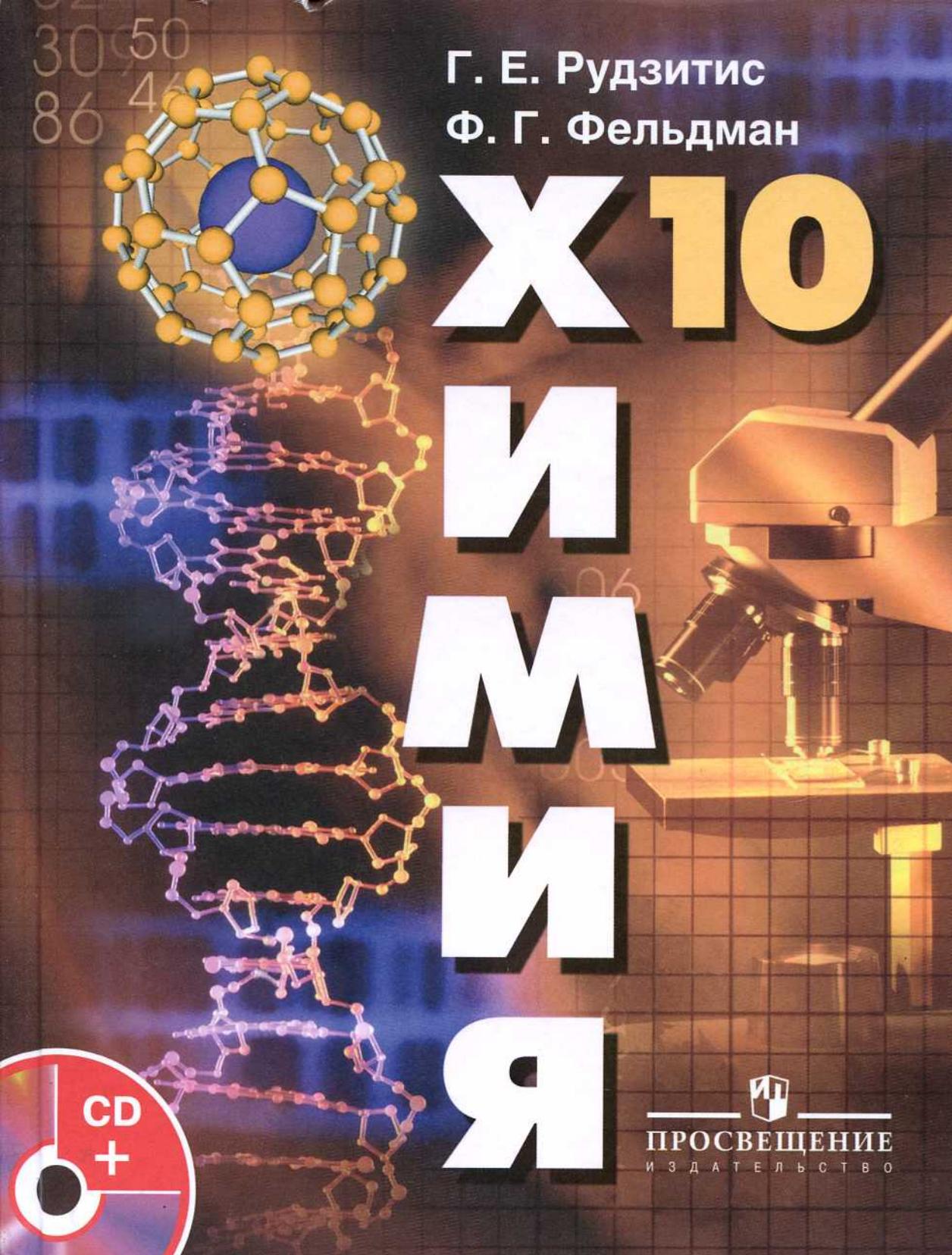


Г. Е. Рудзитис
Ф. Г. Фельдман

ХИМИЯ



ПРОСВЕЩЕНИЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО

Г. Е. РУДЗИТИС Ф. Г. ФЕЛЬДМАН

ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

10 класс

**УЧЕБНИК ДЛЯ
ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УЧРЕЖДЕНИЙ
С ПРИЛОЖЕНИЕМ
НА ЭЛЕКТРОННОМ НОСИТЕЛЕ**

Базовый уровень

*Рекомендовано Министерством образования и науки
Российской Федерации*

15-е издание

Москва «Просвещение» 2012

УДК 373.167.1:547

ББК 24.2я72

Р83

Учебник получил положительные заключения
Российской академии наук (№ 2-10106-5215/1587 от 13.11.2006 г.)
и Российской академии образования (№ 03-2528 от 24.11.2006 г.)

- ▲ Материал для повторения
- Дополнительный материал
- ? Вопросы и упражнения для самопроверки
- Задачи

Рудзитис Г. Е.
P83 Химия. Органическая химия. 10 класс : учеб. для общеобразоват. учреждений с прил. на электрон. носителе : базовый уровень / Г. Е. Рудзитис, Ф. Г. Фельдман. — 15-е изд. — М. : Просвещение, 2012. — 192 с. : ил. — ISBN 978-5-09-026516-4.

УДК 373.167.1:547
ББК 24.2я72

Учебное издание

Рудзитис Гунтис Екабович. Фельдман Фриц Генрихович

ХИМИЯ

Органическая химия

10 класс

Учебник для общеобразовательных учреждений
с приложением на электронном носителе

Базовый уровень

ЦЕНТР ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ. Руководитель Центра *В. И. Егудин*. Редактор *Л. Н. Кузнецова*. Художники *Т. Я. Демина, К. В. Парцевская*. Художественный редактор *Е. А. Михайлова*. Оформление *О. Г. Ивановой*. Технический редактор и верстальщик *Н. В. Лукина*. Корректор *Л. Ю. Румянцева*

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93—953000. Изд. лиц. Серия ИД № 05824 от 12.09.01. Подписано в печать 18.08.11. Формат 70 × 90^{1/16}. Бумага офсетная. Гарнитура Петербург. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 12,45 + 0,39 форз. Доп.тираж 35000 экз. Заказ № 183.

Открытое акционерное общество «Издательство «Просвещение». 127521, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных издательством материалов в ОАО «Тверской ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбинат детской литературы им. 50-летия СССР». 170040, г. Тверь, проспект 50 лет Октября, 46. ♀

ISBN 978-5-09-026516-4

© Издательство «Просвещение», 2007
© Художественное оформление.
Издательство «Просвещение», 2007
Все права защищены

Как пользоваться учебником

Учебный материал в учебнике изложен по единому плану:

1. Строение молекул и определение данного класса соединений.
2. Изомерия и номенклатура.
3. Получение: а) в лаборатории; б) в промышленности.
4. Физические свойства.
5. Химические свойства.
6. Применение.
7. Генетическая связь с другими классами органических соединений.

Чтобы помочь вам в работе с учебником, наиболее важный материал, например формулировки главнейших понятий, в книге выделен различным шрифтом.

Начало текста дополнительного материала и учебного материала, предназначенного для более глубокого усвоения темы при повторении и при подготовке к выпускному экзамену по химии, отмечено условными знаками ▲ и ■, окончание — горизонтальной чертой _____.

Для самоконтроля используйте приведенные в конце каждой главы вопросы, упражнения и задачи. Задачи к дополнительному материалу отмечены звездочкой*. Особое внимание уделите схемам, отражающим генетические связи между классами органических соединений. В этих схемах цветные стрелки указывают связи между органическими веществами, изучаемыми на уроке. Вы должны составить уравнения соответствующих химических реакций с указанием условий их протекания. Черными же стрелками в этих схемах обозначена связь между органическими веществами, которые рассматриваются в дальнейшем при обобщающем повторении и при подготовке к экзамену.

Только тогда, когда по схемам генетических связей вы правильно составите все уравнения соответствующих химических реакций, вы можете быть уверены, что основной учебный материал вами усвоен. Соответствующие связи между отдельными веществами отражены и на рисунках, показывающих применение отдельных веществ. В этих рисунках цветные и черные стрелки использованы по тому же принципу, что и в схемах, отражающих генетические связи.

Дорогие друзья, приступая к изучению органической химии, вы должны понимать, что сведения, полученные на уроках, нужны не только для сдачи экзаменов. Они очень пригодятся вам в трудовой деятельности и в вашей повседневной жизни.

Теория химического строения органических соединений. Электронная природа химических связей

ГЛАВА I

§ 1. Формирование органической химии как науки

Вещества органические и неорганические. Возникновение органической химии. В обыденной жизни вы уже успели ознакомиться с уксусной и аскорбиновой кислотами, природным газом, бензином, резиной, различными пластмассами, шерстяными, хлопчатобумажными изделиями, изделиями из синтетических волокон и многими другими веществами.

В начале XIX столетия все известные вещества делили по их происхождению на две группы: *вещества минеральные* и *вещества органические*. Многие ученые тех времен считали, что органические вещества могут образоваться только в живых организмах при помощи «жизненной силы». Такие взгляды ученых назывались *виталистическими* (от лат. *vita* — жизнь).

Большой удар взглядам виталистов нанес немецкий химик Ф. Вёлер. В 1828 г. он впервые получил органическое вещество из неорганического: это была мочевина, которая образуется в организме человека и животных.

