), едкие щёлочи превращают его в эпексид (оксид этилена), который формально можно назвать циклическим простым эфиром этиленгликоля.

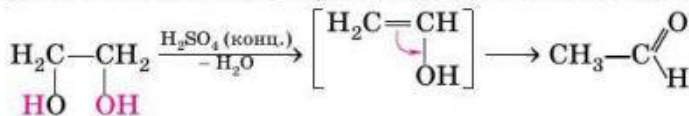


При нагревании этиленгликоля с небольшим количеством концентрированной серной кислоты образуется другой циклический простой эфир — диоксан.

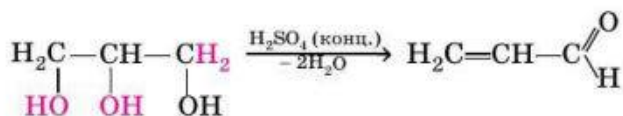


Эта реакция становится возможной из-за образования шестичленного цикла, который устойчив по геометрическим соображениям. Подобно этиленгликолю, диоксан (т. кип. 102 °С) смешивается в любых соотношениях с водой, диэтиловым эфиром, бензолом и является прекрасным растворителем.

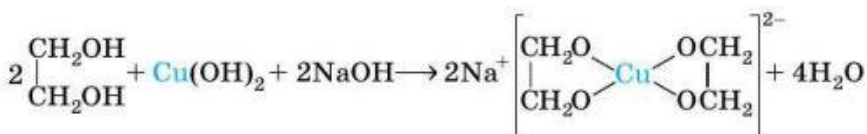
Однако при использовании избытка серной кислоты и более сильном нагревании происходит внутримолекулярная дегидратация, приводящая к непредельному виниловому спирту, мгновенно изомеризирующемуся в ацетальдегид.



Глицерин в аналогичных условиях даёт непредельный альдегид акролеин, обладающий очень неприятным запахом пригорелой пищи (он образуется при разложении глицерина, входящего в состав жиров).



Взаимное влияние гидроксильных групп делает атомы водорода в них более подвижными, особенно в тех случаях, когда при их замещении на металл образуется устойчивый пятичленный цикл, включающий фрагмент молекулы спирта и атом металла. Это становится возможным в случае некоторых переходных металлов, например никеля или меди. Получим голубой осадок гидроксида меди(II), подействовав на сульфат меди(II) гидроксидом натрия. К полученному осадку прибавим этиленгликоль и перемешаем. Осадок растворяется с образованием ярко-синего раствора гликолята меди — комплекса меди(II) с депротонированным этиленгликолем (рис. 80).



Этиленгликоль

Этиленгликолят меди(II)
(синее окрашивание)

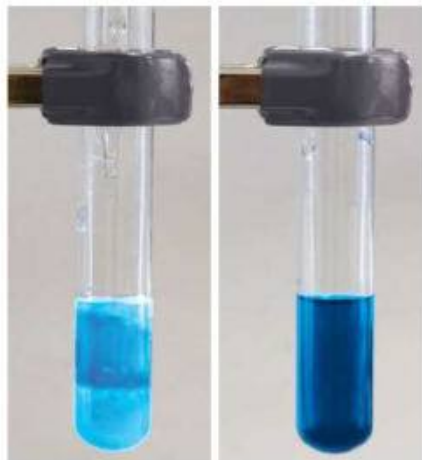


Рис. 80. Качественная реакция на многоатомные спирты

Эта реакция является качественной на многоатомные спирты. С её помощью можно установить присутствие в растворе вещества, в молекуле которого имеется несколько гидроксильных групп.

Среди многоатомных спиртов наибольшее применение находит глицерин. В отличие от этиленгликоля, он безвреден для организма человека. Это неудивительно, ведь жиры — производные глицерина. В промышленности глицерин получают из пропилена в несколько стадий. Большая часть произведённого продукта идёт на производство алкидных смол, широко используемых в приготовлении лаков и красок. Водно-глицериновые смеси замерзают при низкой температуре, поэтому их применяют в качестве антифризов в автомобилях. Глицерин хорошо впитывается в кожу, поэтому он необходим в медицине, производстве косметики и кожевенной промышленности. Взаимодействием глицерина с азотной кислотой получают нитроглицерин — сильное взрывчатое вещество, входящее в состав динамита. Интересно, что в небольших (0,5—1 мг) количествах нитроглицерин оказывает лекарственное действие и широко используется в лечебной практике.

Этиленгликоль часто используется в качестве антифриза.

Лабораторный опыт 6. Свойства глицерина

1. Налейте в пробирку 1 мл глицерина. Отметьте высокую вязкость жидкости. Прилейте к глицерину воду и перемешайте. Сделайте вывод о растворимости глицерина в воде.

2. Получите из сульфата меди гидроксид меди(II), отметьте цвет вещества и его растворимость в воде. К полученному осадку добавьте раствор, приготовленный в опыте 1. Что наблюдаете? Для чего используют эту реакцию?

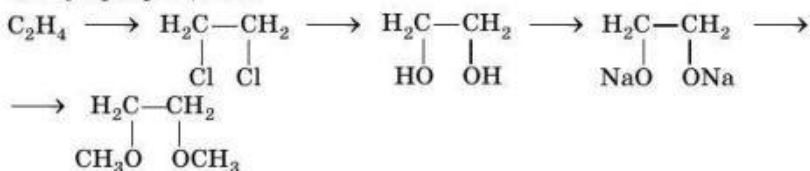
3. Поместите в пробирку несколько капель глицерина и прибавьте несколько кристаллов гидросульфата натрия. Нагрейте пробирку. Что наблюдаете? Характерный запах (какой?) обусловлен образованием альдегида акролеина (пропеналя).



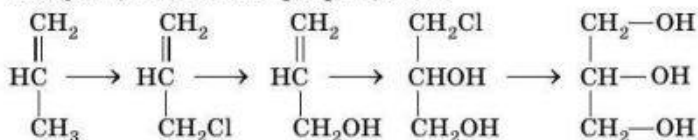
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Изобразите формулы следующих многоатомных спиртов: пентантриол-1,2,3; 2,3-диметилбутандиол-2,3 (пинакон).
2. Приведите формулы пяти веществ, изомерных бутандиолу-2,3, и назовите их.

3. При действии на этиленгликоль пентахлоридом фосфора происходит замещение сразу двух гидроксильных групп на атомы хлора. Напишите уравнение реакции и назовите полученный продукт.
4. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих следующую схему превращений:



- 5*. В промышленности глицерин получают из пропилена по следующей цепочке превращений:



Попробуйте восстановить её, записав уравнения реакций.

6. Приведите примеры реакций получения этиленгликоля: а) окислением этилена нейтральным раствором перманганата калия (реакция Вагнера); б) гидролизом 1,2-дибромэтана; в) гидратацией оксида этилена.
7. При взаимодействии 6,2 г этиленгликоля с натрием выделилось 1,68 л газа (н. у.). Какие вещества и в каких количествах присутствуют в конечной смеси?
8. Внутримолекулярной дегидратацией бутандиола-1,4 (нагреванием вещества с концентрированной серной кислотой) получают циклический простой эфир. Это вещество (тетрагидрофуран) широко используется в качестве растворителя. Напишите уравнение реакции синтеза тетрагидрофурана.
9. Найдите формулу многоатомного спирта, в котором массовая доля углерода равна массовой доле кислорода.

§ 46 Фенолы

Фенолами называют органические вещества, в которых гидроксильная группа напрямую связана с ароматическим ядром. Среди соединений этого класса наиболее распространён простейший его представитель — гидроксibenзол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, который и называют фенолом (рис. 81).

Фенол представляет собой бесцветные кристаллы с характерным запахом, сравнительно плохо растворимые в холодной воде (8,7 г в 100 г воды при 15 °С), но намного лучше — в горячей. При нагревании до 44 °С фенол плавится, а при 181 °С закипает. Запах фенола у многих ассоциируется с гу-



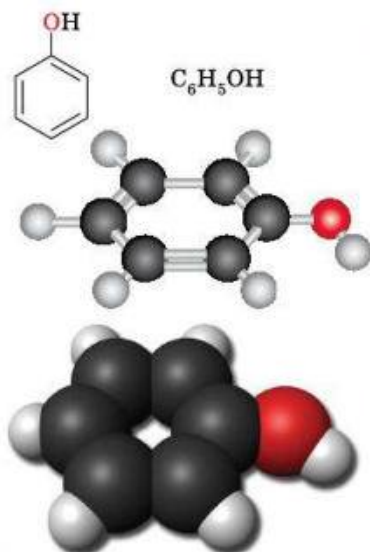
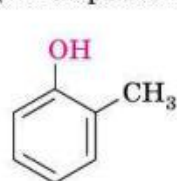


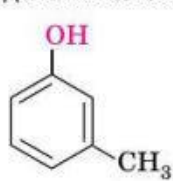
Рис. 81. Фенол: формулы, модели молекулы и кристаллы

ашью, и это не случайно: в эту краску добавляют небольшое количество фенола. При попадании на кожу фенол вызывает ожоги, поэтому обращаться с ним надо осторожно.

Ближайшие гомологи фенола — крезолы — по свойствам сходны с простейшим представителем этого класса.



орто-Крезол

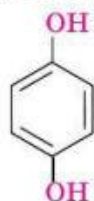


мета-Крезол

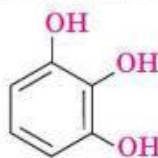


пара-Крезол

Подобно спиртам, фенолы с одной гидроксильной группой называют одноатомными, с двумя — двухатомными и т. д.



Гидрохинон
(двухатомный фенол)



Пирогаллол
(трёхатомный фенол)

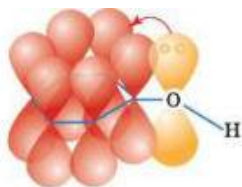
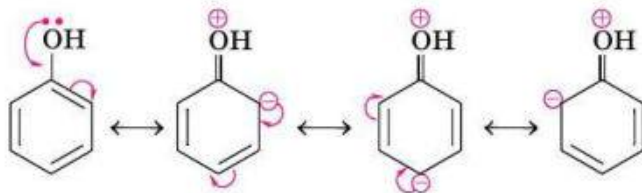


Рис. 82. Электронное строение молекулы фенола

Выделение фенолов в особый класс не случайно: свойства гидроксильной группы существенно изменяются под влиянием бензольного ядра. Это объясняется тем, что p -орбиталь, на которой находится одна из двух неподелённых пар атома кислорода, оказывается расположенной в той же плоскости, что и p -орбитали атомов углерода, формирующие aromaticкую π -систему.

Перекрытие этих орбиталей приводит к перераспределению электронной плотности от атома кислорода (на p -орбитали которого два электрона) к атомам углерода ароматического кольца, каждый из которых имеет лишь по одному p -электрону, не участвующему в гибридизации (рис. 82). Это приводит к усилению связи гидроксильной группы с ядром по сравнению со спиртами и к ослаблению связи O—H внутри самого гидроксила, т. е. к усилению кислотных свойств. Описанное можно представить предельными резонансными структурами.



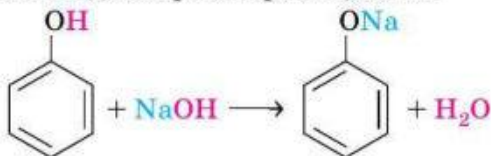
Важнейший вклад в формирование реальной электронной структуры фенола вносит первая из них — связь C—O в фенолах лишь чуть короче одинарной.

Отметим существенные черты электронного строения фенола, важные для описания его реакционной способности. Во-первых, электронная пара атома кислорода делает прочнее связь C—O (образно говорят, что она «затянута в ядро»). Это значительно усложняет реакции нуклеофильного замещения гидроксила. Как следствие, электронная плотность в ароматическом ядре усиливается, причём в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к гидроксильной группе. Это облегчает электрофильное замещение в ядре по сравнению с бензолом. Такое перераспределение электронной плотности в ядре приводит к потере его устойчивости под действием окислителей — фенол окисляется значительно легче бензола. Во-вторых, ослабление связи O—H усиливает кислотный характер фенола по сравнению со спиртами. Таким образом, гидро-

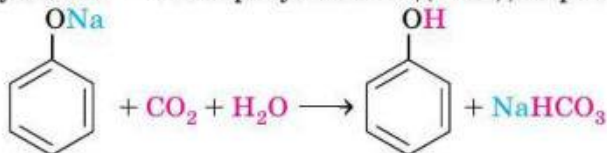


кислая группа и бензольное кольцо в молекуле фенола взаимно влияют друг на друга.

Перейдём к рассмотрению химических свойств фенолов. Кислотные свойства веществ этого класса выражены сильнее, чем у спиртов. Так, фенол вступает в реакцию не только с натрием, но и с водным раствором щёлочи.

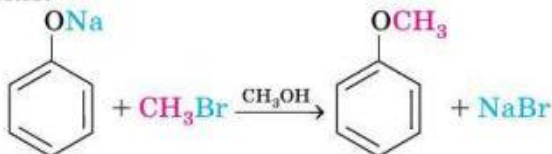


В обоих случаях образуется *фенолят натрия* — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. С кислотными свойствами связано и старое бытовое название фенола — карболовая кислота. Её водный раствор («карболку») раньше использовали для дезинфекции помещений, хирургических инструментов. Однако фенол — очень слабая кислота, она даже слабее угольной кислоты. Если через раствор фенолята натрия пропустить углекислый газ, наблюдается помутнение — это образуется в виде осадка фенол.



Введение в *орто*- и *пара*-положения к гидроксильной группе электроноакцепторных заместителей значительно усиливает кислотные функции фенола. 2,4,6-Тринитрофенол называют пикриновой кислотой, по силе она превосходит не только уксусную, но и фосфорную кислоту. Благодаря наличию нескольких нитрогрупп, образующих с ароматическим ядром единую π-систему, это соединение имеет жёлтую окраску, усиливающуюся при добавлении щёлочи. Соли пикриновой кислоты (пикраты) тяжёлых металлов неустойчивы и легко взрываются.

Простые эфиры фенолов получают алкилированием фенолятов. Простейший из них — *анизол* (метилфениловый эфир) образуется при взаимодействии фенолята калия и бромистого метила в метаноле.



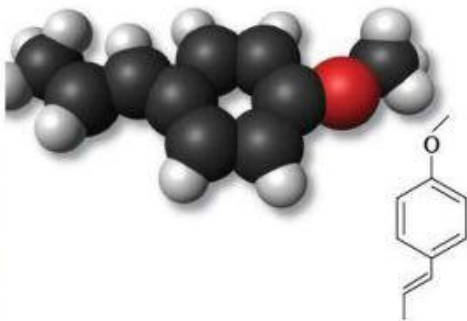
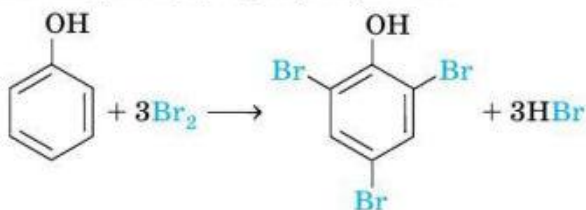


Рис. 83. Анис, модель и формула анетола

Он представляет собой бесцветную, приятно пахнущую жидкость, используемую в качестве растворителя и как исходное соединение для синтеза душистых веществ. Метилловый эфир *пара*-гидроксипропенилбензола (*анетол*) — важная составная часть эфирных масел аниса и укропа (рис. 83). Благодаря сладковатому «анисовому» запаху анетол находит применение в парфюмерии и приготовлении ликёров.

Изучим свойства фенолов, обусловленные наличием в них ароматического ядра. Как вы помните, для аренов характерны реакции электрофильного замещения (хлорирование, бромирование, сульфирование, нитрование, алкилирование). Влияние гидроксильной группы усиливает нуклеофильные свойства ароматического ядра, тем самым значительно облегчая замещение в *орто*- и *пара*-положениях. Прильём к водному раствору фенола бромную воду. Образующееся вначале помутнение при встряхивании исчезает. Дальнейшее прибавление бромной воды вызывает обильное выпадение белого осадка 2,4,6-трибромфенола.



Эта реакция может служить качественной на фенолы. Помните, реагирует ли с бромной водой бензол.

Если фенол подвергнуть алкилированию в тех же условиях, что и бензол, образуется множество соединений, так как алкилгалогенид начинает атаковать не только *орто*- и *пара*-положения фенола, но и гидроксильную группу. Такие реакции не используют в синтезе.

Взаимодействием фенола с разбавленной (30% -й) азотной кислотой получают смесь *орто*- и *пара*-мононитропроизводных.

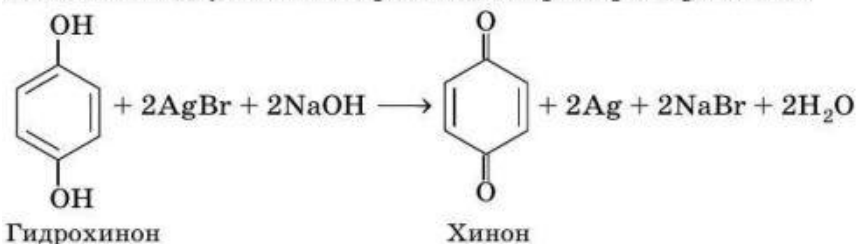


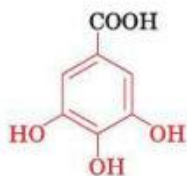
Её разделяют перегонкой с водяным паром: более летучий *орто*-нитрофенол переходит в пар и собирается в приёмнике, а менее летучий *пара*-изомер остаётся в колбе.

Фенолы очень чувствительны к действию окислителей, поэтому хлорирование и нитрование фенола нитрующей смесью приводит к сложной смеси продуктов окисления. Даже при действии на фенол избытка бромной воды белый осадок 2,4,6-трибромфенола окисляется в светло-жёлтый 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен-2,5-он-1.

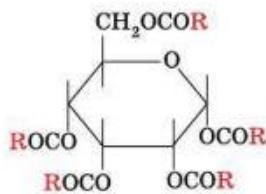


При этом происходит превращение ароматического ядра в циклические неопределенные карбонильные соединения, имеющие так называемую хиноидную структуру. Система двойных связей, присутствующих в хиноидной структуре, обуславливает окраску многих природных веществ. Именно образованием соединений с такой структурой и объясняется появление розовой окраски у кристаллов фенола, длительное время хранившихся на воздухе (см. рис. 81). Особенно легко окисляются двухатомные фенолы, например гидрохинон.





Галловая кислота
RCOOH



Галлотанин

Рис. 84. Галловые орешки и формулы галловой кислоты и галлотанина

Это вещество используется в качестве восстановителя в чёрно-белой фотографии. Трёхатомный фенол *пирогаллол* (1,2,3-тригидроксibenзол) находит применение в лаборатории для количественного поглощения кислорода. По строению ему близка галловая кислота, производные которой (*танины*), содержащиеся в коре дуба, листьях чая, обладают сильным дубильным действием (рис. 84).

Качественной реакцией на фенолы служит возникновение яркой окраски при действии на них раствором хлорида железа(III) (рис. 85). Окраска объясняется вхождением моле-

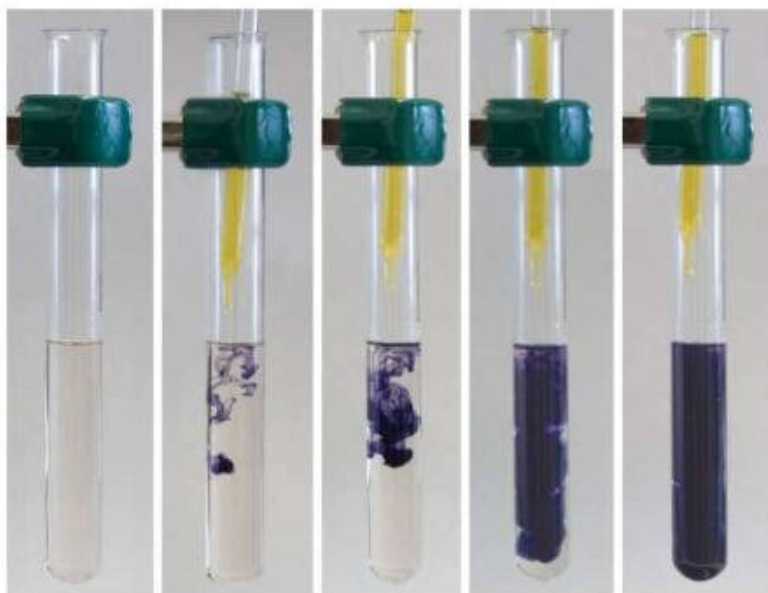


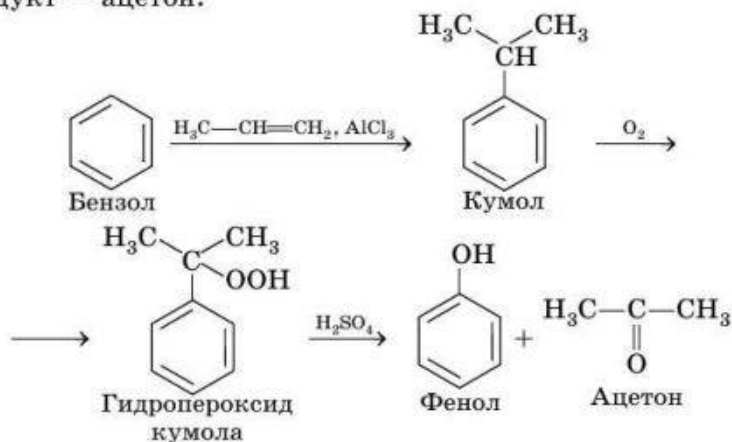
Рис. 85. Качественная реакция на фенол



Рис. 86. При хлорировании воды, содержащей продукты распада лигнина, образуются токсичные вещества — диоксины

20 лет назад, в настоящее время используются крайне ограничено. Это объясняется токсичностью паров фенола, выделяющихся при их нагревании. Фенол применяют также для синтеза лекарственных веществ и красителей.

Фенол трудно получить из хлорбензола замещением (см. § 42), поэтому в промышленности его получают более сложным способом. Сначала бензол алкилируют пропиленом с образованием изопропилбензола (кумола), который окисляют кислородом воздуха в пероксидное соединение. Гидролизом последнего получают фенол и другой не менее важный продукт — ацетон.



Основы этого технологического процесса были разработаны отечественными химиками и внедрены в производство в конце 1940-х гг.

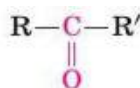
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему фенолы выделяют в особый класс, отличный от спиртов?
2. Изобразите предельные резонансные формы молекулы фенола. Объясните, почему вклад резонансных структур, в которых на атоме кислорода присутствует положительный заряд, минимален.
3. Сравните химические свойства фенола и этанола, фенола и бензола. Сделайте вывод о взаимном влиянии гидроксильной группы и бензольного ядра.
4. Пентахлорфенолят натрия используют в качестве консерванта древесины. Какие вещества образуются при взаимодействии его с соляной кислотой? Напишите уравнение реакции.
5. Дифениловый эфир представляет собой кристаллическое вещество с запахом герани. Его получают нагреванием смеси фенолята калия, бромбензола и медного порошка (катализатор) до $210\text{ }^{\circ}\text{C}$. Напишите уравнение реакции. Какое количество эфира можно теоретически получить из 31 г фенолята калия и 35 г бромбензола?
6. Напишите уравнения реакций фенола с калием, гидроксидом калия, бромной водой, разбавленной азотной кислотой.
7. Как получить из бензола фенетол — этиловый эфир фенола? Напишите уравнения реакций.
8. В трёх пробирках без этикеток находятся водные растворы этанола, глицерина и фенола. Как определить, в какой пробирке находится какой раствор?
9. Определите структурную формулу соединения состава $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, которое реагирует с гидроксидом натрия с образованием $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Na}$, а при взаимодействии с бромной водой, подкисленной бромоводородом, даёт $\text{C}_7\text{H}_5\text{OBr}_3$.

§ 47 Карбонильные соединения: номенклатура, изомерия, реакции присоединения

Карбонильными соединениями называют вещества, в состав которых входит карбонильная (или оксо-) группа $\text{C}=\text{O}$. Исторически эти вещества разделяют на два класса: **альдегиды** и **кетоны**. В молекулах альдегидов карбонильная группа связана хотя бы с одним атомом водорода, а в кетонах — с двумя углеводородными заместителями.





R = углеводородный заместитель
или H

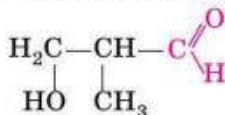
R' = H

Альдегиды

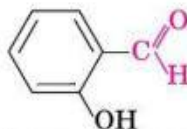
R = углеводородный заместитель
R' = углеводородный заместитель

Кетоны

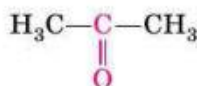
Названия альдегидов образуют, прибавляя к корневому слову *-аль*, а кетоны обозначают суффиксом *-он*.



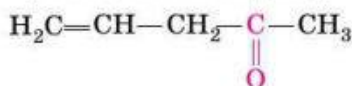
3-Гидрокси-2-метилпропаналь



орто-Гидроксibenзальдегид
(салициловый альдегид)



Пропанон (ацетон)



Пентен-4-он-2 (аллилметилкетон)

Кетоны часто называют путём перечисления заместителей, соединённых с карбонильной группой, которую обозначают словом «кетон». Например, ацетон можно назвать диметилкетонем, ацетофенон — метилфенилкетонем, бензофенон — дифенилкетонем.

Среди карбонильных соединений (рис. 87) есть вещества, содержащие, помимо карбонильной функциональной



Рис. 87. Карбонильные соединения. На дне склянки с раствором формальдегида (формалина) образуется осадок параформы; цвет акролеина вызван его окислением

группы, кратные связи, ароматические ядра, атомы галогена.



Предельные альдегиды образуют гомологический ряд с общей формулой $C_nH_{2n}O$, т. е. содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие им спирты. Простейшие альдегиды имеют названия, происходящие от родственных им карбоновых кислот. Так, первый представитель гомологического ряда метаналь обычно называют муравьиным альдегидом (формальдегидом), за ним следует уксусный альдегид (ацетальдегид, этаналь) и т. д. (табл. 20).

По сравнению со спиртами альдегиды имеют более низкие температуры плавления и кипения. Так, формальдегид при комнатной температуре газ, а ацетальдегид — легколетучая жидкость. Всё это свидетельствует о более слабых межмолекулярных связях. Низшие альдегиды обладают резким, неприятным запахом, хорошо растворимы в воде. 40% -й водный раствор формальдегида (*формалин*) часто используют для хранения биологических препаратов. Запах некоторых высших альдегидов, например пеларгониевого (нонаналь, за-

Таблица 20

Важнейшие альдегиды и кетоны

Формула	Систематическое название	Тривиальное название	Т. пл., °C	Т. кип., °C
$HCHO$	Метаналь	Муравьиный альдегид	-118	-19
CH_3CHO	Этаналь	Уксусный альдегид	-121	21
CH_3CH_2CHO	Пропаналь	Пропионовый альдегид	-81	49
$CH_3CH_2CH_2CHO$	Бутаналь	Масляный альдегид	-99	76
C_6H_5CHO	Бензальдегид	Бензойный альдегид	-26	180
$CH_2=CHCHO$	Пропеналь	Акриловый альдегид, акролеин	-87	53
$CH_3C(O)CH_3$	Пропанон	Ацетон	-95	56
$CH_3C(O)C_6H_5$	1-Фенилэтанон	Ацетофенон	20	202
$C_6H_5C(O)C_6H_5$	Дифенилметанон	Бензофенон	48	306

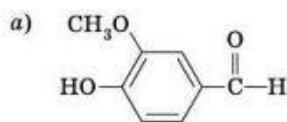


Рис. 88. Ванилин: формула (а), модель молекулы (б), ваниль (в)

пишите его формулу), приятен — ведь он содержится в розовом и лимонном масле. Аромат миндальных орехов в значительной степени обусловлен бензальдегидом, а аромат ванили — ванилином. Оба эти вещества, получаемые в настоящее время синтетически, используются в парфюмерии и кондитерской промышленности в качестве ароматизаторов (рис. 88).

Кетоны изомерны альдегидам с тем же числом углеродных атомов. Простейший представитель кетонов — ацетон — это подвижная бесцветная жидкость с неприятным сладковатым запахом, неограниченно смешивающаяся с водой. Однако некоторые низшие кетоны пахнут довольно приятно. В эфирном масле малины содержится 4-(*n*-гидроксифенил)-бутанон-2 (фрамбинон, кетон малины), обладающий ароматом и вкусом ягод малины. Легко синтезируемый из доступных реагентов, он широко применяется в пищевых эссенциях для придания им запаха и вкуса малины (рис. 89).

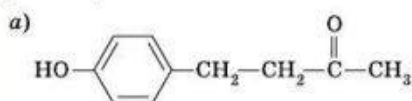


Рис. 89. Кетон малины: формула (а), модель молекулы (б), малина (в)

Изучим электронное строение карбонильной группы (рис. 90). Подобно двойной связи $C=C$ в алкенах, она состоит из одной σ - и одной π -связи. Атом углерода карбонильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации, как в алкенах. Поэтому карбонильный фрагмент является плоским, а угол $R-C-O$ близким к 120° . Однако, в отличие от алкенов, электронная плотность в карбонильной группе сильно смещена к атому кислорода. Особенно легко происходит смещение сильно поляризованной π -связи. Таким образом, на карбонильном атоме углерода присутствует частичный положительный заряд, который и обуславливает химическую активность карбонильных соединений. Величина этого заряда, а следовательно, и химическая активность уменьшается при замене атомов водорода на алкильные заместители в ряду

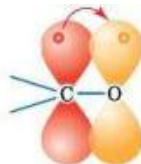
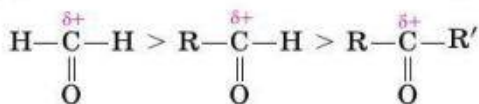
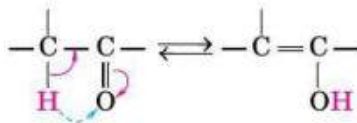


Рис. 90.
Электронное строение карбонильной группы



Таким образом, альдегиды химически более активны, чем кетоны.

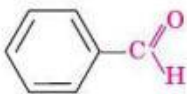
Наличие частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода приводит к смещению электронной плотности соседней с карбонильным центром связи $C-H$. Таким образом, атом водорода, соседний с карбонильной группой (находящийся по отношению к ней в α -положении), обладает повышенной подвижностью. Например, он может перейти на атом кислорода карбонильной группы, вызвав перераспределение электронной плотности.



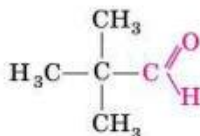
Кетонная форма Енольная форма

Такое явление называют **таутомерией** — особым видом изомерии, когда два изомера взаимно превращаются друг в друга при переходе катиона водорода («протона») от одного атома к другому. Изомер, образующийся из карбонильной формы соединения, представляет собой непредельный спирт. Его называют **енолом**, складывая суффиксы, обозначающие двойную связь (**-ен**) и спиртовую группу (**-ол**). В чистом виде енолы большинства карбонильных соединений неустойчивы, и равновесие таутомерии

сильно смещено влево, в сторону кетонной формы. Однако небольшой процент енола в них всё же присутствует. Виниловый спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$, образующийся при гидратации ацетилена по Кучерову, это и есть енольная форма ацетальдегида. Она мгновенно изомеризуется в кетоформу. Альдегиды и кетоны, в молекулах которых при α -углеродном атоме нет атомов водорода, енолов не образуют. Примерами таких соединений служат бензальдегид и пивалевый альдегид.

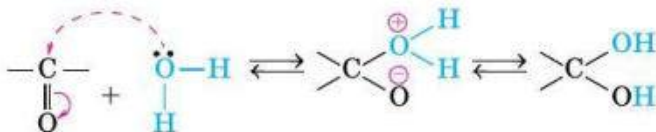


Фенилметаналь
(бензальдегид)



2,2-Диметилпропаналь
(пивалевый альдегид)

Для карбонильных соединений характерны реакции присоединения по двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода делает его активным к действию нуклеофильных реагентов — воды, спиртов, цианидов, магнийорганических соединений и др. Атом кислорода молекулы воды атакует карбонильный атом углерода, присоединяясь к нему и вызывая разрыв двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Образующийся биполярный ион неустойчив и после миграции катиона водорода превращается в конечный продукт.



Полученные вещества называют гидратами карбонильных соединений, хотя формально они представляют собой геминальные диолы. Как вы помните, в большинстве случаев такие соединения неустойчивы, поэтому гидратация происходит обратимо. Степень смещения равновесия вправо определяется величиной положительного заряда на карбонильном углероде. Так, формальдегид в водном растворе практически полностью находится в гидратированной форме, хотя выделить в твёрдом виде её не удаётся. Из концентрированных растворов формалина кристаллизуется полимер формальдегида — параформ (полиоксиметилен) $\text{HOCH}_2-(\text{OCH}_2-)_n\text{OH}$. Ацетальдегид в водном растворе гидратирован уже в меньшей степени (рис. 91), а в случае кето-

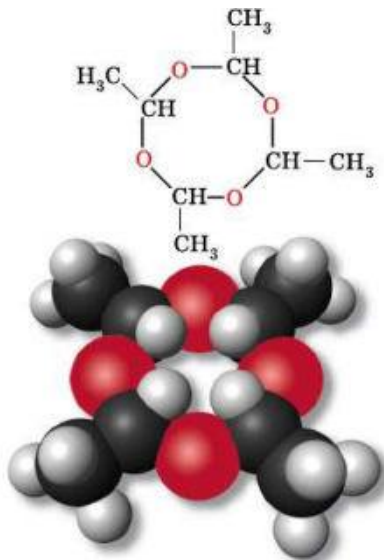
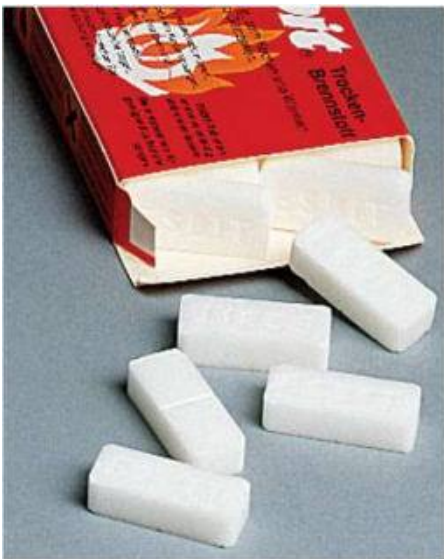
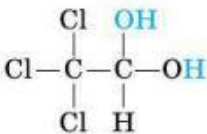
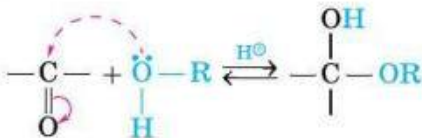


Рис. 91. «Сухой спирт» представляет собой циклический тетрамер ацетальдегида

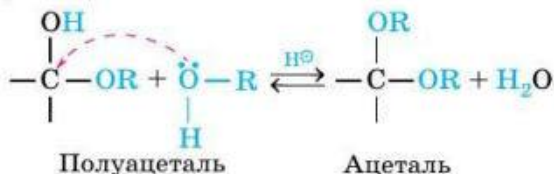
нов, например ацетона, гидратированная форма вообще неустойчива. Введение в α -положение к карбонильной группе электроноакцепторных заместителей приводит к резкому повышению химической активности карбонильного соединения в реакциях присоединения. Так, трихлоруксусный альдегид (хлораль) не только полностью гидратирован в водном растворе, но и выделяется из него в виде кристаллического хлоральгидрата.



Присоединение спиртов к альдегидам и кетонам во многом напоминает реакцию присоединения воды. При этом сначала образуются полуацетали.

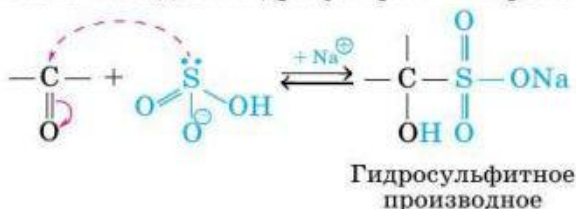


Затем, при взаимодействии полуацетала со второй молекулой спирта, — ацетали.



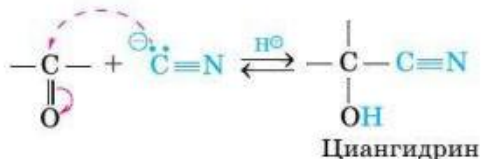
Многие ацетали обладают приятным цветочным запахом. Они образуются при медленном окислении спиртов, например при старении вина. Эти соединения можно рассматривать как простые эфиры геминальных диолов. Подобно другим простым эфирам, при сильном подкислении они гидролизуются, т. е. реакция протекает в обратном направлении. На этом основана *ацетальная защита*. Если в сложном органическом веществе нужно провести окисление одной части молекулы, а карбонильную группу оставить нетронутой, то её предварительно превращают в ацеталь, а после проведения окисления снимают ацетальную защиту, подвергая ацеталь гидролизу.

Альдегиды и метилкетоны реагируют с водным раствором гидросульфита (бисульфита) натрия NaHSO_3 с образованием кристаллических осадков гидросульфитных производных.

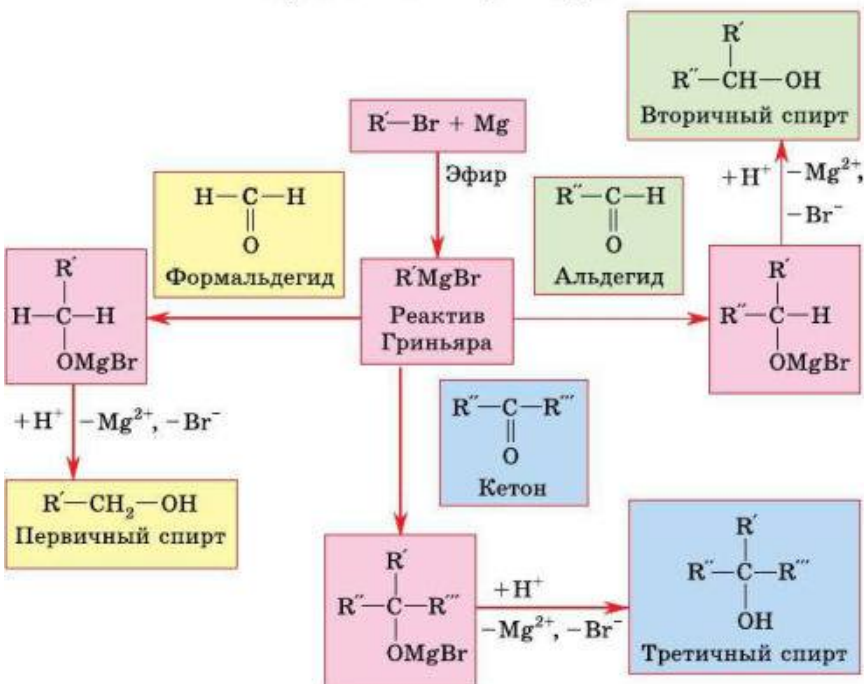


Эти вещества, подобно ацеталам, под действием кислот гидролизуются, превращаясь в исходные карбонильные соединения. Каждое гидросульфитное производное плавится при определённой температуре, зная которую раньше идентифицировали неизвестное карбонильное соединение по специальным таблицам. Сейчас гидросульфитные производные в анализе не используют.

Очень легко протекает присоединение к карбонильной группе синильной кислоты HCN с образованием циангидринов.



Взаимодействие карбонильных соединений с реактивами Гриньяра



Эта реакция важна в органическом синтезе, так как приводит к увеличению углеродной цепи на один атом углерода.

Более широкие возможности модификации углеродного скелета предоставляют реактивы Гриньяра (см. § 42). Эти вещества выступают как сильные нуклеофилы, атакуя карбонильный атом углерода. Взаимодействие реактива Гриньяра с формальдегидом приводит к первичным спиртам, с другими альдегидами — к вторичным, с кетонами — к третичным (схема 12).

Реакцию обычно проводят, постепенно добавляя карбонильное соединение к раствору реактива Гриньяра в абсолютном эфире. В ходе реакции образуется алкоголят, который разрушают добавлением кислоты.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие соединения называют карбонильными? Приведите примеры.

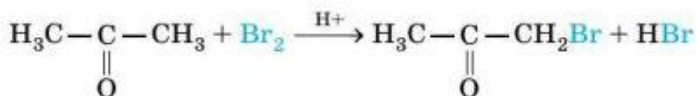
- Исходя из сведений о температурах кипения пропана ($-42\text{ }^{\circ}\text{C}$), пропанола-1 ($97\text{ }^{\circ}\text{C}$), пропанола (49 $^{\circ}\text{C}$) и ацетона (56 $^{\circ}\text{C}$), сделайте вывод о прочности межмолекулярных связей в этих соединениях. Дайте объяснение полученной закономерности.
- Можно ли хранить в водном растворе формальдегид, меченный изотопом кислород-18? Почему?
- Напишите структурные формулы всех карбонильных соединений состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.
- Какие вещества образуются при взаимодействии ацетальдегида с водой, этанолом, гидросульфитом натрия, синильной кислотой, этилмагнийбромидом? Запишите уравнения реакций.
- Как из ацетона получить *трет*-бутиловый спирт? Напишите уравнения реакций.
- При взаимодействии 16,1 г дихлорметилбензола с избытком водного раствора щёлочи получено 9,54 г бензальдегида. Определите выход реакции.
- Приведите пример соединения, способного вступать в реакции электрофильного замещения и нуклеофильного присоединения.

§ 48

Химические свойства и методы получения карбонильных соединений

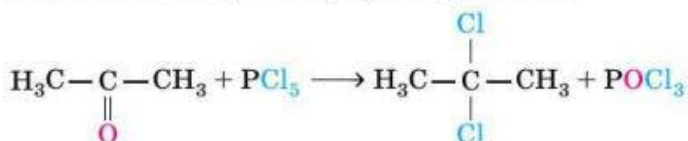
Продолжим знакомство с химическими свойствами альдегидов и кетонов.

Действие хлора или брома на карбонильные соединения приводит к замещению одного или нескольких атомов водорода при α -углеродном атоме на галоген. Так, бромирование ацетона приводит к образованию бромацетона — вещества, обладающего сильным слезоточивым действием (такие соединения называют *лакриматорами*).



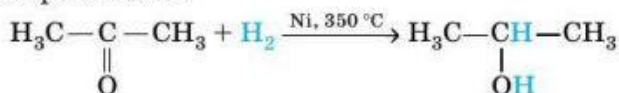
Ещё сильнее эти свойства выражены у бромацетофенона, имеющего военное значение в качестве слезоточивого отравляющего вещества. Тот факт, что замещение происходит именно при α -углеродном атоме, объясняется механизмом реакции, происходящей как присоединение галогена к енольной форме карбонильного соединения с последующим выделением галогеноводорода.

При действии хлорида фосфора(V) карбонильный атом кислорода замещается на два атома хлора. Этим обычно пользуются при синтезе геминальных дигалогенидов. Так, из ацетона легко можно получить 2,2-дихлорпропан.