Дальнейшие органические синтезы (в 1845 г. немецкий ученый А. В. Колльбе искусственным путем получил уксусную кислоту, в 1854 г. французский ученый М. Бертло синтезировал жир, а в 1861 г. русский ученый А. М. Бутлеров получил сахаристое вещество) полностью опровергли утверждение виталистов о том, что органические вещества могут образоваться только в живых организмах.

Непреодолимой пропасти между неорганическими и органическими веществами действительно не существует. Они отличаются лишь некоторыми особенностями. *Большинство неорганических веществ имеет немолекулярное строение*, поэтому они обладают высокими температурами плавления и кипения (8 класс). *Органические же вещества*, как правило, имеют молекуляр-

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

...в 1827 г. был издан первый учебник органической химии, автором которого был шведский ученый Й. Берцелиус.

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

Вёлер
Фридрих
(1800—1882)



ное строение, поэтому у них низкие температуры плавления. Почти все органические вещества горючи и легко разлагаются при нагревании.

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

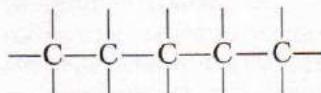
Однако такие соединения углерода, как оксид углерода(IV), оксид углерода(II), угольная кислота, карбонаты и ряд других соединений, содержащих углерод, из-за их свойств относят к неорганическим веществам.

В настоящее время синтезированы не только те органические вещества, которые встречаются в природе, но и такие, каких в природе нет: красящие вещества, лекарственные препараты, различные полимеры, искусственные и синтетические волокна и др.

Число известных органических веществ уже превышает 25 млн и продолжает быстро увеличиваться. Число же исследованных неорганических веществ значительно меньше. Свойства органических и неорганических веществ также различаются. Поэтому органическую химию, как и неорганическую, выделяют в самостоятельный раздел химии.

Возникает вопрос: почему органических веществ так много? Их многообразие связано с тем, что атомы углерода могут соединяться между собой как простой, так и двойной и тройной связью, образуя различные цепи (линейные, разветвленные и замкнутые). К атомам углерода могут присоединяться атомы или группы атомов других элементов.

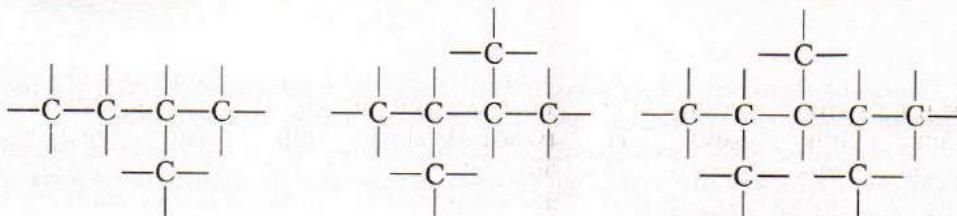
В 50-е годы XIX в. в науку вошло понятие «валентность». В 1858 г. немецкий ученый Ф. Кекуле установил, что углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен. Поэтому соединение атомов углерода в цепи можно изобразить так:



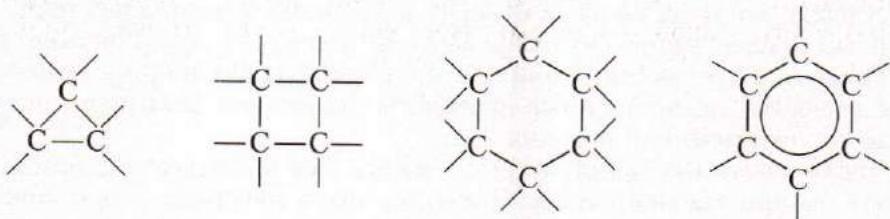
К свободным связям атома углерода присоединяются атомы или группы атомов других элементов, например атомы водорода:



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



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



Такие соединения называют *циклическими соединениями*.

Химические формулы, условно изображающие строение молекул химических соединений с учетом геометрического расположения атомов, называют структурными формулами.

Такие формулы отражают порядок соединения атомов в молекуле, их взаимное расположение.

Развитие промышленности и торговли с начала XIX столетия предъявляло все более высокие требования ко многим отраслям науки, в том числе и к органической химии. Например, нужно было обеспечить текстильную промышленность красителями. Для развития пищевой промышленности необходимо было совершенствовать методы переработки сельскохозяйственных продуктов. Начали разрабатываться новые методы синтеза органических веществ. Но всему этому мешало недостаточное теоретическое обоснование практических задач. Например, ученые не могли объяснить валентность углерода в таких соединениях, как этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 и др. Было непонятно, почему могут существовать различные вещества с одинаковой относи-

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

**Кекуле
Фридрих
Август
(1829—1896)**



тельной молекулярной массой. Например, молекулярная формула глюкозы, как и фруктозы (одной из составных частей меда), — $C_6H_{12}O_6$. Однаковую молекулярную формулу C_2H_6O имеют этиловый спирт и диметиловый эфир. Ученые-химики также не могли объяснить, почему два элемента — водород и углерод — могут образовывать такое большое число различных соединений и почему органических веществ существует так много.

К 50-м годам XIX в. особенно острой стала задача выявления зависимости свойств веществ не только от их состава, но и от строения. Требовалась разработка такой теории, которая смогла бы связать воедино отдельные факты, обобщить и систематизировать накопленный материал. Ее отсутствие заметно тормозило развитие науки.

Научно обоснованный ответ на все эти вопросы и дала теория химического строения органических соединений, созданная А. М. Бутлеровым (1861 г.).

Ответьте на вопросы 1–6 (с. 10).

§ 2. Основные положения теории химического строения органических веществ

Создание теории строения органических соединений связано с именами химиков XIX в.: Э. Франкланда, Ш. Жерара, Ф. Кекуле, А. Купера и др. Большая роль в развитии этой теории (1861) принадлежит великому русскому ученому Александру Михайловичу Бутлерову (1828–1886). Он подробно разработал понятие о химическом строении веществ (под которым понимал порядок связи атомов в молекуле), установил, что химическое строение вещества определяет его свойства, и доказал, что его теория имеет большое значение в предсказании новых веществ.

А. М. Бутлеров сформулировал основные идеи теории строения органических веществ в виде следующих положений:

1. *Все атомы, образующие молекулы органических веществ, связаны в определенной последовательности согласно их валентностям.* Порядок соединения атомов в молекуле и характер их связей А. М. Бутлеров называл



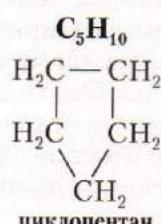
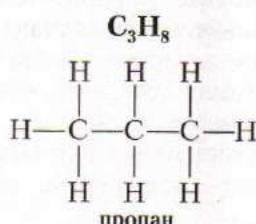
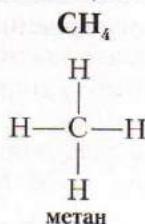
**Бутлеров
Александр
Михайлович
(1828–1886)**

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

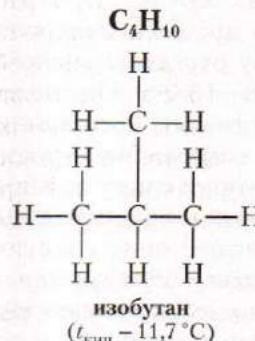
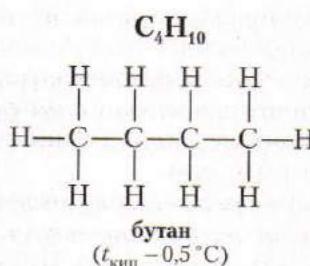
химическим строением. В соответствии с этими представлениями валентность элементов условно изображают черточками.

Схематическое изображение строения молекул называют структурными формулами.

Основываясь на положениях о четырехвалентности углерода и способности его атомов образовывать цепи и циклы, строят структурные формулы органических веществ.



2. *Свойства веществ зависят не только от того, какие атомы и сколько их входит в состав молекул, но и от порядка соединения атомов в молекулах.* Данное положение теории строения органических веществ объяснило, в частности, явление *изомерии*. Существуют соединения, которые содержат одинаковое число атомов одних и тех же элементов, но связанных в различном порядке. Такие соединения обладают разными свойствами и называются *изомерами*. Например:

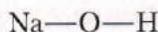


Изомерия – это явление, заключающееся в существовании нескольких веществ, имеющих один и тот же состав и одну и ту же молекулярную массу, но различающихся строением молекул.

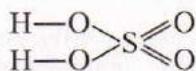
Изомерия органических соединений очень распространена; с ней мы встретимся при изучении всех классов органических веществ.

3. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы предвидеть свойства. Например, свойства неорганических веществ зависят от строения кристаллических решеток (8 класс). Отличия свойств атомов от свойств ионов объясняются их строением (9 класс). В дальнейшем мы убедимся, что органические вещества с одинаковыми молекулярными формулами, но разным строением отличаются по физическим и химическим свойствам.

4. Атомы и группы атомов в молекулах веществ взаимно влияют друг на друга. Как нам уже известно, свойства неорганических соединений, содержащих гидроксогруппы, зависят от того, с какими атомами они связаны — с атомами металлов или неметаллов. Так, например, гидроксогруппу содержат как основания, так и кислоты. Однако свойства этих веществ разные. (Сравните формулы.)



гидроксид натрия



серная кислота

В дальнейшем мы убедимся, что органические соединения также могут иметь различные свойства в зависимости от того, с какими атомами или группами атомов связаны гидроксогруппы (группу OH также называют гидроксильной группой).

Ответьте на вопросы 7–11 (с. 10).

Значение теории строения органических веществ А. М. Бутлерова. Разработанная А. М. Бутлеровым теория не только объяснила строение молекул всех известных органических веществ и их свойства. Она позволила теоретически предвидеть существование неизвестных и новых веществ, найти пути их синтеза. Прошло более 140 лет с тех пор, как была создана теория химического строения органических веществ, но и теперь химики всех стран используют ее в своих работах.

На основе этой теории органическая химия стала быстро развиваться как отдельная отрасль науки. В сравнительно короткий срок было синтезировано множество органических соединений и возникли совершенно новые отрасли химической промышленности. Русский ученый Н. Н. Зинин в 1842 г. разработал промышленный метод получения анилина из бензола. Этот метод стал основой для производства синтетических красителей. По методу, разработанному академиком С. В. Лебедевым, в нашей стране в

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... теорию строения органических веществ А. М. Бутлеров освещает в своем учебнике «Введение к полному изучению органической химии», впервые изданном в 1864 г.

1932 г. впервые в мире началось промышленное производство синтетического каучука. В развитие нефтяной промышленности огромный вклад внесли В. В. Марковников (1837—1904) и Н. Д. Зелинский (1861—1953).

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

Новейшие достижения науки пополняют данную теорию, уточняют и находят все новые подтверждения правильности ее основных идей.

С этими и многими другими важными аспектами современной органической химии вы ознакомитесь при дальнейшем ее изучении.

Ответьте на вопрос 12.



1. Каковы были взгляды виталистов на получение органических веществ?
2. Какие ученые экспериментально доказали ошибочность взглядов виталистов? Кратко охарактеризуйте открытия этих ученых.
3. Почему органическую химию выделили в отдельный раздел химии?
4. Молекулы какого вещества могут иметь разветвленный углеродный скелет?
1) C_3H_8 , 2) C_5H_{12} , 3) C_2H_6 , 4) C_3H_6 .
5. Поясните, какие затруднения возникли в развитии органической химии до создания теории строения органических веществ А. М. Бутлерова.
6. Какие противоречия выявились при определении валентности углерода в молекуле этана C_2H_6 и в молекуле пропана C_3H_8 ? Как эти противоречия устранила теория строения А. М. Бутлерова?
7. Изложите основные положения теории химического строения органических веществ А. М. Бутлерова.
8. Что подразумевал А. М. Бутлеров под химическим строением вещества? В качестве примеров приведите как органические, так и неорганические вещества.
9. На конкретных примерах поясните, что такое изомерия.
10. Приведите примеры из курса неорганической химии, которые доказывают, что свойства веществ зависят от их строения, а строение веществ — от их свойств.
11. Приведите примеры, подтверждающие, что в молекулах атомы или группы атомов влияют друг на друга.
12. Охарактеризуйте научное и практическое значение теории А. М. Бутлерова.

§ 3. Электронная природа химических связей в органических соединениях

Повторите из курса неорганической химии 8 класса § 41.

Органические соединения отличаются от неорганических в основном тем, что первые обладают молекулярным строением. Между атомами в их молекулах существуют ковалентные связи с незначительной полярностью. Эти связи в органических соединениях, так же как и во многих неорганических соединениях, образуются в результате перекрывания $s-s$ -, $s-p$ -, $p-p$ -электронных орбиталей. Могут образовываться σ - и π -связи; об этом рассказывалось в учебнике 8 класса.

Химические связи, образующиеся в результате перекрывания орбиталей вдоль линии, соединяющей центры ядер двух атомов, называют σ -связями.

Чем больше перекрываются электронные орбитали взаимодействующих атомов, тем больше выделяется энергии, а следовательно, тем прочнее химическая связь. При образовании ковалентной связи наименьшее перекрывание дают две s -орбитали (образование молекулы водорода, рисунок 1), а наибольшее перекрывание дают две p -орбитали (образование молекулы хлора, рисунок 2).

Для p -орбиталей возможен еще один вид взаимного перекрывания (рис. 3) – боковое $p-p$ -перекрывание, в результате которого образуются две области повышенной электронной плотности. При этом ни одна из них не лежит на линии, соединяющей центры ядер двух атомов.

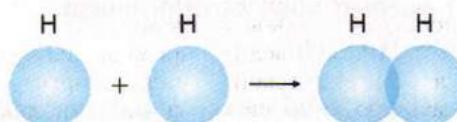


Рис. 1. Схема образования связи в молекуле водорода ($s-s$ -перекрывание)

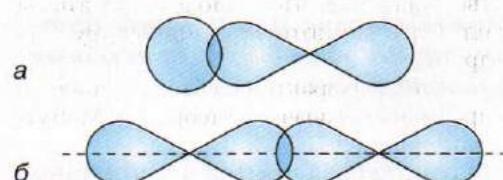


Рис. 2. $s-p$ -перекрывание в молекуле HCl (а) и $p-p$ -перекрывание в молекуле Cl_2 (б)

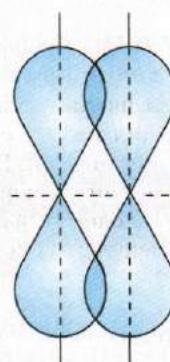


Рис. 3. Боковое $p-p$ -перекрывание

Химические связи, образующиеся в результате перекрывания орбиталей в двух областях, т. е. вне линии, соединяющей центры ядер атомов, называют π-связями.

Природа химической связи была установлена в результате совместного использования расчетных квантово-механических и экспериментальных физико-химических и химических методов исследования. Большая роль принадлежит двум квантово-механическим методам, наглядно показывающим распределение электронной плотности в молекуле: методу валентных связей (ВС), разработанному Л. Полингом, и методу молекуллярных орбиталей (МО), разработанному в 30-х гг. XX в. Ф. Хундом и Р. Маликом. Оба метода являются приближенными, и при решении конкретной задачи используется метод, наиболее подходящий для данного случая. Эти методы позволяют, в частности, оценивать способность молекул к химическим реакциям. В данном учебнике при описании строения молекул органических веществ использовался метод валентных связей.

Способы разрыва связей в молекулах органических веществ. Вам уже известно, что при протекании химических реакций происходит перегруппировка атомов или атомных групп. В результате этого разрушаются существующие связи и образуются новые. С процессом разрыва ковалентных связей вы ознакомились при изучении химических свойств галогенов в 8 классе. Аналогично происходит разрыв связей и во многих реакциях, в которых участвуют органические вещества.

В органической химии выделяют два основных способа разрыва ковалентной связи: *радикальный (гомолитический) – гомолиз и ионный (гетеролитический) – гетеролиз*.

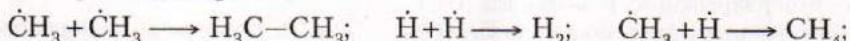
1. Радикальный (гомолитический) разрыв ковалентной связи.



Происходит симметричный разрыв ковалентной связи, образуются частицы, имеющие по одному неспаренному электрону. Эти частицы и называют радикалами.

Радикалами называют свободные атомы или группы атомов с неспаренными электронами, неустойчивые и способные быстро вступить в химические превращения.

Радикалы, взаимодействуя друг с другом, превращаются в устойчивые продукты путем димеризации:



Реакции, протекающие при участии свободных радикалов, называют свободнорадикальными.

2. Ионный (гетеролитический) разрыв ковалентной связи.



В этом случае происходит несимметричный разрыв ковалентной связи. Частица А теряет электрон и приобретает положительный заряд, превращаясь в катион (электрофил).

■ Электрофилы — это катионы или молекулы, имеющие атом с незаполненной орбиталью или частичным положительным зарядом, способные взаимодействовать с атомами, обладающими избытком электронной плотности, т. е. являющиеся акцепторами электронов (H_3O^+ , H^+ , NO_2^+ и т. д.).

Частица В приобретает чужой электрон, превращаясь в отрицательно заряженный ион B^- (нуклеофил).

■ Нуклеофилами называют анионы или молекулы, имеющие неподеленную пару электронов, способные взаимодействовать с атомами, на которых сосредоточен положительный заряд, т. е. являющиеся донорами электронов (OH^- , Cl^- , S^{2-} , NH_3 , H_2O и т. д.).

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

Ответьте на вопросы 1–5.



1. Какова сущность процесса образования ковалентных связей с учетом характера движения электронов в атомах? Свой ответ поясните конкретными примерами.

2. В молекуле $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ наиболее полярная связь образуется между атомами:

- 1) С и О 2) О и Н
3) С и Н 4) С и С

3. К какому виду по способу перекрывания орбиталей относят связи в соединениях: H_2 , I_2 ; HCl ; H_2O ?

4. Какие реакции называют свободнорадикальными? Приведите пример и запишите механизм этой реакции.