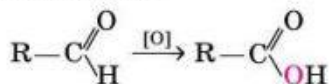
Реакция с бромидом фосфора(V) протекает аналогично. В водных растворах дигалогениды гидролизуются, превращаясь в исходные карбонильные соединения.

При восстановлении карбонильных соединений водородом или комплексными гидридами металлов (натрийборгидрид NaBH_4) образуются спирты. Так, пропуская смесь паров ацетона и водорода над никелевым катализатором, можно получить пропанол-2.



А используя в качестве восстановителя амальгаму цинка в солянокислой среде, ацетон удаётся восстановить даже до пропана.

Благодаря атому водорода, соединённому с карбонильной группой, альдегиды окисляются значительно легче, чем кетоны. Процесс окисления формально сводится к присоединению одного атома кислорода, т. е. превращению карбонильной группы в карбоксильную.



Эти реакции постепенно происходят при хранении альдегидов на воздухе. Так, в неплотно закрытой склянке из бензальдегида постепенно образуется бензойная кислота.

В лаборатории окисление альдегидов часто проводят, используя подкисленный раствор перманганата калия.

Для определения альдегидов используют две качественные реакции. Одну из них проводят, применяя *реактив Толленса* — аммиачный раствор оксида серебра, содержащий гидроксид диаминсеребра(I). Именно это соединение и выступает в роли окислителя. В присутствии альдегида происходит выпадение серебра в виде чёрного осадка.

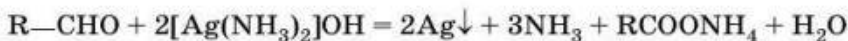
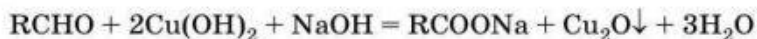




Рис. 92. Реакция «серебряного зеркала»

Если смешать реактив Толленса с разбавленным раствором альдегида и нагреть смесь на водяной бане, то серебро покрывает стенки пробирки, образуя блестящее зеркало. Особенно эффектно оно смотрится на сферической поверхности, например на дне круглодонной колбы. Недаром эту качественную реакцию называют *реакцией «серебряного зеркала»* (рис. 92). Карбоновая кислота, получившаяся при окислении альдегида, при взаимодействии с аммиаком образует соль.

Другим реагентом на альдегидную группу служит гидроксид меди. В присутствии альдегида он восстанавливается до оксида меди(I), при этом цвет осадка изменяется с синего на оранжевый и, наконец, жёлтый. Если реакцию проводить при медленном нагревании, оксид меди(I) образует на стенках пробирки оранжево-красный налёт («*медное зеркало*»).



Вместо гидроксида меди для этой реакции часто используют *жидкость Фелинга* — раствор, образующийся при добавлении к сульфату меди(II) гидроксида натрия и винной кислоты (рис. 93).

Кетоны, в отличие от альдегидов, окисляются с трудом, например при длительном кипячении с подкисленным рас-



твором перманганата калия. Эта реакция приводит к разрыву связей как C—C, так и C—O, поэтому образуется сложная смесь из нескольких продуктов окисления.

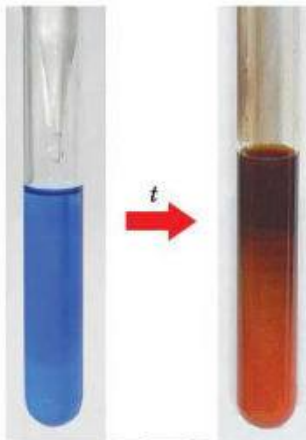
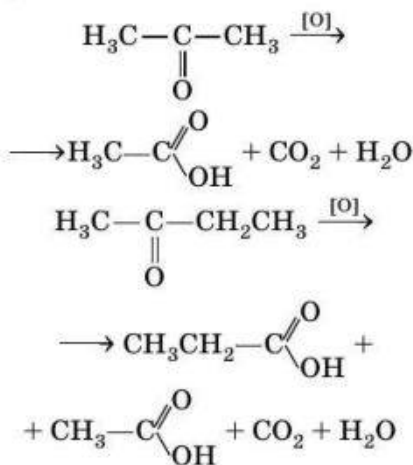


Рис. 93. Определение карбонильного соединения при помощи жидкости Фелинга

Альдегиды и кетоны, содержащие атомы водорода при α-углеродном атоме, способны вступать в реакции конденсации, приводящие к усложнению углеродного скелета молекулы за счёт образования новых C—C-связей. В реакции конденсации участвуют две частицы, одна из которых находится в кетонной форме (карбонильный компонент), а другая — в енольной форме (метиленовый компонент, играющий роль нуклеофила). В результате их взаимодействия образуется гидроксикарбонильное соединение — альдоль.

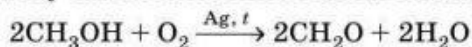


Постепенно он отщепляет воду, превращаясь в непредельное карбонильное соединение.



Весь этот процесс называют *альдольно-кетоновой конденсацией*. Образовавшийся непредельный альдегид может вновь подвергнуться конденсации. В щелочной среде реакции подобного типа часто происходят настолько быстро, что образуется неупорядоченный полимер — смола. Помните, что щелочные растворы карбонильных соединений неустойчивы.

Среди альдегидов наибольшее значение имеет формальдегид, используемый в больших количествах для производства полимерных материалов, красителей, лекарств, взрывчатых веществ. Его получают окислением метанола кислородом.



Реакция происходит на раскалённой серебряной сетке, через которую проходят пары метанола, смешанные с воздухом. Реакция настолько экзотермична, что выделяющейся в ходе её теплоты достаточно для того, чтобы поддерживать сетку в раскалённом состоянии.

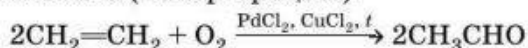
Лабораторный опыт 8. Свойства формалина

1. Опишите свойства выданного вам раствора. Отметьте его характерный запах.

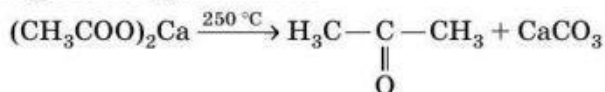
2. Получите по реакции обмена гидроксид меди(II). К полученному осадку добавьте формалин. Что наблюдаете? Для чего используют эту реакцию?

3. К раствору формалина прибавьте насыщенный раствор гидросульфита натрия. Если кристаллы не выпадают, потрите о стенки пробирки стеклянной палочкой. Запишите уравнение реакции.

Ацетальдегид, необходимый для производства уксусной кислоты, в промышленности получают каталитическим окислением этилена (Вакер-процесс).



Важнейший из кетонов — *ацетон* — не только широко распространённый растворитель, но и исходное вещество в синтезе изопрена и некоторых фармацевтических препаратов. Его получают окислением пропанола-2 (продукта гидратации пропилена), а также наряду с фенолом по кумольному способу (см. § 46). Раньше ацетон получали разложением кальциевой или бариевой соли уксусной кислоты — продукта сухой перегонки древесины.





От латинского названия уксуса (*acetum*) и происходит слово «ацетон». Сейчас этот метод иногда используют в лабораториях для получения других кетонов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

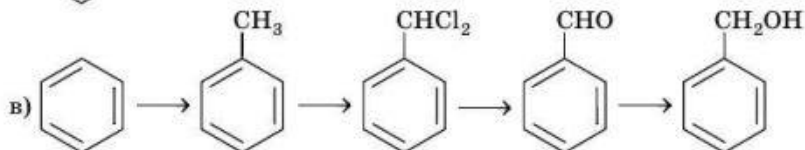
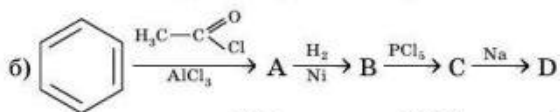
1. Напишите уравнения реакций пропионового альдегида с водородом, водой, этанолом, синильной кислотой, гидросульфитом натрия, хлором, аммиачным раствором оксида серебра, раствором перманганата калия.
2. Как получить из формальдегида бутанол-1, из ацетальдегида — бутанол-2, из ацетона — 2-метилбутанол-2? Напишите уравнения реакций.
3. Заполните таблицу, записав реакции, при помощи которых могут быть получены ацетальдегид, ацетон, ацетофенон. Учтите, что не все перечисленные карбонильные соединения могут быть получены всеми приведёнными в таблице методами.

Методы получения	Ацетальдегид	Ацетон	Ацетофенон
Окисление спиртов			
Гидролиз геминальных диалогенидов			
Гидратация алкинов			
Декарбоксилирование солей карбоновых кислот			
Ацилирование аренов			

4. Как опытным путём доказать, что «медное зеркало» представляет собой оксид меди(I), а не металлическую медь?
5. Акролеин (пропен-2-аль) — бесцветная жидкость с неприятным запахом пригорелой пищи. Напишите уравнения реакций акролеина с бромной водой, бромоводородом, синильной кислотой, водородом на никелевом катализаторе.
6. Неизвестное соединение имеет формулу C_4H_8O . Оно реагирует с хлоридом фосфора(V) и образует вещество состава $C_4H_8Cl_2$, восстанавливается водородом до соединения $C_4H_{10}O$, но не вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра. Назовите неизвестное вещество и предложите метод его синтеза из бутана.

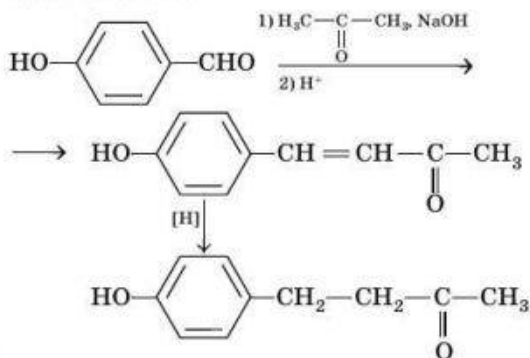
7. Напишите уравнения реакций, отвечающие следующим схемам превращений:

а) $C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 \rightarrow$ пропанол-2 $\rightarrow$ ацетон $\rightarrow$ бромацетон $\rightarrow$ 1-гидроксипропанон-2;



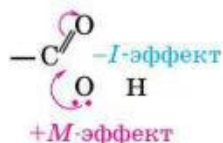
г) этан $\rightarrow$ бромэтан $\xrightarrow{\text{KOH, спирт, } t}$ $X_1 \rightarrow$ этаналь $\rightarrow X_2 \rightarrow$ дивинил.

8. Расположите перечисленные соединения в порядке увеличения содержания в них енольной формы: ацетальдегид, ацетон, дихлоруксусный альдегид.
9. В результате альдольно-кетоновой конденсации ацетона сначала образуется диацетоновый спирт, а затем — неопределённый кетон, называемый окисью мезитила. Приведите формулы этих соединений.
10. Можно ли получить гидратацией алкинов формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, ацетон, метилэтилкетон, дифенилкетон (бензофенон)? Мотивируйте свой ответ.
11. Запишите уравнения реакций, используемых для синтеза «кетона малины».



12. К смеси ацетальдегида и пропионового альдегида общей массой 1,46 г добавили избыток аммиачного раствора оксида серебра и получили осадок массой 6,48 г. Определите массовые доли веществ в смеси.
13. К бензойному альдегиду массой 6,36 г добавили свежесажённый гидроксид меди(II), полученный из 22,4 г сульфата меди(II). Рассчитайте массу образовавшегося оксида меди(I).

Карбоновыми кислотами (рис. 94) называют вещества, в молекулах которых содержится особая карбоксильная группировка, состоящая из связанных между собой карбонильной и гидроксильных групп. Взаимное влияние карбонила и гидроксила приводит к существенному перераспределению электронной плотности, так как p -орбиталь атома кислорода гидроксильной группы участвует в π -перекрывании с π -системой карбонила. Это проявляется в виде положительного мезомерного эффекта гидроксила, который противонаправлен индуктивному эффекту этой группы.



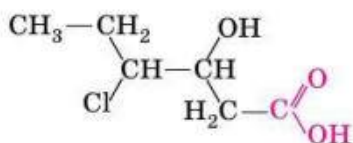
Смещение электронной плотности от атома кислорода гидроксильной группы приводит к возрастанию кислотных свойств, причём гораздо более сильному, чем в феноле, где также действует $+M$ -эффект. Иными словами, соседство карбонильной группы усиливает поляризацию связи $\text{O}-\text{H}$.



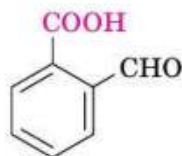
Рис. 94. Карбоновые кислоты.
Окраска олеиновой кислоты вызвана её окислением

С другой стороны, величина частичного положительного заряда на карбонильном углероде за счёт смещения электронной плотности оказывается существенно ниже, чем в альдегидах и кетонах. Таким образом, карбоновые кислоты — это особый класс соединений, несмотря на то что в состав карбоксильной группы формально входят две функциональные группы, изученные нами ранее.

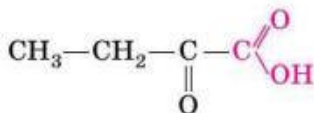
Названия карбоновых кислот всегда оканчиваются на **-овая** и словом «кислота». Карбоксильная группа по старшинству превосходит карбонил и гидроксил, поэтому при наличии в кислоте этих функциональных групп их обозначение выносят в приставку.



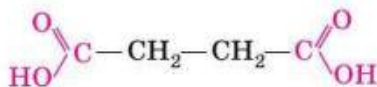
3-Гидрокси-4-хлоргексановая кислота



2-Формилбензойная кислота

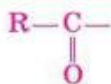


2-Оксобутановая (щавелево-уксусная) кислота



Бутандиовая (янтарная) кислота

Фрагмент молекулы карбоновой кислоты, полученный отрывом от неё группы OH, называют ацильным заместителем (ацилом). Названия ацильных групп происходят от названий кислот:



Ацил

$\text{R} = \text{H}$	— формил;
$\text{R} = \text{CH}_3$	— ацетил;
$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$	— пропионил;
$\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$	— бутирил;
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$	— бензоил.

Названия солей и других производных карбоновых кислот получают из названия ацильного радикала заменой суффикса **-ил** на суффикс **-ат**. Так, соли уксусной кислоты (заместитель — ацетил) называют ацетатами, а бутановой (масляной) кислоты (заместитель — бутирил) — бутиратами.





Предельные одноосновные карбоновые кислоты образуют гомологический ряд общей формулы $C_nH_{2n+1}COOH$. Первые его представители (табл. 21) имеют тривиальные названия, уже знакомые вам по названиям альдегидов этих кислот. Часто эти названия указывают на природный источник, откуда впервые была получена та или иная кислота. Так, муравьиную кислоту шведский химик Карл Шееле впервые выделил из муравьёв, уксусная кислота входит в состав уксуса, масляная придаёт неприятный привкус прогорклому сливочному маслу, изовалериановая (3-метилбутановая) содержится в корне валерианы, капроновая найдена в козьем молоке (от лат. *capra* — коза).

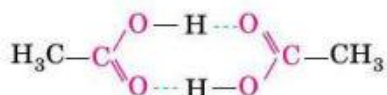
Низшие карбоновые кислоты представляют собой подвижные бесцветные жидкости с резким, неприятным запахом, неограниченно растворимые в воде. С ростом размера углеводородного заместителя сродство кислот к воде уменьшается. Так, пропионовая кислота, хотя и смешивается с водой в любых соотношениях, в отличие от уксусной, может быть выделена из концентрированных водных растворов высаливани-

Таблица 21

**Гомологический ряд
предельных одноосновных карбоновых кислот**

Формула	Систематическое название	Тривиальное название	Т. пл., °C	Т. кип., °C
$HCOOH$	Метановая	Муравьиная	8	100
CH_3COOH	Этановая	Уксусная	17	118
C_2H_5COOH	Пропановая	Пропионовая	-21	141
$CH_3CH_2CH_2COOH$	Бутановая	Масляная	-5	163
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Пентановая	Валериановая	-34	186
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Гексановая	Капроновая	-2	205
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Гексадекановая	Пальмитиновая	63	разл.
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Октадекановая	Стеариновая	69	разл.

ем, например добавлением хлорида кальция. Кислоты имеют более высокие температуры плавления и кипения по сравнению с соответствующими им спиртами и альдегидами. Это объясняется образованием водородных связей между молекулами кислоты — настолько прочных, что они сохраняются даже в растворах кислот в органических растворителях и в пара́х. Так, в пара́х уксусной кислоты наряду с мономерными молекулами присутствует значительная доля димера.



Безводная уксусная кислота застывает уже при 16 °С, образуя красивые кристаллы, похожие на лёд, поэтому её называют ледяной (рис. 95). В кристаллах между молекулами уксусной кислоты образуются особенно прочные водородные связи.

Муравьиная кислота ядовита, при попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Даже очень небольшие количества этого вещества, содержащиеся в выделениях муравьёв, чувствительны для человека. Муравьиная кислота кипит при 100,6 °С, что делает невозможным получение чистой, не содержащей воду кислоты перегонкой её водного раствора.

Высшие карбоновые кислоты, например пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, входящие в состав жиров, представляют собой твёрдые, жирные на ощупь вещества, почти нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях.

Химические свойства карбоновых кислот можно условно разделить на четыре группы реакций (схема 13).

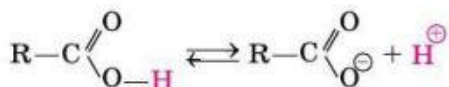


Рис. 95. Кристаллы ледяной уксусной кислоты

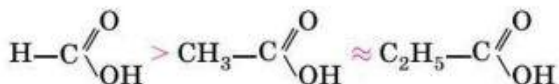


Рассмотрим последовательно каждую из этих групп.

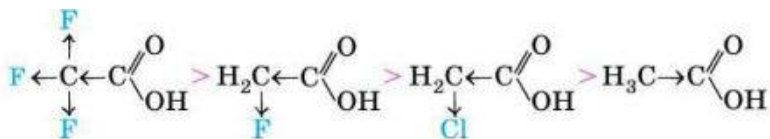
Кислотные свойства обусловлены отщеплением катиона водорода при гетеролитическом разрыве связи O—H. В водных растворах карбоновые кислоты частично распадаются на ионы.



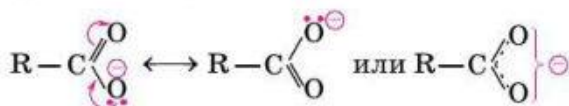
Предельные карбоновые кислоты — это слабые электролиты. О смещении равновесия влево свидетельствует тот факт, что даже сильно разбавленные водные растворы кислот имеют резкий запах. Первый представитель гомологического ряда — *муравьиная кислота* — по силе несколько превосходит остальные. Но уже в *уксусной кислоте* положительный индуктивный эффект метильной группы приводит к понижению кислотности. По мере увеличения размера углеводородного заместителя кислотность меняется незначительно, так как индуктивный эффект быстро затухает по цепи σ-связей. Таким образом, сила кислот меняется в ряду



Увеличить силу карбоновой кислоты удаётся введением в α-положение к карбоксильной группе электроноакцепторных заместителей, например атомов галогенов, гидроксильной или нитрогруппы, а также второго карбоксила. Так, если степень диссоциации 0,1 М уксусной кислоты составляет 1,3%, то для хлоруксусной кислоты той же концентрации она равна 12%, для фторуксусной — 16%, а трифторуксусная кислота по силе превосходит ортофосфорную.

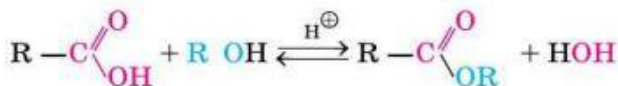


Карбоновые кислоты проявляют все свойства, характерные для кислот. Они изменяют окраску индикаторов, реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями и солями. (Напишите уравнения взаимодействия карбоната кальция и гидроксида меди(II) с пропионовой кислотой.) Карбоксилат-анион, образующийся при потере молекулой карбоновой кислоты катиона водорода (депротонировании), стабилизирован сопряжением.

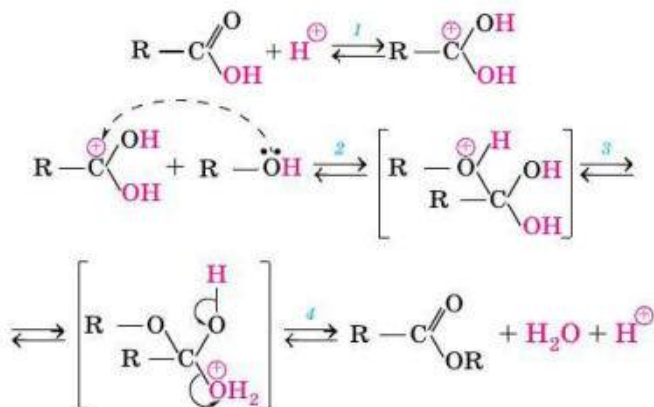


Таким образом, электронная плотность π -связи оказывается равномерно распределённой между двумя атомами кислорода и атомом углерода карбоксильной группы.

На атоме углерода в карбоксильной группе находится частичный положительный заряд, хотя и более слабый, чем в карбонильных соединениях. Поэтому реакции нуклеофильного присоединения, изученные на примере альдегидов и кетонов, для карбоновых кислот не характерны. Реакции карбоновых кислот с нуклеофилами протекают более сложно. Рассмотрим взаимодействие карбоновых кислот со спиртами, выступающими в роли нуклеофилов (схема 14). Спирт — слабый нуклеофил, поэтому для проведения реакции с целью увеличения положительного заряда на атоме углерода исходную карбоновую кислоту часто подкисляют сильной минеральной кислотой, например серной (см. схему 14, стадию 1). С другой стороны, карбоксильная группа, в отличие от карбонильной, стабилизирована сопряжением, поэтому атака нуклеофила на карбоксильный атом углерода (см. схему 14, стадию 2) сопровождается последующим отщеплением (см. схему 14, стадии 3, 4), которое позволяет атому углерода вновь вернуться в исходное состояние sp^2 -гибридизации и участвовать в образовании π -связи. Суммарно процесс можно представить как



Механизм реакции этерификации



1 — протонирование СО-группы кислоты (кислотный катализ);

2 — нуклеофильная атака спирта (присоединение по атому С);

3 — миграция катиона водорода;

4 — отщепление молекулы воды и катиона водорода.

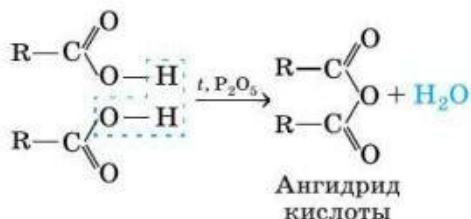
Если бы мы не описали механизм реакции, впервые изученный с использованием спирта, содержащего изотоп кислорода-18, то могло бы показаться, что данная реакция сводится к простой замене атома водорода в исходной кислоте на радикал.

Полученное соединение называют *сложным эфиром*, а описанный процесс — *реакцией этерификации*. Её проводят при кипячении смеси исходной карбоновой кислоты и спирта, подкисленной каплей концентрированной серной кислоты. Образующийся сложный эфир отгоняют, что смещает равновесие вправо.

Существуют и другие реакции, приводящие к замещению гидроксила, входящего в состав карбоксильной группы, на другие атомы или группы атомов. Например, при нагревании смеси карбоновой кислоты с хлоридом фосфора(V) происходит энергичная реакция образования *хлорангидрида*.

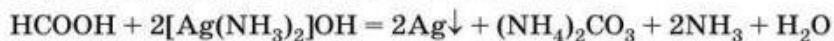


Под действием водоотнимающих средств карбоновые кислоты превращаются в *ангидриды* (что означает «обезвоженная кислота»).



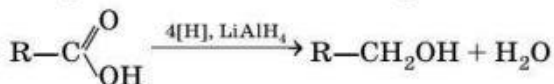
Напомним, что действие концентрированной серной кислоты на муравьиную кислоту приводит к образованию угарного газа CO.

В отличие от альдегидов, карбоновые кислоты достаточно устойчивы к действию даже такого сильного окислителя, как перманганат калия. Исключение составляет муравьиная кислота, которая проявляет восстановительные свойства благодаря наличию альдегидной группы. Подобно альдегидам, она вступает в реакцию «серебряного зеркала».



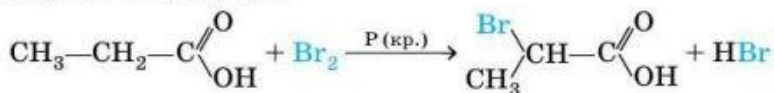
Безводные карбоновые кислоты, например ледяная уксусная кислота, при поджигании горят, окисляясь до углекислого газа и воды.

Сильные восстановители, такие как литийалюмогидрид, превращают карбоновые кислоты в спирты.

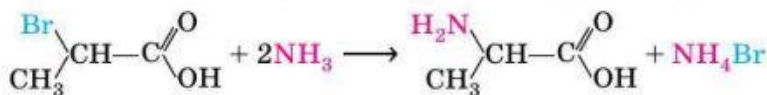


В препаративных целях вместо кислоты часто используют соль или сложный эфир. Восстановление хлорангидрида кислоты в этих условиях приводит к образованию альдегида.

Электроноакцепторный характер карбоксильной группы оказывает влияние на соседний с ней атом углерода, делая связи C—H более подвижными. Это означает, что атомы водорода при углероде, расположенном рядом с карбоксильной группой, легко замещаются на галоген — хлор или бром. Эти реакции обычно проводят в присутствии небольшого количества красного фосфора.



Атом галогена в полученных галогензамещённых карбоновых кислотах легко замещается под действием нуклеофильных реагентов. Так, действием на 2-бромпропионовую кислоту аммиака получают 2-аминопропионовую кислоту (аланин).



Лабораторный опыт 9.

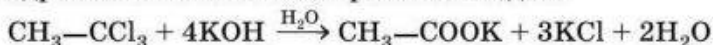
Свойства уксусной кислоты

1. Ознакомьтесь со свойствами выданной вам уксусной кислоты: отметьте её цвет, запах, растворимость в воде. Пользуясь индикатором, определите кислотность приготовленного раствора.

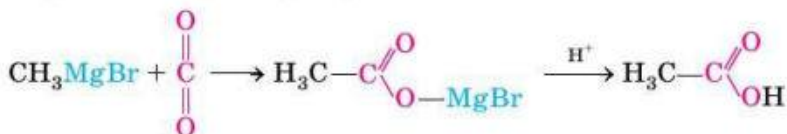
2. Изучите отношение уксусной кислоты к цинку, оксиду меди(II), карбонату кальция. Что наблюдаете в каждом случае? Напишите уравнение реакции.

3. Налейте в пробирку 1 мл уксусной кислоты, 1 мл этанола и несколько капель концентрированной серной кислоты. Осторожно нагрейте пробирку в стакане с кипящей водой. Что наблюдаете? Запах какого вещества вы ощущаете? Напишите уравнение реакции.

Для получения карбоновых кислот часто прибегают к окислению не только спиртов и альдегидов, но и углеводов. С высоким выходом соли карбоновых кислот образуются при гидролизе геминальных тригалогенидов.



Удобным методом получения кислот служит взаимодействие реактива Гриньяра с углекислым газом.



В ходе этой реакции происходит увеличение углеродной цепи на один атом.

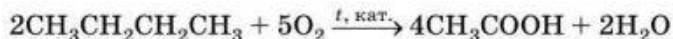
Муравьиную кислоту, используемую для создания кислотной среды при крашении тканей, а также в синтезе лекарств, средств защиты растений, красителей, в промышленности получают из оксида углерода(II). Пропуская угарный газ при



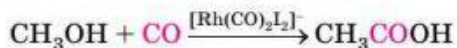
повышенной температуре и давлении над расплавом гидроксида натрия, синтезируют формиат натрия, который действием серной кислоты переводят в муравьиную кислоту.



Уксусную кислоту получают окислением ацетальдегида кислородом воздуха на марганцевом катализаторе или прямым каталитическим окислением бутана.



В последние годы во всём мире активно стало развиваться производство уксусной кислоты карбонилированием метанола — взаимодействием его с угарным газом.



Процесс проводят в растворе при небольшом нагревании с использованием катализатора — иода и карбонильных комплексов родия. Уксусную кислоту, предназначенную для пищевых целей, получают брожением яблочного или виноградного сока.

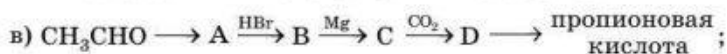
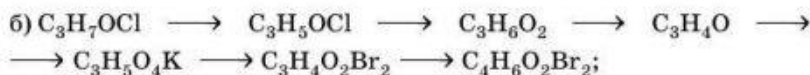
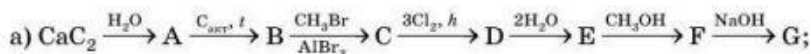
Уксусная кислота находит широкое применение в народном хозяйстве. В больших количествах она расходуется на получение ацетатного волокна (искусственного шёлка), как реагент при производстве лекарственных препаратов, красителей. Сложные эфиры уксусной кислоты — хорошие растворители пластмасс. Ацетаты алюминия и железа находят применение в качестве протрав при крашении тканей. Ацетат аммония был предложен в качестве средства для борьбы с гололёдом, которое не вызывает засоления почвы.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Докажите, что карбоксильная группа — это особая функциональная группа, а не простое объединение карбонильной и гидроксильной групп.
2. Изобразите структурные формулы изомасляной (2-метилпропионовой), пивалевой (2,2-диметилпропионовой), фенилуксусной, этандиовой (щавелевой), 4-нитробензойной кислот.
3. Расположите кислоты в порядке увеличения их силы: пропионовая, 2-хлорпропионовая, 3-хлорпропионовая, 2-фторпропионовая, 2,2-дифторпропионовая, 2,2-диметилпропионовая.

4. Предложите способ, как можно отличить уксусную кислоту от муравьиной.
5. Напишите уравнения реакций уксусной кислоты с этанолом, пропионовой кислоты с метанолом, муравьиной кислоты с пропанолом-2.
6. Напишите уравнения реакций 2-бромпропионовой кислоты с цианидом натрия, водным и спиртовым раствором гидроксида калия (с последующим подкислением). Назовите полученные продукты.
7. Предложите способ получения аланина (2-аминопропионовой кислоты) из пропанола-1, валериановой кислоты из 1-бромбутана.
8. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам:

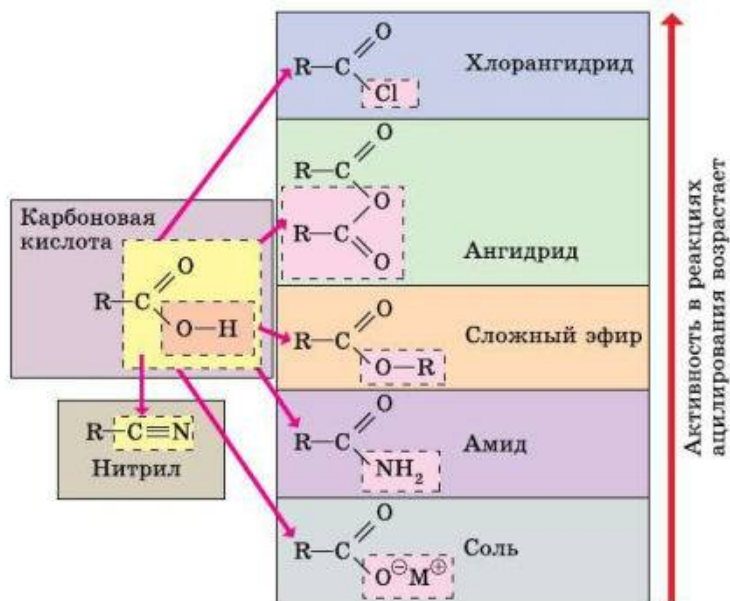


9. В шести пробирках без этикеток находятся метанол, гексанол-1, водный раствор хлорида натрия, формалин, уксусная кислота, аммиачный раствор оксида серебра. Как различить содержимое пробирок, не используя других реактивов?
10. Для этерификации неизвестной предельной одноосновной кислоты массой 12 г необходим спирт такой же массы. При этом образуется 20,4 г сложного эфира. Определите формулу кислоты.

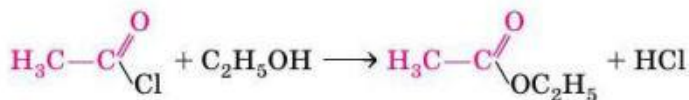
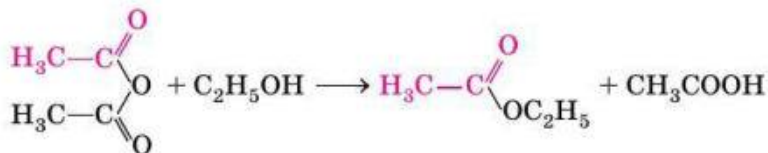
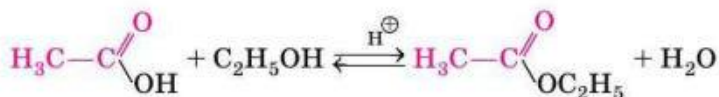
§ 50 Функциональные производные карбоновых кислот

Вещества, образующиеся при замене гидроксила, входящего в состав карбоксильной группы, на другие атомы или группы атомов, называют **функциональными производными карбоновых кислот** (схема 15). Под действием воды все они гидролизуются до соответствующих кислот.

Функциональные производные карбоновых кислот



Эти соединения могут быть использованы вместо карбоновой кислоты во многих реакциях с нуклеофилами. Например, при проведении этерификации вместо уксусной кислоты можно взять её ангидрид или хлорангидрид.



Приведённые реакции — это примеры *ацилирования*, т. е. введения в молекулу ацильного заместителя.

Все функциональные производные карбоновых кислот, представленные в правой части схемы 15, являются ацилирующими агентами и могут быть использованы для введения ацильного заместителя. Активность этих соединений в реакциях ацилирования зависит от величины положительного заряда на атоме углерода функциональной группы. Она наиболее высокая у хлорангидридов, чуть ниже — у ангидридов. Соединения этих классов предпочтительно использовать в синтезе. Напомним, что при помощи хлорангидрида удаётся ацилировать даже ароматические углеводороды (напишите уравнение реакции ацилирования бензола хлористым ацетилом).

Хлорангидрид (хлористый ацетил) и ангидрид уксусной кислоты (рис. 96) представляют собой бесцветные жидкости, дымящие на воздухе. Они энергично гидролизуются водой, превращаясь в кислоту:

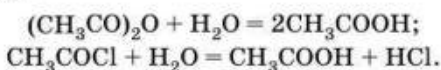
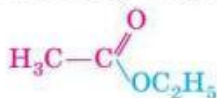
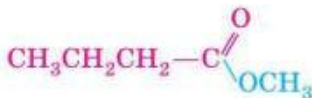


Рис. 96. Ангидриды уксусной и maleиновой кислот

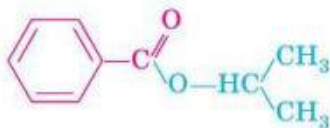
Сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам с тем же числом атомов углерода. Названия этих веществ составляют из названий алкильного радикала спирта и ацильного радикала кислоты, например:



Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты)



Метилбутират (метиловый эфир масляной кислоты)



Изопропилбензоат (изопропиловый эфир бензойной кислоты)

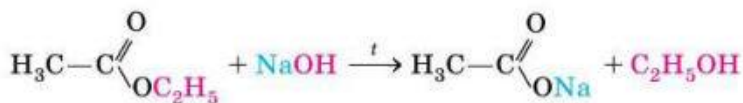
Многие сложные эфиры — это жидкости, часто с приятным запахом, напоминающим фрукты и ягоды. Так, этилгептаноат (этиловый эфир гептановой кислоты) имеет запах смородины, этилбутират и isoамилбутират (эфир 3-метилбу-

танола-1 и масляной кислоты) — ананасов, изоамилизавалерат (эфир 3-метилбутанола-1 и 3-метилбутановой кислоты) — яблочк, изоамилацетат — груш. Некоторые из этих веществ применяют в качестве добавок в парфюмерии и пищевой промышленности. Этилацетат используют как растворитель.

Главную часть пчелиного воска составляет мирициловый эфир пальмитиновой кислоты. Помимо этого, воск содержит свободные высшие карбоновые кислоты и алканы (рис. 97).

Жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот. Сложные эфиры могут быть образованы не только органическими, но и минеральными кислотами. Со сложными эфирами серной кислоты вы уже познакомились в § 44.

Все сложные эфиры подвержены гидролизу. Для ускорения гидролиза к сложному эфиру добавляют кислоту или основание. Наиболее быстро происходит щелочной гидролиз, называемый *омылением*. Он позволяет получить спирт и соль карбоновой кислоты.



Соли карбоновых кислот (карбоксилаты) представляют собой твёрдые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Водные растворы солей щелочных и щёлочноземельных металлов из-за гидролиза имеют щелочную реакцию среды. *Электролиз* водных растворов солей карбоновых кислот протекает иначе, чем солей минеральных кислородсодержащих кислот. Карбоксильные группы, входящие в со-

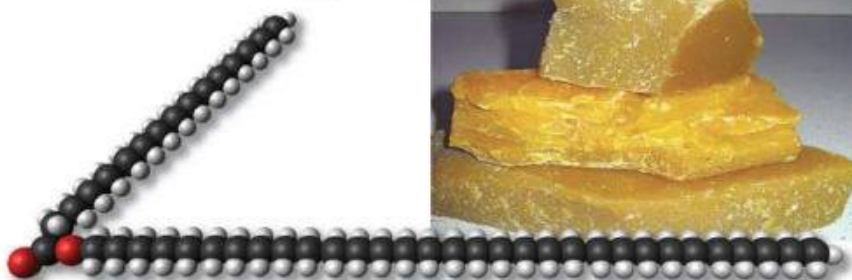
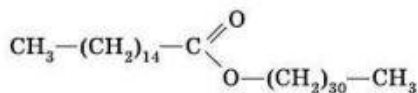


Рис. 97. Пчелиный воск содержит более 70% мирицилового эфира пальмитиновой кислоты

став анионов, на поверхности анода окисляются до углекислого газа, а углеводородные остатки удваиваются, превращаясь в углеводороды. Так, при электролизе водного раствора пропионата натрия на аноде выделяется бутан.



Этот метод получения углеводородов называют синтезом Кольбе.

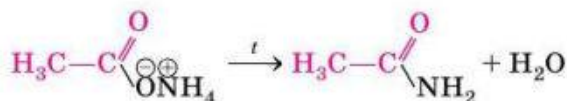
Лабораторный опыт 10. Соли карбоновых кислот

1. Растворите в воде несколько кристалликов ацетата натрия. При помощи индикатора определите кислотность среды. К раствору по каплям прибавляйте 20%-ю серную кислоту до тех пор, пока среда не станет кислотной. Запах какого вещества вы ощущаете? Запишите уравнение реакции.

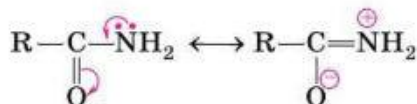
2. Прodelайте аналогичный опыт со стеаратом натрия. Какое вещество выпадает в осадок?

3. К раствору стеарата натрия прилейте раствор хлорида кальция. Что наблюдаете? Объясните, почему хозяйственное мыло не мылится в жёсткой воде.

При нагревании соли щелочных металлов плавятся без разложения, соли большинства двухзарядных катионов разлагаются, образуя карбонильные соединения, а соли аммония отщепляют воду, превращаясь в амиды.

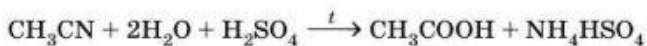


Амид уксусной кислоты (ацетамид) — это легкоплавкое (т. пл. 82 °С) кристаллическое вещество, кристаллизующееся из водного раствора в форме игольчатых кристаллов. Расплавленный ацетамид хорошо растворяет многие органические вещества. Амиды — плохие ацилирующие агенты, так как неподелённая пара, находящаяся на атоме азота, сопряжена с двойной связью C=O.

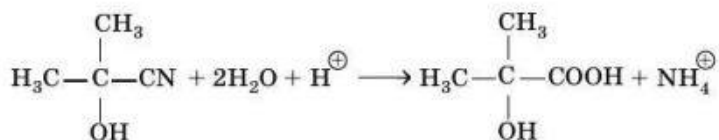


Поэтому гидролиз амидов происходит очень медленно.

Если на амид или аммонийную соль карбоновой кислоты подействовать фосфорным ангидридом, она полностью отщепляет воду и образует нитрил RCN . Так называют органические производные синильной кислоты HCN , в которых водород замещён на углеводородный радикал. Ацетонитрил CH_3CN представляет собой бесцветную ядовитую жидкость с характерным запахом. Это хороший растворитель для многих неорганических солей, причём их растворы, подобно водным, проводят электрический ток. При нагревании нитрилы постепенно гидролизуются до карбоновых кислот, особенно легко эта реакция идёт в присутствии кислоты или основания.



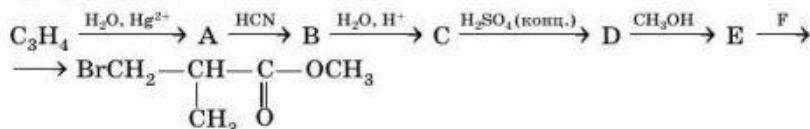
Нитрилы удобно получать замещением атомов галогена в алкилгалогенидах (см. § 42). *Циангидрины* — продукты присоединения синильной кислоты к карбонильным соединениям — представляют собой нитрилы α -гидроксикислот.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие вещества называют функциональными производными карбоновых кислот? Приведите примеры.
2. Рассмотрите электронное строение ацетамида (амида уксусной кислоты). Изобразите предельные резонансные структуры.
3. Сложные эфиры фенола получают действием на фенол ангидридов или хлорангидридов кислот. Напишите уравнения реакций синтеза фенилацетата и фенилбензоата.
4. Неизвестная соль окрашивает пламя горелки в жёлтый цвет, при нагревании с гидроксидом натрия образует газ, который в 2 раза тяжелее воздуха, а при проведении электролиза её водного раствора на аноде выделяется алкан, образующий три различных монохлорпроизводных. Назовите неизвестную соль.
5. Предложите схему синтеза изомасляной (2-метилпропионовой) кислоты исходя из пропана.
6. Получите 1-бромэтилбензол исходя из бензола.
7. Как хлористый пропионил взаимодействует с водой, метанолом, аммиаком, бензолом? Напишите уравнения реакций.

8. Определите неизвестные вещества в приведённой схеме превращений.



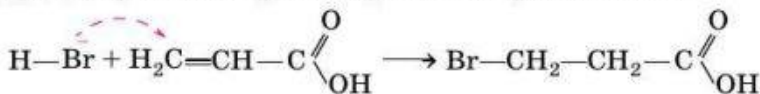
9. При щелочном гидролизе 74 г сложного эфира получили 98 г калийной соли предельной одноосновной кислоты и 32 г спирта. Определите формулу эфира.