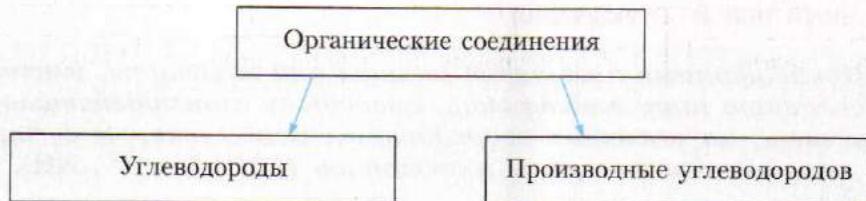
5. Какие способы разрыва ковалентной связи вам известны? Приведите примеры.

§ 4. Классификация органических соединений

В процессе изучения химии и других предметов вы знакомились с различными классификациями.

Так как органических соединений очень много, то необходимо их сгруппировать по определенным классам, т. е. классифицировать. При ознакомлении с простейшими представителями каждого класса соединений можно получить общее представление о соединениях всех классов. Основой классификации органических веществ принято считать вещества, которые состоят только из углерода и водорода. Такие вещества называют углеводородами. Все остальные органические вещества — производные углеводородов. Их можно считать соответствующими производными замены одного или нескольких атомов водорода в молекуле углеводорода атомами или даже группами атомов других элементов (схема 1).

Схема 1



Органическая химия — это химия углеводородов и их производных. Такое определение органической химии в 1871 г. дал К. Шорлеммер — немецкий химик-органик.

Любая классификация основана на определенных признаках. В основу современной классификации органических соединений положены два важнейших признака:

- строение углеродного скелета молекулы;
- наличие в молекуле функциональных групп.

Функциональная группа — это атомы или группа атомов, от которых зависят свойства веществ. По функциональным группам определяют принадлежность данного соединения к тому или иному классу веществ.

Родоначальными соединениями в органической химии считают углеводороды. Рассмотрите приведенную схему классификации углеводородов, в основу которой положено их химическое строение и вид химической связи (схема 2). Если же за основу классификации взять наличие функциональных групп, то схема будет выглядеть иначе (схема 3).

Схема 2

Классификация органических соединений по строению углеродного скелета и по кратности связей

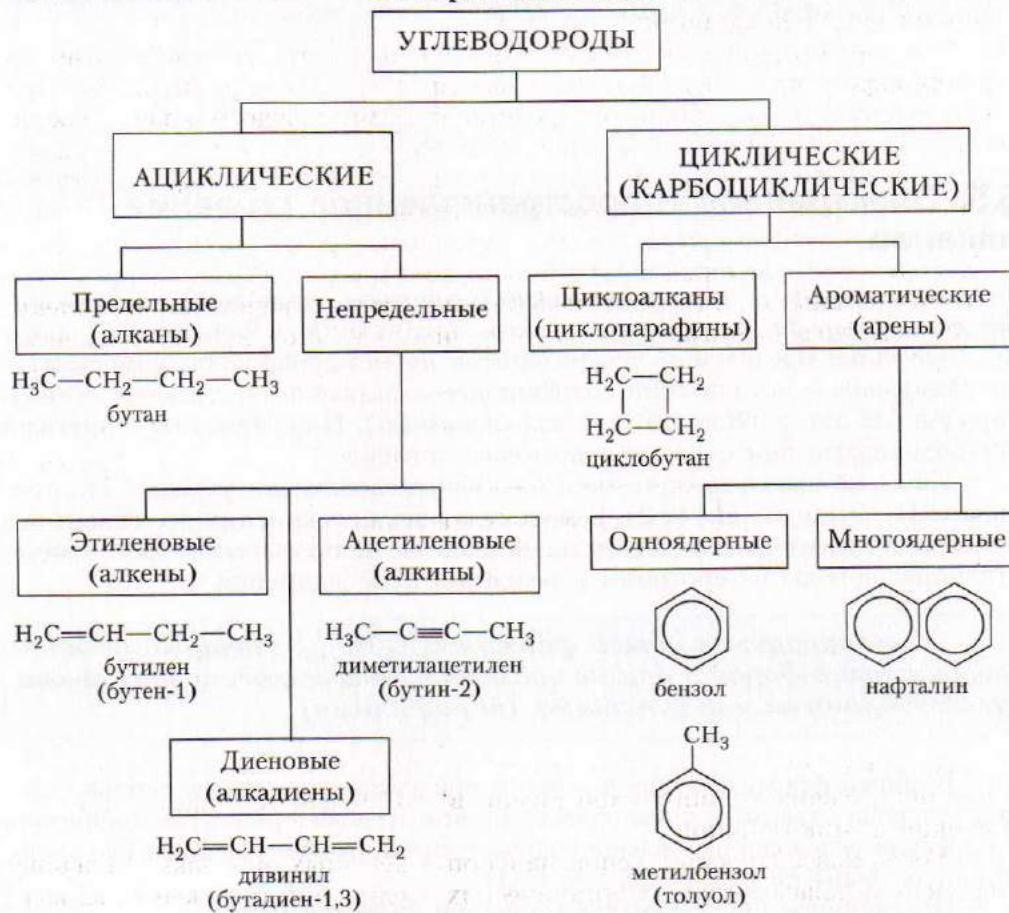
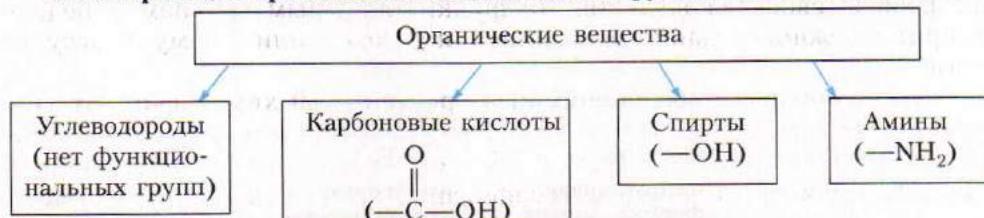


Схема 3

Классификация органических соединений по функциональным группам



§ 5. Электронное и пространственное строение алканов

Углеводороды – это органические соединения, состоящие из двух элементов – углерода и водорода. Таких соединений очень много. Алканы – название предельных углеводородов по международной номенклатуре. Парафины – исторически сохранившееся название предельных углеводородов (от лат. *affinitas* – малоактивный). По сравнению с другими углеводородами они относительно менее активны.

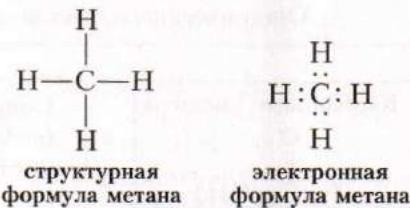
Нам уже известно строение молекул углеводородов метана CH_4 , пропана C_3H_8 , бутана C_4H_{10} (§ 2). В молекулах этих соединений все валентные возможности углерода и водорода полностью использованы. Вот почему эти углеводороды не способны к реакциям присоединения.

Углеводороды с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, которые не присоединяют водород и другие элементы, называют предельными углеводородами или алканами (парафинами).

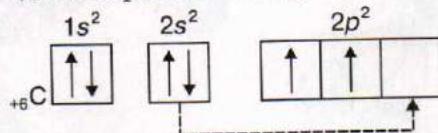
В общей формуле буква n – целое число, показывающее, сколько атомов углерода содержится в молекуле данного углеводорода. Так, например, в молекуле углеводорода декана содержится 10 атомов углерода. Его молекулярная формула $\text{C}_{10}\text{H}_{2 \cdot 10 + 2}$, т. е. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.

Простейшим представителем алканов является метан.

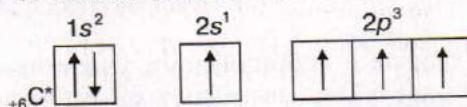
Строение молекулы метана. Молекулярная формула метана CH_4 . Так как атом углерода имеет большую электроотрицательность (2,5), чем атом водорода (2,1), то в молекуле метана происходит незначительное смещение общих электронных пар в сторону атома углерода.



Однако структурная и электронная формулы не отражают пространственного строения молекулы. Чтобы выяснить пространственное строение молекулы, необходимо вспомнить о формах электронных орбиталей и размещении электронов по энергетическим уровням и подуровням. Например, строение атома углерода изображают следующей схемой:



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



В результате все четыре наружных электрона второго энергетического уровня в атоме углерода окажутся неспаренными. Такое состояние атома углерода называют *возбужденным*. Атом углерода в возбужденном состоянии становится четырехвалентным.

Чтобы понять, почему молекула метана имеет тетраэдрическое строение, нужно вспомнить учебный материал о гибридизации электронных орбиталей (9 класс). На рисунке 4, *a, б* показано, как происходит гибридизация, т. е. взаимное выравнивание *s*- и *p*-электронных орбиталей, в атоме углерода. Гибридные электронные орбитали благодаря взаимному электростатическому отталкиванию располагаются в пространстве так, что их оси оказываются направленными к вершинам тетраэдра (*в*). Вершины этих гибридных орбиталей перекрываются с орбиталями электронов атомов водорода (*г*), образуя σ -связи.