§ 51 Многообразие карбоновых кислот

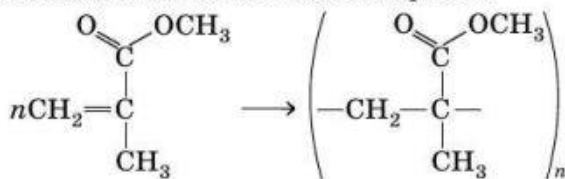
Познакомимся с отдельными, наиболее важными представителями карбоновых кислот, не относящихся к гомологическому ряду предельных одноосновных кислот (табл. 22).

Непредельные и ароматические кислоты, т. е. вещества, содержащие наряду с карбоксильной группой кратные связи между атомами углерода или бензольное ядро, по силе несколько превосходят соответствующие им предельные одноосновные кислоты.

Простейшие непредельные кислоты — акриловую $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и метакриловую $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ — используют в производстве полимерных материалов. Акриловая кислота представляет собой жидкость с резким запахом, смешивающуюся с водой в любых соотношениях. Метакриловая кислота при температуре ниже 16°C образует бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Для обеих кислот характерны реакции присоединения по двойной связи. Влияние карбоксильной группы на кратную связь сводится к тому, что присоединение несимметричных реагентов, например бромоводорода, протекает против правила Марковникова.



Полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты получают пластик полиметилметакрилат.

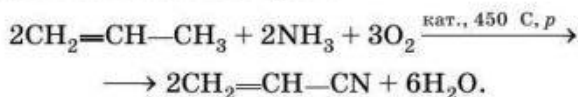


В быту его называют органическим стеклом.

Важнейшие непредельные, ароматические и дикарбоновые кислоты

Формула	Систематическое название	Тривиальное название	Т. пл., °С	Т. кип., °С
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	Пропеновая	Акриловая	13	142
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	<i>транс</i> -Бутен-2-овая	Кротоновая	72	180
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	2-Метилпропеновая	Метакриловая	16	162
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	<i>цис</i> -Октадецен-9-овая	Олеиновая	13	разл.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Бензойная	Бензойная	122	249
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	Фенилэтановая	Фенилуксусная	76	266
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	<i>транс</i> -3-Фенилпропеновая	Коричная	133	300
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Этандиовая	Щавелевая	190	разл.
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Пропандиовая	Малоновая	136	разл.
$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$	Бутандиовая	Янтарная	185	разл.
$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$	Гександиовая	Адипиновая	152	разл.
$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	<i>цис</i> -Бутен-2-дионая	Малеиновая	130	разл.

Нитрил акриловой кислоты в настоящее время производят окислительным аммонолизом пропилена, пропускавая газовую смесь пропилена, аммиака и кислорода над кобальто-молибденовым катализатором:



Помимо акрилонитрила в ходе этой реакции образуется небольшое количество ацетонитрила, используемого как растворитель. Гидролиз акрилонитрила приводит к образованию акриловой кислоты.

В состав растительных жиров входят высшие непредельные кислоты: *олеиновая, линолевая, линоленовая*. В отличие от своих предельных аналогов, они представляют собой маслянистые жидкости (от лат. *oleum* — масло), малорастворимые в воде и постепенно темнеющие на воздухе из-за окисления кислородом кратных связей $\text{C}=\text{C}$ с образованием полимерных продуктов (см. рис. 94). Растительные масла, содержащие большое количество непредельных кислот, например льняное, при нанесении их тонким слоем на древесину высыхают, давая тонкую прозрачную плёнку. Поэтому художники, готовя краску, растирают пигменты на льняном масле.

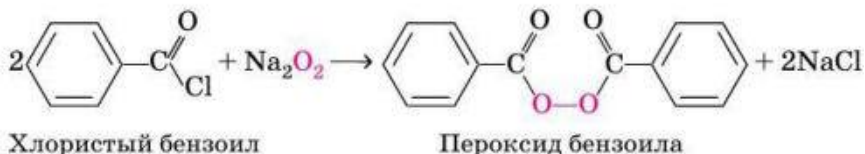
Для непредельных кислот, как и для алкенов, характерна *цис-транс*-изомерия. Олеиновая кислота представляет собой *цис*-изомер. В присутствии небольшого количества азотной кислоты она затвердевает, превращаясь в изомерную ей элаидиновую кислоту, которая имеет более высокую температуру плавления.



Простейшая *ароматическая кислота* — *бензойная* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 122°C), плохо растворимое в холодной

воде, но хорошо — в горячей. Если приготовить насыщенный раствор этого вещества в кипящей воде, а затем охладить, бензойная кислота выделяется в виде длинных игольчатых кристаллов. Этот способ, называемый перекристаллизацией, часто используют для очистки вещества от растворимых примесей. Очистить загрязнённый препарат бензойной кислоты можно и простым нагреванием. При повышении температуры твёрдая бензойная кислота возгоняется, сразу переходит в пар, минуя жидкое состояние. На холодных стенках сосуда из пара образуются крупные блестящие кристаллы.

Бензойная кислота в небольшом количестве безвредна для организма, зато губительна для бактерий. Именно поэтому она, а также её соли (бензоаты) используются в пищевой промышленности в качестве консерванта (рис. 98). Сложные эфиры бензойной кислоты входят в состав некоторых духов и одеколонов. Хлорангидрид бензойной кислоты (хлористый бензоил) часто применяют в синтезе. Взаимодействие его с пероксидом натрия приводит к образованию *пероксида бензоила*, используемого в медицине в качестве антисептика.



Связь внутри пероксидной группировки легко разрывается гомолитически, поэтому пероксид бензоила служит инициатором многих реакций, протекающих по радикальному механизму.

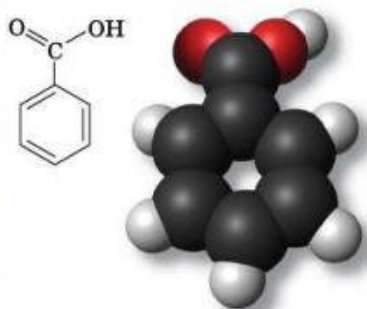
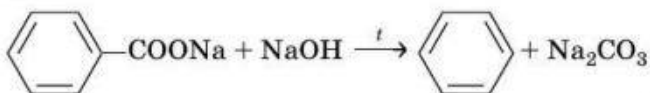


Рис. 98. Ягоды брусники содержат бензойную кислоту

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.})} \text{m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$$

Бензойную кислоту впервые получили в XVII в. из бензойной смолы. Позже при нагревании бензоата натрия с щёлочью был получен бензол, который и получил своё название от кислоты.

OC(=O)c1ccccc1.O=C(C)OC(=O)C>>CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)O.CC(=O)O

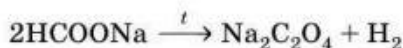
Салициловая кислота

Ацетилсалициловая кислота

293

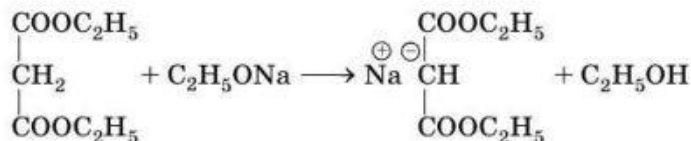
Молекула простейшей из дикарбоновых кислот — *щавелевой* (этандиовой) — состоит из двух карбоксильных групп, соединённых атомами углерода HOOC—COOH . Щавелевая кислота — кристаллическое вещество белого цвета, хорошо растворимое в воде. Карбоксильные группы, входящие в состав молекулы, взаимно влияют друг на друга, усиливая кислотные свойства. Поэтому щавелевая кислота сильнее муравьиной. Она легко переводит многие нерастворимые соединения железа и марганца в раствор в виде комплексов, поэтому добавляется в некоторые чистящие средства. Щавелевая кислота двухосновна и образует два ряда солей — средние (*оксалаты*) и кислые (*гидрооксалаты*). В воде растворимы лишь оксалаты щелочных металлов и аммония. Кислая калиевая соль щавелевой кислоты содержится в щавеле, придавая ему кислый вкус. Небольшие количества оксалата кальция образуются в организме человека и выводятся с мочой.

Оксалат натрия образуется при разложении формиата натрия.



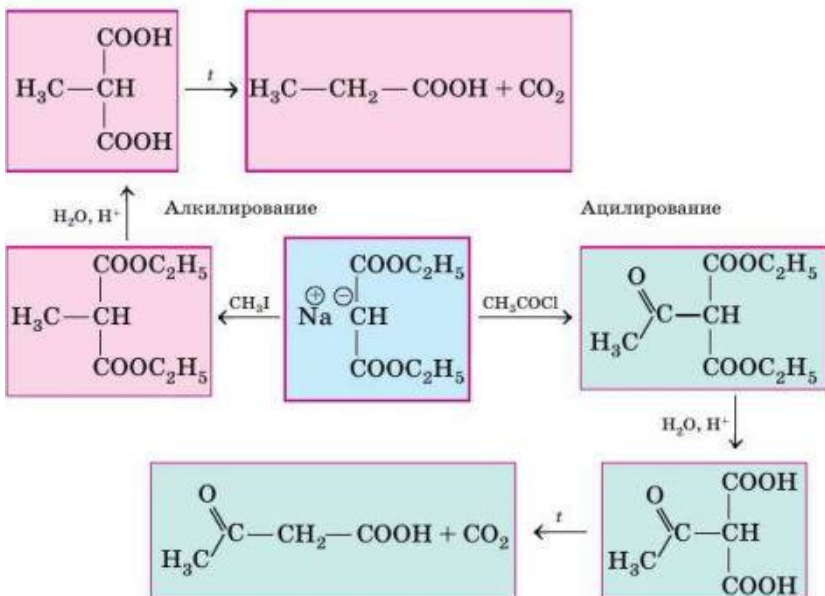
При подкислении полученной соли образуется щавелевая кислота. Таким способом её получают в промышленности.

Малоновая кислота $\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$ уникальна подвижностью водородного атома метиленовой группы, окружённой двумя карбоксильными группами, которые действуют как насос, скачивающий с него электронную плотность. В результате атом водорода при центральном углеродном атоме приобретает значительную кислотность. В наибольшей степени это проявляется в сложных эфирах малоновой кислоты, лишённых карбоксильных атомов водорода. Под действием сильного основания, например этилата натрия, малоновый эфир образует соль.



Это вещество является сильным нуклеофилом и легко вступает в реакции со многими электрофильными реагентами.

Синтезы на основе малонового эфира



ми, например алкилгалогенидами, хлорангидридами кислот, карбонильными соединениями (схема 16).

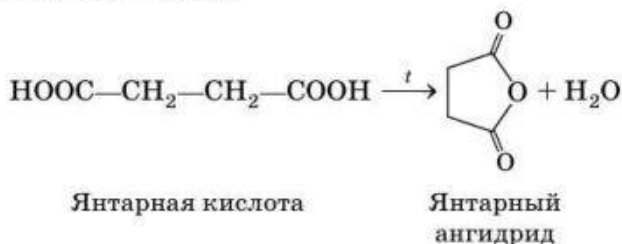
Реакции подобного рода позволяют модифицировать углеродный скелет и поэтому широко используются в органическом синтезе.

У дикарбоновых кислот, следующих за малоновой, карбоксильные группы разделены несколькими атомами углерода и не оказывают друг на друга существенного влияния.

Существуют три простейшие бензолдикарбоновые кислоты: *фталевая* (1,2-бензолдикарбоновая), *изофталевая* (1,3-бензолдикарбоновая) и *терефталевая* (1,4-бензолдикарбоновая). Все они представляют собой твёрдые кристаллические вещества, образующиеся при окислении ксилолов. Сложный эфир терефталевой кислоты и этиленгликоля находит широкое применение в виде пластика (полиэтилентерефталат, ПЕТ) и искусственного волокна (лавсан).

Многие дикарбоновые кислоты при нагревании разлагаются. Щавелевая кислота, отщепляя углекислый газ, переходит в муравьиную, малоновая распадается на углекислый газ и

уксусную кислоту. Иначе ведут себя кислоты, в которых две карбоксильные группы разделены двумя атомами углерода. Они при нагревании теряют воду, образуя циклический внутренний ангидрид, устойчивый именно в случае возникновения пятичленного цикла.



Фталевый ангидрид служит исходным веществом для получения некоторых красителей и индикаторов, например фенолфталеина.

Под действием аммиака циклические ангидриды превращаются в *имиды*.



Введение в молекулу карбоновой кислоты других функциональных групп, например карбонильной или гидроксильной, приводит к изменению их свойств, если эти группы расположены в α -положении к карбоксильной. 2-Гидроксипропионовая кислота называется *молочной*, так как содержится в кисломолочных продуктах — скисшем молоке, кефире, сыре. Интересно, что именно она придаёт кисловатый вкус квашеной капусте. В организме человека молочная кислота об-

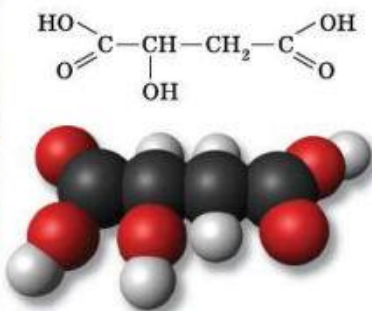


Рис. 99. Яблочная кислота содержится в ягодах рябины

разуется при восстановлении пировиноградной (2-оксипропионовой) кислоты. Повышение её содержания в мышцах при физической работе воспринимается нами как мышечная усталость. Молочная кислота содержит один асимметрический атом углерода, т. е. ей свойственна оптическая изомерия.

В природе широко распространены винная (2,3-дигидроксипропановая), лимонная и яблочная кислоты, содержащие гидроксильные группы (рис. 99, 100). Они представляют собой кристаллические вещества, кислые на вкус, хорошо растворимые в воде.

Гидроксильные группы в винной (2,3-дигидроксипропановой) кислоте настолько чувствительны к окислению, что она, подобно альдегидам, даёт реакцию «серебряного зеркала».

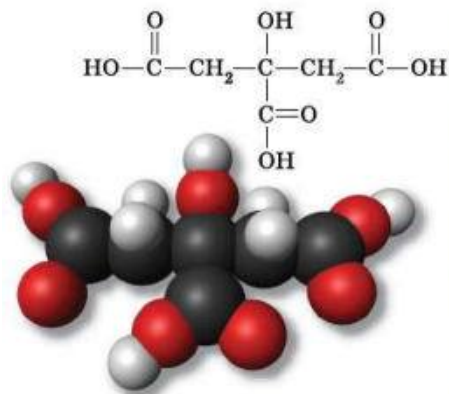
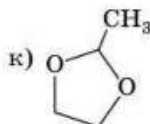
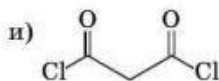
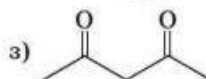
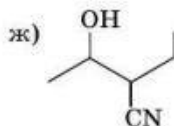
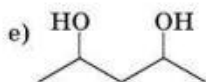
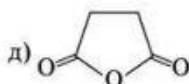
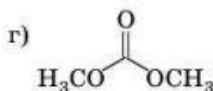
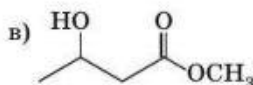
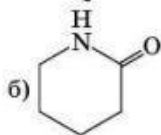
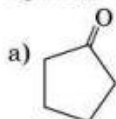
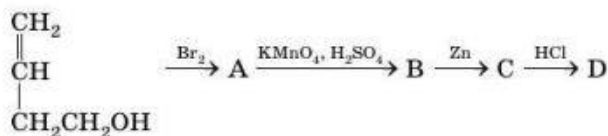


Рис. 100. Лимонная кислота содержится в плодах лимона

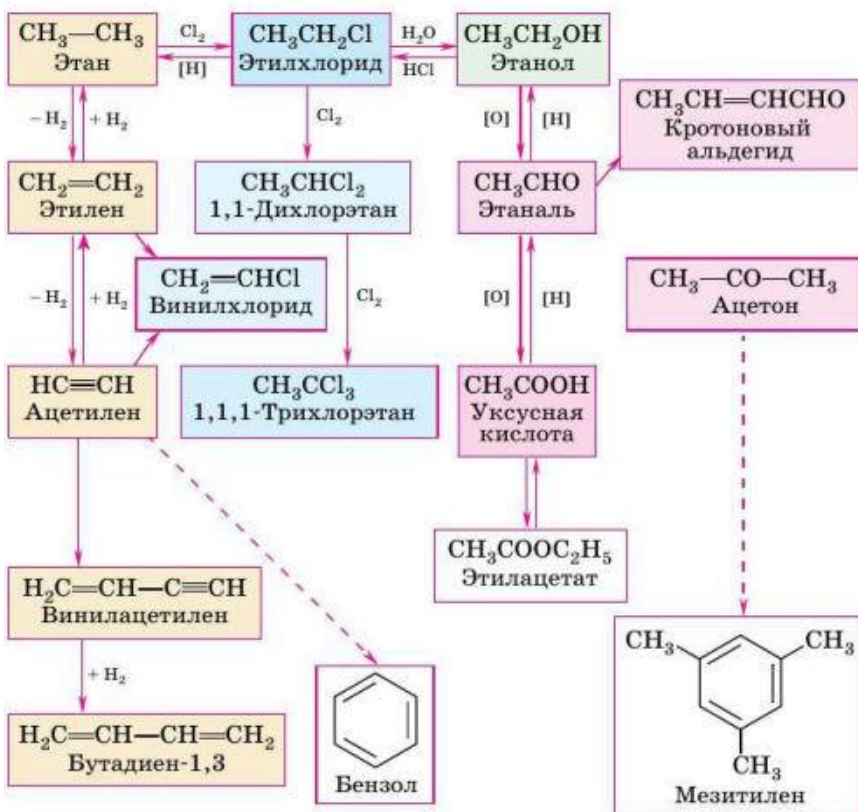
1. Изобразите *цис*- и *транс*-изомеры кротоновой (бутен-2-овой) и коричной (3-фенилпропеновой) кислот.
2. Гидратация олеиновой и элаидиновой кислот приводит к получению одного и того же продукта — гидроксистеариновой кислоты. Напишите уравнение реакции.
3. Предложите объяснение того факта, что элаидиновая кислота имеет более высокую температуру плавления, чем олеиновая.
4. К каким классам относятся соединения, формулы которых приведены ниже?



5. Проанализируйте приведённую схему и напишите формулы неизвестных веществ.



- 6*. В ацетоуксусной (3-оксобутановой) кислоте, как и в малоновой, есть атом углерода, расположенный между двумя электроноакцепторными группами. Предположите, как будет реагировать этиловый эфир этой кислоты (ацетоуксусный эфир) с этилатом натрия и далее с иодистым метилом и хлористым бензилом.

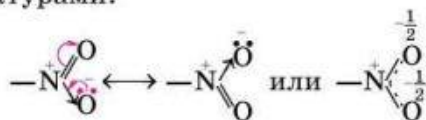


7. При помощи каких реагентов можно осуществить химические превращения, представленные на схеме 17, иллюстрирующие генетическую связь между различными классами углеводородов, галогенопроизводных и кислородсодержащих органических соединений?
8. Предложите схемы получения малоновой и янтарной кислот из этанола, а аспирина и салол (фенилового эфира салициловой кислоты) из бензола.
9. Неизвестное вещество А состава $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ реагирует с метанолом с образованием продукта В состава $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. При кипячении В с водным раствором гидроксида натрия получена соль $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$, которая при прокаливании с твердой щёлочью даёт жидкость С. Определите неизвестные вещества, запишите уравнения реакций.

АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 52 Нитросоединения

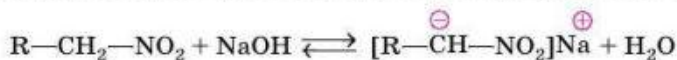
Нитросоединениями называют производные углеводов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу NO_2 . Эта группировка, входящая в состав азотной кислоты и оксида азота(IV), имеет плоское строение. Неподелённая электронная пара, находящаяся на атоме азота, образует единую π -систему с p -орбиталями атомов кислорода (рис. 101), что может быть описано следующими мезомерными структурами.



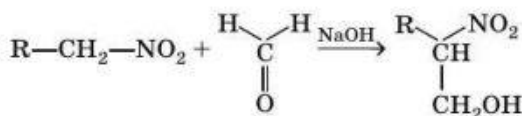
В названиях нитросоединений нитрогруппу обозначают приставкой **нитро-**: $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ — 1-нитропропан.

Большинство нитросоединений представляют собой ядовитые жидкости с характерным, часто приятным запахом. Например, нитробензол имеет запах миндаля. Нитроэтилен и трихлорнитрометан (хлорпикрин), напротив, обладают резким слезоточивым действием.

Нитрогруппа, подобно карбоксильной группе, проявляет акцепторные свойства, но они настолько сильно выражены, что атом водорода при соседнем с ней углеродном атоме становится подвижным. Под действием щёлочи он обратимо замещается на металл.



Нитросоединения и их соли с щелочными металлами способны выступать в роли метиленовой компоненты в реакциях альдольно-кетоновой конденсации, например:



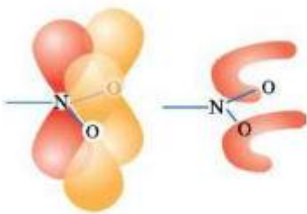


Рис. 101. Электронное строение нитрогруппы



Рис. 102. Взрывы при прокладке туннелей

Алифатические нитросоединения получают из алканов нитрованием (реакция Коновалова) и из алкилгалогенидов по реакции замещения (см. § 42). Ароматические нитросоединения образуются при нитровании аренов. Напомним, что нитрование предельных углеводородов проводят в автоклаве с использованием разбавленной азотной кислоты, а нитропроизводные аренов получают действием на ароматический углеводород нитрующей смесью, состоящей из концентрированных азотной и серной кислот.

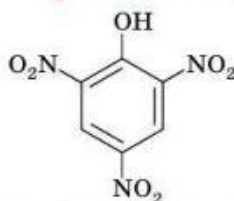
Введение в молекулу большого числа нитрогрупп делает её неустойчивой. Такие вещества при ударе или нагревании разлагаются со взрывом. Примерами могут служить *пикриновая кислота* (2,4,6-тринитрофенол), *гексоген* (относящийся к классу нитрамин), 2,4,6-*тринитротолуол* (схема 18). Последнее из этих соединений, обычно называемое *толом* или *тротилом*, представляет собой бесцветный порошок, малочувствительный к удару. Небольшие количества этого вещества при поджигании спокойно горят. Однако если нагреть в замкнутом пространстве, например в капсуле гранаты, несколько граммов этого вещества, происходит взрыв большой силы. Во взрывотехнике принято сравнивать мощность взрывных устройств с толом, т. е. измерять её в тротиловом эквиваленте. Для инициирования реакции обычно используют детонаторы — специальные вещества, очень чувствительные к удару, которые, взрываясь, и вызывают разложение тротила. Тринитротолуол находит применение не только в военном деле, он необходим для прокладки туннелей и добыwania горных пород (рис. 102).

Сложные эфиры азотной кислоты и многоатомных спиртов также взрывают при ударе или поджигании. Их бытовые названия часто содержат приставку *нитро-*, хотя с химической точки зрения это неверно.

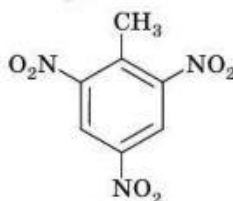
До того как было налажено производство тротила, широкое применение находил динамит — пористая масса, пропитанная глицеринтринитратом (тринитроглицерином). Сейчас он практически не используется. Для усиления детонации

Взрывчатые вещества

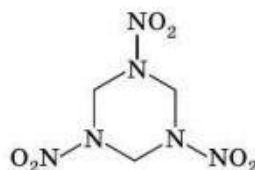
1. Нитросоединения и нитраминны



Пикриновая кислота

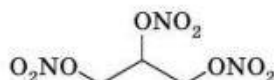


Тротил

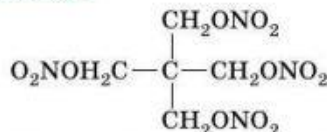


Гексоген

2. Сложные эфиры азотной кислоты

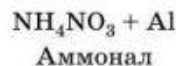
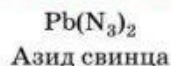


Нитроглицерин



Тетранитропентаэритрит

3. Неорганические вещества



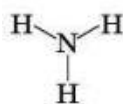
в некоторые взрывные устройства добавляют другой сложный эфир, образованный азотной кислотой и четырёхатомным спиртом пентаэритритом. Его техническое название — тетранитропентаэритрит (тэн) — также не отражает строение этого вещества.

Среди нитросоединений наибольшее значение имеет нитробензол, расходуемый на синтез анилина.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие соединения называют нитросоединениями? Приведите примеры.
2. Вещество 1-трет-бутил-3,5-диметил-2,4,6-тринитробензол благодаря приятному мускусному запаху используется в парфюмерном деле (ксилольный мускус). Напишите его формулу и изобразите формулы двух его изомеров и одного гомолога.
3. Предложите два способа получения нитроэтана из этана.
4. Предложите способ получения 1,3- и 1,4-динитробензола исходя из бензола.
5. Нитросоединения изомерны сложным эфирам азотистой кислоты. Изобразите формулы двух веществ, изомерных пропилнитриту $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—O—NO}$, назовите их и предложите способ получения.

Аминами называют органические производные аммиака, в которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородный заместитель. При замещении одного атома водорода образуются *первичные амины*, двух — *вторичные*, трёх — *третичные*.



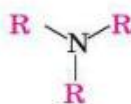
Аммиак



Первичный амин

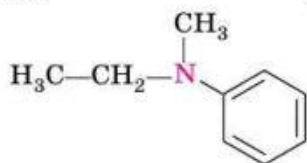
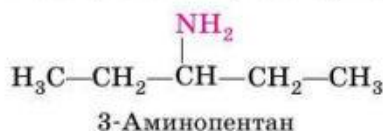


Вторичный амин



Третичный амин

Первичные, вторичные и третичные амины с одинаковым числом атомов углерода изомерны друг другу. Названия первичных аминов получают из названий углеводородов, добавляя приставку **амино-**. Вторичные и третичные амины обычно называют, перечисляя углеводородные заместители, прилегающие к атому азота, в алфавитном порядке.



Метилэтилфениламин

Низшие амины, содержащие в качестве заместителей метильные или одну этильную группу, при комнатной температуре представляют собой газы, амины с более тяжёлыми заместителями — жидкости и твёрдые вещества (табл. 23).

Между молекулами аминов, как и в аммиаке, существуют водородные связи. Благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию низшие амины хорошо растворимы в воде, по мере увеличения числа атомов углерода растворимость в воде уменьшается. Запах метиламина напоминает аммиак, триметиламин пахнет селедкой (он присутствует в селедочном рассоле), а диамины путресцин и кадаверин, образу-



Простейшие алифатические амины

Формула	Название	Т. пл., °C	Т. кип., °C
CH_3NH_2	Метиламин	-94	-6
CH_3NHCH_3	Диметиламин	-93	7
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Триметиламин	-117	3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Этиламин	-81	17
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	Диэтиламин	-48	56
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	Триэтиламин	-115	89

щиеся при распаде аминокислот, имеют очень неприятный «трупный» запах. К числу аминов, образующихся в организме в результате обмена веществ, относятся аминоспирт коламин (этанолламин) и его производное — холин, встречающийся в свободном виде в грибах, картофеле, яичном желтке. Холин действует на организм человека, понижая кровяное давление (рис. 103).

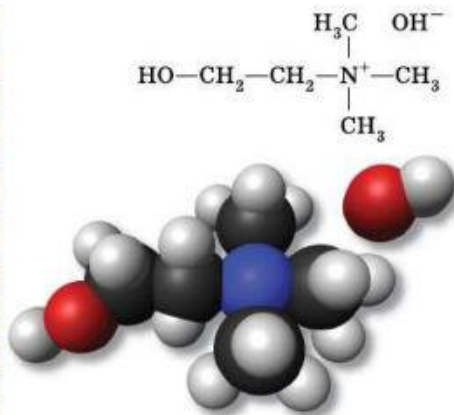
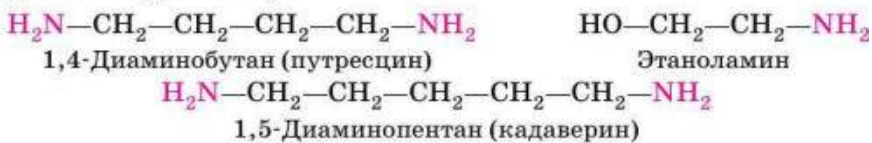


Рис. 103. В белых грибах содержится холин — биогенный амин, понижающий кровяное давление

Атом азота в аминах, как и в аммиаке, находится в состоянии sp^3 -гибридизации, т. е. угол между связями близок к тетраэдрическому. Молекулы аминов по форме напоминают тригональную пирамиду. Можно было бы предположить наличие у третичных аминов с тремя различными заместителями оптической изомерии. Однако выделить эти изомеры не удаётся. Это объясняется тем, что молекулы аминов, а также аммиака очень быстро изгибаются, подобно тому как выгибается вверх зонт при сильном ветре (рис. 104).

Неподелённая электронная пара атома азота обуславливает основные свойства аминов. Основность амина определяется природой и числом углеводородных заместителей, которые могут как подавать, так и оттягивать электронную плотность от атома азота. Алкильные заместители проявляют положительный индуктивный эффект, т. е. подают электронную плотность на атом азота, усиливая его основность по сравнению с аммиаком. В то же время ароматическое ядро благодаря сопряжению перераспределяет электронную плотность в противоположном направлении. Ещё сильнее скачивает электронную плотность с атома азота карбонильная группа. Поэтому амиды, в отличие от аминов, основных свойств практически не проявляют.

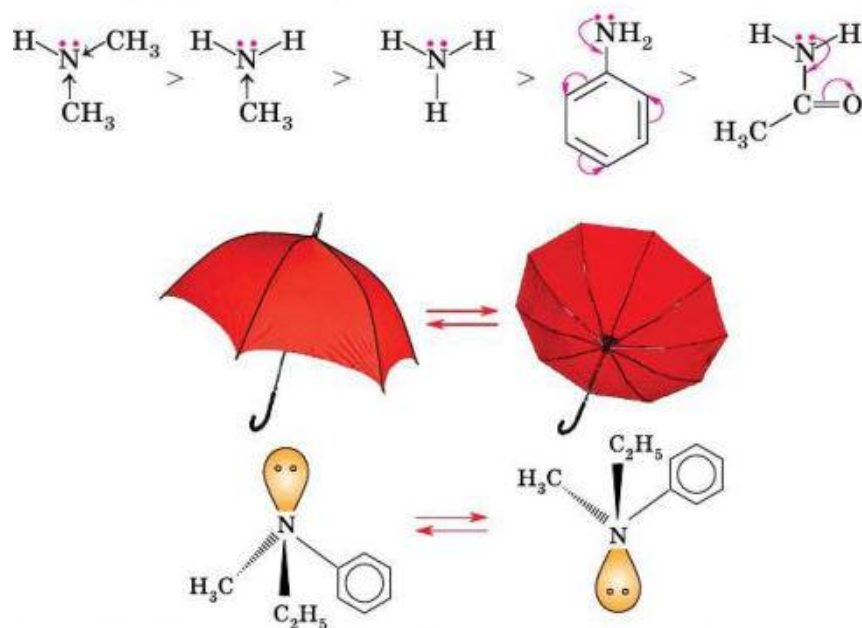
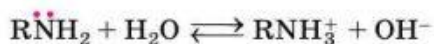
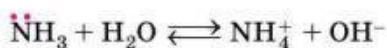


Рис. 104. Обращение (инверсия) молекулы метилэтилфениламина напоминает поведение зонта при сильном ветре

Основные свойства алифатические амины проявляют в реакциях с водой и кислотами. Их водные растворы, подобно аммиаку, вызывают малиновое окрашивание фенолфталеина, что свидетельствует об образовании гидроксид-ионов.



Алифатические амины — более сильные основания, чем аммиак. Например, водный раствор метиламина, подобно гидроксиду натрия, способен растворять гидроксид алюминия с образованием комплексного алюмината, в то время как в растворе аммиака гидроксид алюминия нерастворим.

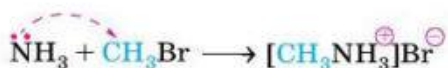
Амины можно назвать органическими основаниями. Реакция их с кислотами приводит к образованию ионных соединений — *солей алкиламмония*, сходных по строению с солями аммония.



Иногда для простоты соли аминов записывают в виде формул амина и кислоты, соединённых точкой, например, хлорид метиламмония называют солянокислым метиламином и обозначают $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, однако такие названия употребляются реже.

Водные растворы солей алкиламмония вследствие гидролиза имеют кислотную реакцию среды.

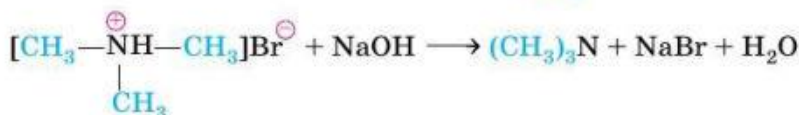
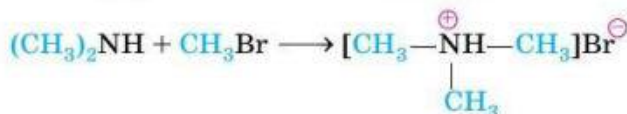
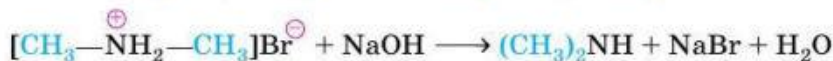
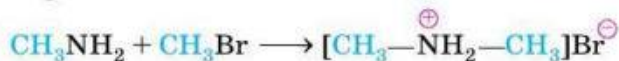
Неподелённая пара электронов на атоме азота придаёт аммиаку и аминам нуклеофильный характер, делая возможным их взаимодействие с типичными электрофилами, например алкилгалогенидами. Так, при взаимодействии аммиака с бромистым метилом образуется соль метиламина.



При действии на эту соль щёлочью можно получить метиламин.

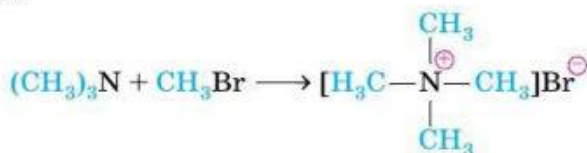


Таким образом, мы осуществили *алкилирование* аммиака — ввели вместо атома водорода алкильную (метильную) группу. Однако даже если взять избыток аммиака, процесс алкилирования частично продолжается и дальше, давая вторичный и третичный амины.

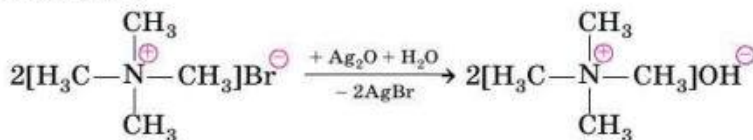


При алкилировании всегда получается смесь алкилированных солей аммония, а после обработки их щёлочью соответственно и смесь аминов. Поэтому эти реакции редко используют для получения аминов даже в лаборатории.

Взаимодействие третичного амина с алкилгалогенидом приводит к образованию соли четвертичного аммонийного основания.



Действуя на него влажным оксидом серебра (гидроксид серебра неустойчив), удаётся связать бромид-ионы в нерастворимую соль и получить гидроксид четвертичного аммонийного основания.

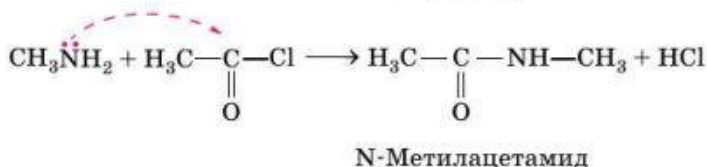
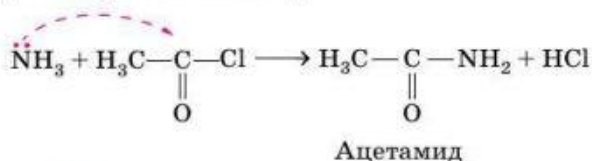


Бромид тетраметиламмония

Гидроксид тетраметиламмония

Четвертичные аммонийные основания представляют собой твёрдые кристаллические вещества, растворимые в воде, т. е. являющиеся щелочами.

Взаимодействие аммиака и аминов с хлорангидридами кислот приводит к образованию амидов.



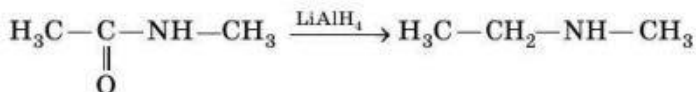
Если аминогруппа и карбоксильная группа входят в состав одной и той же молекулы, но разделены двумя, тремя или четырьмя атомами углерода, то при нагревании исходного вещества образуется внутренний циклический амид — лактам.



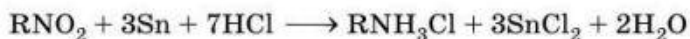
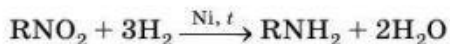
6-Аминокапроновая кислота Капролактam

Лактам 6-аминокапроновой кислоты служит исходным веществом для получения капрона.

Восстановлением амидов могут быть получены амины.



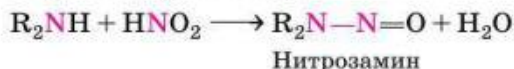
Наиболее удобно получать амины восстановлением нитросоединений. В промышленности для этого используют водород на никелевом катализаторе, а в лаборатории — цинковую пыль или олово в солянокислой среде.



Первичные, вторичные и третичные амины можно отличить по их отношению к азотистой кислоте. Сама азотистая кислота неустойчива, поэтому её получают в ходе реакции, действуя на подкисленный раствор амина нитритом натрия. В случае первичных аминов наблюдается выделение азота, а в растворе образуется спирт.



Вторичные амины в тех же условиях превращаются в *нитрозамины* — желтоватые маслянистые жидкости, капли которых оседают на дно сосуда.



Под действием соляной кислоты они разлагаются, вновь давая исходный амин.

Третичные амины с азотистой кислотой не реагируют.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие соединения называют аминами? Приведите пример первичного, вторичного и третичного аминов, содержащих четыре атома углерода.
2. Изобразите формулы метилпропилэтиламина, гидроксида тетраэтиламмония, бромида триэтиламмония, дифениламина.
3. Какую реакцию среды имеет раствор хлорида диэтиламмония? Напишите уравнение реакции гидролиза этой соли.
4. Изобразите схему реакции получения лактама 4-аминомасляной кислоты.
5. Продолжите заполнение таблиц.

Вид изомерии амина	Пример
Изомерия углеродного скелета	
Изомерия положения аминогруппы	
Метамерия	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Метод получения амина	Уравнение реакции
Алкилирование аммиака и аминов	
Восстановление амидов	
Восстановление нитросоединений	
Аминирование спиртов	$C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow{Al_2O_3, t} \dots$
Восстановительное аминирование карбонильных соединений	$(CH_3)_2C=O + NH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni, t} (CH_3)_2CH-NH_2 + H_2O$

- 6*. При восстановлении 20,6 г нитроалкана образовалось 10,95 г амина (выход 75%). Установите структуру амина, если известно, что он оптически активен.
- 7*. При сжигании 118 г неизвестного вещества образовалось 22,4 л азота, 134,4 л углекислого газа (все объёмы приведены к н. у.) и 162 г воды. Определите исходное вещество, если известно, что оно реагирует с соляной кислотой и нитритом натрия с образованием маслянистой жидкости светло-жёлтого цвета.
8. Напишите уравнения реакций, соответствующие схемам:
- а) $C_3H_8 \longrightarrow X \longrightarrow C_3H_9N \longrightarrow C_3H_{10}NCl \longrightarrow C_3H_{10}N_2O_3$;
- б) $CH_3CHCl_2 \longrightarrow CH_3CHO \xrightarrow{H_2, Ni} X_1 \xrightarrow{NH_3, 300^\circ C} C_2H_5NH_2 \xrightarrow{CO_2, H_2O} X_2 \xrightarrow{t} X_3$.

§ 54 Ароматические амины. Диазосоединения

В ароматических аминах аминогруппа непосредственно связана с бензольным ядром. Как и у фенолов, *p*-орбиталь атома азота, на которой находится неподелённая пара электронов, оказывается расположенной в той же плоскости, что и *p*-электроны атомов углерода ароматического ядра, участвующие в образовании π -связей. Всё это делает возможным перекрывание *p*-орбитали атома азота с ароматической π -системой (рис. 105), приводящее к перераспределению электронной плотности — увеличению её на

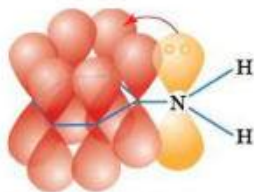
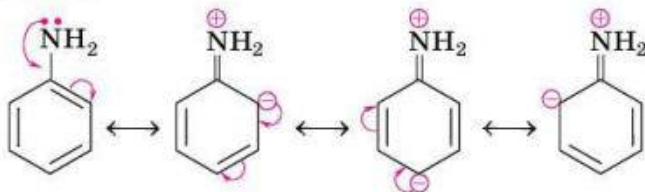


Рис. 105. Электронное строение молекулы анилина

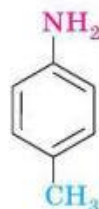
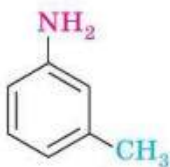
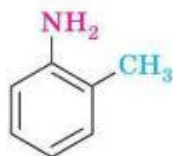
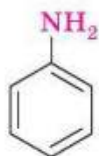
атоме азота. Это приводит к увеличению электронной плотности на атоме азота, что способствует его окислению. Ароматические амины являются сильными восстановителями. Они легко окисляются до азокси- и азосоединений, а также до диазосоединений. Диазосоединения являются сильными окислителями и могут использоваться в органическом синтезе.

втором, четвёртом и шестом атомах углерода и уменьшению на атоме азота.



Это увеличивает реакционную способность соединений в реакциях электрофильного замещения в ароматическое ядро, уменьшает основность и понижает устойчивость к окислению.

Простейший ароматический амин — фениламин, или *анилин*, — представляет собой бесцветную, труднорастворимую в воде, маслянистую, ядовитую жидкость (т. кип. 182 °C) со слабым ароматическим запахом. Ближайшие гомологи анилина — толуидины — по свойствам похожи на анилин.



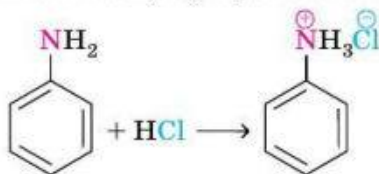
Анилин
(т. пл. -6 °C)

o-Толуидин
(т. пл. -15 °C)

m-Толуидин
(т. пл. -32 °C)

p-Толуидин
(т. пл. 44 °C)

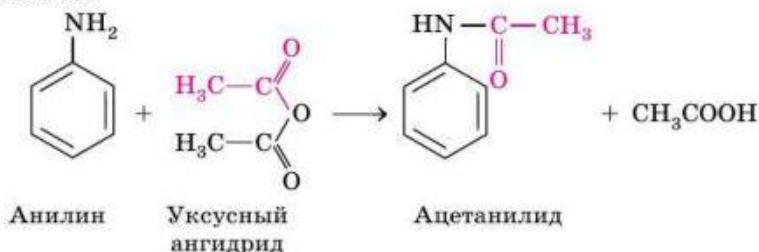
Основность анилина ниже, чем у алифатических аминов и аммиака. Его водный раствор не вызывает появления окраски фенолфталеина, т. е. практически не содержит гидроксил-ионов. Однако с сильными кислотами анилин, подобно алифатическим аминам, образует соли.



Хлорид фениламмония
(гидрохлорид анилина)

Это кристаллические вещества, растворимые в воде. Их водные растворы имеют кислотную реакцию среды из-за сильного гидролиза.

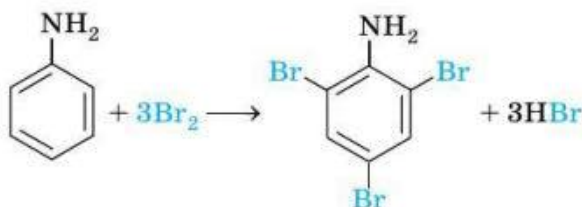
Ароматические амиды, подобно алифатическим, вступают в реакции алкилирования и ацилирования по атому азота. Так, при энергичном встряхивании эмульсии анилина в воде с уксусным ангидридом выделяются бесцветные кристаллы ацетанилида. Через некоторое время всё содержимое пробирки застывает, превращаясь в густую массу, состоящую из этого вещества и уксусной кислоты.



Ацетанилид обладает жаропонижающим действием и раньше использовался в медицине. В настоящее время на смену ему пришли более эффективные и менее токсичные препараты, например фенацетин и парацетамол.



Аминогруппа, являясь ориентантом первого рода, направляет замещение в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца. Реакции электрофильного замещения анилина протекают намного легче, чем бензола. Так, при действии на раствор анилина бромной воды наблюдается обесцвечивание и образование белого осадка 2,4,6-триброманилина.

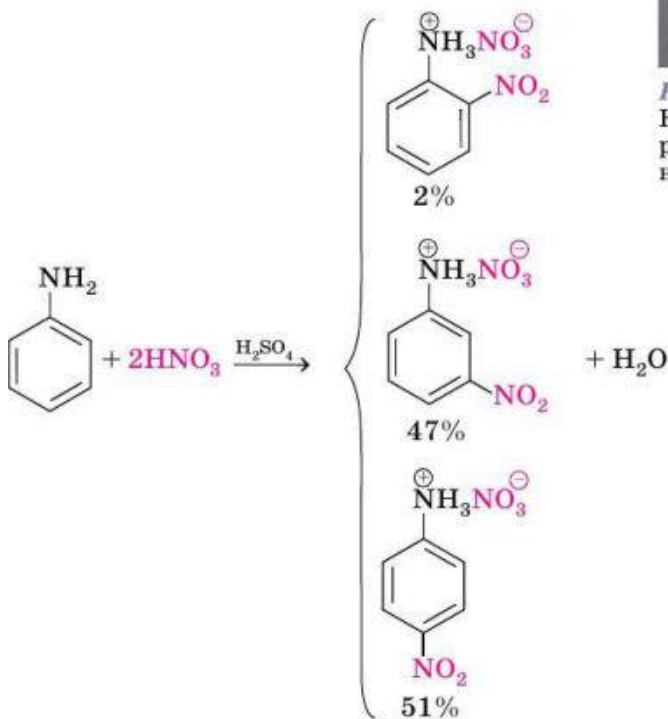


Эта реакция может служить качественной на анилин (рис. 106).

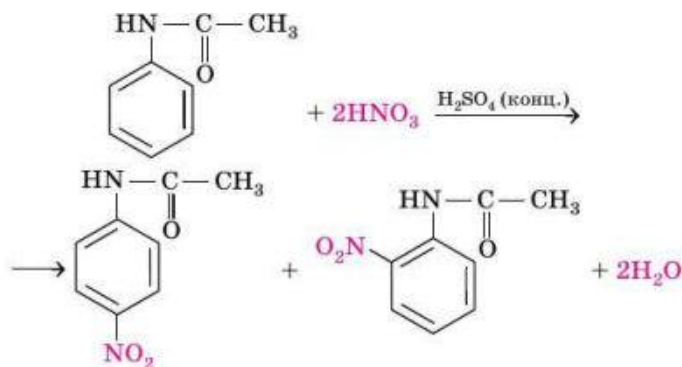
В солях аминов на атоме азота вместо неподелённой пары электронов находится положительный заряд. В реакциях электрофильного замещения они выступают как вещества с ориентантами второго рода. Поэтому нитрование анилина смесью концентрированных азотной и серной кислот приводит к образованию смеси нитратов *пара*-, *мета*- и *орто*-нитроанилина.



Рис. 106.
Качественная
реакция
на анилин



Для синтеза *орто*- и *пара*-анилинов необходимо защитить аминогруппу от образования соли. Легче всего это сделать путём образования амида, например ацетанилида. Это вещество содержит ориентант первого рода и при нитровании смесью концентрированных азотной и серной кислот даёт *пара*-нитроацетаниlid (90%) с небольшой примесью *орто*-изомера.



Для преимущественного получения *орто*-нитроацетанилида (70%) нитрование проводят азотной кислотой в уксусном ангидриде. При кипячении с кислотами или щелочами ацетанилиды гидролизуются, давая смесь *орто*- и *пара*-нитроанилинов, которую разделяют перекристаллизацией. Эти вещества, в отличие от анилина, в водном растворе кислот солей не образуют, так как входящие в их состав нитрогруппы значительно ослабляют основные свойства.

Под влиянием аминогруппы бензольное кольцо теряет устойчивость к действию окислителей. Так, под действием хлорной извести водный раствор анилина («анилиновая вода») становится красным, а затем фиолетовым. Хромовая смесь окрашивает анилиновую воду в тёмно-зелёный цвет, переходящий в синий и, наконец, в чёрный. Продукт окисления под названием «чёрный анилин» раньше использовали в качестве красителя. Появление окраски, как и в случае фенола, объясняется переходом ароматического ядра в хиноидную группировку.

Действие азотистой кислоты на ароматические амины происходит иначе, чем на алифатические амины. Если к охлаждённому льдом раствору анилина, подкисленному соляной кислотой, медленно, по каплям добавлять охлаждённый раствор нитрита натрия, то происходит образование *дiazosоединения* — хлорида фенилдиазония.



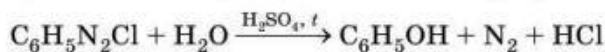
Проведённая реакция носит название *диазотирования*, её проводят в кислотной среде, необходимой для образования свободной азотистой кислоты. Соли диазония бесцветны, хорошо растворимы в воде. В виде кристаллов они неустойчивы, так как легко разлагаются, часто со взрывом.

Если полученный нами раствор хлорида фенилдиазония по каплям прибавить к раствору солянокислого диметиланилина, то появится жёлтая окраска *пара*-диметиламиноазобензола (рис. 107).



Это вещество принадлежит к классу ароматических азосоединений, в которых два ароматических заместителя соединены группировкой $-\text{N}=\text{N}-$. Электроны π -связи между атомами азота перекрываются с ароматической π -системой, что приводит к возникновению яркой окраски. Многие азосоединения используются как красители (рис. 108). Реакция образования азосоединений из солей диазония называется *азосочетанием*.

При нагревании водного раствора хлорида диазония, подкисленного серной кислотой, выделяется азот и образуется фенол.



Хлорид
диазония

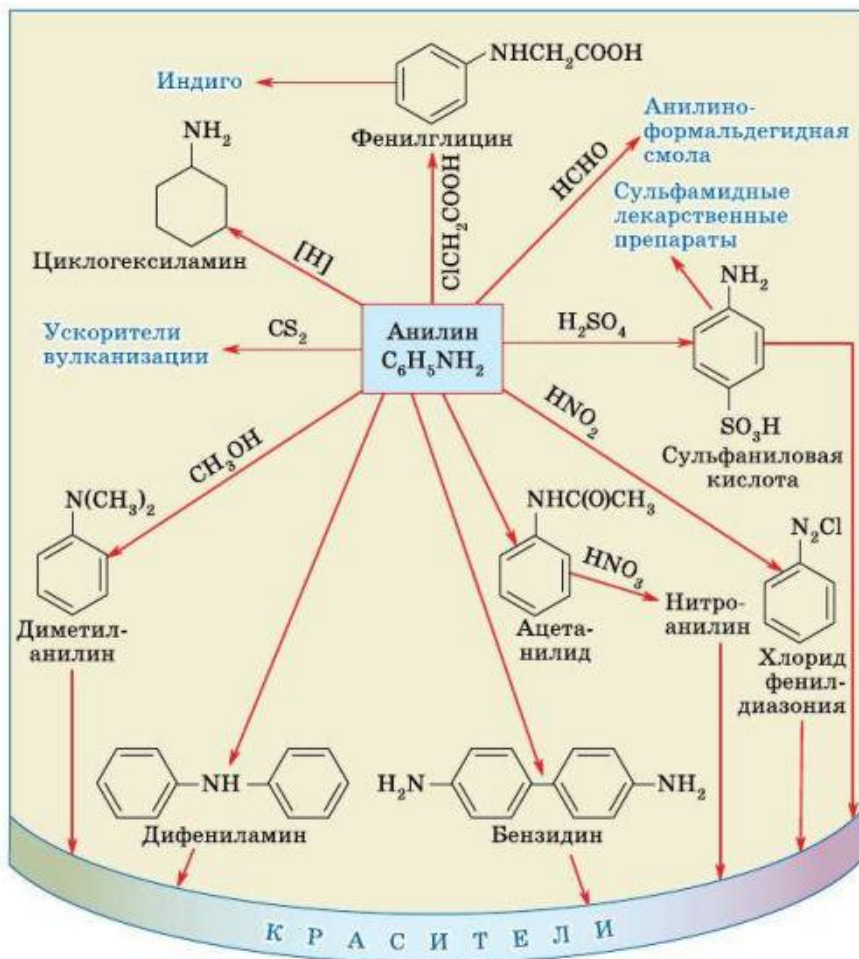


Рис. 107. Азосоединения: гидразобензол, азобензол, орто-аминоазотолуол



Рис. 108. Нитки, покрашенные анилиновыми красителями

Применение анилина



Анилин служит исходным веществом в синтезе разнообразных красителей, лекарственных препаратов, пластмасс, ускорителей вулканизации (схема 19). Его получают восстановлением нитробензола. Этот способ, открытый в 1842 г. русским химиком Н. Н. Зининым, в модифицированном виде используется и в настоящее время. Зинин брал в качестве восстановителя сульфид аммония, сейчас в лабораториях обычно пользуются оловом в солянокислой среде (см. § 53).

При проведении восстановления в промышленных масштабах берут железо с небольшим количеством соляной кислоты. Образующуюся соль анилина разлагают щёлочью.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ



1. Расположите следующие соединения в порядке увеличения их основности: аммиак, хлорид метиламмония, метиламин, триметиламин, анилин, *орто*-нитроанилин, 2,4-динитроанилин.
2. Почему анилин при хранении на воздухе темнеет?
3. Как можно получить фенол из бензола? Приведите три способа.
4. Предложите метод синтеза этилфениламина исходя из бензола.
5. Напишите уравнения реакций восстановления нитробензола алюминием в растворе гидроксида натрия, цинком — в соляной кислоте. В какой из этих реакций сразу образуется анилин, а в какой получается его соль?
6. Какие вещества называют солями диазония, азосоединениями? Что означают термины «диазотирование», «азосочетание»?
7. Запишите уравнения реакций азосочетания между хлоридом фенилдиазония и анилином, хлоридом фенилдиазония и фенолятом натрия в растворе гидроксида натрия.
8. Запишите уравнения реакций, соответствующие следующим схемам превращений:
а) 1,6-дибромгексан $\xrightarrow{\text{Zn}}$ $\text{X}_1 \xrightarrow[\text{h}\nu]{\text{Cl}_2}$ $\text{X}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2 \longrightarrow$
 $\longrightarrow$ анилин $\longrightarrow \text{X}_3 \longrightarrow$ 1,3-диаминобензол;
б) бензол $\longrightarrow \text{X}_1 \xrightarrow{\text{Fe}, \text{H}^+}$ $\text{X}_2 \longrightarrow$ анилин $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Br}_2}$ X_3 .
9. Распознайте при помощи качественных реакций диметиламин, анилин, формальдегид, уксусную кислоту, муравьиную кислоту, этиленгликоль.
10. Для реакции с 67,1 г раствора смеси фенола и анилина в бензоле потребовалось 200 мл 0,5 М раствора соляной кислоты. Такое же количество исходного раствора прореагировало с 125 мл 1,6 М раствора гидроксида калия. Определите состав смеси в массовых процентах.

§ 55 Сероорганические соединения

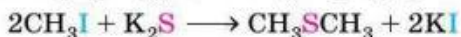
Сера, как и кислород, находится в главной подгруппе шестой группы Периодической системы, поэтому имеет сходное электронное строение. Между кислород- и серосодержащими органическими веществами много общего. Так, если вместо гидроксида калия ввести в реакцию с алкилгалогенидом

водный раствор гидросульфида калия, то образуются тиоспирты — *меркаптаны*.



Метилмеркаптан при комнатной температуре представляет собой газ с неприятным запахом, а этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ — легколетучую жидкость с запахом гнилой капусты. В небольшом количестве (несколько миллиграммов на 1000 м^3) его добавляют в бытовой газ как предупреждение при его возможной утечке. Более низкие температуры кипения меркаптанов по сравнению со спиртами с тем же числом атомов углерода объясняются меньшей устойчивостью водородных связей при замене кислорода серой.

По реакции между алкилгалогенидом и сульфидом калия образуются *тиоэфиры* (диалкилсульфиды).



Диметилсульфид

Они представляют собой нерастворимые в воде жидкости с очень неприятным запахом, в небольших количествах содержащиеся в экскрементах человека и животных. А 2,2'-дихлордиэтилсульфид под названием *иприт* использовали в Первую мировую войну как боевое отравляющее вещество ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ (рис. 109). Иприт вызывает гнойное воспаление кожи, а вдыхание его паров смертельно. При окислении тиоэфиров пероксидом водорода образуются *сульфокси-*

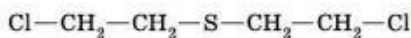
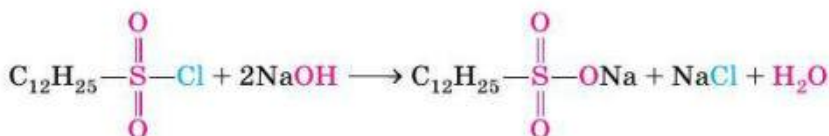
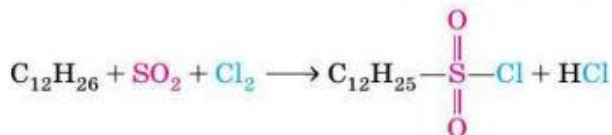


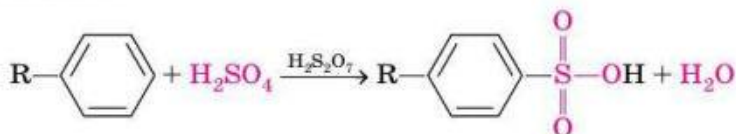
Рис. 109. Газ иприт использовали в Первую мировую войну

ды $R_2S=O$. Простейший из них — *диметилсульфоксид* $(CH_3)_2S=O$ представляет собой бесцветную вязкую жидкость, смешивающуюся с водой. Это вещество служит прекрасным растворителем, способным перевести в раствор даже ионные соли металлов. Диметилсульфоксид обладает способностью легко проникать через кожу, что используют в медицине.

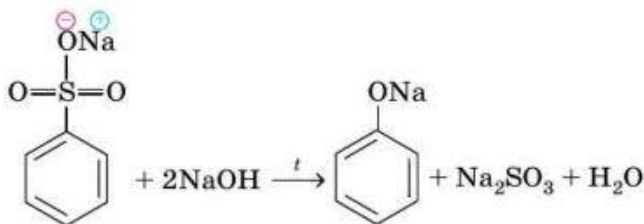
При окислении меркаптанов и тиоэфиров крепкой азотной кислотой образуются *сульфо кислоты* RSO_2OH — бесцветные сиропообразные жидкости или твёрдые вещества, хорошо растворимые в воде. Сульфо кислоты — это сильные электролиты, поэтому образуемые ими соли щелочных металлов дают растворы с нейтральной реакцией среды. Соли сульфокислот (алкилсульфонаты) с длинным углеводородным радикалом вводят в состав моющих средств. Эти вещества получают сульфохлорированием алканов с последующим щелочным гидролизом хлорангирида кислоты — *сульфохлорида*.

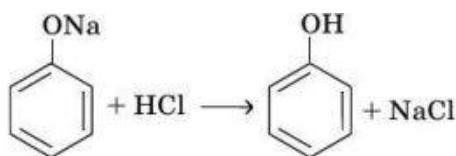


Ароматические сульфо кислоты получают сульфированием аренов концентрированной серной кислотой или серным ангидридом.



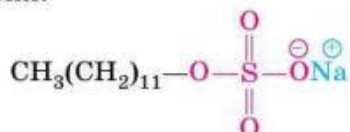
При нагревании солей сульфокислот с щелочами происходит замещение сульфогруппы на гидроксил.



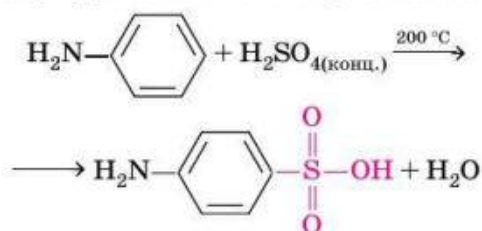


Этим часто пользуются для получения фенолов.

В качестве моющих средств применяют также и соли кислот сложных эфиров серной кислоты и одноатомных спиртов с длинным углеводородным радикалом, например лаурилсульфат натрия.



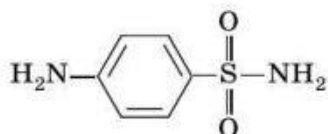
При нагревании анилина с концентрированной серной кислотой сульфогруппа занимает *пара*-положение.



Сульфаниловая кислота

Образующаяся при этом сульфаниловая кислота представляет собой внутреннюю соль за счёт перехода атома водорода сульфогруппы на атом азота.

Амиды сульфаниловой кислоты — *сульфамиды* — замедляют размножение бактерий и поэтому используются в качестве лекарственных средств. Родоначальником сульфамидных препаратов является белый стрептоцид.



Введение сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$) в молекулу органического вещества существенно повышает растворимость его в воде. Поэтому азосоединение, образующееся при азосочетании диазосульфаниловой кислоты с N,N-диметиланилином, в от-

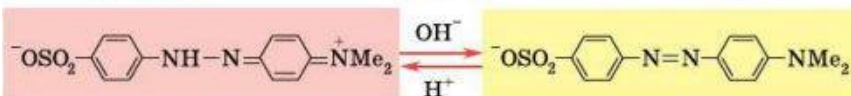
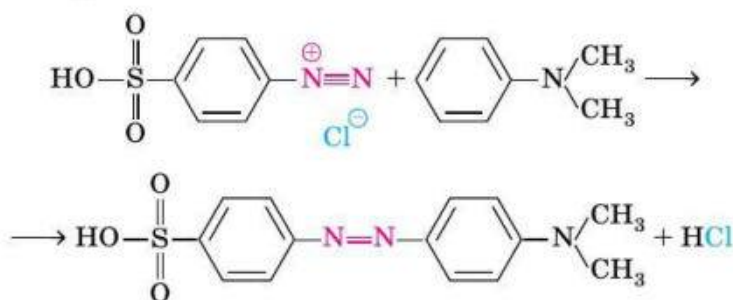


Рис. 110. Окраска метилоранжа в различных средах (Me = CH₃)

личие от диметиламиноазобензола (см. § 54), хорошо растворимо в воде.



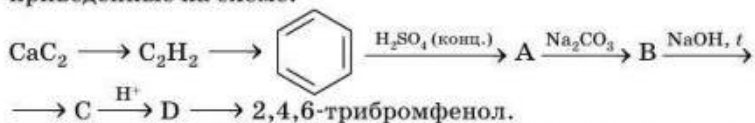
4-(4-Диметиламинофенилазо)бензолсульфокислота (метилоранж)

Оно представляет собой краситель *метиловый оранжевый*. Благодаря способности обратимо изменять окраску в зависимости от кислотности среды метилоранж часто используют как индикатор. В кислой среде один из атомов азота азогруппы протонируется и катион приобретает хиноидное строение, что приводит к усилению окраски до ярко-красной. В щелочной среде молекула возвращается в прежнюю форму и раствор становится жёлтым. В нейтральной среде в растворе присутствуют обе формы (красная и жёлтая), а оранжевая окраска возникает как результат смешения двух цветов (рис. 110).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Есть ли кислородсодержащие аналоги у меркаптанов, тиоэфиров, сульфоксидов? Почему?

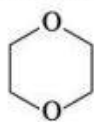
- Изобразите структурные формулы бензолсульфокислоты, диэтилсульфата, бензилгидросульфата (кислого сложного эфира серной кислоты и бензилового спирта $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$), диэтилмеркаптана.
- Объясните, почему температура кипения метанола выше температуры кипения метилмеркаптана, а диметилового эфира — ниже его серосодержащего аналога.
- Напишите уравнения реакций, описывающих превращения, приведённые на схеме:



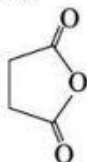
- При сжигании 12,4 г органического вещества А образовалось 15,68 л (н. у.) углекислого газа и 7,2 г воды. Вещество А, реагируя с щёлочью, превращается в моносодрийпроизводное (вещество В), а при взаимодействии с натрием — в динатриевое (вещество С). Бромирование вещества А бромной водой приводит к веществу D с молекулярной массой 361. Установите формулы веществ, напишите уравнения реакций.

§ 56 Гетероциклические соединения

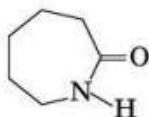
Известны органические вещества циклического строения, в состав цикла которых, помимо атомов углерода, входит атом другого элемента. Такой атом принято называть *гетероатомом* (от греч. *heteros* — различный, отличающийся от другого), а соединения — *гетероциклическими*. С примерами гетероциклических соединений мы уже встречались при изучении органической химии. Это циклический эфир диоксан, янтарный ангидрид, капролактam. Свойства этих веществ, как и в случае их нециклических аналогов, определяются теми функциональными группами, которые входят в их состав. Например, под действием воды янтарный ангидрид, как и другие ангидриды, превращается в карбоновую (янтарную) кислоту (*напишите уравнение реакции*). А гетероцикл пиперидин — это типичный амин, который при взаимодействии с кислотами образует соли, вступает в реакции алкилирования и ацилирования.



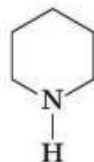
Диоксан
(простой эфир)



Янтарный
ангидрид



Капролактam
(амид)

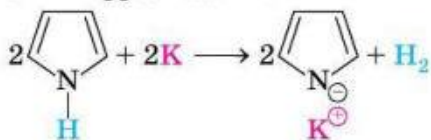


Пиперидин
(амин)

Однако если гетероатом участвует в образовании ароматической π -системы, подобной π -системе бензола, гетероциклические соединения приобретают особые свойства. Именно такие вещества мы и изучим в этом и следующем параграфе. Напомним, что ароматичность присуща циклической системе, содержащей $(4n + 2)$ p -электронов, образующих π -связи. Например, в бензоле каждый из шести атомов углерода предоставляет на формирование ароматической π -системы по одному электрону. В пятичленных гетероциклах пирроле, фуране и тиафене ароматическая π -система формируется из четырёх p -электронов атомов углерода и электронной пары гетероатома. В имидазоле она образована тремя p -электронами атомов углерода, p -электроном одного из атомов азота и электронной парой другого.



Пиррол представляет собой бесцветную маслянистую жидкость (т. кип. 130°C) с приятным запахом. При хранении на воздухе он постепенно окисляется, превращаясь в коричневую смолу. Несмотря на наличие атома азота, пиррол почти не проявляет основных свойств. Это объясняется тем, что находящаяся на азоте электронная пара входит в состав ароматической π -системы (рис. 111). Атом водорода, находящийся при атоме азота, способен замещаться на металл. Так, калий реагирует с пирролом, вытесняя водород и образуя ионное соединение — пиррол-калий.



Это говорит о том, что пиррол — слабая кислота.

Под действием алкилгалогенидов происходит алкилирование как атома азота, так и атома углерода, находящегося в α -положении к гетероатому (напишите уравнение реакции).



Рис. 111. Электронное строение молекулы пиррола

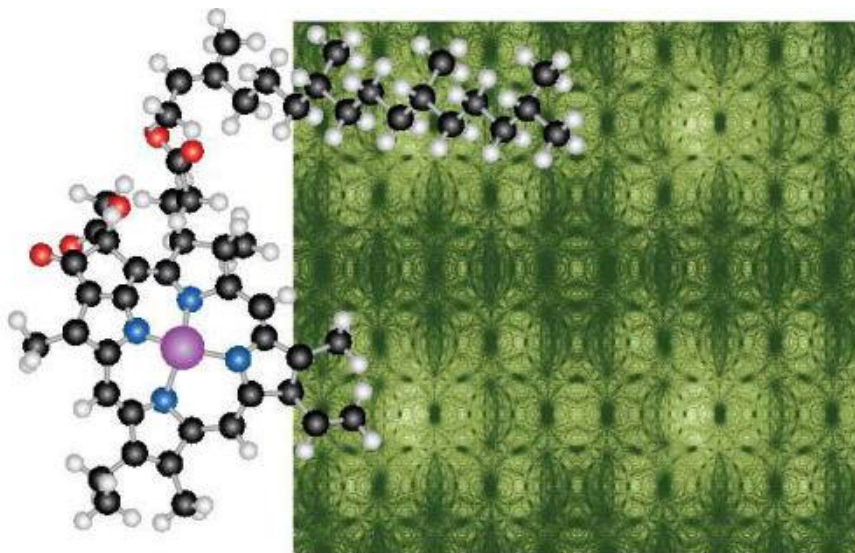
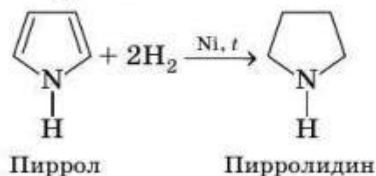


Рис. 112. Строение хлорофилла и фотография хлоропластов в ткани листа

При восстановлении пиррола водородом образуется циклический амин — *пирролидин*.



Пиррол содержится в продуктах коксования каменного угля. Циклы пиррола входят в состав многих важных природных соединений, например зелёного пигмента растений — хлорофилла, гемоглобина крови, билирубина — вещества, вырабатываемого печенью. Хлорофилл представляет собой зелёное воскоподобное вещество, которое можно извлечь из растений, обработав их горячим этиловым спиртом. Он представляет собой комплекс магния с циклической молекулой порфирина, образованной из соединённых друг с другом четырёх пиррольных колец (рис. 112).

Молекулы конденсированных гетероциклов состоят из нескольких более простых циклов, соединённых друг с другом при помощи двух или большего числа общих атомов. К их числу принадлежит *индол*, состоящий из конденсированных бензольного и пиррольного колец (рис. 113).

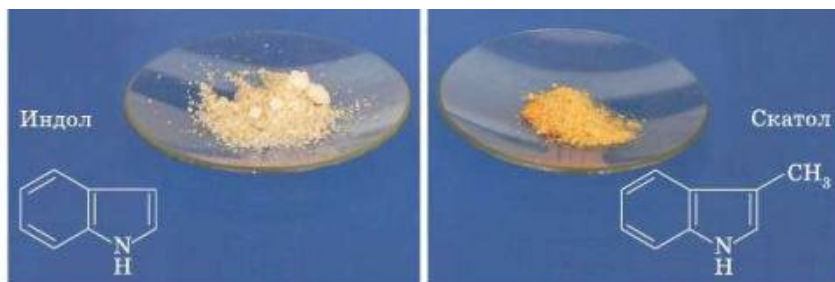


Рис. 113. Индол и скатол

Число p -электронов, образующих π -связи в нём, равно десяти (по одному от восьми атомов углерода и два от атома азота), что соответствует критерию ароматичности. Индол представляет собой бесцветные чешуйчатые кристаллы с очень неприятным запахом экскрементов. Это вещество, а также его производное (β -метилиндол, *скатол*, см. рис. 113) образуются в организме животных из билирубина. Интересно, что очень небольшие количества этих неприятно пахнущих веществ в сочетании с другими веществами воспринимаются нашим обонянием совсем по-другому. Добавленный в смесь душистых веществ индол придаёт им освежающий цветочный запах. Именно этим объясняется обнаружение индола в душистом масле, выделенном из жасмина. Производным индола является краситель синий индиго, используемый для окраски джинсовой ткани.

Фуран по свойствам близок пирролу. Среди его производных наиболее известен *фурфурол* (2-фуранкарбальдегид) — бесцветная жидкость с приятным запахом свежего ржаного хлеба. Он образуется при кипячении углеводов с разбавленными кислотами, а в небольшом количестве — и при выпечке ржаного хлеба.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие соединения называют гетероциклическими?
2. Сформулируйте критерий ароматичности и примените его к анализу пиррола, имидазола, индола.
3. Напишите уравнения реакций пиперидина с соляной кислотой, хлористым метилом и хлористым бензоилом.
4. На склянках, где находятся пиррол, фурфурол и пиперидин, отклеились этикетки. Проведение каких реакций позволит подписать этикетки на склянках?
5. Напишите уравнения реакций фурфурола с циановодородом, этиленгликолем, гидросульфитом натрия, ацетальдегидом.

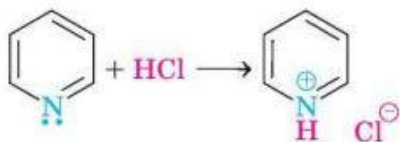
6. Индол реагирует с калием аналогично пирролу. Напишите уравнение реакции.
7. При гидрировании фурана получают циклический простой эфир (тетрагидрофуран, ТГФ), используемый в качестве растворителя. Напишите уравнение реакции. Какую массу тетрагидрофурана можно получить из 144 г фурана и 100 л (н. у.) водорода?

§ 57 Шестичленные гетероциклы

Если в молекуле бензола заменить одну из CH -групп на атом азота, то получится *пиридин* $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. В молекуле этого соединения каждый из атомов, образующих цикл, предоставляет по одному p -электрону на формирование ароматической π -системы (рис. 114). Таким образом, неподелённая пара электронов на атоме азота в пиридине не участвует в образовании π -связей. Пиридин, в отличие от пиррола, проявляет основные свойства.

Пиридин — бесцветная жидкость (т. кип. 115°C) с резким, неприятным запахом, который чем-то напоминает запах цветущей рябины. Он смешивается с этанолом, диэтиловым эфиром, водой, но может быть выделен из водного раствора содой. В промышленности пиридин, как и пиррол, выделяют из каменноугольной смолы.

В реакциях с сильными кислотами пиридин проявляет основные свойства.



Образуемые при этом соли пиридиния в водных растворах сильно гидролизуются и под действием щелочей переходят в пиридин.

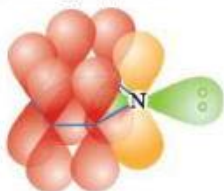
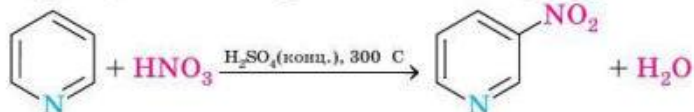


Рис. 114. Электронное строение пиридина

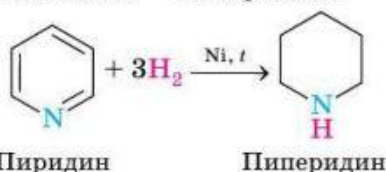
Пиридин, подобно бензолу, способен вступать в реакции электрофильного замещения. Однако благодаря наличию атома азота, оттягивающего электронную плотность на себя, активность пиридина в этих реакциях ниже, чем у бензола. В реакциях нитрования, галогенирования, сульфирования заместитель направляется в β -положение к атому азо-

та. Для проведения нитрования пиридина длительно нагревают с нитрующей смесью при высокой температуре.

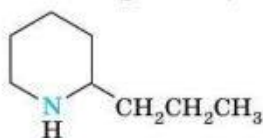


Продуктом реакции служит β-нитропиридин — легкоплавкое кристаллическое вещество. Восстановлением его оловом в кислотной среде получают β-аминопиридин, используемый в производстве красителей.

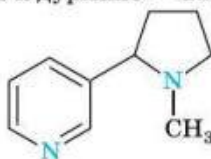
При восстановлении пиридина водородом образуется циклический вторичный амин — *пиперидин*.



Многие производные пиридина и пиперидина встречаются в природе. Такие природные азотсодержащие соединения сложного строения принято называть *алкалоидами*. Термин «алкалоиды», буквально означающий «подобный щёлочи» (многие алкалоиды проявляют свойства оснований), объединяет разные по структуре природные соединения, используемые в медицине. Так, в плодах и семенах растения болиголова пятнистого содержится 2-пропилпиперидин — алкалоид *кониин*, в листьях табака — *никотин*, а в белене (рис. 115), красавке и дурмане — *атропин*.



Кониин



Никотин

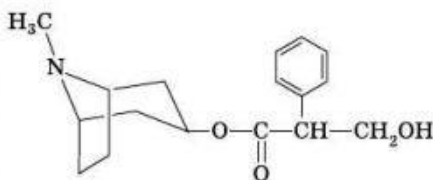


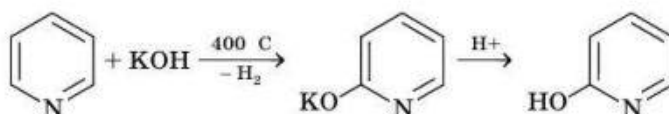
Рис. 115. В листьях ядовитого растения белены содержится алкалоид атропин

Ближайшие гомологи пиридина (метилпиридины) называют пиколинами. При окислении β-пиколина образуется никотиновая (3-пиридинкарбоновая) кислота — витамин PP.

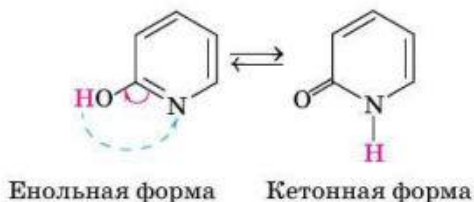


Напомним, что **витамины** — это не класс химических соединений, а группа различных по строению веществ, необходимых организму для нормальной жизнедеятельности. По физиологическому действию никотиновая кислота не имеет ничего общего с алкалоидом никотином, просто она была впервые получена окислением никотина.

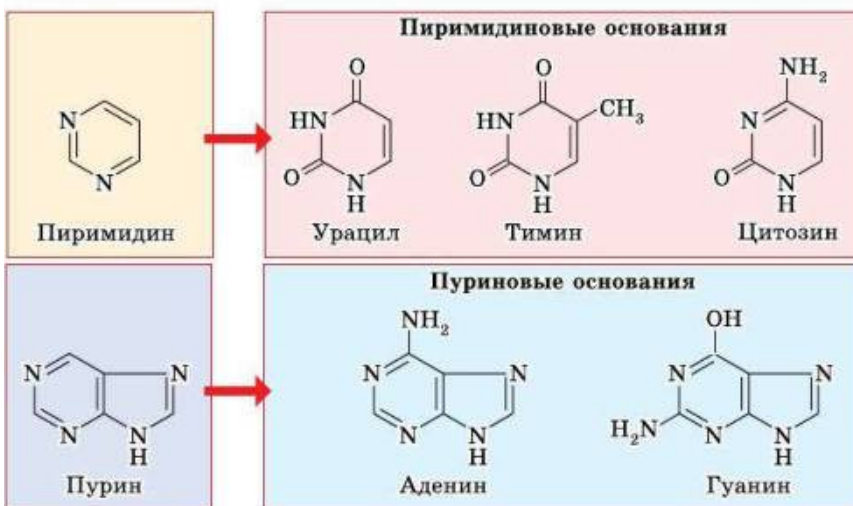
При длительном нагревании пиридина с твёрдой щёлочью происходит замещение одного из атомов водорода в α-положении на гидроксильную группу.



Образующееся вещество в растворе существует в виде равновесной смеси двух таутомерных форм.

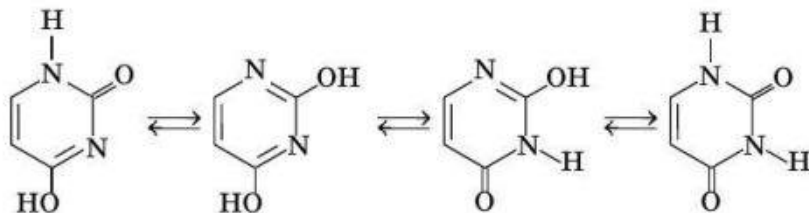


Шестичленный гетероцикл *пиримидин* содержит на один атом азота больше, чем в пиридине, а в состав пурина, состоящего из конденсированных пиримидинового и имидазольного колец, входят четыре атома азота. Важное значение для



живых организмов имеют пять производных этих соединений, называемых *пиримидиновыми* и *пуриновыми основаниями* (схема 20).

Эти основания представляют собой бесцветные кристаллические вещества, малорастворимые в воде, но растворимые в растворах щелочей с образованием солей. В водных растворах эти соединения, как и β -гидрокси-пиримидин, присутствуют в виде различных таутомерных форм, например для *урацила*:



Атом водорода NH-группы в этих соединениях обладает подвижностью и может замещаться на различные группировки. Именно в такой депротонированной форме нуклеиновые основания входят в состав нуклеиновых кислот. Некоторые из этих химических веществ обнаружены в природе и в свободном виде. Например, большое количество *аденина* содержится в дрожжах, он найден в листьях чая, хмеле, а так-



Рис. 116. Характерный блеск чешуе рыб, пресмыкающихся и земноводных придают мелкие кристаллы гуанина

же в мышцах, печени. Значительные количества *гуанина* содержатся в чешуе позвоночных (рис. 116).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните основные свойства пиррола, пиридина, пиперидина.
2. Нарисуйте формулу 2,4-диметилпиридина (α,γ -лутидина) и изобразите все его изомеры, содержащие пиридиновое ядро.
3. Напишите уравнения реакций сульфирования и гидрирования пиридина.
4. Какие вещества называют алкалоидами? Приведите примеры.
- 5*. В красном мухоморе содержится ядовитый алкалоид мускарин (рис. 117), вызывающий остановку сердца. Противоядием ему служит атропин. Какие функциональные группы входят в состав молекулы мускарина? Как мускарин будет реагировать с уксусной кислотой, влажным оксидом серебра?
- 6*. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

$$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 \leftarrow \text{C}_7\text{H}_7\text{NO} \leftarrow \text{C}_7\text{H}_9\text{NO} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_9\text{NCl}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{ClO}_3.$$
- 7*. При сгорании смеси анилина и бензола в избытке кислорода образовалось 11,7 мл воды и 1,12 л газа (н. у.), нерастворимого в растворе щёлочи и не реагирующего с медью. Найдите состав смеси в массовых долях.

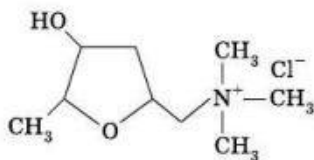


Рис. 117. Алкалоид мускарин содержится в красном мухоморе

- 8*. Предложите схему синтеза *пара*-(2,4-диаминофенилазо)бензолсульфокислоты из бензола и неорганических веществ.
9. При гидрировании 11,2 л паров пиррола (в пересчёте на н. у.) получили 6,2 г пирролидина. Определите выход реакции гидрирования.
- 10*. Расшифруйте схемы превращений:
- а) $C_7H_6KNO_2 \leftarrow C_7H_8ClNO_2 \leftarrow C_7H_5NO_4 \rightarrow C_7H_4N_2O_6 \rightarrow C_9H_8N_2O_6$;
- б) $C_4H_6O_5 \leftarrow C_4H_5NO_3 \leftarrow C_3H_4O_3 \rightarrow C_3H_4O_4 \rightarrow C_5H_8O_4$;
- в) $C_6H_8N_2O_2 \leftarrow C_6H_5NO \leftarrow C_6H_7NO \rightarrow C_8H_{10}NO_2Cl \rightarrow C_8H_9NO_2$.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

1. Запишите уравнения реакций, иллюстрирующие следующие схемы превращений:
- а) $C_3H_6 \rightarrow 1\text{-хлорпропан} \rightarrow \text{пропанол-1} \rightarrow X \rightarrow \text{пропанол-2} \rightarrow \text{изопропилацетат}$;
- б) $C_3H_8 \rightarrow X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow 1,2\text{-дибромпропан} \xrightarrow{\text{KOH, спирт}} X_3 \rightarrow \text{ацетон}$;
- в) $CaC_2 \rightarrow X_1 \xrightarrow{t, C_{\text{акт}}} X_2 \rightarrow \text{толуол} \rightarrow X_3 \rightarrow \text{бензоат натрия}$;
- г) $\text{этилат натрия} \rightarrow X_1 \rightarrow C_2H_4O \rightarrow \text{ацетат аммония} \rightarrow X_2 \rightarrow \text{ацетон}$;
- д) $\text{бензол} \rightarrow X_1 \rightarrow \text{толуол} \rightarrow X_2 \rightarrow \text{бензальдегид} \xrightarrow{Ni, + H_2} X_3$;
- е) $\text{пропанол-1} \rightarrow 1\text{-иодпропан} \rightarrow \text{пропан} \rightarrow X_1 \rightarrow \text{кумол} \xrightarrow{+ Cl_2, h\nu} X_2 \xrightarrow{\text{KOH, спирт}} X_3$.
2. При сгорании 0,9 г органического вещества выделилось 0,896 л углекислого газа (н. у.), 1,26 г воды и 0,224 л азота (н. у.). Плотность паров вещества по азоту равна 1,607. Назовите это вещество и предложите способ получения из него этанола в одну стадию.
3. Для полной этерификации некоторой предельной одноосновной кислоты X массой 3 г требуется такая же масса спирта Y. При этом образуется 5,1 г сложного эфира. Определите формулу кислоты и предложите схему синтеза X из Y.
4. Некоторое вещество X состава C_8H_9OCl реагирует как с соляной кислотой, так и с водным раствором гидроксида натрия. X обесцвечивает горячий подкисленный раствор перманганата калия, превращаясь в терефталевую кислоту. Установите строение X и напишите уравнения описанных реакций.
5. Объясните различное физиологическое действие метанола и этанола на организм и предложите простой и безопасный способ, как в школьной лаборатории можно отличить метанол от этанола.

Человеческий организм состоит из огромного числа разнообразных молекул и ионов, от довольно простых до очень сложных, состоящих из сотен тысяч атомов. Его устройство за миллионы лет эволюции приобрело совершенный характер: все вещества, входящие в его состав, выполняют свои функции, предназначенные для них природой, находятся на своём месте и в нужный момент взаимодействуют с другими веществами.