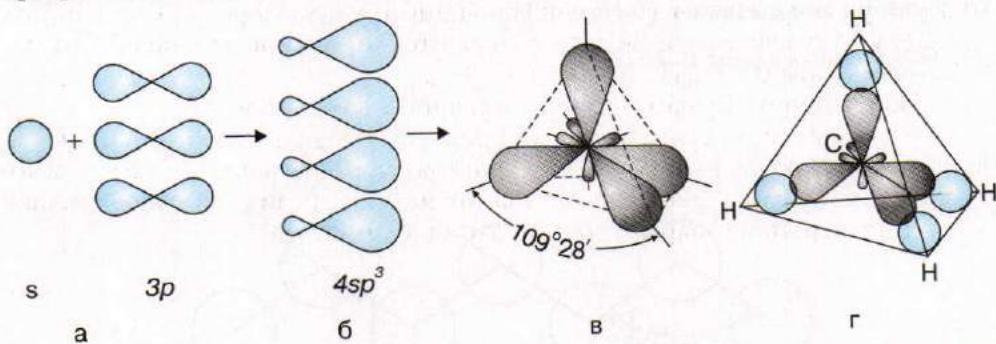


Рис. 4. Схема выравнивания (гибридизация) *s*- и *p*-электронных орбиталей в атоме углерода (*а, б*) и расположение гибридных электронных орбиталей в пространстве (*в*); перекрывание гибридных электронных орбиталей атома углерода с *s*-электронными орбиталями атомов водорода в молекуле метана (*г*)

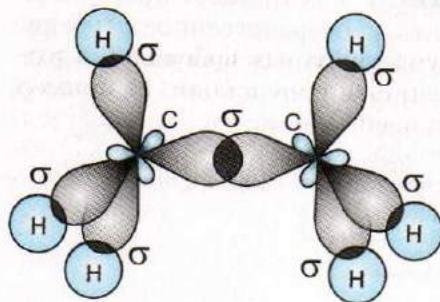


Рис. 5. Образование молекулы этана

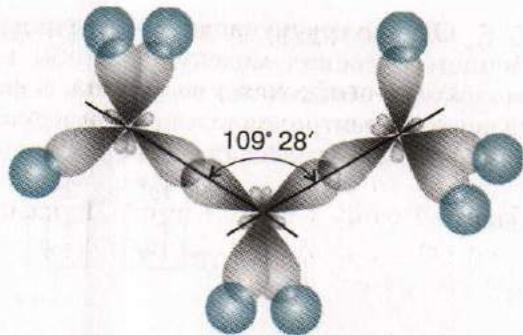


Рис. 6. Направление химических связей в молекуле пропана

Так как в этом случае в гибридизации участвуют один *s*-электрон и три *p*-электрона, то такой ее вид называют *sp*³-гидризацией.

Электронное и пространственное строение других представителей предельных углеводородов сходно со строением молекулы метана.

В молекуле этана C_2H_6 образуется семь σ -связей: одна σ -связь между двумя атомами углерода перекрыванием двух гибридных электронных орбиталей и шесть σ -связей за счет перекрывания электронных орбиталей между атомами углерода и водорода (рис. 5).

Так как гибридные электронные орбитали атомов углерода направлены к вершинам тетраэдра, то при образовании молекулы пропана C_3H_8 направление химической связи между вторым и третьим атомами углерода не может совпадать с направлением связи между первым и вторым атомами углерода. Образуется угол $109^{\circ}28'$ (рис. 6). Такие же углы существуют между четвертым, пятым и другими атомами углерода. Углеродная цепь поэтому принимает зигзагообразную форму (рис. 7), но при изображении формул эти углы не показывают ($CH_3—CH_2—CH_3$ и т. д.).

Ответьте на вопросы 1–4 (с. 27).

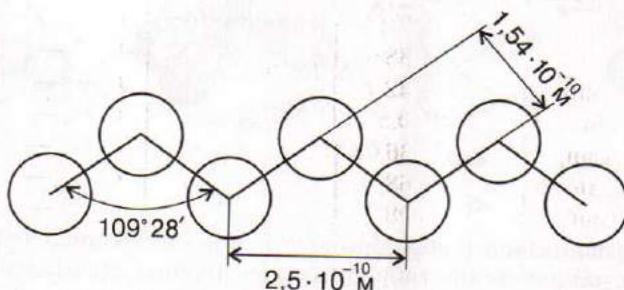


Рис. 7. Зигзагообразная форма углеродной цепи

§ 6. Гомологи и изомеры алканов

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

Гомологическим рядом называют ряд соединений, сходных по своему строению и свойствам, но отличающихся друг от друга по составу на одну или несколько групп $-\text{CH}_2-$.

Изомерия и номенклатура. Так как углеводородов (в том числе предельных) очень много, то для них Международным союзом теоретической и прикладной химии — International Union of Pure and Applied Chemistry, сокращенно IUPAC (ИЮПАК), — принята специальная номенклатура. Она была уточнена в 1979 г. Чтобы пользоваться ею, необходимо более подробно ознакомиться с понятием «радикал» и явлением изомерии.

В таблице 1 даны формулы десяти первых предельных углеводородов. Если мысленно вычесть из их формул по одному атому водорода, то получаются формулы групп атомов с неспаренными электронами, которые называют *радикалами*. Названия радикалов образуются от названий соответствующих углеводородов путем изменения суффикса **-ан** на **-ил**, например:

Таблица 1. Гомологический ряд алканов

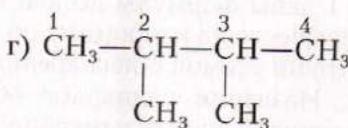
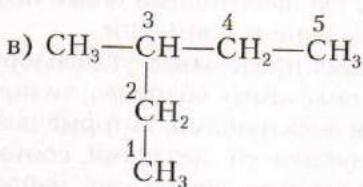
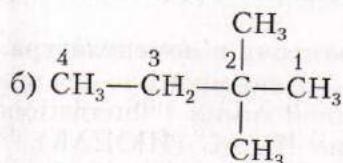
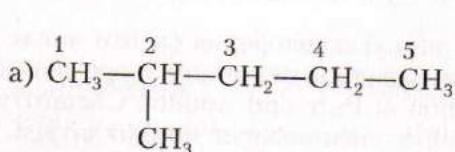
Формула	Название	Температура кипения (в $^{\circ}\text{C}$) и состояние при нормальных условиях	Радикал	Название радикала
CH_4	Метан	-161,6	CH_3-	Метил
C_2H_6	Этан	-88,6	C_2H_5-	Этил
C_3H_8	Пропан	-42,1	C_3H_7-	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	-0,5	C_4H_9-	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	+36,07	$\text{C}_5\text{H}_{11}-$	Пентил
C_6H_{14}	Гексан	+68,7	$\text{C}_6\text{H}_{13}-$	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	+98,5	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	Гептил
C_8H_{18}	Октан	+125,6	$\text{C}_8\text{H}_{17}-$	Октил
C_9H_{20}	Нонан	+150,7	$\text{C}_9\text{H}_{19}-$	Нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	+174,0	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-$	Децил

метил CH_3- , этил CH_3-CH_2- , пропил $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, бутил $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и т. д. С радикалами предельных углеводородов мы будем встречаться при дальнейшем изучении курса органической химии.

Многочисленность углеводородов объясняется явлением изомерии (с. 8). С возрастанием числа атомов углерода в молекуле число изомеров резко увеличивается. Так, например, у бутана их два, у пентана — три, у гексана — пять, а у декана $C_{10}H_{22}$ — уже 75.

Для составления названий предельных углеводородов с разветвленной цепью принимают, что в их молекулах все или часть атомов водорода замещены радикалами. Для определения названия данного углеводорода придерживаются определенного порядка:

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



2. Называют радикалы (начиная с простейшего) и при помощи цифр показывают, с какими атомами углерода они связаны. Если у одного и того же атома углерода находятся два одинаковых радикала, тогда номер повторяют дважды. Число одинаковых радикалов указывают при помощи греческих числительных («ди» — два, «три» — три, «тетра» — четыре и т. д.) (см. формулы в таблице 1):

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

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

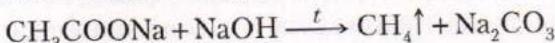
- а) 2-метилпентан
 б) 2,2-диметилбутан
 в) 3-метилпентан
 г) 2,3-диметилбутан

Ответьте на вопросы 5–11 (с. 27).

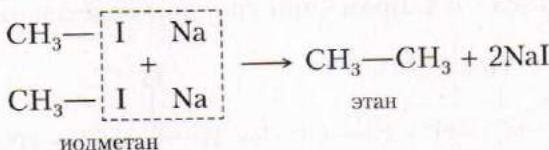
§ 7. Получение, свойства и применение алканов

Нахождение в природе. Простейший представитель предельных углеводородов — метан — образуется в природе в результате разложения остатков растительных и животных организмов без доступа воздуха. Этим объясняется появление пузырьков газа в заболоченных водоемах. Иногда метан выделяется из каменноугольных пластов и накапливается в шахтах. Метан составляет основную массу природного газа (80—97%). Он содержится и в газах, выделяющихся при добыче нефти. В состав природного газа и нефтяных газов входят также этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и некоторые другие. Газообразные, жидкые и твердые предельные углеводороды содержатся в нефти.

■ **Получение.** В лаборатории метан получают при сплавлении ацетата натрия CH_3COONa с твердым гидроксидом натрия (рис. 8):



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



Первым эту реакцию в 1855 г. осуществил французский химик А. Вюрц (реакция Вюрца).

Ответьте на вопросы 12–14 (с. 27–28).