Элементный состав человеческого организма не очень богат (рис. 118): 99% его составляют всего четыре элемента: водород, углерод, азот, кислород, а на долю остальных элементов приходится не более 1% атомов. Каждый организм невероятно сложен и индивидуален. Общее число различных веществ в организме человека не поддаётся даже приближённой оценке, оно очень велико. Большая часть этих веществ содержит несколько функциональных групп и поэтому обладает разнообразными химическими свойствами. Благодаря наличию нескольких функциональных групп молекулы в живых организмах могут соединяться друг с другом, образуя природные полимеры, имеющие сложное строение. Именно сложность молекул биологически активных веществ обеспечивает индивидуальные особенности человека и позволяет надёжно выполнять свои биологические функции.

Из всего многообразия классов биологически активных веществ мы рассмотрим только наиболее важные: углеводы, жиры, белки, нуклеиновые кислоты; изучим их состав, свойства и основные функции.

§ 58 Общая характеристика углеводов

Основную часть органического вещества на Земле составляют **углеводы**, или **сахара**, — соединения общей формулы $C_n(H_2O)_m$ ($m, n > 3$). Название этого класса соединений исторически произошло от их общей формулы: формально они состоят из углерода и воды. Среди хорошо знакомых вам веществ к углеводам относятся глюкоза $C_6(H_2O)_6$, сахароза $C_{12}(H_2O)_{11}$ и полимеры: крахмал, целлюлоза (клетчатка), гликоген, которые описывают одной общей формулой $(C_6(H_2O)_5)_n$.



Некоторые вещества, которые по строению и свойствам относятся к сахарам, не соответствуют приведённой выше формуле, например *дезоксирибоза* $C_5H_{10}O_4$.

Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов, где выполняют разнообразные функции: служат источником энергии, строительным материалом клеток растений, являются компонентами других биологически активных веществ — нуклеиновых кислот и некоторых витаминов.

Углеводы — один из основных компонентов пищи: животные организмы сами не могут синтезировать углеводы, поэтому получают их из растительных источников. В растениях углеводы образуются из углекислого газа и воды под действием солнечного света.



Этот процесс называют фотосинтезом. Приведённое уравнение не отражает всей его сложности: фотосинтез состоит из сотен реакций, в которых в качестве посредников выступают различные органические вещества — хлорофиллы, каротиноиды, органические фосфаты и др.

Молекулярная масса углеводов меняется в очень широких пределах — от нескольких сотен до нескольких миллионов. Простейшие углеводы — *моносахариды* — содержат от трёх до шести атомов углерода, они не могут гидролизоваться с образованием более простых углеводов. Продукты конденсации нескольких (от двух до десяти) молекул моносахаридов друг с другом называют *олигосахаридами*. Высокомолекулярные вещества, содержащие большое число остатков моносахаридов, называют *полисахаридами*.

Все моносахариды представляют собой бифункциональные соединения, в состав которых входит несколько гидроксильных групп и одна карбонильная группа. Моносахариды с альдегидной группой называют *альдозами*, а с кетогруппой — *кетозами*. Простейший моносахарид — глицериновый альдегид $C_3H_6O_3$.

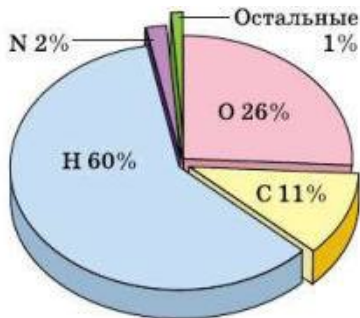
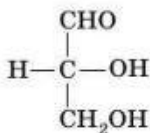


Рис. 118. Содержание химических элементов в организме человека (в атомных процентах)

Состав и классификация моносахаридов

Моносахарид	Молекулярная формула	Классификация
Глицериновый альдегид	$C_3H_6O_3$	Альдотриоза
Эритроза	$C_4H_8O_4$	Альдотетроза
Рибоза	$C_5H_{10}O_5$	Альдопентоза
Глюкоза	$C_6H_{12}O_6$	Альдогексоза
Галактоза	$C_6H_{12}O_6$	Альдогексоза
Фруктоза	$C_6H_{12}O_6$	Кетогексоза

Остальные моносахариды по числу атомов углерода подразделяют на тетразы, пентозы и гексозы (табл. 24).

Среди моносахаридов в природе наиболее распространены альдопентозы и альдогексозы.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие из приведённых формул могут относиться к углеводам: $C_2H_4O_2$, $C_5H_{10}O_5$, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $C_6H_{12}O_7$?
2. Рассчитайте массовые доли углерода и воды: а) в глюкозе; б) в углеводе состава $C_n(H_2O)_n$.
3. Установите простейшую формулу углевода, который содержит 49,4% кислорода по массе.
4. Дерево способно превращать за сутки 30 л оксида углерода(IV) в углеводы. Сколько литров кислорода при этом выделяется? Сколько граммов углеводов образуется, если объём приведён в расчёте на нормальные условия?

§ 59

Строение моносахаридов.

Линейные и циклические структуры

Строение моносахаридов мы рассмотрим на примере глюкозы и фруктозы.

Самый известный представитель моносахаридов — *глюкоза* $C_6H_{12}O_6$. Она содержится в сладких ягодах и фруктах. Глюкозу иногда называют виноградным сахаром, поскольку она присутствует в виноградном соке. Вместе со своим изомером фруктозой глюкоза входит в состав мёда. Она есть и в крови человека: кровь разносит глюкозу по всему организму,

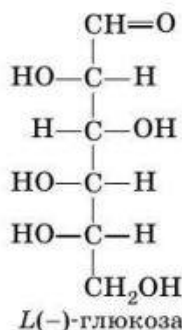
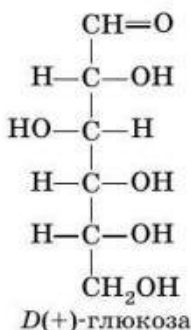
где та вступает в реакции окисления, сопровождающиеся выделением энергии.

Глюкоза представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, сладкое на вкус и очень хорошо растворимое в воде. Раствор глюкозы имеет нейтральную среду и не проводит электрический ток, следовательно, глюкоза — неэлектролит. При нагревании она разлагается не плавясь.

В индивидуальном виде глюкоза была впервые получена русским химиком Г. З. Кирхгофом в 1811 г. при гидролизе крахмала, однако её строение было установлено лишь спустя более чем 50 лет путём анализа химических свойств. При восстановлении иодоводородом глюкоза превращается в 2-йодгексан, следовательно, её молекула имеет неразветвлённый углеродный скелет. Глюкоза вступает в реакции алкилирования с диметилсульфатом $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ и ацилирования с уксусным ангидридом $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, значит, в её составе есть гидроксигруппы. По количеству израсходованных реагентов можно установить, что число этих групп равно пяти. Наконец, глюкоза вступает в некоторые реакции, характерные для альдегидов, например окисляется аммиачным раствором оксида серебра Ag_2O и присоединяет синильную кислоту. Всё это позволяет сделать вывод о строении вещества.

Глюкоза является альдегидоспиртом, и её структурная формула имеет вид $\text{HOCH}_2-(\text{CHOH})_4-\text{CH}=\text{O}$.

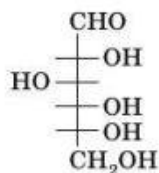
Эта формула правильно описывает порядок соединения атомов в молекуле глюкозы, но ничего не говорит об их пространственном расположении. Как видно из этой формулы, в молекуле глюкозы все вторичные атомы углерода в составе групп CHOH связаны с четырьмя разными заместителями, т. е. являются асимметрическими. Молекула с четырьмя асимметрическими атомами углерода может существовать в форме $2^4 = 16$ оптических изомеров. Точная конфигурация всех атомов углерода в природной глюкозе была установлена в конце XIX в. немецким химиком Э. Фишером (1852—1919).



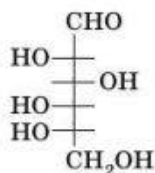
Знак в скобках в названии углевода обозначает направление вращения плоскости поляризации света, знак «+» обозначает правое вращение: природная глюкоза — правовращающая. Буква *D* перед знаком вращения означает, что асимметрический атом углерода, наиболее удалённый от альдегидной группы, имеет такую же конфигурацию (т. е. направление связей с заместителями), что и *D*-глицериновый альдегид, структура которого приведена выше. Углеводы с противоположной конфигурацией относят к *L*-ряду. Природная глюкоза — *D*-углевод.

Обратите внимание на то, что молекулы *D*- и *L*-глюкозы являются энантиомерами, т. е. зеркальными отражениями друг друга. Как и глюкоза, большинство природных углеводов относится к *D*-ряду.

В органической химии при записи стереохимических формул углеводов и оптически активных аминокислот часто используют так называемые *проекции Фишера*, в которых асимметрические атомы углерода и атомы водорода при них могут не изображаться.



D(+)-глюкоза

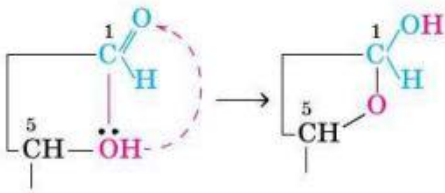


L(-)-глюкоза

Некоторые химические свойства глюкозы не соответствуют линейной структуре альдегидспирта. Так, в отличие от алифатических альдегидов, глюкоза не присоединяет гидросульфит натрия NaHSO_3 . Кроме того, при взаимодействии глюкозы с метанолом в присутствии соляной кислоты образуется монометиловый эфир: это означает, что одна из групп OH глюкозы резко отличается по химической активности от остальных. Линейная структура не может объяснить все эти экспериментальные факты. Для этого потребовалось представление о циклической структуре.

Впервые идея о циклической структуре углеводов была высказана ещё в XIX в., однако только в 1920-х гг. английский химик У. Хеуорс (1883—1950) детально описал циклическое строение глюкозы. Согласно Хеуорсу, альдегидная форма глюкозы в водном растворе находится в равновесии с циклической, которая образуется в результате присоединения одной из гидроксигрупп к карбонильной группе. Атом

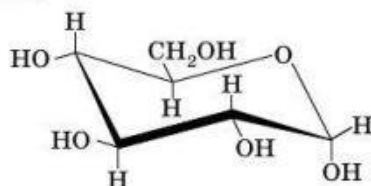
водорода группы OH при пятом атоме углерода перемещается к атому кислорода альдегидной группы CH=O, а между атомами C-1 и C-5 устанавливается связь через атом кислорода с образованием шестичленного цикла.



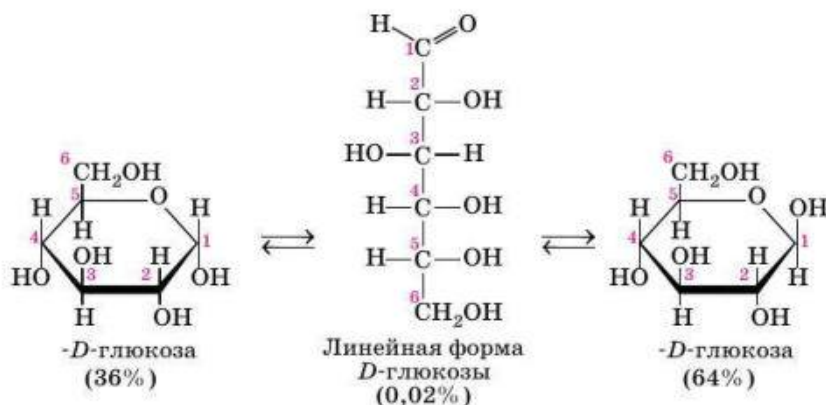
Полученный шестичленный цикл с атомом кислорода именуют *пиранозным*, так как в его основе лежит циклическая структура гидрированного гетероцикла пирана. Циклические структуры углеводов принято изображать в так называемой **проекции Хеурса** (схемы 21, 22), основанной на шестичленном цикле, в правом верхнем углу которого записывают атом кислорода. Заместители при асимметрических атомах углерода, находящиеся в проекции Фишера справа от углеродного скелета, в проекции Хеурса изображают снизу от плоскости цикла.



Шестичленный цикл в проекции Хеуорса выглядит плоским, однако на самом деле он может принимать различные формы (конформации): наиболее энергетически выгодной является конформация «кресло».



В результате образования цикла первый атом углерода — тот, который входил в состав альдегидной группы, становится асимметрическим и может иметь две конфигурации, которые отличаются положением атома Н и группы ОН. Таким образом, у глюкозы существует два циклических изомера — их называют α - и β -формами. В проекции Хеуорса группа ОН у первого атома углерода β -формы находится сверху от плоскости кольца, а у α -формы — снизу.



В твёрдом состоянии глюкоза находится в циклической форме. Кристаллическая глюкоза, выделенная из водного раствора, состоит только из α -формы; в кристаллах, полученных из раствора в пиридине, содержится только β -форма. При растворении кристаллов глюкозы в воде обе циклические формы обратимо превращаются в линейную, и в водном растворе устанавливается равновесие между всеми тремя формами глюкозы, причём подавляющая часть молекул находится в циклических формах. Изомеры, находящиеся в состоянии равновесия друг с другом, как вы знаете, называют *таутомерами*, а изомерия между циклическими и линейной формами глюкозы — пример *таутомерии*.

Другой широко распространённый моносахарид — *фруктоза*, изомер глюкозы. Она содержится в сладких плодах и входит в состав дисахарида сахарозы и полисахарида инулина, гидролиз которого служит источником фруктозы. По физическим свойствам фруктоза подобна глюкозе.

Как и глюкоза, фруктоза может существовать в линейной и циклических формах. Фруктоза представляет собой кетогексозу, т. е. кетонспирт с пятью гидроксильными группами, причём карбонильная группа находится в положении 2 в углеродном скелете. Циклические формы фруктозы образуются при взаимодействии группы OH при пятом атоме углерода с карбонильной группой.



Лабораторный опыт 11. Свойства глюкозы

1. Ознакомьтесь со свойствами глюкозы: отметьте её агрегатное состояние, цвет, запах, растворимость в воде. Пользуясь индикатором, определите кислотность приготовленного раствора.

2. Положите в сухую пробирку небольшое количество глюкозы и нагрейте её на пламени спиртовки. Что наблюдаете? Как изменяется окраска вещества? Какая жидкость оседает на стенках пробирки? Сделайте вывод о термической устойчивости глюкозы.

3. Получите из сульфата меди гидроксид меди(II), отметьте цвет вещества и его растворимость в воде. К полученному осадку добавьте раствор глюкозы. Что наблюдаете? Нагрейте раствор. Какое вещество выпадает в осадок? Запишите уравнение реакции. Сделайте вывод о том, какие функциональные группы входят в состав глюкозы.

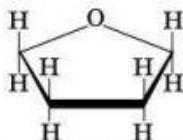
Фуран — основа пятичленного цикла моносахаридов



Фуран



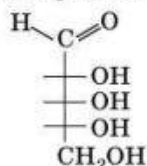
Тетрагидрофуран

Проекция Хеурса
тетрагидрофурана

В состав полученного цикла входят пять атомов, его называют фуранозным, так как он имеет отношение к гетероциклу фурану (схема 23).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

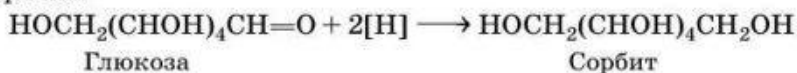
- Предложите формулу изомера глюкозы, не содержащего кратных связей.
- Глюкоза и фруктоза — это структурные или пространственные изомеры? Ответ мотивируйте.
- С помощью каких реакций можно доказать наличие в молекуле глюкозы:
 - альдегидной группы;
 - пяти гидроксильных групп?
- Изобразите проекцию Фишера *L*-глицеринового альдегида.
- Глицериновый альдегид имеет изомер — кетоспирт. Обладает ли этот изомер оптической активностью?
- Какова молекулярная формула простейшего углевода, который может существовать в виде фуранозного цикла?
- Рибоза — это моносахарид, альдопентоза. Линейная структура *D*-рибозы в проекции Фишера имеет вид



- Опишите процесс образования фуранозного цикла *D*-рибозы и изобразите структуры α - и β -рибозы в проекции Хеурса.
- Галактоза — это изомер глюкозы, отличающийся от неё положением гидроксильной группы при атоме углерода C-4. Изобразите линейную формулу галактозы в проекции Фишера и её циклические структуры (α и β) в проекции Хеурса.
 - Сколько асимметрических атомов углерода есть в линейной форме фруктозы? Сколько у неё существует оптических изомеров?

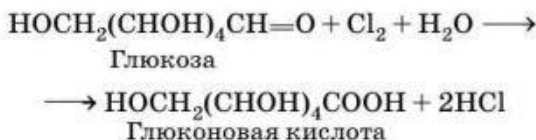
Химические свойства моносахаридов довольно разнообразны: имея в своём составе два типа функциональных групп, они проявляют черты как спиртов, так и карбонильных соединений и, кроме того, имеют специфические, характерные только для них свойства. Мы рассмотрим химические свойства моносахаридов на примере глюкозы.

1. Реакции альдегидной группы. При восстановлении альдегидной группы глюкозы образуется шестиатомный спирт *сорбит*.

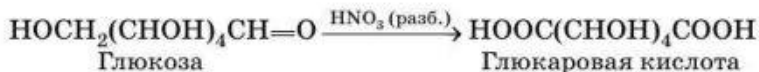


Восстановление проводят с помощью боргидрида натрия NaBH_4 или водородом в присутствии катализаторов — переходных металлов.

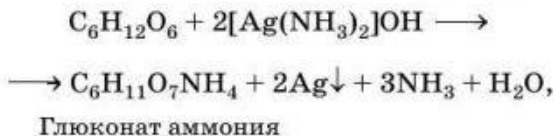
При окислении глюкозы хлорной или бромной водой альдегидная группа превращается в карбоксильную и образуется *глюконовая кислота*.



Более сильные окислители, такие как азотная кислота, окисляют не только альдегидную, но и первичную спиртовую группу с образованием двухосновной *глюкаровой кислоты*.



В щелочной среде глюкоза окисляется аммиачным раствором оксида серебра, т. е. даёт реакцию «серебряного зеркала».



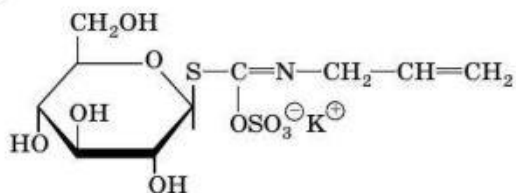
или упрощённо $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{Ag}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + 2\text{Ag}\downarrow$.

Подобно альдегидам, глюкоза восстанавливает и гидроксид меди(II). Заметим, что реальный процесс окисления протекает сложно, с образованием смеси продуктов.

Реакцию проводят, пропуская сухой хлороводород в раствор глюкозы в метаноле. У глюкозидов отсутствует гликозидный гидроксил, и поэтому цикл не может раскрываться с образованием линейной формы. Но они легко гидролизуются разбавленными кислотами; это означает, что реакция их образования обратима.

Кислотное и ферментативное расщепление глюкозидов играет важную роль при гидролизе олиго- и полисахаридов, который происходит в живых организмах или используется в промышленных процессах для получения моносахаридов.

Подобно глюкозе, глюкозиды хорошо растворимы в воде, поэтому они содержатся в клеточном соке растений. Резкий запах хрена, горчицы, чеснока обусловлен серосодержащими соединениями, которые присутствуют в них в виде глюкозидов, например *синигрина*.



Под действием фермента мирозина глюкозид гидролизуеться, превращаясь в глюкозу, гидросульфат калия и *аллилизотиоцианат* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, обладающий резким запахом. В листьях растений наперстянки в форме глюкозидов содержатся вещества, вызывающие сокращения сердечной мышцы. Некоторые лекарства также выпускают в форме глюкозидов — это делает их растворимыми в крови.

3. Изомеризация. В разбавленных растворах щелочей происходит обратимая изомеризация глюкозы, связанная с изменением конфигурации атомов углерода C-1 и C-2. При этом преимущественно образуется фруктоза.

Благодаря такому равновесию фруктоза способна проявлять качественные реакции, свойственные глюкозе. Например, фруктоза, несмотря на отсутствие альдегидной группы, вступает в реакцию «серебряного зеркала».

4. Реакции брожения. Для глюкозы и других углеводов характерны реакции разложения на более простые органические вещества под действием микроорганизмов. Эти реакции, называемые брожением, используют для производства пищевых продуктов, алкогольных напитков и консервирования.

Многие молочные продукты, такие как простокваша, йогурт или сыр, образуются путём брожения с участием молочнокислых бактерий.



Молочнокислородное брожение играет важную роль при квашении капусты и силосовании кормов. Кислотная среда, образующаяся при брожении, тормозит рост бактерий и увеличивает срок хранения продуктов.

При брожении углеводов могут образоваться и другие кислоты. Так, характерный вкус швейцарского сыра обусловлен образованием пропионовой кислоты. Она образуется под действием пропионовокислых бактерий.



Другой вид брожения — маслянокислородное — приводит к порче пищевых продуктов.



В присутствии дрожжей происходит спиртовое брожение глюкозы, которая постепенно превращается в этиловый спирт (см. § 43).

Некоторые виды дрожжей живут на ягодах винограда, из которого делают вино. Дрожжи другого типа используют при выпечке хлеба: выделяющийся при спиртовом брожении углекислый газ разрыхляет тесто.

В биохимии человека основная функция глюкозы — энергетическая. Окисление глюкозы в клетках — один из источников энергии живых организмов. Эта реакция может проходить как с участием кислорода, так и без него. В присутствии кислорода (в аэробных условиях) глюкоза полностью окисляется до углекислого газа и воды.



Формально эта реакция противоположна реакции фотосинтеза. При отсутствии кислорода, т. е. в анаэробных условиях, глюкоза превращается в молочную кислоту.

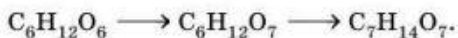
Приведённые уравнения реакций окисления показывают только конечный результат и не дают полного представления о сложности этих процессов. В действительности каждая реакция включает более десяти стадий, причём все они требуют участия биологических катализаторов — ферментов.

Нормальное содержание глюкозы в крови человека составляет около 0,1%. У больных сахарным диабетом этот показатель намного выше. При недостатке гормона инсулина глюкоза из крови не попадает в клетки, в результате организм испытывает недостаток энергии. Повышенное содержание углеводов в крови и в моче — первый признак диабета.

В настоящее время для анализа углеводов используют специальные приборы — глюкозиметры, которые позволяют следить за уровнем глюкозы в крови в течение дня.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. При гидрировании фруктозы образуется смесь двух изомерных веществ. Напишите молекулярное уравнение реакции и приведите структуры продуктов в проекции Фишера.
2. Напишите уравнение реакции окисления глюкозы разбавленной азотной кислотой, считая, что последняя восстанавливается до NO.
3. Дезоксиуглеводы — это аналоги углеводов, в которых одна группа OH заменена на атом водорода. Определите молекулярную формулу дезоксирибозы. Напишите уравнения её реакций с водородом и хлорной водой.
4. Какая реакция, характерная для альдегидов, несвойственна глюкозе?
5. Реакцию присоединения HCN к альдегидной группе используют для наращивания углеродной цепи в моносахаридах. Укажите, как группу CN можно превратить в альдегидную по схеме: $R-C\equiv N \longrightarrow R-X \longrightarrow R-CH=O$. Какова природа группы X и в каких условиях проводят эти реакции?
6. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений (каждая стрелка — одна реакция):



Напишите структурные формулы реагентов и укажите условия проведения реакций.

7. Напишите уравнение реакции глюкозы с избытком: а) иодметана; б) хлорангидрида уксусной кислоты.
8. Напишите уравнение реакции брожения глюкозы, при котором не выделяются газообразные продукты.
9. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме превращений:



Определите неизвестное вещество X.

10. При спиртовом брожении глюкозы выделилось 33,6 л (н. у.) углекислого газа. Определите массу образовавшегося этанола.
- 11*. Имея в своём распоряжении из органических веществ только глюкозу, получите два сложных эфира, в состав молекул которых входит по пять атомов углерода.
- 12*. Изобразите структуру монометилового эфира β-фруктозы. Как это вещество называется и как его получить?

Соединения, содержащие от двух до десяти остатков моносахаридов, называют **олигосахаридами**. Они составляют промежуточную группу между моно- и полисахаридами. Простейшие олигосахариды, содержащие два остатка, называют **дисахаридами**.

Образование дисахаридов возможно благодаря тому, что в циклических формах моносахаридов есть гликозидный гидроксил, способный реагировать со спиртами в присутствии кислот, и есть другие спиртовые группы OH, которые могут взаимодействовать с гликозидным гидроксилом. В результате образуется вода, а остатки углеводов связываются между собой (схема 24), образуя молекулу дисахарида.

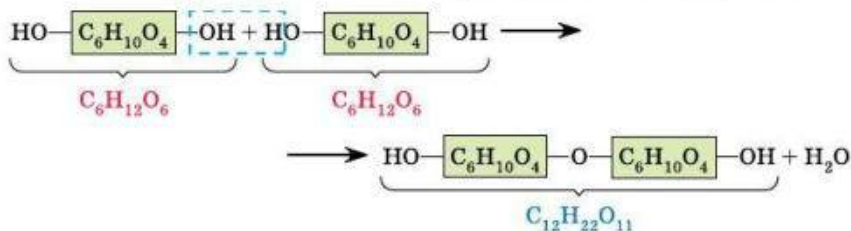
Существует два типа связывания моносахаридных остатков между собой: 1) за счёт гликозидной группы OH одной молекулы и спиртовой группы OH другой молекулы; 2) с использованием гликозидных гидроксильных групп обеих молекул. Дисахариды первого типа называют *восстанавливающими*, так как в их составе сохраняется один гликозидный гидроксил и у них возможно таутомерное равновесие с линейной альдегидной формой, которая способна вступать в реакции окисления. В дисахаридах второго типа равновесие с линейной формой отсутствует, и они не проявляют восстановительных свойств — их называют *невосстанавливающими*.

Наиболее распространённые природные дисахариды — *сахароза*, *мальтоза*, *целлобиоза* и *лактоза*. Все они образованы двумя остатками гексоз и являются изомерами состава $C_{12}H_{22}O_{11}$, однако их строение различно.

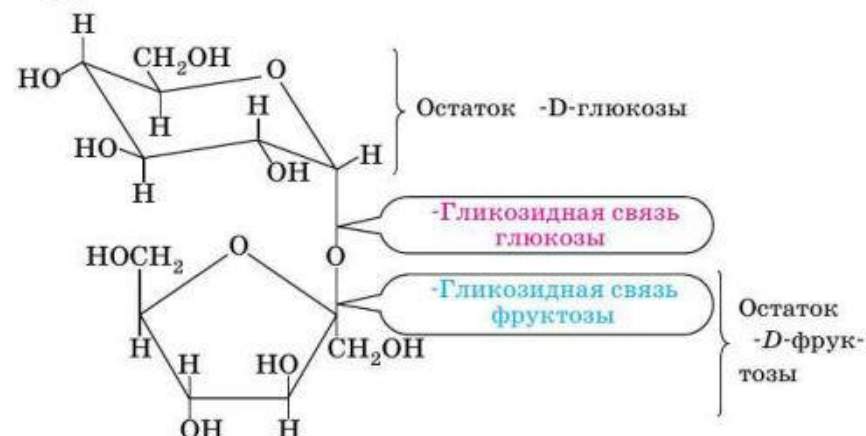
Молекула сахарозы состоит из двух циклов: шестичленного (остатка α -D-глюкозы) и пятичленного (остатка β -D-фрукто-

СХЕМА 24

Схема образования дисахарида из моносахаридов

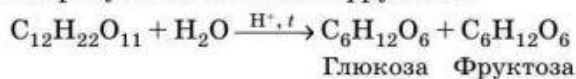


зы), соединённых за счёт гликозидных групп OH глюкозы и фруктозы.



Чистая сахароза представляет собой кристаллы белого цвета. Обычный сахар, который получают экстракцией из сахарной свёклы или сахарного тростника, — это почти чистая сахароза.

Для всех дисахаридов характерна реакция гидролиза в кислотной среде или под действием ферментов. При гидролизе сахарозы образуются глюкоза и фруктоза.



Сахароза проявляет свойства многоатомных спиртов: она реагирует с гидроксидом кальция с образованием сахарата кальция. В отличие от глюкозы, в молекуле сахарозы нет альдегидной группы, поэтому она не вступает в реакцию «серебряного зеркала». Сахароза — невосстанавливающий дисахарид.

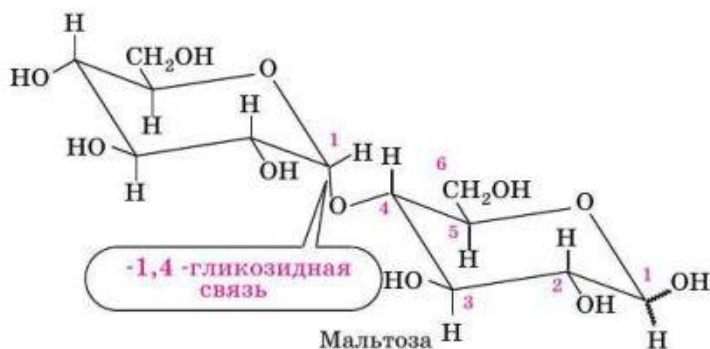
Сахароза — один из главных источников углеводов в пище человека. Она содержится в молоке и практически во всех сладких пищевых продуктах. Как и глюкоза, она прекрасно растворима в воде, поэтому легко переносится по организму. В организме сахароза расщепляется на простые углеводы, которые затем поступают в клетки, где подвергаются окислению.

Сахароза привлекает человека своим сладким вкусом. Однако она также является источником энергии, которая при избыточном потреблении запасается в виде жиров. При полном окислении 1 г сахарозы выделяется около 4 ккал энер-

гии. Поэтому довольно часто для создания сладкого вкуса используют заменители сахара, например пептид аспартам $C_{14}H_{18}O_5N_2$. Благодаря более сильному сладкому вкусу 1 г аспартама может заменить до 200 г сахарозы. В отличие от обычного сахара, его заменители практически не влияют на энергию организма.

Сахар используют как консервант, потому что большинство микроорганизмов не может размножаться в концентрированном растворе сахарозы (в варенье обычно около 50% сахара). А вот белковые заменители для консервации использовать нельзя, так как микроорганизмы хорошо развиваются в белковой среде.

Дисахариды мальтоза и целлобиоза состоят из двух остатков глюкозы, соединённых за счёт гликозидного гидроксила одной молекулы и группы OH при четвёртом атоме углерода другой. В мальтозе остаток с гликозидной связью — α -глюкоза, а в целлобиозе — β -глюкоза.



В состав дисахарида лактозы входят остатки β -галактозы и β -глюкозы, соединённые через первый и четвёртый атомы углерода.

Все три дисахарида представляют собой бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. Они относятся к восстанавливающим дисахаридам, так как в их составе есть гликозидная группа OH. Они вступают в те же реакции, что и альдозы: реакцию «серебряного зеркала», окисление гидроксидом меди(II), образование простых эфиров. При гидролизе они превращаются в исходные моносахариды — глюкозу (в случае мальтозы и целлобиозы) или смесь глюкозы и галактозы (из лактозы).

Мальтоза — один из продуктов расщепления крахмала. Она имеет в 3 раза менее сладкий вкус, чем сахароза. В организме человека мальтоза гидролизруется ферментом α -глюкозидазой. Целлобиоза образуется при неполном гидролизе целлюлозы. Фермент, гидролизующий целлобиозу, в организме человека отсутствует, но есть у некоторых жвачных животных.

Лактоза — основной углеводный компонент молока. В коровьем молоке его содержится до 4,5%, а в женском — до 7,5%. Лактозу получают из молочной сыворотки после отделения творога.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. В каком соединении массовая доля углерода больше — в глюкозе или в сахарозе? Постарайтесь ответить качественно, не используя расчётов.
2. Каким образом раствор сахарозы можно отличить от раствора глюкозы? Укажите признак реакции.
3. Как можно убедиться в том, что сахароза в стакане сладкого чая не гидролизует?
4. Сколько молекул сахарозы может заменить одна молекула аспартама?
5. При полном гидролизе сахарозы образовалось 270 г смеси глюкозы и фруктозы. Определите массы сахарозы и воды, которые вступили в реакцию.
6. Напишите общую молекулярную формулу трисахаридов, образованных гексозами.
7. Сколько гидроксильных групп содержится в молекулах: а) сахарозы; б) мальтозы? Сколько из них могут реагировать с метанолом в присутствии соляной кислоты?
8. Мальтоза и целлобиоза имеют разное строение. Однако при их гидролизе образуются растворы одинакового состава. Чем это можно объяснить и каков состав растворов?
9. Изобразите структурные формулы целлобиозы и лактозы. Чем они отличаются?
10. Заполните таблицу, характеризующую химические свойства дисахаридов.
Напишите уравнения реакций в тех случаях, когда это возможно.

Свойства	Сахароза	Мальтоза
Гидролиз		
Реакция «серебряного зеркала»		
Реакция с бромной водой		
Реакция с метанолом в присутствии хлороводорода		
Реакция с иодметаном		
Реакция с уксусным ангидридом		

Полисахариды — это высокомолекулярные углеводы, полимеры, которые можно рассматривать как продукт поликонденсации моносахаридов. В длинных полисахаридных цепях остатки моносахаридов связаны между собой гликозидными связями, которые образованы одной гликозидной и одной спиртовой группой ОН. В растительных полисахаридах в гликозидных связях участвуют спиртовые группы при атомах углерода С-4 и С-6, а в животных — ещё и С-2, С-3. Концевые остатки моносахаридов практически не влияют на свойства полимеров, поэтому полисахариды не проявляют восстановительных свойств.

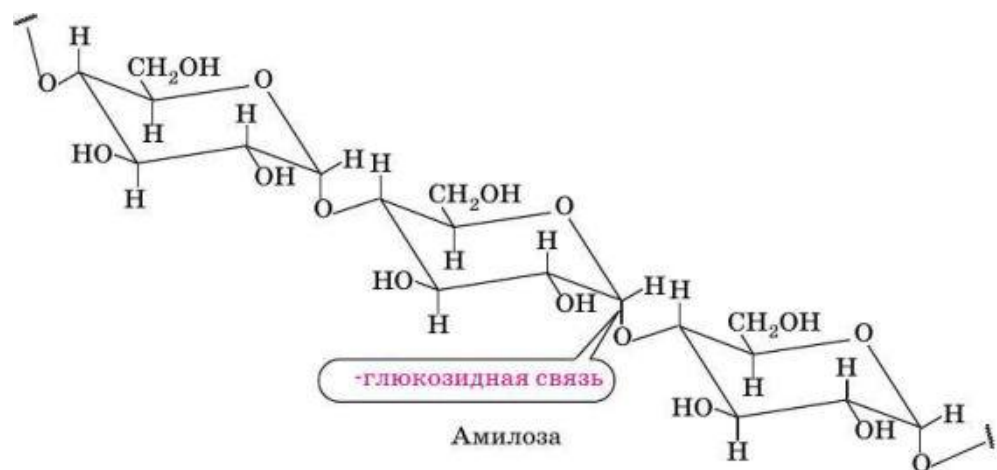
Свойства полисахаридов, как и любых полимеров, определяются не только природой мономерного звена (моносахарида), но и пространственной организацией полимерной цепи. Полисахаридные цепи бывают линейными и разветвлёнными. Степень разветвления сильно влияет на физические и химические свойства. Все полисахариды не имеют определённого состава. Полимерные цепи различных молекул одного и того же вещества отличаются друг от друга числом мономерных остатков, поэтому для характеристики полимеров используют понятие средней молекулярной массы.

Мы рассмотрим три наиболее распространённых в природе полисахарида — крахмал, гликоген, целлюлозу. Все они образованы остатками *D*-глюкозы, их структурное звено описывается формулой $C_6H_{10}O_5$, а общая формула — $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Крахмал имеет растительное происхождение. Он образуется в растениях при фотосинтезе и накапливается в корнях, клубнях и семенах. Зёрна риса и пшеницы содержат 60—80% крахмала, клубни картофеля — 15—20%.

По внешнему виду крахмал представляет собой мелкозернистый порошок белого цвета, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде крахмал набухает, образуя вязкий раствор, называемый клейстером. Охлаждённый клейстер можно использовать в качестве клея.

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов — амилозы (~20—30%) и амилопектина (~70—80%). Оба полисахарида содержат связанные между собой остатки α -глюкозы, но отличаются формой молекул и типом связи. В амилозе остатки глюкозы связаны между собой (1→4)-гликозидными связями, полисахаридная цепь имеет линейную структуру.



Линейные молекулы амилозы содержат 200—300 углеводных остатков, её молекулярная масса — несколько десятков тысяч. Молекула амилозы свёрнута в спираль (рис. 119), на каждый виток которой приходится шесть моносахаридных звеньев. Внутри спирали имеется канал диаметром около 0,5 нм, в котором могут располагаться подходящие по размеру молекулы, например I_2 . Комплекс амилозы с йодом имеет синий цвет, что используется для качественного обнаружения как йода, так и крахмала.

Амилопектин (рис. 120) имеет разветвлённое строение: остатки глюкозы в нём связаны не только (1→4)-, но и

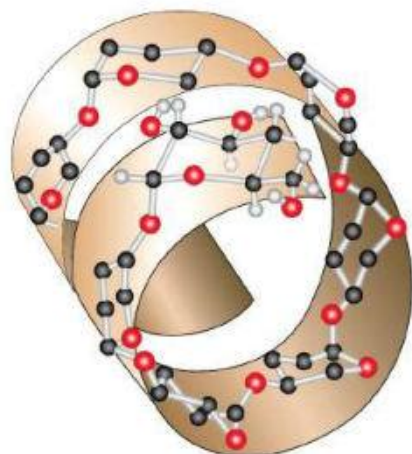


Рис. 119. Линейная цепь амилозы свёрнута в спираль

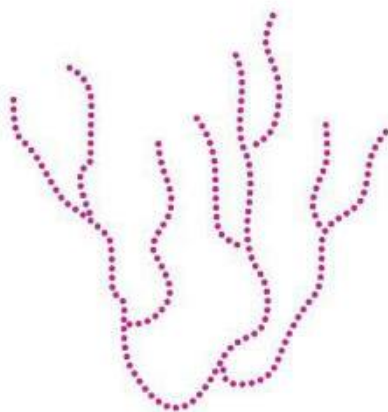
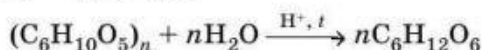


Рис. 120. Амилопектин

(1→6)-глюкозидными связями. Он состоит из гораздо более крупных молекул, чем амилоза: число остатков в них составляет несколько десятков тысяч, а молекулярная масса — несколько миллионов.

Оба компонента крахмала гидролизуются под действием ферментов или при нагревании в кислотной среде. При этом образуется ряд промежуточных продуктов. Конечный продукт гидролиза — глюкоза.



Реакция гидролиза имеет важное промышленное значение, поскольку из глюкозы затем получают этанол, молочную кислоту, ацетон и другие ценные продукты.

Крахмал в составе хлеба, картофеля, риса, кукурузы и др. — главный источник углеводов в нашем рационе питания. В промышленности его также используют для производства кондитерских и кулинарных изделий, для склеивания бумаги и тканей. В аналитической химии крахмал применяют в качестве индикатора на иод. Для этой цели лучше подходит чистая амилоза, так как она даёт более интенсивное окрашивание.

Гликоген — животный аналог крахмала. По строению он похож на амилопектин, но имеет большее разветвление цепей (рис. 121). Сильное разветвление облегчает отщепление отдельных остатков глюкозы, поэтому гликоген гидролизуетсЯ значительно легче, чем крахмал: в кислотной среде гликоген количественно разлагается до глюкозы. Средняя молекулярная масса гликогена очень велика — она может достигать ста миллионов.

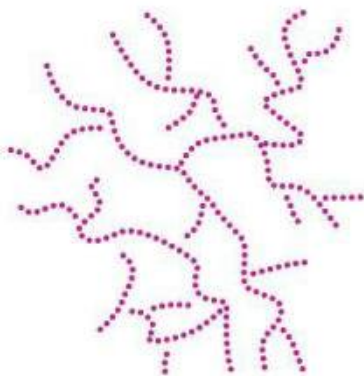


Рис. 121. Гликоген

В животных организмах гликоген играет роль резервного источника энергии. В стрессовых ситуациях, при физическом или умственном напряжении гликоген легко превращается в глюкозу, окисление которой даёт быстрый приток энергии, необходимой организму.

Целлюлоза (клетчатка) — основное вещество растительных клеток. Древесина на 50% состоит из целлюлозы, а хлопок и лён — это почти чистая целлюлоза. Подобно амилозе, молекулы

целлюлозы состоят только из линейных цепей, но, в отличие от неё, содержат остатки не α -, а β -глюкозы, соединённые (1 $\rightarrow$ 4)-глюкозидными связями.



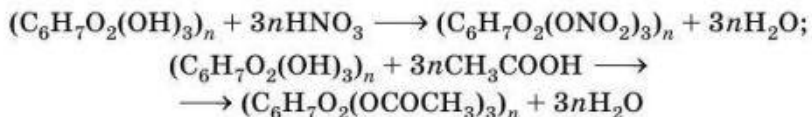
Фрагмент линейной цепи целлюлозы

К тому же молекулы целлюлозы гораздо более длинные: они содержат десятки тысяч остатков глюкозы и могут достигать в длину 6—8 мкм. Молекулярная масса целлюлозы может достигать нескольких миллионов.

Природная целлюлоза обладает высокой механической прочностью, устойчива к действию многих химических веществ и почти ни в чём не растворима. Это объясняется тем, что линейные молекулы целлюлозы с помощью множества водородных связей между группами OH объединяются в волокна диаметром до 0,1 мкм. Растворители не могут попасть внутрь волокон и оторвать молекулы друг от друга.

Целлюлоза растворима в аммиачном растворе гидроксида меди(II) (*реактиве Швейцера*). Концентрированные серная и фосфорная кислоты также растворяют целлюлозу, однако в этом случае растворение сопровождается частичным гидролизом.

По химическим свойствам целлюлоза — это многоатомный спирт. Для неё характерны реакции образования простых и сложных эфиров. Каждое структурное звено молекулы целлюлозы $C_6H_{10}O_5$ содержит по три группы OH (чтобы выделить их, структурное звено записывают как $C_6H_7O_2(OH)_3$), которые могут реагировать с азотной и уксусной кислотами с образованием сложных эфиров. При избытке реагентов образуются полные сложные эфиры — тринитрат и триацетат.



Все нитраты целлюлозы горючи и взрывчатые. Особенно взрывоопасен тринитрат (техническое название — *пироксилин*). При обработке эфиром пироксилин превращается в желеобразную массу, из которой после испарения растворителя получают бездымный порох. Из ацетатов целлюлозы готовят лаки, негорючую киноплёнку и ацетатное волокно.

Бумага, на которой напечатан этот текст, также состоит из целлюлозы. Бумага представляет собой тонкий слой волокон клетчатки, проклеенных между собой и спрессованных для создания гладкой поверхности. Для производства бумаги целлюлозу выделяют из древесины, растворяя различные примеси, содержащиеся в древесине, в водном растворе гидросульфита кальция. Освобождённую от примесей целлюлозу отделяют фильтрованием. Отходы бумажного производства содержат моносахариды, поэтому их можно использовать как сырьё для получения этилового спирта.

Таким образом, основное применение целлюлоза находит в промышленности. В силу химической устойчивости целлюлозы её биохимическая роль не так велика, как роль глюкозы и крахмала.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие вещества называют полисахаридами? Приведите примеры.
2. Молекулы амилозы состоят из 250 остатков глюкозы. Какова молярная масса амилозы?
3. Молярная масса амилопектина составляет 8,1 млн г/моль. Сколько остатков глюкозы содержит одна молекула амилопектина?
4. Назовите дисахарид, который образуется при неполном гидролизе: а) крахмала; б) целлюлозы.
5. Напишите схемы получения этилового спирта из картофеля и древесины.
6. Из чего можно получить больше этилового спирта — из 1 кг глюкозы или 1 кг крахмала при условии, что все реакции протекают количественно? Ответ обоснуйте, не прибегая к расчётам.
7. Как отличить крахмал от целлюлозы по физическим и химическим свойствам?
8. Каким образом из древесных отходов можно получить синтетический каучук? Приведите уравнения реакций.
9. Приведите примеры реакций этерификации с участием целлюлозы (не менее двух).

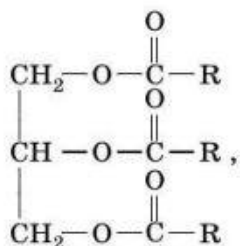
В энергетическом балансе живых организмов наряду с углеводами важную роль играют жиры и жироподобные вещества, которые объединяют под общим названием *липиды*. В организме липиды выполняют две основные функции: они служат источником энергии и являются строительным материалом для клеточных мембран. В молекулах липидов присутствуют одновременно полярные (гидрофильные) и неполярные (гидрофобные) группы. Благодаря этому липиды обладают сродством как к воде, так и к органической фазе и могут выполнять свои функции на границе раздела фаз.

К липидам относят следующие классы соединений:

- *жиры и масла* — сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот (жирных кислот);
- *воска* — сложные эфиры высокомолекулярных одноатомных спиртов и жирных кислот;
- *фосфолипиды* — замещённые жиры, в которых наряду с жирными кислотами присутствуют остатки фосфорной кислоты и других соединений;
- *гликолипиды* — соединения, содержащие жирную кислоту, углеводов и сложный аминокислотный спирт;
- *стерины* — высокомолекулярные циклические спирты.

Мы подробно рассмотрим только сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот. Твёрдые эфиры называют **жирами**, жидкие — **маслами**. Иногда и те и другие объединяют под общим названием «жиры».

Общая формула жиров:



где R, R', R'' — углеводородные остатки, которые входили в состав карбоновых кислот. Если все углеводородные остатки одинаковые, R = R' = R'', жир называют простым, если разные — смешанным.

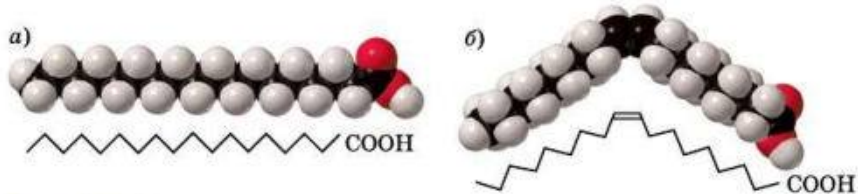


Рис. 122. Строение жирных кислот:

а — стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ (т. пл. $69\text{ }^{\circ}\text{C}$);

б — олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ (т. пл. $13\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Число атомов углерода в природных жирных кислотах всегда чётно, оно колеблется от 4 до 22, однако чаще всего встречаются кислоты, которые содержат 16 или 18 атомов углерода (табл. 25). Все они имеют неразветвлённый углеродный скелет (рис. 122). Некоторые из них включают двойные связи, т. е. являются непредельными. Все двойные связи в природных жирных кислотах имеют *цис*-конфигурацию. Ближайшая к карбоксильной группе двойная связь обычно расположена между девятым и десятым атомами углерода¹, остальные (если они есть) отделены от неё метиленовыми группами CH_2 .

Строение и свойства жиров зависят от их состава. Молекулы предельных жиров, в которых отсутствуют двойные связи $C=C$, представляют собой компактные глобулы (рис. 123, *а*),

Таблица 25

Наиболее распространённые жирные кислоты $RCOOH$

Название кислоты	Формула радикала R	Число двойных связей
Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}$	—
Стеариновая	$C_{17}H_{35}$	—
Олеиновая	$C_{17}H_{33}$	1
Линолевая	$C_{17}H_{31}$	2
Линоленовая	$C_{17}H_{29}$	3

¹ Исключение — *арахидоновая кислота*, в которой четыре двойные связи: $C_5=C_6$, $C_8=C_9$, $C_{11}=C_{12}$, $C_{14}=C_{15}$.

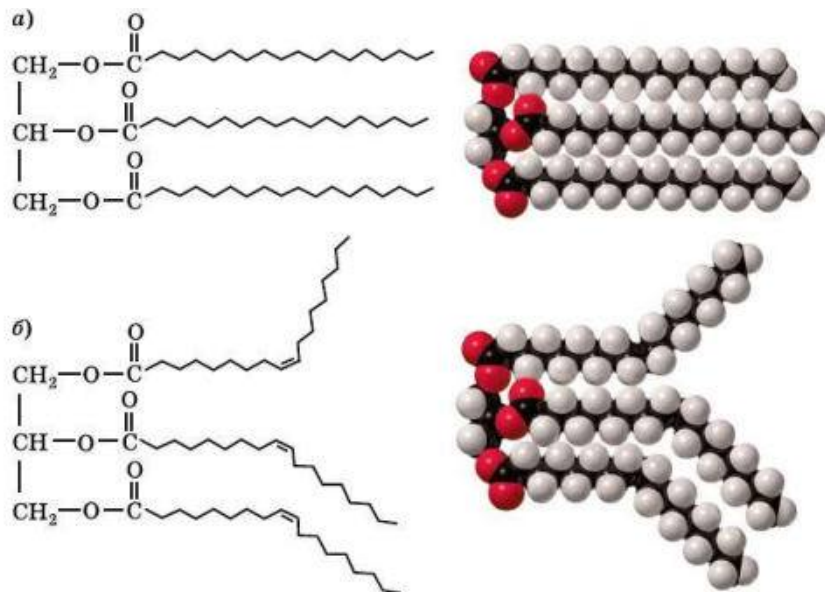


Рис. 123. Строение жиров: *а* — предельный жир тристеарат (т. пл. 72 °С); *б* — непредельный жир (масло) триолеат (т. пл. –4 °С)

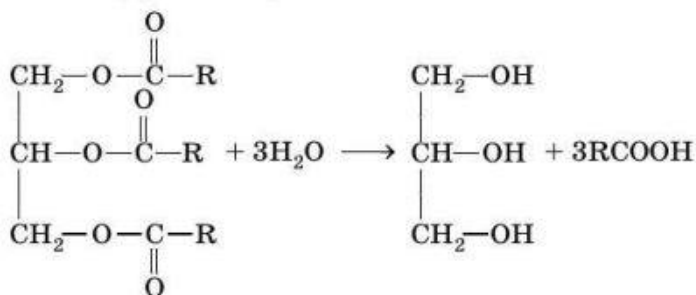
а у непредельных жиров молекулы благодаря двойным связям по форме напоминают трезубец (рис. 123, б). Предельные жиры при обычных условиях представляют собой твёрдые вещества, а непредельные — жидкости. Температура плавления жиров растёт с увеличением доли предельных кислот. Это связано с тем, что молекулы непредельных кислот имеют изогнутую форму и при комнатной температуре непредельные жиры не могут быть плотно упакованы в кристаллическую решётку. Природные жиры представляют собой смеси индивидуальных веществ (см. табл. 25), поэтому они не имеют чёткой температуры плавления, а плавятся в некотором интервале температур.

Жиры практически нерастворимы в воде, но в присутствии поверхностно-активных веществ могут образовывать с ней коллоидные растворы. Примером такого раствора является молоко: оно представляет собой эмульсию, стабилизированную белком. Жиры хорошо растворимы в неполярных органических растворителях — бензоле, тетрахлорметане, бензине.

Как и для любых сложных эфиров, для жиров характерна реакция гидролиза. Гидролиз жиров происходит под дейст-



вием воды в присутствии кислот или щелочей, при этом образуются глицерин и жирные кислоты.



При щелочном гидролизе образуются соли жирных кислот, называемые **мы́лами**. Эту реакцию называют *омыле́нием* жиров.

В организме жиры гидролизуются под действием ферментов в процессе пищеварения. Гидролиз — первая стадия метаболизма жиров. Образующиеся жирные кислоты и глицерин проходят через стенки кишечника и затем снова реагируют друг с другом в разных сочетаниях, формируя резервные жиры.

Жидкие жиры, в состав которых входят остатки непредельных кислот, могут присоединять водород. Этот процесс называют *гидрогенизацией*. Он протекает при температуре около 200 °С, при повышенном давлении и в присутствии металлических катализаторов. Под действием водорода остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных, а жиры из жидких превращаются в твёрдые.

Из твёрдых жиров получают стеарин для свечей, производят маргарин.

Двойные связи непредельных жиров могут также присоединять молекулы иода. Это свойство используют для характеристики степени ненасыщенности жиров. *Иодным числом* называют массу иода (в граммах), который может присоединиться к 100 г вещества.

Жидкие жиры (масла, содержащие олеиновую, линолевую и линоленовую кислоты), взаимодействуя с кислородом воздуха, способны образовывать твёрдые плёнки — «сшитые полимеры». Такие масла называют высыхающими. Они служат основой для натуральной олифы и красок.

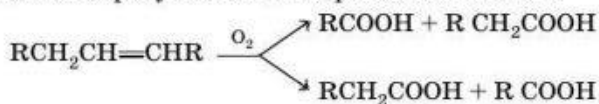
Непредельные жиры могут вступать в реакции окисления. При мягком окислении раствором перманганата калия получают гликоли, а при жёстком происходит полный разрыв двойных связей и образуется смесь моно- и дикарбоновых кислот.



Жиры способны окисляться и кислородом воздуха. Этот процесс, происходящий через стадию образования пероксидов, является одним из важнейших окислительных процессов в организме.



Реакция протекает по свободнорадикальному механизму. В результате последующих превращений пероксидов углеродная цепь разрывается и образуется смесь карбоновых кислот.



Пероксидное окисление приводит к разрушению клеточных мембран, нарушает нормальную работу клеток и может иметь тяжёлые последствия для обмена веществ.

При длительном хранении под действием влаги, кислорода воздуха, света и тепла непредельные жиры приобретают неприятный запах и вкус. Этот процесс называется *прогорканием*. Различают два типа прогоркания — гидролитическое и окислительное. При гидролизе жиры приобретают прогорклый запах и вкус, если в них присутствуют остатки карбоновых кислот с короткой цепью, например масляной. Такой тип прогоркания характерен для коровьего масла. Окислительное прогоркание вызвано образованием альдегидов и кетонов с короткой цепью, которые имеют неприятный запах и вкус. Для предотвращения прогоркания к жирам добавляют антиоксиданты — вещества, замедляющие окисление.

В организме жиры играют роль резервуара энергии. Мгновенные потребности в энергии реализуются за счёт углеводов. Однако при длительной физической активности этой энергии недостаточно, и организм включает резервы и начинает потреблять жиры. При окислении 1 г жира выделяется в среднем 39 кДж (9,3 ккал) энергии.

Количество жира в организме зависит от режима питания и образа жизни. Если количество энергии, поступающей в организм с углеводами и жирами, больше, чем организм расходует, избыточные жиры откладываются в мягких тканях. При недостаточном питании организм получает энергию, окисляя жиры, накопленные ранее. У человека доля жиров составляет обычно 10—20% от общей массы.

Жиры — хорошие растворители биологически активных веществ, например витаминов. Жировая ткань образует мягкую защитную прослойку, предохраняя тело от ударов и переохлаждения.

Основные источники жиров в пище человека — сало, сливочное и растительное масло, маргарин.

В пищевом балансе жиры должны составлять не более 30%, причём эта доля должна равномерно распределяться между

предельными, мононепредельными (олеаты) и полинепредельными (т. е. содержащими несколько двойных связей) жирами. При нарушении этого баланса и повышении доли предельных жиров увеличивается опасность атеросклероза.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

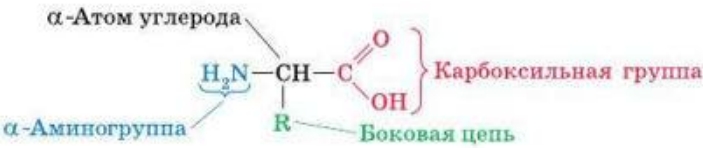
1. Чем отличаются по химическому строению жидкие жиры от твёрдых?
2. Изобразите структурные формулы линолевой и линоленовой кислот.
3. Напишите структурную формулу триолеата — жидкого жира, содержащего только остатки олеиновой кислоты.
4. Напишите структурную формулу твёрдого жира, образованного только одной карбоновой кислотой и содержащего 51 атом углерода в молекуле.
5. При гидролизе 356 г жира, образованного одной карбоновой кислотой, образовалось 36,8 г глицерина. Установите формулу жира.
6. Напишите уравнение омыления трипальмитата раствором гидроксида натрия. Назовите полученные продукты. Где они используются?
7. Какой объём водорода (в пересчёте на н. у.) может прореагировать с 1 кг триолеата глицерина?
8. Определите иодное число триолеата глицерина.
9. Какие органические продукты образуются при мягком и жёстком окислении олеиновой кислоты перманганатом калия? Напишите схемы реакций.
10. Объясните, почему при пероксидном окислении двойной связи реакция идёт по двум направлениям.
11. Человек в сутки потребляет около 10 000 кДж энергии. Если бы жиры были единственным источником энергии, сколько граммов жира расходовалось бы каждый день?

§ 64

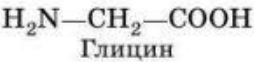
Аминокислоты

Многие биологически активные молекулы содержат несколько химически различных функциональных групп, способных взаимодействовать между собой или с функциональными группами других молекул. Вы уже знакомы с глюкозой, которая проявляет свойства как многоатомных спиртов, так и альдегидов. Другой важный пример бифункциональных природных соединений — *аминокислоты*. В состав аминокислот входят аминогруппа —NH_2 и карбоксильная группа —COOH .

Наибольшее значение для биохимии имеют так называемые *α-аминокислоты*, у которых обе функциональные группы связаны с одним и тем же атомом углерода. Общая формула *α-аминокислот*:



R — атом водорода или группа атомов.
 Простейшая аминокислота — *глицин*, или *аминоуксусная кислота*.



Аминокислоты содержат *аминогруппу*, которая имеет *основный* характер, и *карбоксильную группу*, которая проявляет *кислотные свойства*, следовательно, они являются *амфотерными соединениями*. Их *амфотерные свойства* проявляются даже без участия *посторонних веществ*. Группа *COOH* может *отщеплять ион водорода H⁺*, а группа *NH₂* — *присоединять его*, поэтому в молекуле происходит *перенос протона* и образуется *двойной (биполярный) ион*: *N-конец молекулы заряжен положительно*, а *C-конец — отрицательно* (рис. 124).

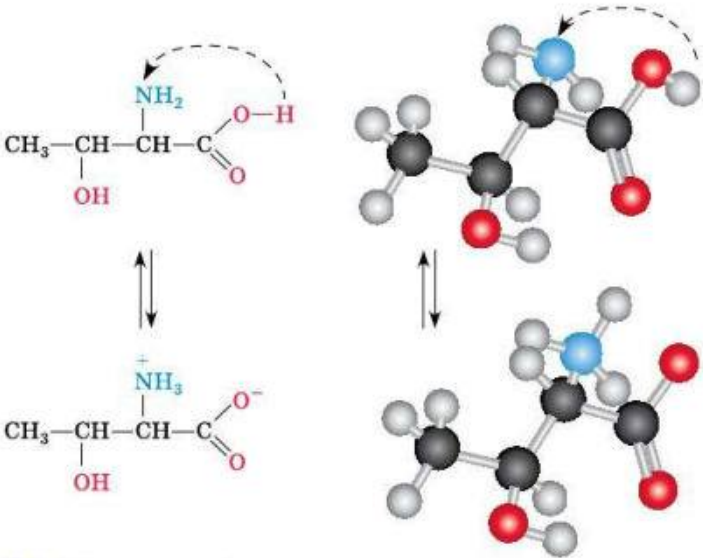


Рис. 124. Образование биполярного иона аминокислоты треонина

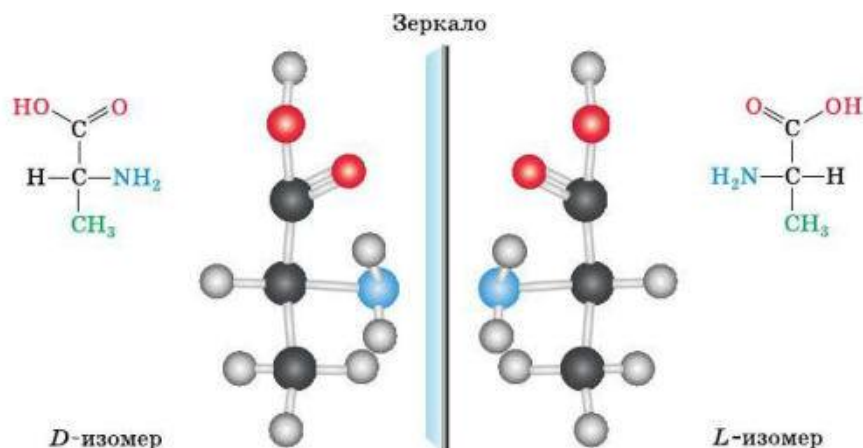


Рис. 125. Оптические изомеры аланина

В виде биполярных ионов аминокислоты существуют в твёрдом виде и в водном растворе.

Физические свойства аминокислот характерны для веществ с ионным типом связи: они представляют собой твёрдые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и малорастворимые в органических растворителях. Многие из них имеют сладкий вкус.

В молекулах всех α -аминокислот, кроме глицина, есть хотя бы один *асимметрический атом углерода*, поэтому каждая аминокислота может существовать в виде двух оптических изомеров (энантиомеров) (рис. 125).

В состав белков животных организмов входят α -аминокислоты с одной и той же конфигурацией α -атома углерода — *L-аминокислоты*¹.

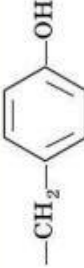


Все природные аминокислоты имеют тривиальные названия (табл. 26). Эти аминокислоты можно разделить на следующие основные группы:

- *гомологи глицина*: аланин, валин, лейцин и др.;
- *серосодержащие аминокислоты*: цистеин, метионин;

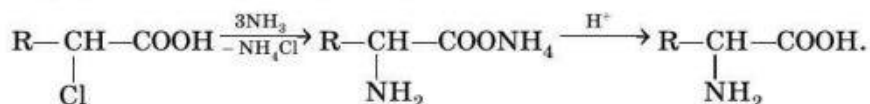
¹ Биологи до сих пор не могут достоверно объяснить причины такой избирательности. Вероятно, это связано с особенностями происхождения жизни на Земле.

Некоторые природные α-аминокислоты $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH}$

Название	Сокращённое название	Боковая цепь, —R	Изоэлектрическая точка
Глицин	Gly	—H	6,0
Аланин	Ala	—CH ₃	6,0
Фенилаланин	Phe	—CH ₂ —C ₆ H ₅	5,5
Серин	Ser	—CH ₂ OH	5,7
Тирозин	Tyr	—CH ₂ — 	5,7
Цистеин	Cys	—CH ₂ SH	5,0
Аспарагиновая кислота	Asp	—CH ₂ —COOH	2,8
Аспарагин	Asn	—CH ₂ —CO—NH ₂	5,4
Лизин	Lys	—(CH ₂) ₄ —NH ₂	9,7

- **аминокислоты с алифатической гидроксильной группой:** серин, треонин;
- **ароматические аминокислоты:** фенилаланин, тирозин, триптофан;
- **аминокислоты с кислотным радикалом:** аспарагиновая и глутаминовая кислоты;
- **аминокислоты с амидной группой:** аспарегин, глутамин;
- **аминокислоты с основным радикалом:** лизин и др.

Природные *L*-аминокислоты получают гидролизом белков. Их можно также синтезировать из галогенопроизводных карбоновых кислот по схеме



Однако в этом случае получается рацемат — эквимольная смесь *L*- и *D*-изомеров, не обладающая оптической активностью. Для разделения эту смесь ацилируют по аминогруппе уккусным ангидридом и обрабатывают ферментом *ацилазой*, который гидролизует только ацетильное производное аминокислоты *L*-ряда.

Из полученной смеси *L*-аминокислоту экстрагируют раствором кислоты, в котором ацетильное производное нерастворимо. При последующем гидролизе оставшегося ацетильного производного можно получить чистую *D*-аминокислоту.

В водных растворах аминокислоты существуют в различных формах в зависимости от pH среды. В кислых растворах они находятся преимущественно в протонированной, а в щелочных — в ионизованной форме. В нейтральном растворе большая часть молекул представляет собой биполярный ион.

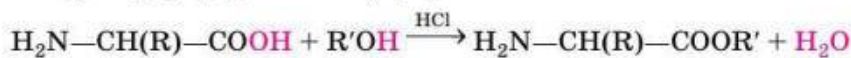


Значение рН, при котором суммарный заряд положительных и отрицательных ионов аминокислоты равен 0, называют *изоэлектрической точкой* данной аминокислоты (см. табл. 26). У большинства аминокислот она соответствует слабокислой среде (от 5,0 до 6,3). Аспарагиновая и глутаминовая кислоты имеют преимущественно кислотный характер (две группы —COOH, одна —NH₂), их изоэлектрические точки находятся в кислотной области. У аминокислот основного характера, например лизина, изоэлектрическая точка сдвинута в щелочную область.

Химические свойства аминокислот определяются их функциональными группами. Как кислоты, они нейтрализуются основаниями.

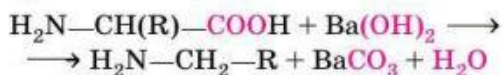


Они могут реагировать со спиртами в присутствии газообразного хлороводорода, превращаясь в сложный эфир (точнее, в хлороводородную соль эфира).



Сложные эфиры аминокислот не имеют биполярной структуры, поэтому они хорошо растворимы в органических растворителях и, в отличие от аминокислот, летучи.

Как и другие органические кислоты, аминокислоты могут декарбоксилироваться в присутствии щелочей.

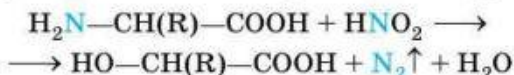


В организме этот процесс происходит с участием ферментов декарбоксилаз и приводит к образованию аминов, выполняющих некоторые биологические функции.

Как амины, аминокислоты взаимодействуют с сильными кислотами.



Подобно первичным аминам, аминокислоты реагируют с азотистой кислотой, при этом аминогруппа замещается на гидроксигруппу, а аминокислота переходит в гидроксикислоту.



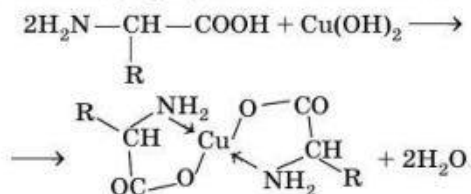
Измерение объёма выделившегося азота позволяет определить количество аминокислоты (метод Ван-Слайка).

Свободная аминогруппа — это не только основание, но и нуклеофил. В качестве такового она может реагировать с 2,4-динитрофторбензолом (ДНФБ, реактивом Сенгера), замещая атом фтора при бензольном кольце.

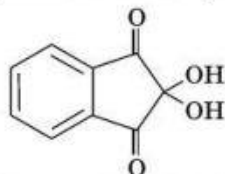


При этом образуются окрашенные в жёлтый цвет динитрофенильные производные (ДНФ-аминокислоты), растворимые в органических растворителях. Эту реакцию используют для идентификации аминокислот хроматографическими методами (см. § 65).

Специфические свойства отдельных аминокислот могут быть связаны с наличием дополнительных функциональных групп в радикале R. Обладая несколькими электронодонорными группами, α-аминокислоты способны к комплексообразованию. Со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) они реагируют аналогично этиленгликолю, образуя комплексы синего цвета.



Эта реакция может служить качественной на α-аминокислоты. Кроме неё, для обнаружения аминокислот используют очень чувствительную реакцию с органическим веществом *нингидрином*. (К какому классу соединений он принадлежит?)



Со всеми α-аминокислотами, независимо от состава боковой цепи R, нингидрин образует продукты сине-фиолетового цвета. Данную реакцию можно применять для анализа отпечатков пальцев, так как выделения кожи всегда содержат небольшие количества аминокислот.

Существуют и некоторые *специфические качественные реакции*. Например, при нагревании ароматических и гетероциклических аминокислот с концентрированной азотной кислотой происходит нитрование в кольцо и образуются соединения, окрашенные в жёлтый цвет.



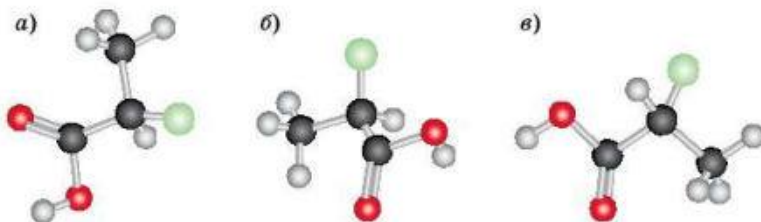
Эту реакцию называют *ксантопротеиновой* (от греч. *ксантос* — жёлтый).

При нагревании раствора цистеина с ацетатом свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ в щелочной среде выпадает чёрный осадок сульфида свинца PbS . С помощью этой реакции можно доказать наличие остатков цистеина в белках.

В живых организмах аминокислоты выполняют множество функций. Они являются структурными элементами пептидов, белков и других природных соединений, например антибиотиков. Некоторые аминокислоты выполняют сигнальные функции. Кроме того, аминокислоты — это жизненно важные компоненты питания. Некоторые из них принимают участие в обмене веществ, например служат донорами азота.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. На рисунке приведены модели трёх молекул: две из них — одинаковые, а третья является их оптическим изомером. Укажите одинаковые молекулы.



2. Напишите структурные формулы всех аминокислот состава $C_3H_7NO_2$ и назовите их.
3. Установите общую формулу гомологического ряда глицина. Сколько природных аминокислот принадлежит этому ряду?
4. Напишите структурную формулу изомера аланина, не проявляющего кислотные свойства. С помощью какой реакции можно отличить это вещество от аланина?
5. Объясните, почему низшие карбоновые кислоты при обычных условиях — жидкости, а аминокислоты — твёрдые вещества.
6. Приведите примеры аминокислот, у которых преобладают: а) кислотные; б) основные свойства.
7. Какие частицы преобладают в растворе аланина при pH, равном: а) 2; б) 6; в) 10?
8. Установите формулу аминокислоты, 10,0 г которой могут прореагировать с 18,0 г 25%-го раствора гидроксида натрия.
9. Напишите уравнения реакций (с указанием структурных формул веществ), соответствующие схеме:
 $C_2H_6NO_2Cl \leftarrow C_2H_5NO_2 \rightarrow C_3H_7NO_2$.
10. Напишите уравнения реакций, соответствующие схеме:
 пропанол-1 $\rightarrow$ X $\rightarrow$ Y $\rightarrow$ аланин.
 Определите неизвестные вещества X и Y.
11. Какое вещество образуется при декарбоксилировании глутаминовой кислоты?
- 12⁺ Как из аланина получить молочную кислоту?
- 13⁺ Как отличить раствор глицина от раствора уксусной кислоты? Укажите признак реакции.
14. Почему кожа желтеет при попадании на неё азотной кислоты?

§ 65 Пептиды

Самое интересное свойство α -аминокислот — их способность к конденсации друг с другом. Формально этот процесс выглядит следующим образом¹: группа COOH одной молекулы может реагировать с группой NH_2 другой молекулы. При этом отщепляется молекула воды и образуется продукт, в котором

¹ На самом деле аминокислоты не реагируют друг с другом. Для синтеза пептидов из аминокислот используют специальные методы, включающие активацию одних и защиту других функциональных групп.

остатки аминокислот связаны так называемой пептидной связью $-\text{CO}-\text{NH}-$.



Продукт реакции называют *дипептидом*. Как и аминокислоты, он также содержит две функциональные группы — NH_2 и COOH — и может реагировать ещё с одной молекулой аминокислоты, образуя трипептид. Процесс удлинения пептидной цепи может происходить многократно и приводит к веществам с очень большой молекулярной массой — полипептидам. Природные полипептиды называют белками.

Число пептидов, которые могут быть построены из 20 природных аминокислот, огромно. Теоретически можно получить 20^n пептидов, содержащих n остатков. Таким образом, может существовать 400 дипептидов, 8000 трипептидов и т. д. При $n = 62$ число возможных пептидов превосходит число атомов во Вселенной (10^{80}).

Пептидная связь $-\text{CO}-\text{NH}-$ между остатками аминокислот имеет амидный характер. Все четыре атома и два соседних атома углерода расположены в одной плоскости. Атом углерода пептидной связи находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Неподелённая электронная пара атома азота вступает в сопряжение с π -электронами двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Сопряжённая система содержит четыре электрона и смещена к электроотрицательному атому кислорода. Распределение электронной плотности можно представить с помощью резонансных структур (рис. 126). Наличие сопряжения препятст-



Рис. 126. Строение пептидной связи

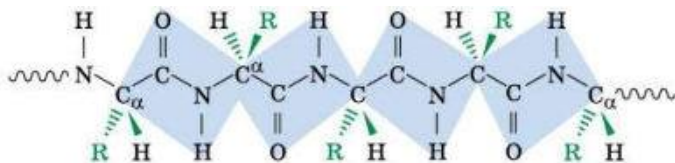


Рис. 127. Полипептидная цепь

вует вращению вокруг связи C—N, поэтому пептидная связь представляет собой достаточно жёсткую плоскую структуру.

У всех пептидов полипептидная цепь имеет неразветвлённое строение и состоит из чередующихся фрагментов — CONH— и —CH(R)— (рис. 127). Тот конец цепи, на котором находится аминогруппа, называют N-концом, а противоположный, где есть карбоксильная группа, — C-концом. Формулы пептидов обычно записывают так, что свободная аминогруппа находится слева (на N-конце цепи), а свободная карбоксильная группа — справа (на C-конце). Структуру пептидов, содержащих большое число остатков аминокислот, записывают в сокращённом виде с использованием обозначений, приведённых в таблице 26. Например, строение молекулы гормона брадикинина — нонапептида, построенного из девяти аминокислотных остатков, — можно изобразить следующим образом:



Молекулы пептидов несимметричны, поэтому их свойства зависят не только от того, какие аминокислоты входят в их состав, но и от того, в каком порядке они связаны друг с другом. Например, Gly—Ala и Ala—Gly — это разные дипептиды.

Общее свойство всех пептидов — способность к гидролизу. При гидролизе происходит полное или частичное расщепление пептидной цепи и образуются более короткие пептиды с меньшей молекулярной массой или α -аминокислоты, составляющие цепь. Анализ продуктов полного гидролиза позволяет установить аминокислотный состав пептида. Полный гидролиз происходит при длительном нагревании пептида с концентрированной соляной кислотой.

Для анализа образовавшуюся смесь аминокислот пропускают через хроматографическую колонку. Различные аминокислоты движутся через колонку с разной скоростью, поэтому в колонке происходит их разделение. Количество аминокислот определяют спектрофотометрически, используя цветную реакцию с нингидрином.

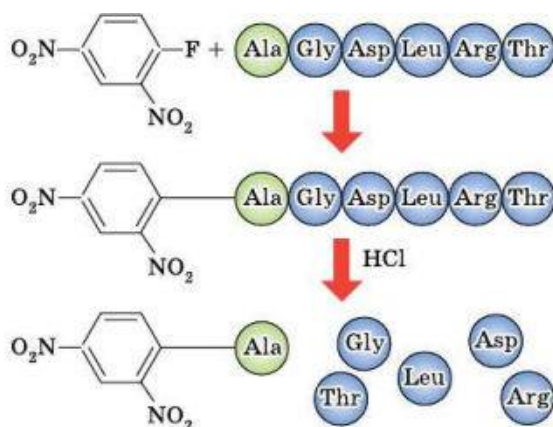


Рис. 128. Установление типа N-концевой аминокислоты

Последовательность аминокислот в цепи может быть установлена путём частичного гидролиза пептида. Для этого необходимо последовательно, одну за другой, отщеплять аминокислоты от одного из концов цепи и идентифицировать их. Расщепление пептидной связи может происходить в кислотной или щелочной среде, а также под действием ферментов. Щелочной гидролиз практически не используется из-за того, что многие аминокислоты в этих условиях декарбоксилируются. Ферментативный гидролиз важен тем, что протекает селективно, т. е. позволяет расщеплять строго определённые участки пептидной цепи. Интересно, что селективный гидролиз может протекать и под действием неорганических реагентов. Так, бромистый циан (BrCN) расщепляет полипептидную цепь только по пептидной связи, образованной карбоксильной группой метионина.

Для определения N-концевого аминокислотного остатка можно использовать реактив Сенгера (§ 64). При реакции ДНФБ с пептидом динитрофенильный остаток связывается с N-концом, причём эта связь устойчива к действию кислот. При последующем полном кислотном гидролизе образуется смесь свободных аминокислот и ДНФ-производного N-концевой аминокислоты (рис. 128). Это производное экстрагируют эфиром и идентифицируют хроматографически.

Пептиды содержатся во всех видах организмов. В отличие от белков, в состав небольших пептидов могут входить и аминокислоты D-ряда. Многие пептиды, состоящие даже из небольшого числа аминокислотных остатков, способны проявлять биологическую активность. Простейший из них — дипептид карнозин, который состоит из остатков β -аланина и гистидина. Трипептид глутатион относится к классу гормонов — веществ, регулирующих процессы жизнедеятельности. Этот гормон построен из глицина, цистеина и глутаминовой кислоты. Пентапептиды энкефалины содержатся в головном мозге животных и оказывают обезболивающее действие.

1. Молярная масса некоторой аминокислоты равна 89 г/моль. Чему равна молярная масса дипептида, состоящего из остатков только этой аминокислоты?
2. Напишите структурные формулы двух дипептидов состава $C_5H_{10}N_2O_3$.
3. Сколько дипептидов может быть получено из: а) трёх аминокислот; б) n аминокислот?
4. Сколько трипептидов может быть получено из: а) двух аминокислот; б) n аминокислот?
5. Напишите структурную формулу природного дипептида, состоящего из разных аминокислотных остатков, в молекуле которого число атомов углерода в 2 раза превышает число атомов кислорода.
6. Обладает ли атом азота пептидной связи основными свойствами? Объясните почему.
7. Какую массу дипептида состава $C_4H_8O_3N_2$ теоретически можно получить из 15 г уксусной кислоты?
8. Для полного гидролиза образца трипептида массой 27,9 г потребовалось 3,6 г воды. Установите структуру трипептида, если известно, что при гидролизе образовалась только одна аминокислота.

§ 66 Белки

Белки — это природные высокомолекулярные соединения, полипептиды с высокими значениями молекулярной массы (от десяти тысяч до десятков миллионов).

Белки входят в состав всех живых организмов. В человеческом организме они выполняют самые разнообразные функции, о которых вы подробно узнаете в курсе биологии. В таблице 27 перечислены только важнейшие из них.

Белки очень разнообразны по составу и строению, однако в их структуре есть общие черты. Для того чтобы выполнять свои многочисленные функции, белки должны обладать главным свойством — сложностью. По предложению датского биохимика К. У. Линдерстрема-Ланга (1896—1959) различают четыре уровня организации белковых молекул — первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры.

Свойства белков зависят от последовательности соединения аминокислотных остатков. Такую последовательность называют *первичной структурой* белка (форзац 2).

Для её определения белок сначала разделяют на полипептидные цепи, а затем анализируют аминокислотный состав цепей путём последовательного отщепления аминокислот.

Первый белок, у которого была расшифрована первичная структура, — гормон *инсулин* (1955). Это простой белок, состоящий из двух полипептидных цепей, соединённых двумя дисульфидными мостиками. На установление его структуры английскому биохимику Ф. Сенгеру потребовалось 10 лет.

Полипептидная цепь обычно свёрнута в спираль или имеет складчатую форму (форзац 2). Так образуется *вторичная структура* белков.

В α -спирали на одном витке укладываются четыре аминокислотных остатка. Все радикалы R аминокислот находятся снаружи спирали. Между группами NH и CO, находящимися на соседних витках, образуются водородные связи, которые стабилизируют спираль.

В β -складке полипептидная цепь растянута, её участки располагаются параллельно друг другу и также удерживаются водородными связями. Большинство белков на одних участках содержит α -спирали, на других — β -складки.

Спираль или складки имеют большую длину и определённым образом скручены в пространстве. Порядок их размеще-



Таблица 27

Важнейшие биологические функции белков

Тип	Функция	Пример
Ферменты	Катализируют химические реакции	Пепсин
Гормоны	Регулируют процессы жизнедеятельности	Инсулин
Транспортные белки	Переносят кислород и другие вещества в организме	Гемоглобин
Рецепторы	Воспринимают и передают сигналы	Родопсин
Структурные белки	Образуют структуру клеток и тканей	Коллаген
Защитные белки	Защищают организм от инфекций	Антитела

ния называют *третичной структурой* (рис. 129). Она образуется за счёт дисульфидных связей (мостиков) —S—S— между цистеиновыми остатками, находящимися в разных местах полипептидной цепи (схема 25). В образование третичной структуры вносят вклад также ионные взаимодействия противоположно заряженных групп NH_3^+ и COO^- , вандер-ваальсово притяжение между углеводородными остатками (см. рис. 129).

Третичная структура — высшая форма пространственной организации белков. Однако некоторые белки (например, гемоглобин) имеют *четвертичную структуру* (форзац 2), которая образуется за счёт взаимодействия между разными полипептидными цепями.

Пространственную структуру белков анализируют, изучая данные рассеяния рентгеновского излучения (рентгеноструктурный анализ) или нейтронов (нейтронография). Часто применяют также спектроскопические методы, особенно для исследования структуры белков в водных растворах.

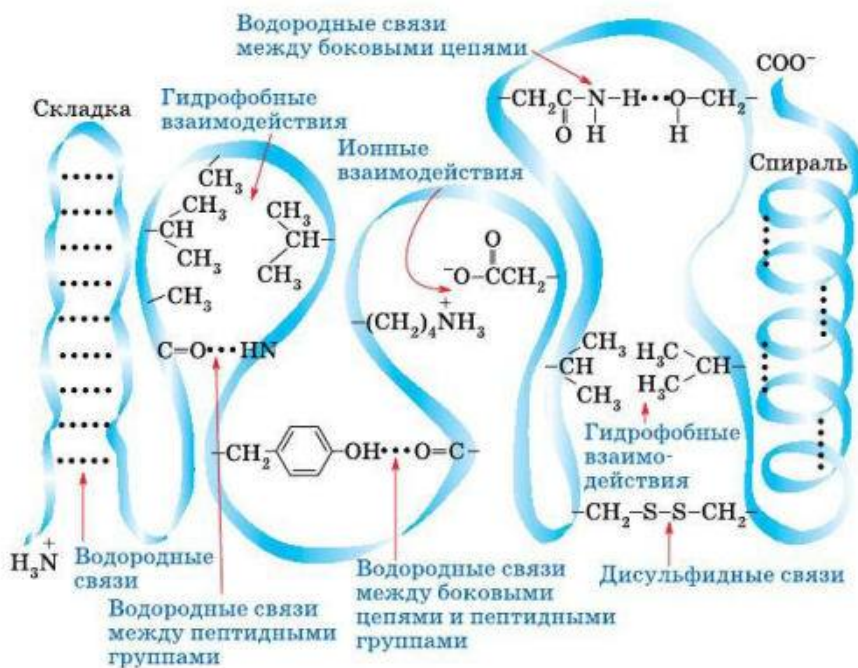
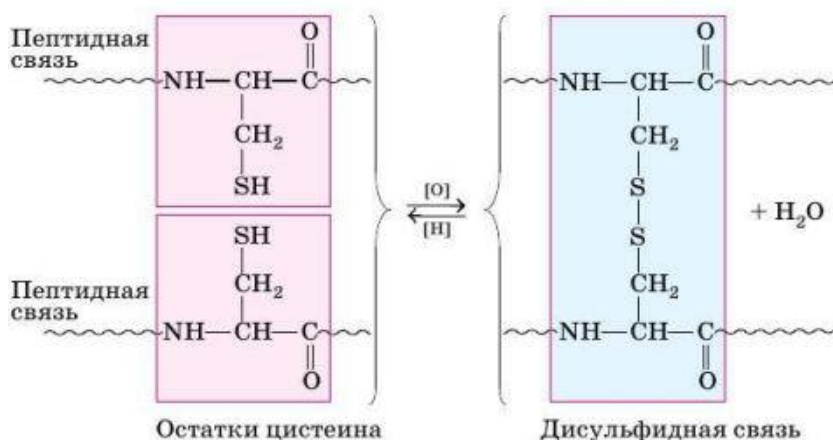


Рис. 129. Взаимодействия, формирующие вторичную и третичную структуры белка

Образование дисульфидной связи при окислении цистеиновых остатков



Для белков характерны следующие химические свойства.

1. Разрушение вторичной и третичной структуры белка с сохранением первичной структуры называют *денатурацией* (рис. 130). Она происходит при нагревании, изменении кислотности среды, действии излучения. В результате этих воздействий разрушаются химические связи, стабилизирующие вторичную и третичную структуры. Водородные связи разрушаются под действием некоторых реагентов, например мочевины; гидрофобные связи — при внесении в раствор поверхностно-активных веществ, дисульфидные связи — в присутствии восстановителей или солей свинца. Денатурация бывает обратимой и необратимой. Обратный процесс называют ренатурацией. Необратимая денатурация может быть вызвана сильным нагреванием или образованием нерастворимых веществ.



Рис. 130. Денатурация белка при нагревании

1. В пробирку внесите 5 капель раствора белка и 5 капель раствора азотной кислоты. Что наблюдаете? Дайте объяснение наблюдаемого явления. Нагрейте пробирку до появления жёлтой окраски.

2. В пробирку внесите 5 капель раствора белка, 2 капли раствора хлорида меди и добавьте раствор щёлочи до появления фиолетовой окраски.

3. Докажите, что в молоке содержится белок, при помощи качественной реакции.