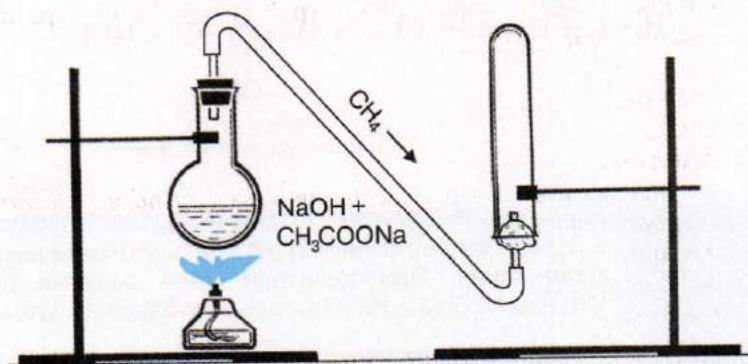


Рис. 8. Получение метана в лаборатории

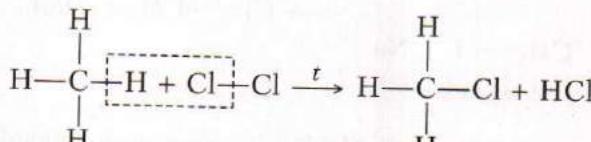
ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... с увеличением числа атомов углерода в гомологическом ряду предельных углеводородов наблюдается медленное повышение температуры кипения. Изомеры алканов с более разветвленной углеродной цепью кипят при более низких температурах, нежели изомеры с неразветвленной углеродной цепью.

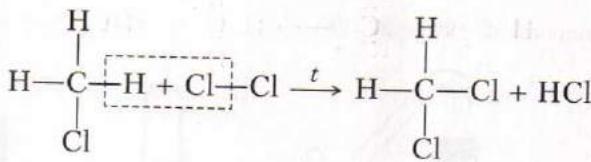
Физические свойства. Метан — газ без цвета и запаха, почти в 2 раза легче воздуха, малорастворим в воде. Этан, пропан, бутан при нормальных условиях — газы, от пентана до пентадекана — жидкости, а следующие гомологи — твердые вещества (см. табл. 1). Газообразные углеводороды под давлением могут находиться в жидком состоянии и при обыкновенной температуре. Это используется при транспортировке сжиженного природного газа.

По данным таблицы 1 видно, как с увеличением относительных молекулярных масс предельных углеводородов закономерно повышаются их температуры кипения и плавления.

Химические свойства. 1. Для предельных углеводородов наиболее характерна реакция замещения водорода *галогенами*. Так, например, при освещении метан реагирует с хлором (при сильном освещении может произойти взрыв):



хлорметан, или
хлористый метил

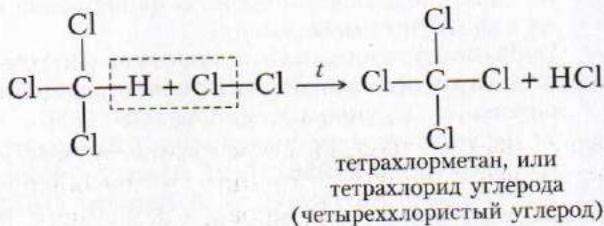
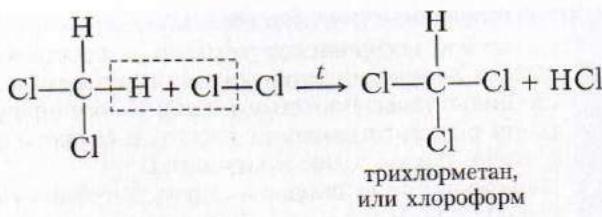


дихлорметан,
или хлористый метилен

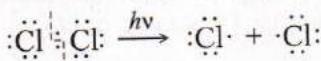
ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... для галогенирования наиболее часто используют хлор, реже бром. При действии иода реакция обратима: $\text{CH}_4 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$. Поэтому необходимо удалять HI.

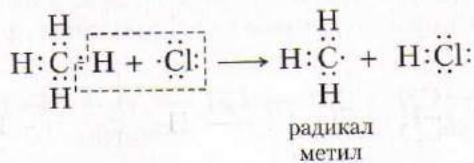
...этан обладает наркотическим действием.



Фактически реакции предельных углеводородов с галогенами происходят более сложно. Нам уже известен механизм этой реакции — свободно-радикальный (с. 12). При поглощении световой энергии молекулы хлора распадаются на атомы:



Атомы хлора с одним неспаренным электроном химически очень активны. При их столкновении с молекулой метана происходит реакция, в результате которой образуется свободный, химически очень активный радикал метил:



Активность радикала метила тоже объясняется наличием неспаренного электрона (неиспользованной валентности).

Напомним, что частицы, имеющие неспаренные электроны и обладающие в связи с этим неиспользованными валентностями, называют свободными радикалами.

Радикал метил (который существует лишь несколько тысячных долей секунды) реагирует с другой молекулой хлора, разрывает связи между атомами и отщепляет свободные атомы хлора с неспаренными электронами. Таким образом образуются новые химические активные частицы, которые вызывают дальнейшие превращения. С такими реакциями мы уже знакоми-

... первое нобелевское торжество состоялось 10 декабря 1901 г. Шведский король вручил дипломы и золотые медали Вильгельму Рентгену, Якубу Вант-Гоффу и Эмилю Берингу соответственно за работы в области физики, химии, а также физиологии и медицины.

Первые русские лауреаты Иван Петрович Павлов (1904) и Илья Ильич Мечников (1908) были отмечены соответственно за исследования в области физиологии пищеварения и за работы по иммунизации.

Первым отечественным химиком, удостоенным премии, стал Николай Николаевич Семенов, разделивший ее с англичанином Сирилом Хиншелвудом (1956).

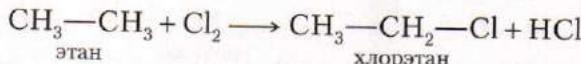
Из физиков назовем лишь имена П. А. Черенкова, И. М. Франка, И. Е. Тамма (1958); Л. Д. Ландау (1962); Н. Г. Басова и А. М. Прохорова (1964); П. Л. Капицы (1978); Ж. И. Алфёрова (2000); В. Л. Гинзбурга (2003). Большинство из этих премий присуждено за циклы работ, осуществленные достаточно давно.

лись в курсе неорганической химии. Характерным примером является взаимодействие хлора с водородом (8 класс, § 47).

Реакции, в результате которых происходит цепь последовательных превращений, называют цепными реакциями.

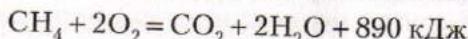
В разработке теории цепных реакций большую роль сыграли труды академика, лауреата Нобелевской премии Н. Н. Семёнова.

Аналогично реагируют с хлором этан, пропан и другие предельные углеводороды:



Образовавшиеся вещества называют *галогенопроизводными*. Многие из них используют в качестве растворителей. Так как предельные углеводороды реагируют с галогенами только при повышенной температуре или под воздействием света, бромную воду при обычной температуре они не обесцвечивают.

2. Все предельные углеводороды горят с образованием оксида углерода(IV) и воды. Метан горит бесцветным пламенем, с выделением теплоты:



Смесь метана с кислородом (в объемном отношении 1 : 2) или с воздухом (1 : 10) при поджигании сгорает со взрывом. Взрыв может происходить

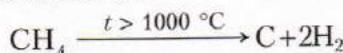
Русский физик и физико-химик, академик. Лауреат Нобелевской премии (1956). Научные исследования относятся к учению о химических процессах, катализе, цепных реакциях, теориях теплового взрыва и горения газовых смесей.

Семенов
Николай
Николаевич
(1896–1987)

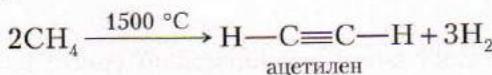


и при других объемных отношениях смеси предельных углеводородов с воздухом. Поэтому смеси метана, этана, пропана и бутана с воздухом очень опасны. Они иногда могут образовываться в каменноугольных шахтах, в заводских котельных, в мастерских и в жилых помещениях.

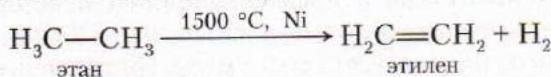
3. При сильном нагревании (выше 1000 °C) без доступа воздуха предельные углеводороды разлагаются:



■ Если метан нагреть до более высокой температуры (1500 °C), то реакция происходит так:

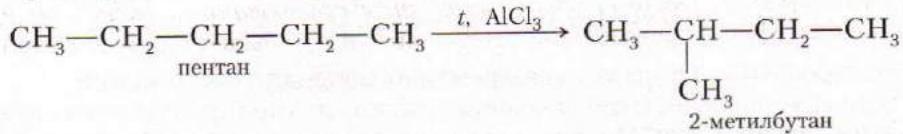


Реакция дегидрирования (отщепления водорода) предельных углеводородов, в том числе этана C_2H_6 , имеет большое промышленное значение (производство каучуков, пластмасс и др.):



Этилен широко используют в производстве спирта, синтетических каучуков и других веществ.