4. Отличите хлопчатобумажную нить от шерстяной при помощи качественной реакции на белок.

2. *Гидролиз белков* — это необратимое разрушение первичной структуры в кислом или щелочном растворе с образованием аминокислот. Анализируя продукты гидролиза, можно установить количественный состав белков.

3. Для белков известно несколько *качественных реакций*. Все соединения, содержащие пептидную связь, дают фиолетовое окрашивание при действии на них солей меди(II) в щелочном растворе. Эту реакцию называют *биуретовой*. Белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина), дают жёлтое окрашивание при действии концентрированной азотной кислоты (*ксантопротеиновая реакция*, см. § 63).

В процессе пищеварения белки под действием ферментов гидролизуются до аминокислот, которые служат исходным сырьём для синтеза других белков, необходимых данному организму. Существуют такие аминокислоты, которые организм не в состоянии синтезировать сам и которые он приобретает только с пищей. Эти аминокислоты называют незаменимыми. Из 20 аминокислот, составляющих белки, незаменимыми являются 8.

Принципиальная возможность синтеза белков была доказана на примере двух гормонов — вазопрессина и окситоцина. Впоследствии были получены более сложные белки — инсулин и рибонуклеаза (124 аминокислотных остатка).

Для синтеза белков широко используют твёрдофазный метод, разработанный в начале 1960-х гг. американским химиком Б. Меррифилдом. В этом методе первая аминокислота закрепляется на полимерном носителе и к ней последовательно подшиваются новые аминокислоты. По окончании синтеза готовая полипептидная цепь отщепляется от носителя.



В настоящее время искусственное получение белков осуществляют с использованием микробиологического синтеза, путём использования микроорганизмов.

В живой природе синтез белков происходит чрезвычайно быстро, всего за несколько секунд. Живые клетки — это хорошо организованные «фабрики», в которых чётко налажена система поставки сырья (аминокислот) и технология сборки. Информация о первичной структуре всех белков организма содержится в дезоксирибонуклеиновой кислоте (ДНК).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие функции выполняют в организме белки? Перечислите некоторые из них и приведите примеры.
2. Что представляют собой первичная и вторичная структуры белков?
3. Оцените молекулярную массу белка инсулина, если известно, что в его состав входят шесть остатков цистеина, а массовая доля серы равна 3,3%.
4. Сколько граммов воды израсходуется при полном гидролизе 10,0 г инсулина (см. предыдущую задачу), если известно, что в состав этого белка входит 51 аминокислотный остаток?
5. Обратима или нет денатурация белка, происходящая при варке яиц? Объясните.
6. Какие связи разрушаются при действии на белки солей свинца или ртути? Почему такая денатурация необратима?
7. Известно, что денатурированный определённым способом фермент рибонуклеаза на воздухе восстанавливает свою активность. Какие связи были разрушены при денатурации и каков механизм ренатурации?

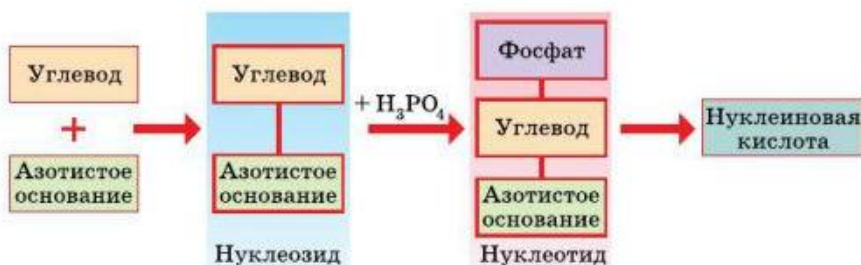
§ 67 Структура нуклеиновых кислот

Нуклеиновые кислоты (от лат. *nucleus* — ядро) — это природные высокомолекулярные соединения (полинуклеотиды), которые хранят наследственную информацию организма и на её основе управляют биосинтезом белка.

Они были открыты и выделены из клеточных ядер ещё в XIX в., однако их биологическая роль была выяснена только во второй половине XX в.

Молекулы нуклеиновых кислот невероятно велики: их молекулярная масса изменяется в пределах от 100 тыс. до 60 млрд. Строение нуклеиновых кислот можно установить,

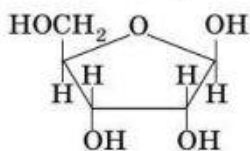
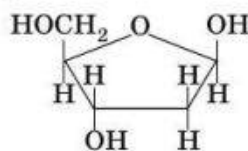
Структура нуклеиновых кислот



анализируя продукты их гидролиза. При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пиримидиновых и пуриновых оснований, углевод (его иногда называют сахаром) и фосфорная кислота. Это означает, что нуклеиновые кислоты построены из фрагментов этих веществ.

Каждая из трёх частей играет свою роль в нуклеиновых кислотах. Самая главная принадлежит азотистым основаниям — именно они являются носителями наследственной информации. Молекулы сахара играют структурную роль — они составляют остов, фундамент нуклеиновой кислоты. С каждой молекулой сахара соединена одна молекула азотистого основания (схема 26). Разные молекулы сахара соединены между собой в единую гигантскую молекулу нуклеиновой кислоты остатками фосфорной кислоты.

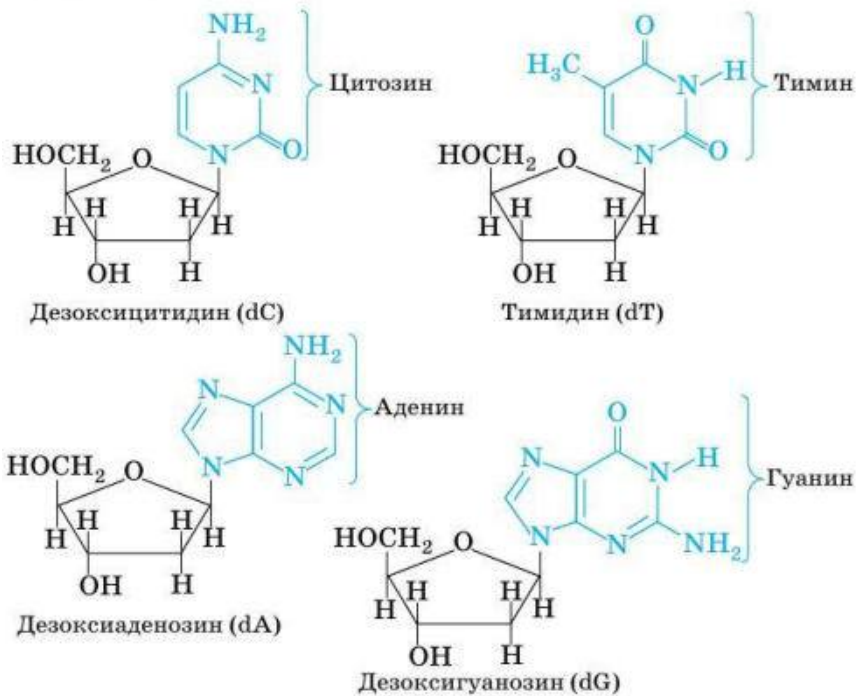
Существует два типа нуклеиновых кислот: ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) и РНК (рибонуклеиновая кислота). В РНК роль сахара выполняет углевод рибоза $C_5H_{10}O_5$, а в ДНК — дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$.

-Рибоза ($C_5H_{10}O_5$)-Дезоксирибоза ($C_5H_{10}O_4$)

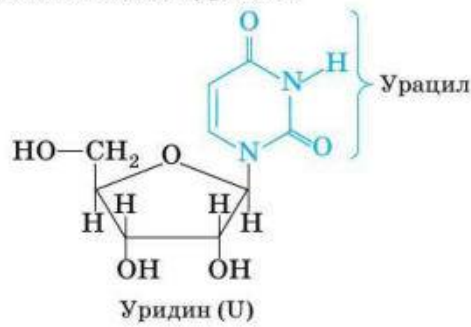
В основе обеих молекул лежит пятичленный фуранозный цикл, в котором есть один атом кислорода.

Каждый фрагмент нуклеиновой кислоты, состоящий из остатков сахара в циклической форме и соединённого с ним азотистого основания, называют **нуклеозидом**. В состав мо-

лекул ДНК входят дезоксирибонуклеозиды, содержащие четыре основания: два пуриновых — аденин, гуанин и два пиримидиновых — цитозин и тимин (см. § 57). Остатки этих оснований связаны с первым атомом углерода β-дезоксирибозы, причём пиримидиновые основания находятся не в ароматической, а в NH-форме. Названия этих нуклеозидов начинаются с приставки **дезокси-**, кроме тимидина, так как тимин присутствует только в ДНК.



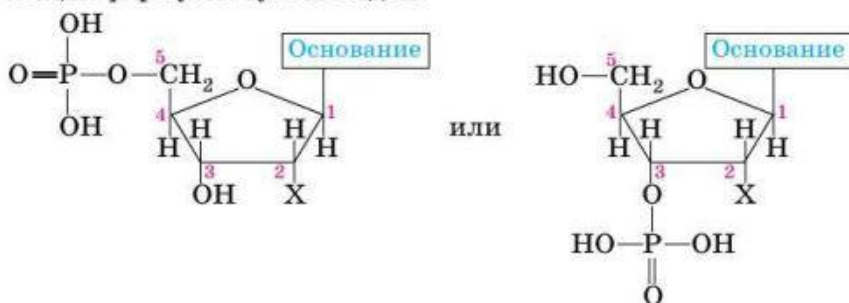
Рибонуклеозиды построены аналогично, однако в их состав вместо тимина входит урацил.



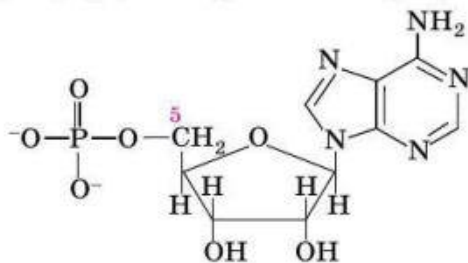
Для обозначения азотистых оснований используют однобуквенные сокращения: аденин — А, гуанин — G, тимин — Т, цитозин — С, урацил — U. Так же обозначают и рибонуклеозиды, а в обозначениях дезоксирибонуклеозидов используют приставку d: А — аденозин, dА — дезоксиаденозин. Номера атомов углерода в остатках углевода отмечают штрихом, чтобы отличить их от атомов углерода основания.

По химической природе нуклеозиды представляют собой N-гликозиды — гликозидная связь образуется при взаимодействии гликозидной группы OH углевода и группы NH азотистого основания. Нуклеозиды устойчивы к гидролизу в нейтральной и слабощелочной среде, но расщепляются в кислой среде.

Молекулы нуклеозидов содержат спиртовые группы OH и могут образовывать сложные эфиры с фосфорной кислотой. Моноэфиры нуклеозидов и фосфорной кислоты называют *нуклеотидами*. Чаще всего остаток фосфорной кислоты связан с третьим или пятым атомом углерода моносахарида. Общие формулы нуклеотидов:



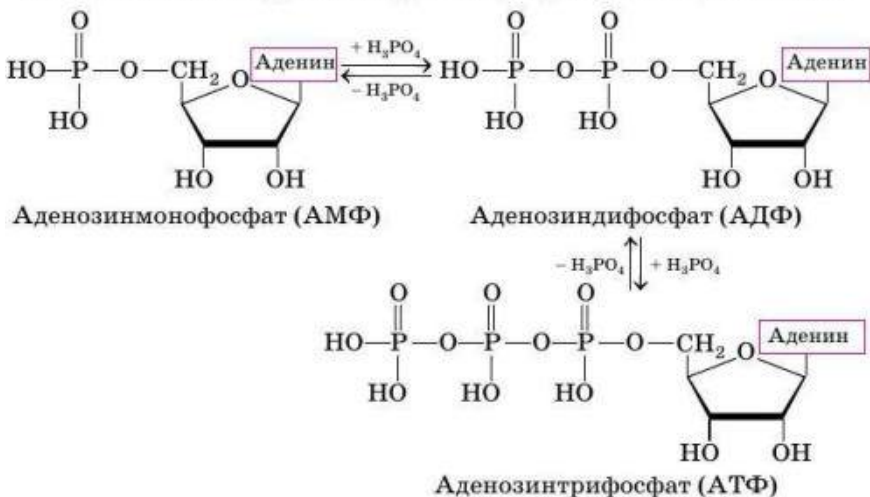
X = OH для *рибонуклеотидов*, X = H для *дезоксирибонуклеотидов*. Названия нуклеотидов строят, добавляя к названию соответствующего нуклеозидов слово «фосфат» и указывая номер атома углерода, с которым связан фосфат.



Аденозин-5-фосфат
(АМФ, адениловая кислота)

Остаток фосфорной кислоты содержит два атома водорода, поэтому нуклеотиды обладают кислотными свойствами, что

Равновесие между моно-, ди- и трифосфатом аденозина



отражается в их названиях. Буква «М» в названиях рибонуклеотидов обозначает «моно», т. е. один фосфат. Существуют также ди- и трифосфаты, например аденозинтрифосфат (АТФ) служит одним из веществ, в которых запасается энергия живого организма. При гидролизе фосфоэфирной связи выделяется значительная энергия — около 32 кДж/моль (схема 27).

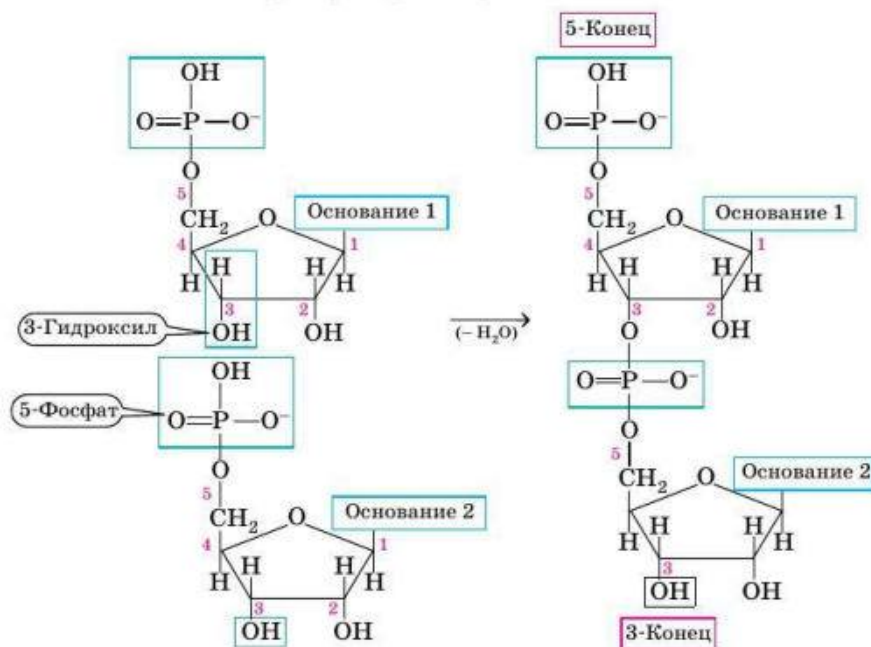
Именно нуклеотиды являются основной структурной единицей нуклеиновых кислот, их мономерным звеном. Они содержат две функциональные группы, способные реагировать друг с другом, — фосфат и гидроксил. Благодаря им отдельные нуклеотиды могут соединяться за счёт образования сложноэфирных связей между остатками фосфорной кислоты и гидроксильными группами при третьем и пятом атомах углерода моносахарида (схема 28).

Фрагмент полимерной цепи РНК приведён на схеме 29.

Свойства ДНК и РНК определяются последовательностью оснований в полинуклеотидной цепи и пространственным строением цепи. Последовательность оснований содержит генетическую информацию, а остатки моносахаридов и фосфорной кислоты играют структурную роль (носители оснований).

Пространственная структура полинуклеотидных цепей ДНК и РНК была определена методом рентгеноструктурного анализа. Одним из самых крупных открытий биохимии XX в. оказалась модель трёхмерной структуры ДНК, которую предложили в 1953 г. Дж. Уотсон и Ф. Крик.

Образование фосфодиэфирной связи между двумя рибонуклеотидами



Джеймс Уотсон (р. 1928),
Фрэнсис Крик (1916—2004)

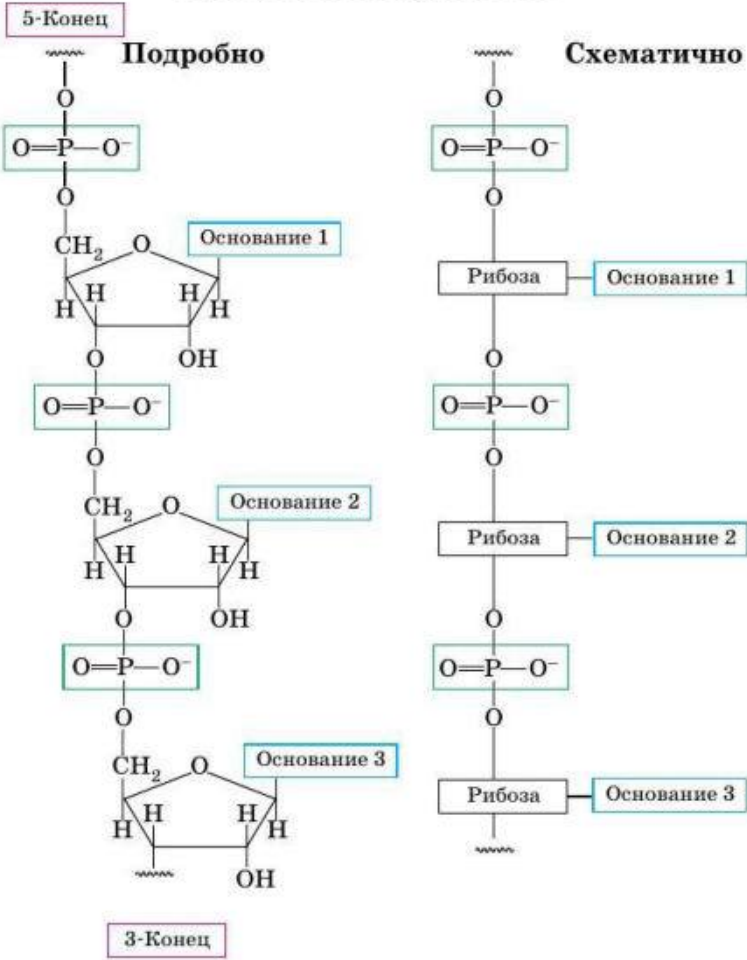
Учёные, расшифровавшие структуру «молекулы жизни» — ДНК. Это открытие стало одним из самых крупных в истории науки. Уотсон — американский биолог, окончил Чикагский университет, после защиты кандидатской диссертации работал в Кембриджском университете в Англии. Там он познакомился с английским физиком Ф. Криком, который интересовался молекулярной биологией и писал в то время докторскую диссертацию. Обнаружив сходство своих интересов, учёные начали работать над определением структуры ДНК. Исходя из данных по рассеянию рентгеновских лучей, они установили, что

торскую диссертацию. Обнаружив сходство своих интересов, учёные начали работать над определением структуры ДНК. Исходя из данных по рассеянию рентгеновских лучей, они установили, что

молекула ДНК представляет собой двойную спираль, и объяснили, как связаны между собой её ветви. В феврале 1953 г. они сообщили о своём открытии в журнале «Nature». Через месяц после этого их тандем распался: Крик продолжал заниматься научными исследованиями, а Уотсон посвятил себя научно-административной работе. Оба исследователя обладали литературным талантом, и каждый издал несколько учебников и научно-популярных книг по биохимии и молекулярной биологии, снискавших широкую известность. В 1962 г. им была присуждена Нобелевская премия.

СХЕМА 29

Фрагмент молекулы РНК



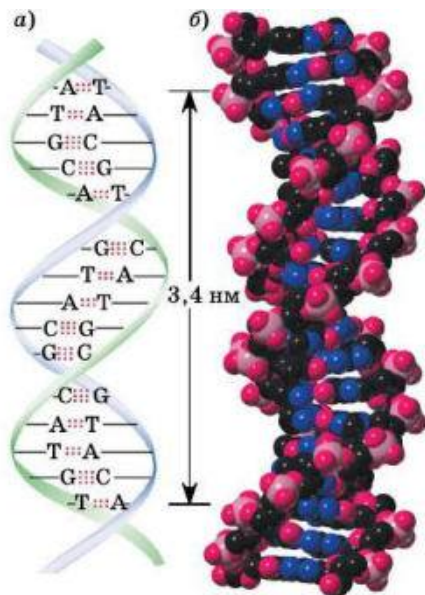


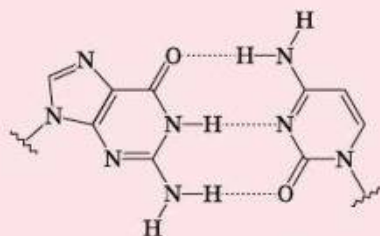
Рис. 131. Двуспиральная структура молекулы ДНК: *a* — водородные связи между основаниями; *b* — молекулярная модель

связями между парами оснований. Важнейшее свойство ДНК — избирательность в образовании связей (*комплементарность*). Размеры оснований и двойной спирали подобраны в природе таким образом, что тимин (Т) образует водородные связи только с аденином (А), а цитозин (С) — только с гуанином (G). Обратите внимание на то, что в первой паре оснований две водородные связи, а во второй паре — три.

Эта модель состоит в следующем. Молекула ДНК представляет собой двойную спираль и состоит из двух полинуклеотидных цепей, закрученных в противоположные стороны вокруг общей оси (рис. 131).

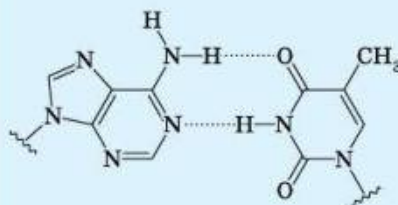
Пуриновые и пиримидиновые основания расположены внутри спирали, а остатки фосфата и дезоксирибозы — снаружи. Диаметр спирали 2 нм, расстояние между соседними основаниями вдоль оси спирали 0,34 нм, они повернуты относительно друг друга на 36° . Таким образом, на полный виток спирали (360°) приходится 10 нуклеотидов, что соответствует длине спирали по оси 3,4 нм.

Две спирали удерживаются вместе водородными



Гуанин

Цитозин



Аденин

Тимин

Таким образом, две спирали в молекуле ДНК комплементарны друг другу. Последовательность нуклеотидов в одной из спиралей однозначно определяет последовательность нуклеотидов в другой.

В каждой паре оснований, связанных водородными связями, одно из оснований пуриновое, а другое — пиримидиновое. Отсюда следует, что общее число остатков пуриновых оснований в молекуле ДНК равно числу остатков пиримидиновых оснований.

Двуспиральная структура ДНК с комплементарными полинуклеотидными цепями обеспечивает возможность самодвоения этой молекулы. Этот сложный процесс, называемый *репликацией*, можно представить следующим образом. Перед удвоением водородные связи разрываются, и две цепи разделяются. Каждая цепь служит матрицей (шаблоном), на которой по принципу комплементарности собирается вторая цепь (рис. 132). Таким образом, после реплика-

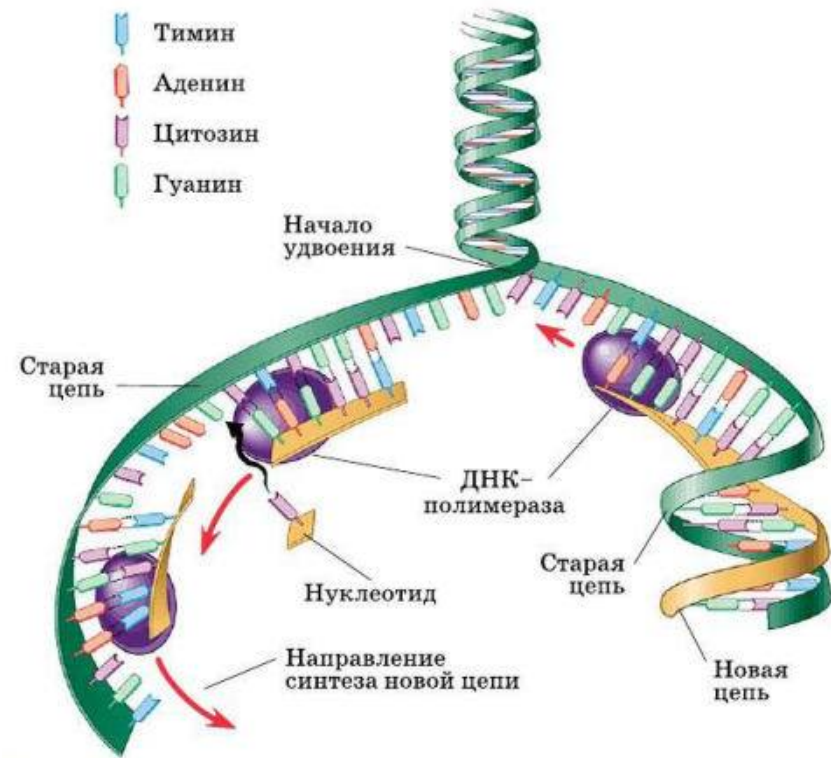
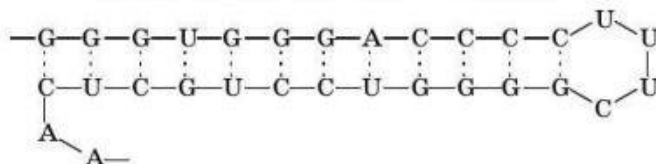


Рис. 132. Удвоение ДНК

Двухцепочечный участок РНК



ции образуются две дочерние молекулы ДНК, в каждой из которых одна спираль взята из родительской ДНК, а другая (комплементарная) синтезирована заново. Синтез новых цепей происходит с участием специального катализатора — фермента ДНК-полимеразы. Когда Уотсон и Крик предложили двуспиральную модель ДНК с комплементарными основаниями, они сразу увидели возможность удвоения ДНК.

Размеры молекул ДНК в разных живых организмах сильно различаются. Но даже самые короткие ДНК — это очень крупные молекулы. Небольшие ДНК вирусов состоят из нескольких тысяч пар оснований. Каждой тысяче пар оснований соответствует длина оси спирали (называемая контурной длиной) 340 нм и молекулярная масса примерно 660 тыс. Геном человека (весь набор ДНК в хромосомах клетки) включает 6 млрд оснований и достигает в длину 1 м. При этом только 10% ДНК содержит собственно генетическую информацию, остальные участки играют вспомогательную роль, зачастую ещё не выясненную.

В отличие от ДНК, молекулы РНК состоят только из одной полинуклеотидной цепи, которая не имеет определённой структуры и может принимать различные формы. Она может складываться сама на себя и образовывать отдельные двухцепочечные участки с водородными связями между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями (схема 30).

Водородные связи в РНК не подчиняются таким строгим правилам, как в ДНК. Так, гуанин (G) может образовывать водородные связи как с урацилом (U), так и с цитозином (C). Поэтому двухцепочечные участки РНК некомплементарны, и нуклеотидный состав РНК может меняться в широких пределах.

РНК значительно меньше по размерам, чем ДНК: число нуклеотидов в цепи колеблется от нескольких десятков до нескольких тысяч, а молекулярная масса РНК может изменяться в пределах от 25 тыс. до нескольких миллионов.

1. Какую роль в нуклеиновых кислотах играют азотистые основания, сахар, фосфорная кислота?
2. Напишите в общем виде уравнение полного гидролиза: а) нуклеозидов; б) нуклеотидов.
3. Установите две возможные структуры нуклеотида, имеющего состав $C_9H_{14}N_3O_8P$.
4. Какой из нуклеозидов имеет наибольшее число атомов кислорода в молекуле? Напишите его структурную формулу.
5. Почему ДНК и РНК называют кислотами, хотя в их состав входят основания?
6. Какие химические связи удерживают вместе две спирали ДНК?
7. Какие продукты образуются при а) частичном; б) полном гидролизе нуклеиновых кислот?
- 8*. Фрагмент одной спирали ДНК содержит последовательность: А—А—G—C—T—T. Определите последовательность оснований на комплементарном участке второй спирали.
- 9*. Укажите основные отличия РНК от ДНК. Сравните состав и строение этих молекул.

§ 68 Биологическая роль нуклеиновых кислот

ДНК — главная молекула в живом организме, её называют «молекулой жизни». Она хранит генетическую информацию, которую передаёт от одного поколения другому. В молекулах ДНК в закодированном виде записан состав всех белков организма. Каждой аминокислоте, входящей в состав белков, соответствует свой код в ДНК, т. е. некоторая последовательность азотистых оснований.

ДНК содержит всю генетическую информацию, но непосредственно в синтезе белков не участвует. Роль посредника между ДНК и местом синтеза белка выполняет РНК. Процесс синтеза белка на основе генетической информации схематично можно разбить на две основные стадии: считывание информации (*транскрипция*) и синтез белка (*трансляция*):



Клетки содержат три типа РНК, которые выполняют различные функции.

1. *Информационная, или матричная, РНК* (её обозначают мРНК) считывает и переносит генетическую информацию

от ДНК, содержащейся в хромосомах, к рибосомам, где происходит синтез белка со строго определённой последовательностью аминокислот (схема 31).

Молекула мРНК под действием фермента РНК-полимеразы синтезируется на отдельном участке одной из двух цепей ДНК, причём последовательность оснований в мРНК строго комплементарна последовательности оснований ДНК по схеме:

ДНК	мРНК
Аденин	Урацил
Тимин	Аденин
Гуанин	Цитозин
Цитозин	Гуанин

Таким образом, информация, содержащаяся в ДНК, как бы перепечатывается в мРНК, а последняя доставляет её в рибосомы.

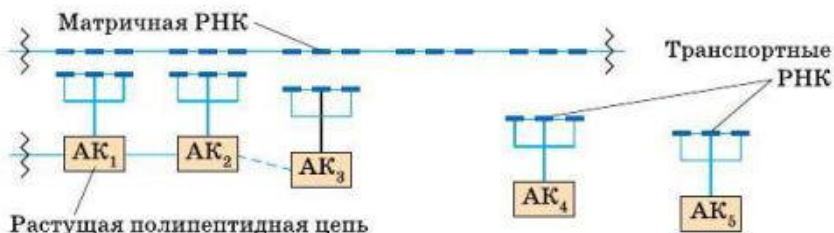
2. *Транспортная РНК (тРНК)* переносит аминокислоты к рибосомам, где они соединяются пептидными связями в определённой последовательности, которую задаёт мРНК (см. схему 30).

3. *Рибосомная РНК (рРНК)* непосредственно участвует в синтезе белков в рибосомах. Рибосомы — это сложные надмолекулярные структуры, которые состоят из четырёх рРНК и нескольких десятков белков. Фактически рибосомы — это фабрики по производству белков. Все виды РНК синтезируются на двойной спирали ДНК (см. схему 31).

Каким же образом зашифрована генетическая информация в ДНК? Основу генетического кода составляют азотистые основания. Последовательность оснований в цепи ДНК и связанная с ней последовательность в мРНК кодируют аминокислотный состав белков: каждая тройка оснований (её на-

СХЕМА 31

Роль РНК в биосинтезе белков



зывают кодоном) соответствует одной аминокислоте. В ДНК имеется 4 типа оснований, из которых можно составить $4^3 = 64$ различные тройки, а аминокислот — всего 20, поэтому некоторым аминокислотам соответствует не один, а несколько кодонов.

Генетический код — соответствие между 64 кодонами и 20 аминокислотами — был расшифрован в течение 1961—1966 гг. Замечательная его особенность состоит в том, что он универсален для всех живых организмов. Одинаковым кодоном в различных живых организмах, от вируса до человека, соответствуют одни и те же аминокислоты.

Расшифровка генетического кода позволяет в перспективе управлять химическими процессами в живых организмах, поскольку к настоящему времени разработаны химические методы синтеза нуклеиновых кислот с заданной последовательностью нуклеотидов.

В настоящее время состав ДНК человека (геном) известен полностью, все данные о последовательности из нескольких миллиардов пар оснований опубликованы. Международный многомиллиардный проект «Геном человека» закончен в 2004 г. Основная задача, которую теперь решают биохимики, — установить функцию каждого участка ДНК, т. е. определить, за что он отвечает в организме человека.

Несмотря на то что структура ДНК одинакова для всех живых организмов, последовательность, в которой соединены основания, уникальна для каждого человека. В каждом конкретном организме все клетки содержат один и тот же набор молекул ДНК. Поэтому анализ ДНК из любой части организма позволяет с высокой точностью идентифицировать любого человека.

Это делается следующим образом. К анализируемой ДНК добавляют фермент рестриктазу, которая разрезает ДНК на части в строго определённых местах. Расстояния между участками разрезания у каждого человека строго индивидуальны. В результате получают набор отрезков ДНК различной длины. Этот набор разделяют по длинам с помощью гелеэлектрофореза. К одному из оснований в каждом отрезке присоединяют метку, которая излучает свет, регистрируемый детектором, например фотоплёнкой. Таким образом, для каждой ДНК получают своё, абсолютно индивидуальное изображение. Это изображение называли «отпечатками пальцев» ДНК (рис. 133), а процедуру его получения именуют фингерпринтингом (от англ. *finger prints* — отпечатки пальцев).



Рис. 133. «Отпечатки пальцев» ДНК индивидуальны для каждого человека

Если доступное количество ДНК слишком мало для достоверного анализа, его можно увеличить во много раз с помощью реакции удвоения (см. рис. 132). Для этого ДНК нагревают до 80—90 °С, двойная спираль расходуется на отдельные нити, и на каждой нити фермент ДНК-полимераза (который устойчив к нагреванию) достраивает комплементарную спираль. Получают удвоенное количество ДНК. Затем процедуру повторяют необходимое число раз.

Описанный метод анализа ДНК широко используют в

судебной медицине (соответствующий раздел науки назвали судебной генетикой), при установлении отцовства и для идентификации человеческих останков. Во многих странах созданы банки данных ДНК, которые используются в первую очередь при расследовании преступлений. Самый большой банк данных ДНК, содержащий почти 6 млн записей, создан в Англии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните, какая информация и каким образом закодирована в ДНК.
2. Молекула ДНК мухи-дрозофилы имеет контурную длину 2,0 см. Оцените число пар оснований в этой молекуле и её молекулярную массу.
3. Одна из цепей ДНК содержит 30 мол.% аденина и 24 мол.% гуанина. Определите мольное содержание оснований в комплементарной цепи.
4. Объясните основную идею идентификации человека по анализу ДНК.

§ 69

Полимеры

В быту нас окружают предметы, изготовленные из различных материалов — древесины, металлов, пластмасс, керамики. В основе органических материалов, как природных, так и полученных человеком, лежат высокомолекулярные соединения, имеющие высокие молекулярные массы (обычно выше 10 тыс. а. е. м.). Большинство из них представляют собой **полимеры**, молекулы которых (**макромолекулы**) состоят из повторяющихся фрагментов (**структурных звеньев**).



Число структурных звеньев, входящих в состав макромолекулы, называют степенью полимеризации. В отличие от большинства низкомолекулярных соединений, полимеры не имеют определённой температуры плавления (при нагревании они постепенно размягчаются), так как содержат макромолекулы различной массы. В состав одного и того же образца полимера входят макромолекулы различной длины, поэтому молекулярная масса полимера представляет собой среднюю массу всех макромолекул, образующих его. В зависимости от строения макромолекул различают *линейные* (полиэтилен), *разветвлённые* (амилопектин) и *сетчатые* (резина) полимеры (рис. 134).

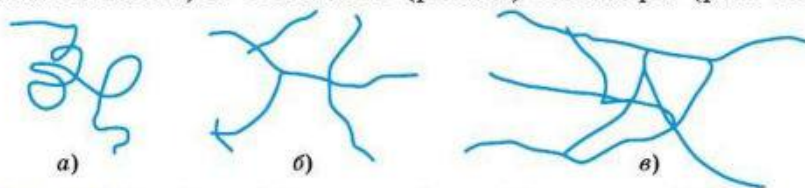
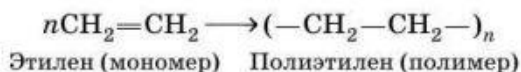


Рис. 134. Линейные (а), разветвлённые (б) и сетчатые (в) полимеры

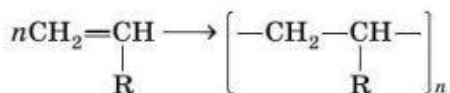
Многие полимеры обладают низкой растворимостью, а сетчатые полимеры вообще нерастворимы, а лишь набухают и поглощают растворитель. Материал, из которого изготовлено изделие, помимо полимера содержит другие вещества, которые придают ему требуемые качества. Возьмём в качестве примера древесину. В основе её лежит целлюлоза — полимер, образованный звеньями глюкозы. Примером чистой целлюлозы служит вата, однако по внешнему виду и свойствам она отличается от древесины. Древесина — это материал, в состав которого наряду с целлюлозой входит лигнин, а также вода. Для изготовления мебели часто используют древесно-стружечные плиты (ДСП), которые получают смешением высушенных древесных стружек с полимерной смолой, с последующим формованием массы в специальных машинах. Полученный материал состоит из небольших древесных стружек, связанных застывшей смолой в единый агломерат. Прежде чем познакомиться с важнейшими полимерными материалами, необходимо изучить свойства полимеров.

Полимеры получают из низкомолекулярных веществ, которые называют *мономерами*. Например, из этилена образуется полиэтилен, из стирола — полистирол. Полимеры, образованные из одного мономера (бутадиеновый каучук — из бутадиена, полистирол — из стирола), называют *гомополимерами*, а из двух и более мономеров (бутадиен-стирольный каучук — из бутадиена и стирола) — *сополимерами*.

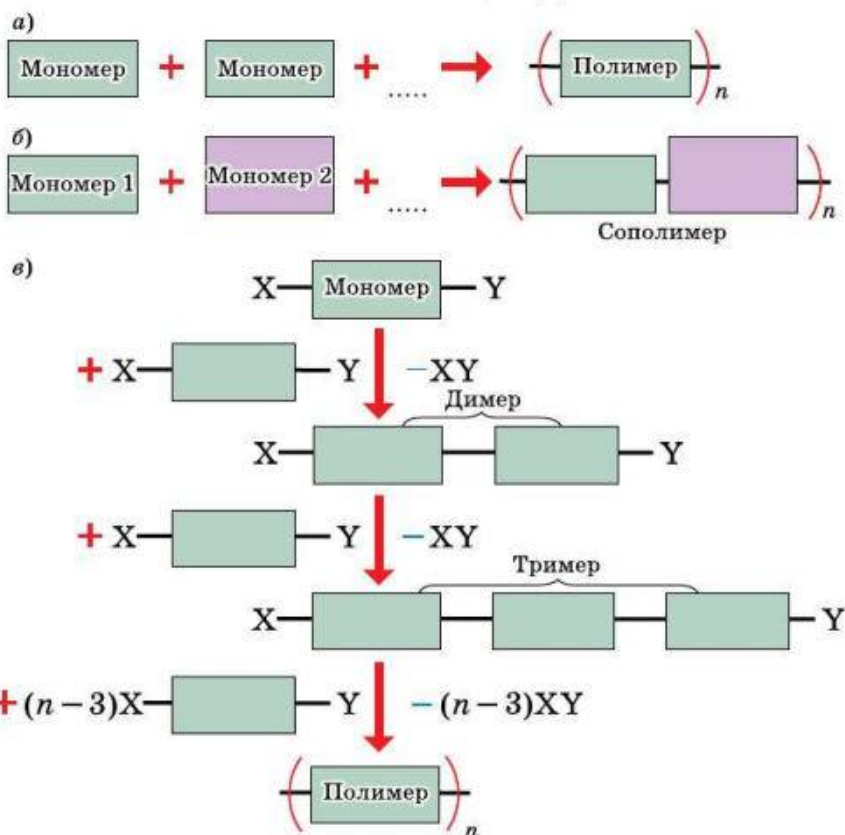
Существует два способа образования макромолекул — полимеризация и поликонденсация (схема 32). **Полимеризацией** называют реакцию соединения молекул одного или нескольких мономеров в макромолекулы. Например, при полимеризации этилена образуется полиэтилен.



В полученном веществе отсутствуют двойные связи, содержащиеся в исходном мономере. Полиэтилен представляет собой полиалкан и, подобно предельным углеводородам, характеризуется низкой реакционной способностью. Из других мономеров, содержащих кратные С—С-связи, также могут быть получены полимерные материалы общей формулы.



Полимеризация (а), сополимеризация (б),
поликонденсация (в)



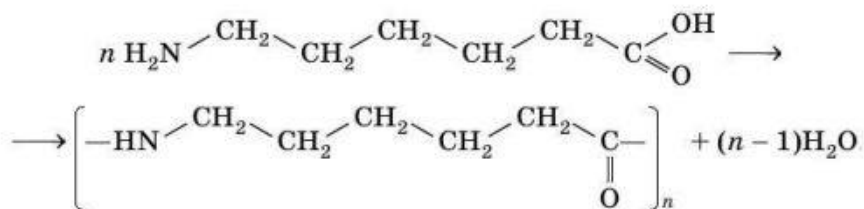
При $R = CH_3$ соединение называется полипропилен; при $R = Cl$ — поливинилхлорид; при $R = C_6H_5$ — полистирол.

Реакция полимеризации может протекать с участием двух или более различных мономеров, например этилена и стирола. Такой процесс называют *сополимеризацией*, а продукт, образованный из двух или более структурных звеньев, — *сополимером*. Примерами сополимеризации являются процессы получения бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных каучуков.

Реакции образования полимеров из мономеров, протекающие с выделением побочных низкомолекулярных продуктов (воды, аммиака, хлороводорода), называют *поликон-*

денсацией. Именно так в живых организмах из аминокислот образуются белки.

В основе реакции поликонденсации большинства синтетических полимеров лежат реакции образования амидов или сложных эфиров. Для синтеза полиамидов используют аминокислоты, молекулы которых содержат две функциональные группы — аминогруппу и карбоксильную. Так, из 6-аминокапроновой кислоты получают полимер, называемый капроном.



Полимерные сложные эфиры синтезируют по реакции двухатомного спирта этиленгликоля и дикарбоновых кислот, например терефталевой кислоты. Полученный при этом полимерный продукт называют полиэтилентерефталатом. В технике используют также и полимерные сложные эфиры неорганической угольной кислоты — поликарбонаты $(-\text{R}-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-)_n$. Методом поликонденсации получают различные смолы.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие вещества называют полимерами?
2. Объясните смысл терминов «полимер», «мономер», «степень полимеризации».
3. Почему полимеры, в отличие от низкомолекулярных соединений, не имеют определённой молекулярной массы?
4. По каким свойствам полимеры близки смесям веществ?
5. Какие методы получения полимеров вы знаете? Приведите примеры.
6. Напишите уравнения реакций полимеризации этилена, пропена, бутена-2, стирола (фенилэтилена), метилового эфира 2-метилпропеновой кислоты (метилметакрилата).
7. Из 100 м^3 этилена (н. у.) получили $112,5 \text{ кг}$ полиэтилена. Определите выход продукта полимеризации.
8. При полном разложении образца пластмассы массой 100 г получено 90 г стирола. Определите массовую долю полистирола в образце.