4. Углеводороды нормального строения под влиянием катализаторов и при нагревании подвергаются реакциям изомеризации и превращаются в углеводороды разветвленного строения:



Ответьте на вопросы 15–18 (с. 28). Решите задачи 1–3 (с. 28)

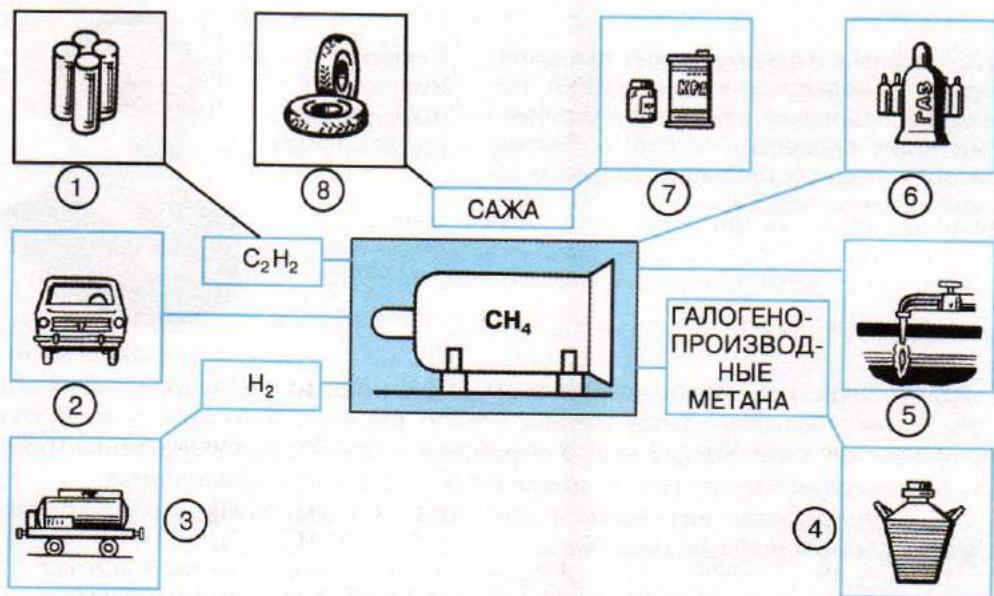
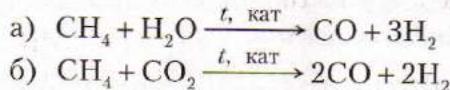


Рис. 9. Получение из метана и его соединений: 1 – синтетического каучука; 2 – горючего для двигателей внутреннего сгорания; 3 – синтетического бензина; 4 – растворителей; 5 – газа для резки и сварки металлов; 6 – топлива; 7 – типографской краски; 8 – резины

Применение метана очень разнообразно (рис. 9). В виде природного газа метан широко используется в качестве топлива. Метан является исходным продуктом для получения метанола, уксусной кислоты, синтетических каучуков, синтетического бензина и многих других ценных продуктов. Для синтеза многих продуктов в промышленности используется так называемый синтез-газ, который получают из метана. Обычно объемный (молярный) состав этого газа соответствует смеси, состоящей из одного объема оксида углерода(II) и трех объемов водорода ($\text{CO} + 3\text{H}_2$). Синтез-газ можно получить: 1) в газогенераторах и 2) из метана.

Для получения синтез-газа из метана обычно используют два процесса, протекающие при $800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в присутствии катализаторов (Ni , MgO или Al_2O_3):



На производстве часто одновременно проводят обе реакции.

Большое практическое значение имеют и хлорпроизводные метана. Например, **хлорметан** CH_3Cl – газ, который легко сжижается и при последующем испарении поглощает большое количество теплоты. Поэтому он

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ, ЧТО...

... трихлорметан CHCl_3 (хлороформ) долгое время применяли в медицине для наркоза, а триiodметан CHI_3 (иодоформ) — желтый порошок — для ускорения заживления открытых ран.

применяется в холодильных установках. *Дихлорметан* CH_2Cl_2 , *трихлорметан* (хлороформ) CHCl_3 и *тетрахлорметан* (тетрахлорид углерода) CCl_4 — жидкости, которые используют в качестве растворителей.

Средние члены гомологического ряда (C_7 – C_{17}) применяют как растворители и моторное топливо, высшие алканы – для производства высших жирных кислот, синтетических жиров, смазочных масел и др.

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 19–21 (с. 28). Решите задачи 4–7 (с. 28).

3

1. Как расположены электроны по энергетическим уровням и подуровням в атоме углерода? Почему в атоме углерода возможно распаривание 2s-электронов и какова у них форма электронных орбиталей?

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

3. Опытным путем доказано, что у метана тетраэдрическая форма молекул. Как этот экспериментальный факт объясняют представления о формах электронных орбиталей и их гибридизации?

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

5. Алкан, молекула которого содержит семь атомов углерода, имеет формулу

- формулу
 1) C_7H_{14} 3) C_7H_{12}
 2) C_7H_{16} 4) C_7H_8

6. Формулы только алканов записаны в ряду

- 1) C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8
 2) C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}

- 3) C₂H₂, C₃H₄, C₄H₆

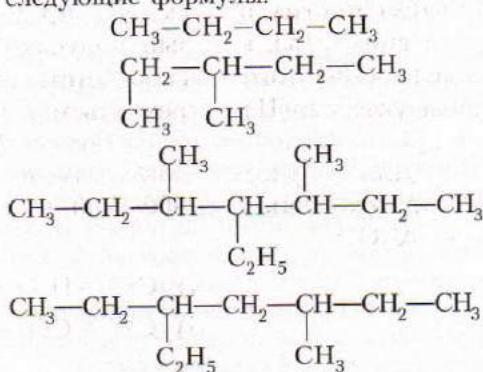
- 4) C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆

7. Какие вещества называют гомологами? Приведите примеры.

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

9. Составьте сокращенные структурные формулы всех возможных изомеров гексана и назовите их.

10. Приведите названия предельных углеводородов, которые имеют следующие формулы:



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

12. Где и в каком виде предельные углеводороды встречаются в природе?

13. При нагревании ацетата натрия с гидроксидом натрия образуется
 1) бутан 3) этан
 2) метан 4) пропан

14. При взаимодействии хлорметана с натрием образуется

- 1) этилен 3) ацетилен
 2) этан 4) метан

15. Для алканов характерны реакции

- 1) присоединения 3) полимеризации
 2) замещения 4) обмена

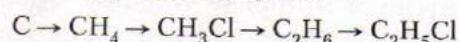
16. Как опытным путем можно отличить метан от водорода?

17*. При каких условиях происходит дегидрирование этана? Напишите уравнение реакции.

18. На примере хлорэтана на основе современных представлений раскройте сущность взаимного влияния атомов в молекуле.

19. Как в промышленности из угля и метана получают так называемый синтез-газ? Составьте уравнения соответствующих химических реакций.

20. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



21. Составьте конспект ответа, характеризующего метан и этан, заполнив таблицу.

Общая характеристика вещества	Характеристика	
	метана	этана
Молекулярная формула Структурная формула Электронная формула Образование связей Нахождение в природе Получение: а) в лаборатории б) в промышленности Физические свойства Химические свойства Применение		

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

2. Какой объем (в м³) оксида углерода(IV) образуется при сжигании:
 а) 5 м³ этана; б) 5 кг этана (н. у.)?

3. Какой объем кислорода и какой объем воздуха потребуются для сжигания 67,2 м³ бутана (н. у.)?

4. Вычислите, какой объем и какая масса хлора потребуются, чтобы получить 202 г хлорметана (н. у.).

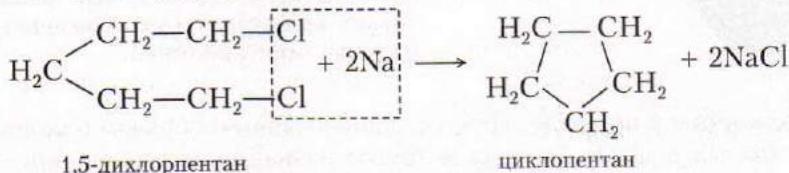
5. Какой объем воздуха (н. у.) потребуется, чтобы сжечь 50 м³ газа, содержащего 90% метана, 5% этана, 3% оксида углерода(IV) и 2% азота?

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

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

§ 8. Циклоалканы (циклогифианы)

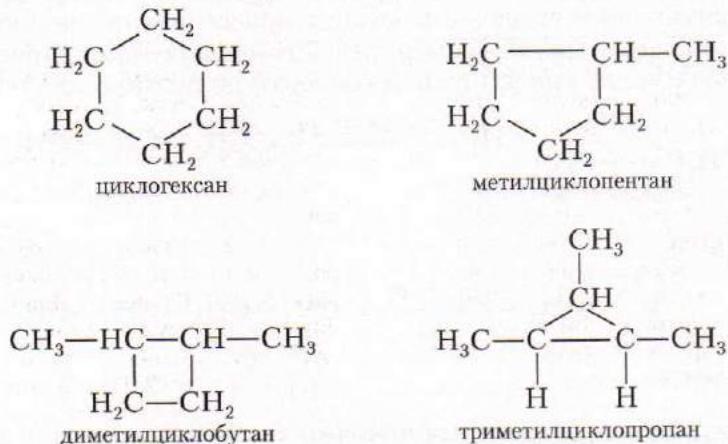
В отличие от ранее рассмотренных предельных углеводородов, в молекулах которых все углеродные атомы образуют открытые цепи, имеются углеводороды с замкнутыми цепями (циклами) — циклоалканы (старое название — циклопарафины). Так, например, при действии на 1,5-дихлорпентан активным металлом цепь углеродных атомов замыкается и образуется циклический углеводород цикlopентан:



Известны циклоалканы, молекулы которых состоят из трех, четырех и шести атомов углерода:



У циклоалканов возможна изомерия. Например, молекулярной формуле C_6H_{12} соответствует несколько изомеров; изомерия этих соединений связана с наличием боковых углеводородных цепей:



Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} .