Полимеры широко распространены в природе и находят широкое применение в технике и быту. С природными высокомолекулярными соединениями — белками, полисахаридами, нуклеиновыми кислотами — вы уже познакомились ранее. Здесь мы рассмотрим преимущественно синтетические полимеры. Материалы на их основе разделяют на пластмассы (пластики), эластомеры (например, каучуки) и волокна.

Пластмассы (пластики) — полимерные материалы, способные при переработке в изделия приобретать заданную форму и сохранять её при эксплуатации. Помимо полимера в состав пластмасс вводятся *наполнители*, улучшающие их механические свойства (прочность), *стабилизаторы*, препятствующие их медленному окислению, *пластификаторы*, уменьшающие их хрупкость, *красители*. Наиболее часто используют твёрдые наполнители в виде порошков мела или графита. Для увеличения жёсткости пластики *армируют* — вводят в них волокна, ткани или плёнки. Такие материалы, состоящие из нескольких компонентов, каждый из которых сохраняет собственную индивидуальность и свойства, называют **композиционными** или **композитами**. При этом одно из веществ, составляющих композит, распределено по всему объёму изделия, а другие включены в него в виде частиц, волокон или плёнок. В качестве волокон, распределённых в полимере, часто используют стеклянные нити, которые вытягивают из расплавленной смеси оксида кремния с оксидами металлов. Такие стеклопластики не проводят электрический ток, не намагничиваются, имеют высокую прочность и устойчивость к коррозии. Их используют в военной промышленности, в радиоэлектронике. Пропитывая углеродные волокна расплавленной смолой, получают *углепластики*. На основе их разработаны материалы, способные работать при температурах вплоть до 3000 °С. Из углепластиков делают детали гоночных автомобилей, самолётов, космических кораблей, сопла ракетных двигателей (рис. 135). Особую разновидность полимерных материалов представляют *пенопласты*, например пенополистирол, из которого делают упаковки для бытовой техники, и пенополиуретан, служащий основой для производства губок, си-



Рис. 135. Углеродистые и изделия из них

дений и матрасов (рис. 136). Рыхлая структура этих материалов создаётся благодаря вспениванию расплавленного полимера при помощи газов. В некоторых случаях газ получают разложением в расплаве специальных веществ — газообразователей. В их роли выступают гидрокарбонат аммония или органическое вещество азодикарбонамид. После охлаждения расплавленного полимера пузырьки газов остаются в материале, придавая ему вид застывшей пены. Добавление *пластификаторов* направлено на повышение эластичности материала, что необходимо при формовании из него изделий. В этой роли чаще всего выступают сложные эфиры карбоновых кислот или фосфорной кислоты. Со временем многие пластмассы стареют — изменяется их окраска, возрастает

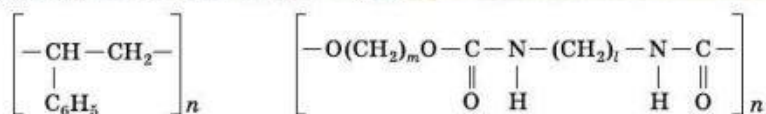
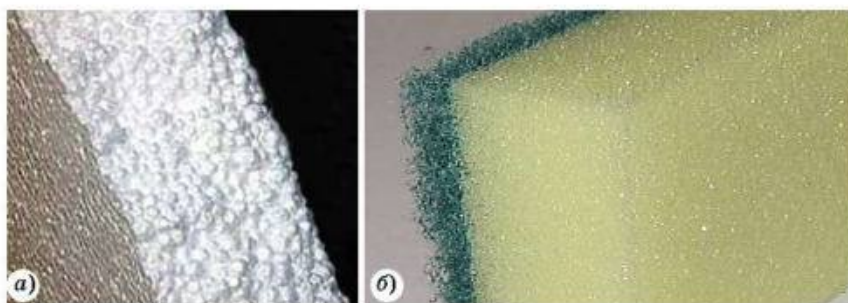


Рис. 136. Пенопласты: а — пенополистирол; б — пенополиуретан

хрупкость. Всё это является следствием необратимых процессов, протекающих при действии света, кислорода воздуха, повышенных температур.

Чтобы продлить срок службы изделия, в пластмассу добавляют *стабилизаторы*. Некоторые из них, например производные фенола, амины, опасны для здоровья человека, поэтому для хранения пищевых продуктов можно использовать лишь изделия, специально предназначенные для этого. К недостаткам многих полимерных материалов следует отнести их горючесть — свойство подавляющего большинства органических веществ. Для уменьшения горючести в некоторые пластмассы вводят специальные добавки — антипирены. Некоторые из них также токсичны, поэтому содержащие их пластики непригодны для хранения пищевых продуктов.

Примерами наиболее распространённых пластмасс служат полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат (органическое стекло), полиэтилентерефталат. Заметим, что внешне материалы, выполненные из этих полимеров, могут выглядеть очень похоже и для их распознавания требуются специальные знания. Название полимера часто помещают на изделии в специальном знаке, используя латинскую аббревиатуру (рис. 137).

Среди всех пластиков, выпускаемых мировой промышленностью, на первом месте по объёму производства находится *полиэтилен*. Он обладает свойствами диэлектрика, характеризуется высокой гибкостью и прочностью, нерастворим в кислотах и органических растворителях, устойчив к действию щелочей. Всё это объясняет его широкое применение для изготовления упаковочной и сельскохозяйственной плёнки, пакетов, шлангов. Для этих целей пригоден полиэтилен низкой плотности, макромолекулы которого имеют разветвлённую струк-

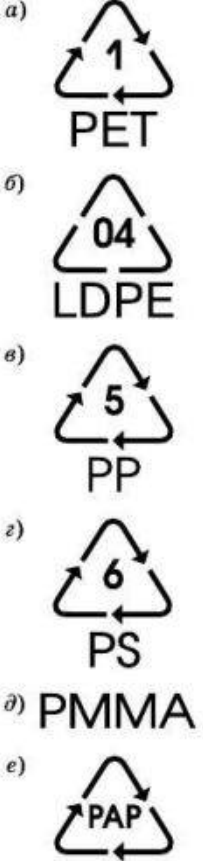


Рис. 137.
Знаки, наносимые на упаковочные материалы:
а — полиэтилентерефталат;
б — полиэтилен низкой плотности;
в — полипропилен;
г — полистирол;
д — полиметилметакрилат;
е — бумага

туру. Синтез этого материала осуществляют при высоком давлении. Использование катализаторов на основе соединений титана и алюминия позволило получить этилен при низком давлении. Полученный полимер, в отличие от полиэтилена, полученного при высоком давлении, состоит из линейных макромолекул, имеет большую плотность, что позволяет отливать из него контейнеры, бутылки, листы. Для этих целей в настоящее время всё чаще используют *полипропилен*, сходный с полиэтиленом по внешнему виду, но имеющий большую прочность и жесткость. Он идет на изготовление волокон, выдувание труб, создание композиционных материалов.

Примером негорючего пластика служит *поливинилхлорид*, более половины массы которого приходится на хлор. Из расплавленного полимера отливают и формуют оконные рамы, водопроводные и канализационные трубы, бытовые изделия. Введение жидкого пластификатора делает материал гибким и мягким. Из него делают линолеум, изоляционную ленту, искусственную кожу, обувь, непромокаемые плащи, моющиеся обои. При разложении поливинилхлорида выделяются ядовитые хлорсодержащие вещества.

Среди всех пластиков первым был получен *полистирол* (1839), промышленное производство его было налажено в 1920 г. И в настоящее время этот полимер широко используется для изготовления посуды, пуговиц, авторучек, упаковки для дисков. В отличие от полиэтилена и полипропилена, он сохраняет прозрачность даже в толстом слое, что позволяет изготавливать из него шкалы приборов, плафоны светильников. Полистирол хрупок, и изделия из него легко растрескиваются.

Этого недостатка лишены *сополимеры полистирола с каучуками* (например, получаемый из акрилонитрила, бутадиена и стирола АБС-пластик), из которых делают защитные шлемы, корпуса приборов бытовой техники, спортивный инвентарь. Пенополистирол, называемый в быту пенопластом, хорошо зарекомендовал себя как упаковочный, звуко- и теплоизоляционный материал.

Полиметилметакрилат легко обнаружить по характерному сладковатому запаху, образующемуся при термообработке изделий. Этот полимер в быту называют органическим стеклом. Он, подобно полистиролу, очень плохо проводит тепло (рис. 138), хорошо растворим во многих органических растворителях.

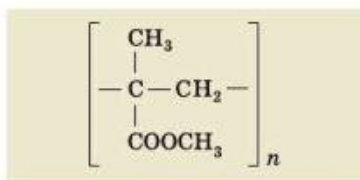
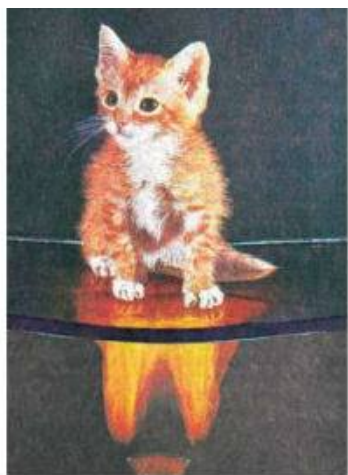


Рис. 138. Полиметилметакрилат плохо проводит тепло

Широкое распространение в быту получили также изделия из полиэтилентерефталата — продукта поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты. Он нетоксичен, обладает высокой прочностью, низкой газопроницаемостью. В ёмкостях, выполненных из этого пластика, в продажу поступают газированные напитки, растительное масло, вода (рис. 139).

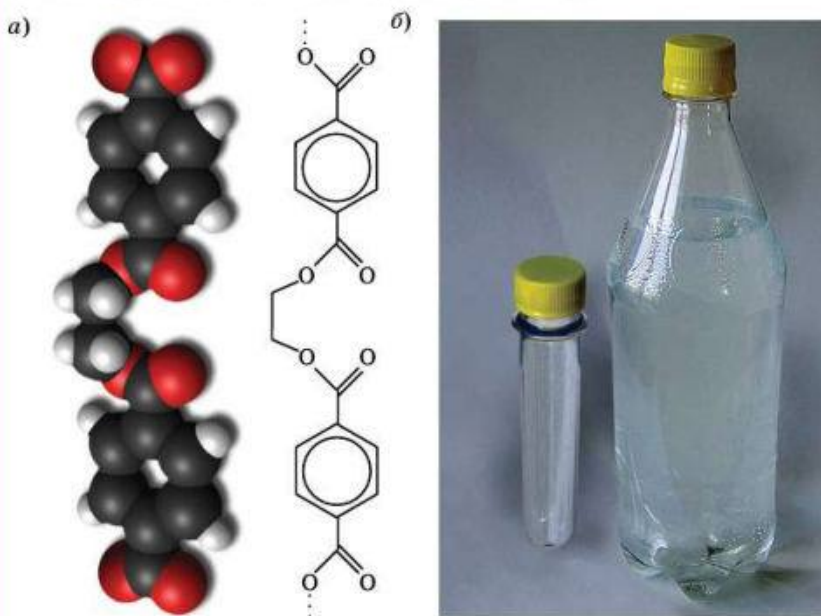


Рис. 139. Полиэтилентерефталат: фрагмент полимерной цепи (а); заготовка и изделие из пластика (б)

Плёнка полиэтилентерефталата идёт на создание ёлочных украшений. Пластики, созданные на основе полиэфиров угольной кислоты — *поликарбонатов*, служат отличными конструкционными материалами, используемыми, например, для производства компакт-дисков. Изготовленные из поликарбонатов детали приборов по многим свойствам не уступают металлическим, но, в отличие от них, устойчивы даже в агрессивных средах. Благодаря нетоксичности поликарбонаты применяют в качестве биоматериалов для костных протезов, из них делают фильтры для крови и оболочки для некоторых лекарственных средств. Обладающие высокой ударопрочностью пластины из поликарбонатов используют в защитных экранах и щитах.

Одну из первых пластмасс — *целлулоид* — получают из нитрата целлюлозы добавлением небольшого количества камфоры, играющей роль пластификатора. Целлулоид — это хрупкий материал, отличающийся от других полимеров высокой горючестью. Ещё несколько десятилетий назад он широко использовался для изготовления детских игрушек, расчёсок, ручек ножей, линеек, оправ для очков, фотоплёнки. Изделия из целлулоида при поджигании горят с треском, разбрасывая сноп искр и образуя большое количество дыма («дымовая завеса»). Именно поэтому в настоящее время он практически полностью заменён другими, более безопасными материалами, однако до сих пор незаменим в производстве шариков для настольного тенниса.

Все описанные полимеры не разрушаются при плавлении, выдерживают многократное нагревание и охлаждение. Такое свойство пластмасс называют *термопластичностью*. Термопластичные пластики можно получать отливкой и формовкой, они могут быть использованы вторично для производства других изделий. Отжившие свой век изделия из полимерных материалов, попав в окружающую среду и будучи химически инертными, надолго остаются в виде отходов. Проблема их утилизации с каждым годом становится всё более актуальной. Во многих странах бытовые отходы из пластмасс собирают в отдельные контейнеры, чтобы потом использовать их вторично для производства других изделий. Учёные работают над созданием биоразрушающихся пластмасс, которые постепенно разлагаются в природе под действием света или бактерий на нетоксичные материалы. Такие полимеры уже получены, но по стоимости они пока не могут конкурировать с полиэтиленом. Если в полиэтилен внедрить небольшие гранулы крахмала, служащего пищей для бактерий, то изделия из такого пластика при попадании в почву быстро разлагаются на мелкие части, которые уже не представляют опасности для окружающей среды. На основе поливинилового спирта созданы полимеры, растворяющиеся при обработке горячей водой. Из них делают пластиковые мешки для грязного белья.

Термореактивные полимеры, в отличие от термопластичных, при нагревании разлагаются. При этом происходит необратимое изменение их структуры, а в некоторых случаях и разрушение. К числу термопластов относят смолы, получаемые конденсацией. В начале XX в. был разработан синтез *фенолоформальдегидной смолы (бакелита)* из фенола и формальдегида. Бакелит — твёрдый, трудногорючий, жёсткий и прочный материал с прекрасными изоляционными свойствами. Ранее в смеси с наполнителем (слюда, древесными опилками) он широко использовался для создания корпусов телефонных аппаратов, деталей машин, розеток, выключателей (рис. 140). При нагревании бакелит разлагается, выделяя высокотоксичные пары фенола. Поэтому в настоящее время фенолоформальдегидные смолы заменяют на сходные по строению и свойствам *аминопласты*. Их получают поликонденсацией формальдегида с мочевиной и различными аминами. Аминопласты широко применяют в производстве фанеры, мебели, слоистых пластиков.



Рис. 140. Корпус телефонного аппарата, выполненный из бакелита

Волокна — это тонкие неспряденные нити, используемые для изготовления тканей. Ткань состоит из переплетённых нитей, расположенных продольными и поперечными рядами. Более рыхлое вязаное полотно, образованное одной системой нитей, закрученных в петли, называют трикотажем (рис. 141). Нанесением на ткань полимерного покрытия, сделанного из полиуретана или полипропилена, получают материал, называемый искусственной кожей.

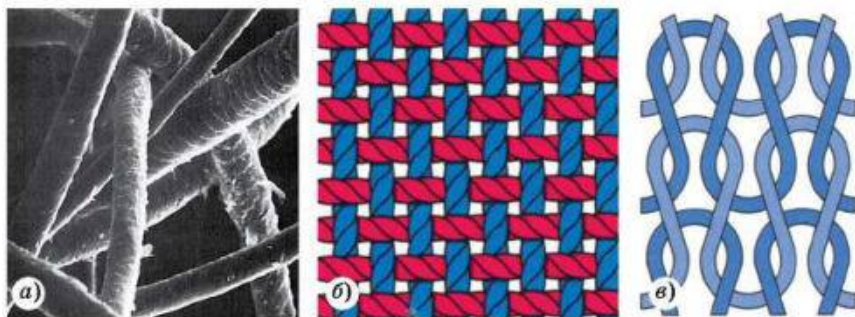


Рис. 141. Нить под микроскопом (а); ткань (б); трикотаж (в)

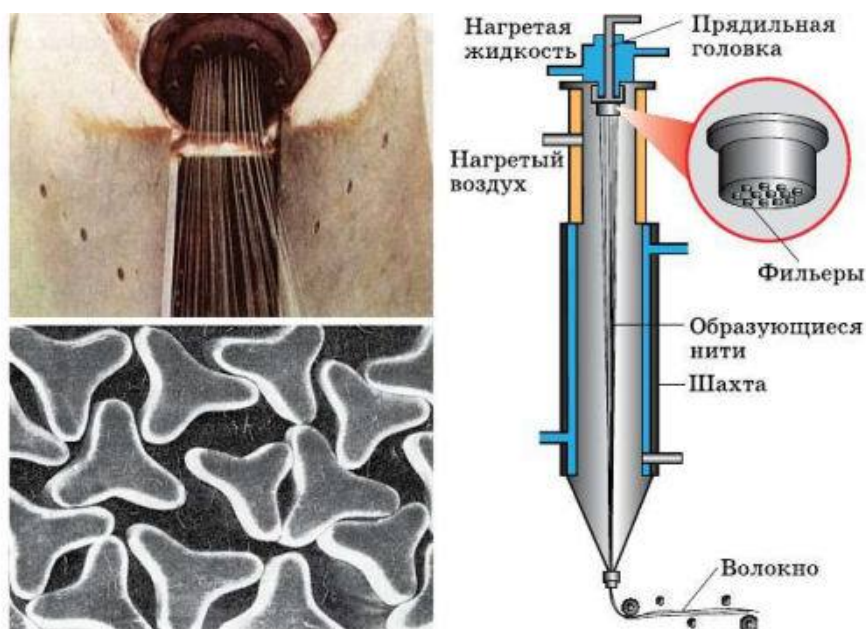


Рис. 142. Схема производства ацетатного волокна: пропускание раствора через фильтры; схема установки; волокна на срезе под микроскопом

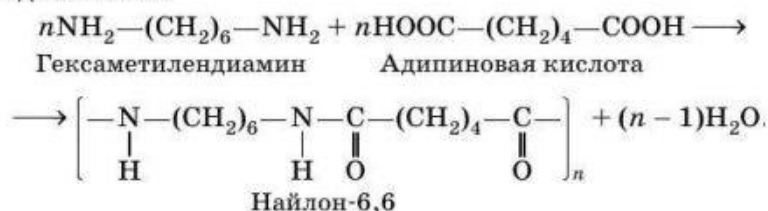
Различают *природные* и *химические волокна*. К природным волокнам относят хлопок и лён. Оба эти волокна представляют собой целлюлозу. Другим примером природного волокна служит шёлк — белок, производимый гусеницей тутового шелкопряда. Шёлковую нить (как и шерсть) легко отличить от хлопчатобумажного волокна по неприятному запаху палёной кожи, появляющемуся при её поджигании.

Химические волокна получают продавливанием раствора или расплава полимера через фильтры, имеющие вид колпачков с многочисленными узкими отверстиями (рис. 142). Волокна, получаемые при химической переработке природных полимеров, называют *искусственными*, а производимые из синтетических полимеров — *синтетическими*.

Примерами искусственных волокон служат вискоза и ацетатное волокно (искусственный шёлк), получаемые из целлюлозы. Для получения вискозы целлюлозу, обычно выделяемую из древесины, растворяют в щелочном растворе сероуглерода, а затем выделяют её при подкислении из концентрированного (от лат. *viscous* — вязкий) раствора. В образовавшейся вискозе, которая по составу и свойствам анало-

гична исходному природному полимеру, молекулы целлюлозы укладываются друг относительно друга более плотно, чем в природном волокне. Нити и ткани из вискозного волокна по блеску напоминают шёлковые, поэтому их иногда называют искусственным шёлком. Это же название в быту часто относят и к ацетатному волокну, представляющему собой полимер сложных эфиров целлюлозы и уксусной кислоты. В отличие от хлопчатобумажных тканей, ткани из ацетатного волокна практически не мнутся, однако легко стираются и теряют устойчивость в сильнощелочных растворах. Тонкие нити ацетатного волокна получают в результате испарения тонких струек раствора ацетата целлюлозы в ацетоне. Такой способ формования называют «сухим», в отличие от «мокрого», применяемого в производстве вискозы. Если при получении вискозы из раствора вместо нитей формовать плёнку, то получится материал, называемый целлофаном. Он содержит целлюлозу и воду, а для пластичности пропитан глицерином. Внешне целлофановая плёнка, используемая в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов, сходна с полиэтиленовой, но, в отличие от неё, при сгибании издаёт характерный хруст.

Среди синтетических волокон наибольшее распространение получили материалы на основе полиамидов и полиэфиров. Полиамидное волокно *капрон* (найлон-6) можно получить конденсацией 6-аминокапроновой кислоты, а найлон-6,6 — взаимодействием адипиновой кислоты с гексаметилендиаминном.



Подобно другим амидам, полиамидные волокна разлагаются горячими растворами щелочей до аминов и солей карбоновых кислот, поэтому их нельзя погружать в крепкий содовый раствор или хлорсодержащий отбеливатель. Кислородные отбеливатели также разрушающе действуют на эти материалы. Полиамидные волокна обладают высокой прочностью, они не подвержены действию микроорганизмов. В быту широко используют капроновые верёвки, толстые капроновые нити применяют в качестве лески, материала для рыболовных сетей. При температуре около 200 °С капрон начинает размягчаться, поэтому ткани из него нужно гладить с осторожностью. Найлон термически более устойчив.

Прочность полиамидных волокон объясняется образованием межмолекулярных водородных связей между атомами кислорода и водорода. Наиболее прочны они в полиамидном волокне *кевларе* (рис. 143), макромолекулы которого укладываются в плоские слои. В процессе формирования этого волокна в нити отдельные слои, подобно тонким пластинкам, располагаются вдоль оси волокна параллельно друг другу. Благодаря этому нить, сделанная из кевлара, практически не растягивается — изделия из этого полимера в 5 раз прочнее стальных!

Плоские молекулы удерживаются вместе водородными связями



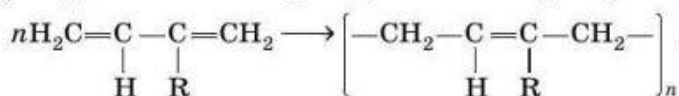
Рис. 143. Кевлар: а — структура волокна; б — ткань из него; в — пуленепробиваемый шлем из пластика на основе кевлара

Этот полимер используется в производстве канатов, парашютов, пуленепробиваемых жилетов, крыльев самолётов — везде, где требуется сочетание твёрдости и лёгкости.

Из расплава полиэтилентерефталата, знакомого вам в качестве пластика, вытягивают тонкие нити волокна, называемого *лавсаном*. Он выдерживает нагревание лишь до 170 °С. Лавсан идёт на производство трикотажа и верхней одежды, ковров, ремней безопасности. Из тонкой лавсановой нити изготавливают тюль.

В последние годы широко развивается производство *эластомерных волокон на основе полиуретанов* (спандекс, лайкра), ткани из которых не мнутся, эластичны, плотно облегают тело. Из них делают колготки, купальные костюмы, спортивную одежду.

Традиционными эластомерами являются *каучуки* — продукты полимеризации диеновых углеводородов. Так называют углеводороды, содержащие две двойные связи. Молекулы диеновых углеводородов с двумя двойными связями, разделёнными одинарной, при полимеризации образуют вещества, в которых двойная связь переходит на место одинарной.



Образующийся полимер, в отличие от продуктов полимеризации алкенов, по-прежнему содержит двойные связи, т. е. является непереломным.

Природный каучук (от инд. *кау* — дерево и *учу* — плакать, течь), содержащийся в млечном соке некоторых тропических растений, например гевеи (рис. 144) и фикуса, представляет собой полимер углеводорода изопрена (2-метилбутадиена-1,3). Сам мономер — это бесцветная легколетучая жидкость, малорастворимая в воде, хорошо — в органических растворителях. Коллоидный раствор натурального каучука называется *латексом*.

Каучук представляет собой эластичный материал жёлто-коричневого цвета, растворимый в углеводородах (бензин, бензол, толуол) и их хлорпроизводных (хлороформ). В макромолекулах

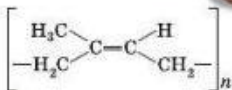
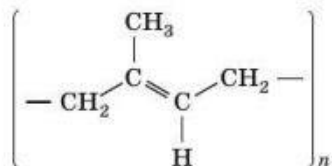


Рис. 144. Латекс — коллоидный раствор натурального каучука

природного каучука все метильные группы расположены строго по одну сторону от двойных связей, что придаёт веществу особые свойства. В обычном состоянии все макромолекулы закручены в клубки, а при растяжении раскручиваются. При снятии нагрузки они возвращаются в прежнее состояние, что и обеспечивает материалу эластичность.

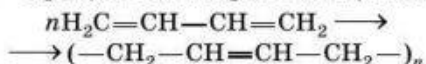
При температурах 15—40 °С каучук размягчается, поэтому в чистом виде он используется лишь в производстве резинового клея. При хранении на воздухе каучук стареет — постепенно теряет эластичность вследствие окисления по кратным связям.

Другой природный полимер изопрена — *гуттаперча*, в отличие от каучука, имеет *транс*-строение.



Она добывается из растений, произрастающих в Индонезии, на Филиппинах, содержится в бересклете. По сравнению с каучуком гуттаперча напоминает кожу, становится пластичной при нагревании, обладает большей клейкостью. Она используется в качестве изолятора в электротехнике, в производстве клеев.

В промышленности получают синтетические полимеры, по свойствам напоминающие натуральный каучук. Они представляют собой гибкие и эластичные материалы, путём вулканизации превращающиеся в резину. Первым синтетическим каучуком был бутадиеновый — продукт полимеризации бутадиена-1,3.



Он уступает природному каучуку по эластичности. В настоящее время производятся синтетические изопреновые каучуки, по строению и свойствам приближающиеся к природному каучуку. Большое распространение получили бутадиен-стирольные каучуки — продукты сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола.

Большую часть производимых каучуков *вулканизируют* — нагревают с серой без доступа воздуха. При этом отдельные макромолекулы каучука сшиваются по местам двойных связей мостиками из атомов серы (рис. 145). Образуется *резина* — упругий и эластичный материал, имеющий пространственное строение. По сравнению с каучуком она более износостойка и устойчива к изменениям температуры. Чем больше добавлено серы, тем выше степень вулканизации и



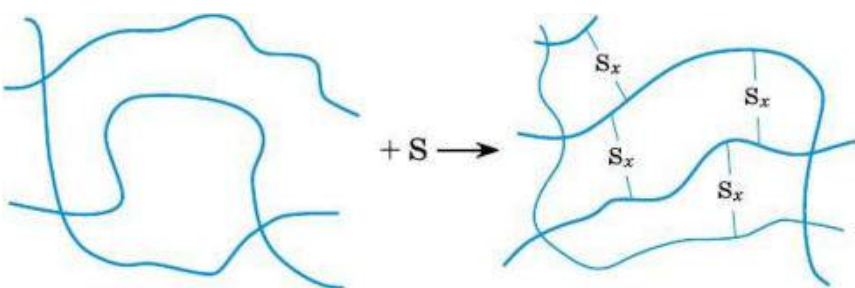


Рис. 145. Вулканизация каучука

тем твёрже образующийся материал. Слабовулканизированная резина, подобно каучуку, легко растягивается — из неё делают воздушные шарики, перчатки. Резина с большим содержанием серы идёт на изготовление шлангов, шин, обуви, игрушек. Используемый материал часто содержит наполнители (угольная сажа в автомобильных шинах), а также красители и стабилизаторы. Дальнейшая вулканизация резины приводит к образованию *эбонита* — твёрдого материала, используемого в качестве изолятора. Палочка, сделанная из этого материала, легко электризуется от трения, что используют для демонстрации статического электричества.

Лабораторный опыт 13.

Отношение синтетических волокон к растворам кислот и щелочей

1. В отдельные пробирки с 1 мл 20% -го раствора серной кислоты поместите полоски капрона, лавсана, полипропилена, а также образцы хлопчатобумажной, шерстяной и ацетатной тканей. Опустите пробирки на 10 мин в стакан с кипящей водой, затем выньте полоски и промойте их водой. Изучите, как изменился цвет каждого образца и его прочность.

2. Прodelайте ту же самую процедуру, взяв вместо кислоты раствор гидроксида натрия. Сделайте выводы об устойчивости волокон к кислотам и щелочам.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие полимеры называют пластмассами? Приведите примеры.
2. Можно ли из одного и того же полимера сделать волокно и пластмассу?

3. Сравните по свойствам полиэтилен и полистирол.
4. При нагревании полистирола без доступа воздуха он разлагается, превращаясь в жидкость, которая обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия. Назовите эту жидкость и продукт её бромирования. Напишите уравнения реакций.
5. Почему пламя горящего полиэтилена имеет едва заметную окраску, а пламя горящего полистирола сильно коптит?
6. Чем отличаются искусственные волокна от синтетических?
7. Объясните, почему изделия из лавсана разрушаются при обработке кислотами или щелочами, а изделия из полиэтилена нет.
8. Что называют каучуком, гуттаперчей, резиной, эбонитом?
9. Объясните, почему резину и эбонит называют пространственными полимерами, а каучук нет.
10. Заполните таблицу «Свойства синтетических полимеров».

Название, формула	Свойства	Применение
Полиэтилен		
Полипропилен		
Полистирол		
Тефлон		
Поливинилхлорид		
Полиэтилентерефталат		
Капрон		
Бакелит		
Поликарбонат		

В этом разделе приведены описания практических работ, выполняемых на уроках химии. Каждая работа требует предварительной домашней подготовки: прочитайте описание эксперимента, познакомьтесь со свойствами веществ, напишите уравнения реакций. Это поможет вам сэкономить время на уроке. Не забывайте, выполняя работу, соблюдать правила безопасности, а после её окончания — вымыть посуду и убрать рабочее место. Помните, что при пользовании спиртовкой длинные волосы должны быть собраны в пучок или спрятаны под головным убором. Это позволит избежать их воспламенения от контакта с открытым пламенем. Полученные вами вещества сдавайте учителю. Для хранения твёрдых веществ используют бюксы — стеклянные тонкостенные стаканчики с притёртыми крышками (рис. 146). Опыты, которые необходимо проводить в вытяжном шкафу (рис. 147), помечены символом ▲.



Рис. 146. Бюксы



Рис. 147. Проведение синтеза в вытяжном шкафу (химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова)

Правила безопасности при работе в лаборатории

- Не трогайте вещества, посуду и не приступайте к работе без разрешения учителя.
- Не смешивайте незнакомые вам вещества.
- Для ознакомления с запахом вещества держите склянку на расстоянии 15—20 см от лица и лёгкими движениями руки направляйте воздух от отверстия на себя.
- Не наливайте и не перемешивайте реактивы вблизи лица.
- При нагревании направляйте отверстие пробирки в сторону от себя и соседей.
- При попадании едких веществ на кожу смойте их под сильной струёй воды. Если на кожу попала кислота, обработайте место ожога слабым раствором соды, а при попадании щёлочи — слабым раствором борной или уксусной кислоты.

Если кислота или щёлочь попали в глаза, немедленно промойте их под струёй воды, наклонившись над раковиной, и обратитесь к врачу.

- При попадании на кожу едких органических веществ, нерастворимых в воде, смойте их большим количеством подходящего растворителя (спирт, ацетон, бензин).
- При ожогах фенолом рану следует обработать 70%-м этиловым спиртом, а затем глицерином до исчезновения белых пятен на коже. При отравлении парами фенола категорически запрещается пить молоко.
- С легковоспламеняющимися жидкостями (ацетон, эфир, спирт, бензин) работайте вдали от огня. Помните, что диэтиловый эфир может воспламениться на расстоянии 2 м от зажжённой спиртовки! Такие жидкости следует нагревать лишь на электроплитках с закрытой спиралью. Их запрещается выливать в канализацию и в ведро для мусора, так как случайно брошенная спичка может вызвать пожар.
- Работу с хлорсодержащими органическими растворителями следует проводить в вытяжном шкафу ввиду их высокой токсичности.
- Все работы с бромом следует проводить в вытяжном шкафу в резиновых перчатках и защитных очках. Помните, что при попадании на кожу бром вызывает долго не заживающие раны. При ожоге бромом смойте его этиловым спиртом или раствором соды, а затем смажьте поражённое место мазью от ожогов и обратитесь к врачу. При отравлении парами брома следует вдыхать пары аммиака, этилового спирта и выпить молоко.

Соберите модель молекулы метана. Какова величина угла $\text{H}-\text{C}-\text{H}$? Назовите тип гибридизации атома углерода в метане. Нарисуйте модель молекулы и напишите структурную формулу метана в тетради.

Соберите две модели молекулы хлорметана и составьте из них, согласно реакции Вюрца, модель молекулы этана. Для этого отсоедините шары, соответствующие атомам галогена, и соедините полученные модели радикалов друг с другом. Напишите в тетради уравнение реакции и зарисуйте модель молекулы этана, указывая значения валентных углов $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}-\text{H}$.

Соберите модели молекул двух изомерных бутанов и назовите каждое вещество. Напишите в тетради их структурные формулы.

Соберите модели молекул 1-хлорпропана и 2-хлорпропана. Составьте из них, согласно реакции Вюрца, модель молекулы нового соединения и назовите его. Напишите уравнение реакции.

Соберите модель молекулы 1,5-дихлорпентана и продемонстрируйте её способность принимать различные конформации за счёт свободного вращения вокруг связей $\text{C}-\text{C}$. Представьте конформацию, в которой два атома хлора оказываются на минимальном расстоянии друг от друга. Превратите модель, согласно реакции Вюрца, в модель молекулы циклического углеводорода, отсоединив шары, обозначающие атомы галогена, и замкнув полученный углеродный скелет в цикл. Напишите уравнение реакции и назовите полученное соединение.

Прodelайте все те же операции с моделью молекулы 1,4-дихлорпентана. Докажите, что в данном случае цикл получается более напряжённым и, следовательно, менее прочным.

Соберите модель молекулы этилена. Обратите внимание на то, что молекула является плоской. Какой тип гибридизации характерен для атома углерода при двойной связи? Какому значению угла $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ это соответствует? Зарисуйте модель в тетради, укажите значения углов.

Соберите модели молекул двух геометрических изомеров бутена-2. Назовите эти вещества. Продемонстрируйте невозможность вращения атомов вокруг кратной связи. Напишите в тетради формулы веществ.

Соберите модель молекулы 3-этил-пентадиена-1,4. Формулу вещества изобразите в тетради, подчеркнув атомы углерода, находящиеся в состоянии sp^3 -гибридизации, одной чертой, а sp^2 -гибридные — двумя чертами.

Практическая работа 2. Получение этилена и изучение его свойств

Реактивы: смесь серной кислоты (конц.) и этилового спирта (3 : 1), бромная вода, кварцевый песок или пемза.

Оборудование: штатив, пробирки, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка.

Соберите прибор, изображённый на рисунке 148, и проверьте его герметичность. Для этого нагрейте рукой пробирку, закреплённую в лапке штатива. Если прибор герметичен, то из газоотводной трубки выйдет несколько пузырьков воздуха, расширившегося от тепла руки.

В пробирку налейте 5 мл выданной вам смеси, приготовленной смешиванием трёх объёмов концентрированной серной кислоты и одного объёма этилового спирта. Чтобы обеспечить равномерное кипение смеси при нагревании, бросьте в пробирку немного прокалённого кварцевого песка или кусочек пемзы. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и вновь укрепите в штативе.

Осторожно нагрейте пробирку со смесью пламенем спиртовки, сначала прогрев её по всей длине. При быстром нагревании возможно попадание жидкости в газоотводную трубку, кроме того, пробирка может треснуть, а разлившаяся кислота — вызвать ожог. (Будьте осторожны!)

Когда реакция начнётся, выделяющийся газ будет поступать в пробирку с бромной водой через газоотводную трубку. Следите за тем, чтобы нагревание не прекращалось, иначе жидкость из пробирки с бромной водой может попасть в пробирку со смесью. Что вы наблюдаете? Когда раствор обесцветится, испытайте действие этилена на раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой.

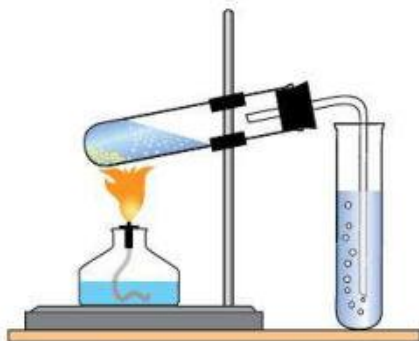


Рис. 148. Прибор для получения этилена

После завершения опыта с перманганатом калия (*по какому признаку можно судить об окончании реакции?*) выньте газоотводную трубку из пробирки с бромной водой и поверните её отверстием вверх. Не прекращайте нагревания! Выделяющийся газ подожгите, воспользовавшись зажжённой лучинкой. Отметьте цвет и характер пламени (бесцветное, светящееся, коптящее).

Потушите спиртовку. Выделение этилена постепенно прекратится.

Напишите уравнения реакций получения этилена и его взаимодействия с бромной водой и раствором перманганата калия.

Практическая работа 3. Получение бромэтана

Реактивы: этанол, 60%-й раствор серной кислоты, бромид натрия.

Оборудование и материалы: лабораторный штатив, пробирка, дугообразная трубка, резиновый шланг, спиртовка, лёд.

Соберите прибор, состоящий из пробирки и дугообразной трубки (рис. 149).

В пробирку поместите 1 мл этанола, 1 мл 60%-го раствора серной кислоты и 2 г бромида натрия.

Пробирку закрепите в лапке штатива.

Отверстие пробирки закройте пробкой со вставленной в неё стеклянной трубкой.

В дугообразную трубку поместите кусочки льда (*зачем?*) и добавьте 2—3 мл воды. Присоедините трубку к пробирке. Пламенем спиртовки сначала прогрейте всю пробирку, а затем осторожно нагревайте смесь. Следите, чтобы нагревание было слабым, не допускайте закипания смеси.

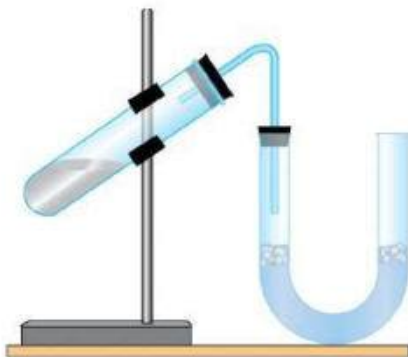


Рис. 149. Прибор для получения бромэтана

Пары какого вещества конденсируются на дне дугообразной трубки? Как только на дне трубки соберётся слой бесцветной жидкости, прекратите нагревание. Дождитесь, когда прибор остынет, и только потом разберите его. Полученное вещество сдайте учителю.

Напишите уравнения реакций взаимодействия бромэтана с водным и спиртовым растворами гидроксида натрия.

Практическая работа 4. Получение ацетона

Реактивы: ацетат кальция, карбонат натрия (безводный).

Оборудование и материалы: лабораторный штатив, Г-образная трубка, две пробирки, спиртовка.

Поместите в сухую пробирку 4—5 г порошка ацетата кальция, присоедините Г-образную газоотводную трубку и укрепите пробирку в лапке штатива почти горизонтально, так, чтобы дно пробирки было несколько выше, чем её отверстие. Газоотводную трубку опустите почти до дна в пробирку-приёмник с 2 мл холодной воды, помещённую в стаканчик с водой.

Пробирку с ацетатом кальция нагревайте пламенем спиртовки сначала осторожно, затем сильнее и, наконец, до красного каления. Что наблюдаете? После того как первоначальный объём жидкости в приёмнике увеличится примерно вдвое, прекратите нагревание и сразу же разберите прибор. Изучите и отметьте в тетради окраску и запах жидкости в пробирке. Что представляет собой эта жидкость? Для выделения из неё ацетона добавьте в пробирку-приёмник 5 г сухого карбоната натрия. Что наблюдаете? Объясните, почему добавление соли значительно уменьшает растворимость ацетона в воде. При помощи делительной воронки отделите ацетон и сдайте его учителю.

Практическая работа 5. Получение уксусной кислоты и изучение её свойств

Реактивы: ацетат натрия, кварцевый песок, 50%-я серная кислота, цинк, растворы гидроксида натрия, сульфата железа(II), карбоната натрия.

Оборудование и материалы: лабораторный штатив, Г-образная трубка, резиновый шланг, две пробирки, спиртовка, штатив с пробирками.

В пробирку поместите 0,5 г ацетата натрия и прибавляйте по каплям 50% -й раствор серной кислоты так, чтобы кислота полностью смочила соль (примерно 10 капель). Внесите в пробирку щепотку речного песка — он обеспечит равномерное кипение жидкости. Закрепите пробирку в штативе. Присоедините к пробирке пробку с Г-образной газоотводной трубкой, свободный конец которой опустите в пустую пробирку. Нижний конец трубки не должен доходить до дна пробирки на 2—3 см. Нагревайте пробирку со смесью на пламени спиртовки, избегая сильного кипения жидкости. Когда в пробирке-приёмнике соберётся примерно 0,5 мл жидкости, прекратите нагревание. Ознакомьтесь с запахом полученного вещества, его растворимостью в воде.

Изучите отношение полученного раствора к цинку, гидроксиду железа(III), карбонату натрия. Запишите уравнения реакций ионного обмена в молекулярном, полном и сокращённом ионном виде.

Практическая работа 6. Синтез этилацетата

Реактивы: этанол, уксусная кислота, 80% -й раствор серной кислоты, хлорид натрия (насыщенный раствор), муравьиная кислота.

Оборудование и материалы: лабораторный штатив, две пробирки, дугообразная трубка, лёд, резиновый шланг, спиртовка.

Соберите прибор, уже использованный вами при получении бромэтана (см. рис. 149). В дугообразную трубку налейте насыщенный раствор поваренной соли так, чтобы он полностью заполнил нижнюю часть трубки. Для лучшего охлаждения эфира поместите в трубку несколько мелких кусочков льда. В пробирку поместите 2 мл выданной вам смеси этанола, уксусной и серной кислот (готовят, смешивая 96% -й этанол, ледяную уксусную и 80% -й раствор серной кислоты в объёмном соотношении 2 : 1 : 1). Для равномерного кипения жидкости добавьте в пробирку щепотку речного песка. Присоедините дугообразную трубку к пробирке, а свободный конец трубки закройте влажным ватным тампоном. Нагрейте пробирку на пламени спиртовки. Сначала осторожно прогрейте всю пробирку, а затем нагревайте её нижнюю часть, где находится смесь. Не допускайте сильного нагрева и интенсивного кипения смеси. Что наблюдаете? Какое вещество собирается в левом колене трубки? Что можно сказать о его плотности и о его растворимости в воде? Когда в трубке собе-