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

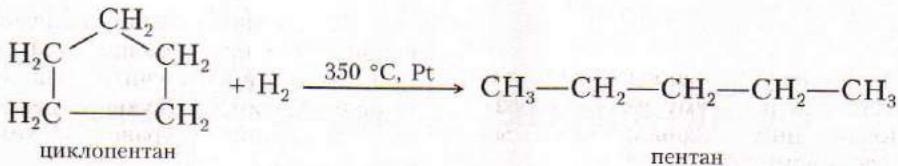
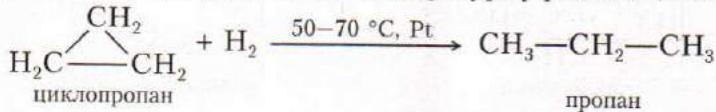
Русский химик-органик. Сформулировал (1869) правила о направлении реакций замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации в зависимости от химического строения. Исследовал (с 1880 г.) состав нефти, заложил основы нефтехимии как самостоятельной науки. Открыл (1883) новый класс органических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

Нахождение в природе. Циклоалканы главным образом находятся в составе некоторых нефтей. Отсюда и другое название циклоалканов — *нафтены*. Пяти- и шестичленные циклоалканы были впервые выделены из нефти и изучены профессором Московского университета В. В. М а р к о в и к о м .

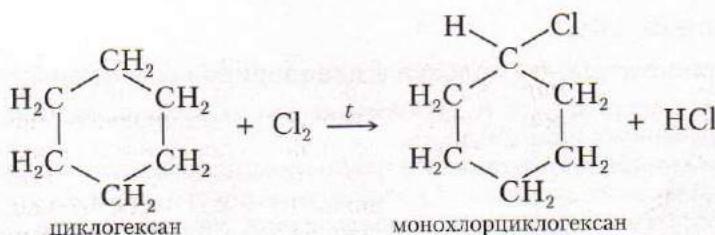
▲ **Получение.** Как уже было сказано, в лаборатории циклоалканы получают из дигалогенопроизводных предельных углеводородов, действуя на них активными металлами. Циклоалканы можно выделить и из нефти.

Физические свойства. Циклопропан и циклобутан при нормальных условиях — газы, следующие шесть (C_5 — C_{10}) — жидкости, а последующие — твердые вещества. Циклоалканы в воде практически не растворяются.

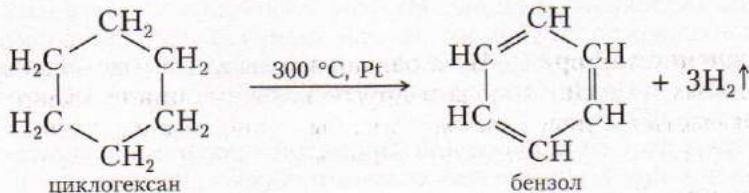
Химические свойства. У циклоалканов, как и у предельных углеводородов, все связи насыщены, однако, в отличие от последних, они способны к реакциям присоединения. Это объясняется тем, что связи между атомами углерода в цикле могут разорваться. В результате образуются свободные связи, способные присоединять атомы водорода и других элементов. Соединения с малымициклами легче вступают в реакции присоединения, чем их аналоги с большимициклами. Так, например, реакция *гидрирования* (присоединения водорода) происходит при различной температуре у разных циклоалканов:



Для соединений с большимициклами характерны реакции *замещения*. В этом отношении они сходны с алканами. Например, циклогексан с хлором реагирует так:



Циклоалканы подвергаются и реакциям **дегидрирования** (отщепления водорода):

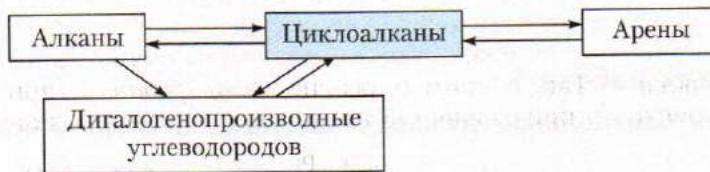


Бензол — представитель ароматических углеводородов (§ 14).

Применение. Из циклоалканов практическое значение имеют *циклогексан*, *метилициклогексан* и некоторые другие. В процессе ароматизации нефти эти соединения превращаются в ароматические углеводороды — в бензол, толуол и другие вещества, которые широко используют для синтеза красителей, медикаментов и т. д. *Циклопропан* применяют для наркоза.

▲ **Генетическая связь** циклоалканов с другими классами органических соединений показана на схеме 4.

Схема 4



Ответьте на вопросы 1–4.



1. Какие углеводороды относят к циклоалканам и почему их так называют? Почему циклоалканы иногда называют наftenами?

2. Сколько различных циклоалканов соответствуют молекулярной формуле C_5H_{10} ? Изобразите их структурные формулы и подпишите названия.

3. Где циклоалканы встречаются в природе и при помощи каких реакций их можно получить? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Напишите уравнения химических реакций, подтверждающих генетическую связь между классами органических соединений в схеме 4.

Лабораторный опыт

1. Изготовление моделей молекул углеводородов и галогенопроизводных

Изготовьте из пластилина, деревянных или металлических стержней модели молекул указанных ниже веществ.

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

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

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

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

Задания для самостоятельных выводов. 1. Почему для изготовления моделей молекул требуются шарики различных размеров? 2. Какое из основных положений теории А. М. Бутлерова вы использовали при изготовлении моделей молекул углеводородов и галогенопроизводных? 3. Почему при изготовлении модели молекулы пропана атомы углерода нужно соединять примерно под углом 109° ?

Практическая работа 1

Качественное определение углерода, водорода и хлора в органических веществах

Качественное определение углерода и водорода. В сухую пробирку поместите около 1 г порошка оксида меди(II) и 0,2 г парафина, или бензина, или вазелина. Если в опыте используется парафин, тогда пробирку нагрейте до плавления парафина и затем содержимое ее встряхните, чтобы вещества хорошо перемешались. Пробирку закрепите в штативе в горизонтальном положении (рис. 10) и поместите в нее недалеко от открытого конца немного безводного сульфата меди(II). Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку с известковой водой. Содержимое пробирки слегка нагрейте и наблюдайте за происходящими изменениями.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Почему изменяется цвет сульфата меди(II)? О содержании какого элемента в исследуемом веществе это свидетельствует? 2. О содержании какого элемента свидетельствует помутнение известковой воды? 3. Что образовалось из оксида меди(II) и какие наблюдения

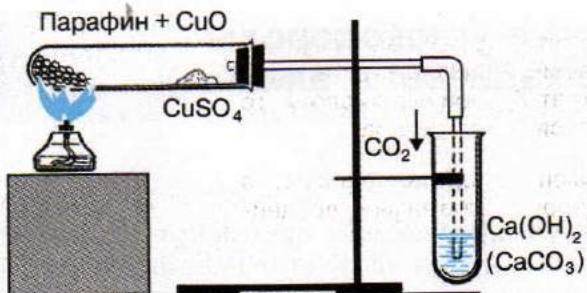


Рис. 10. Качественное определение углерода в органическом веществе

это подтверждают? Напишите уравнения всех реакций, которые происходят при этом. Для парафина используйте его усредненную формулу $C_{23}H_{48}$.

Возьмите спираль из медной проволочки и прокаливайте ее в пламени до тех пор, пока пламя перестанет окрашиваться в зеленый цвет. Прокаленную спираль опустите в пробирку с тетрахлорметаном или в другое органическое вещество, содержащее хлор, затем вновь поместите спираль в пламя горелки. Наблюдайте зеленое окрашивание пламени, свидетельствующее о наличии хлора во взятом органическом растворителе.

При взаимодействии меди с хлором образуется хлорид меди(II), который придает пламени зеленое окрашивание.

Задание для самостоятельного вывода. От присутствия какого элемента пламя окрашивается в зеленый цвет?

В молекулах непредельных и предельных углеводородов с одинаковым числом атомов углерода число атомов водорода всегда меньше у алканов, алкадиенов и алкинов, чем у алканов. В зависимости от насыщенности молекул непредельных углеводородов атомами водорода их состав можно выразить при помощи следующих общих формул: C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} .

Непредельные соединения, состав которых соответствует общей формуле C_nH_{2n} (такой же, как у циклоалканов), относят к углеводородам *этиленового ряда*, так как их простейший представитель — этилен C_2H_4 . Углеводороды, состав которых выражается общей формулой C_nH_{2n-2} , принадлежат к углеводородам *ацетиленового ряда*, так как простейший представитель этого ряда — ацетилен C_2H_2 . Такая же общая формула и у *диеновых углеводородов*. В молекулах этих соединений имеются двойные или тройные связи (табл. 2).

Таблица 2. Непредельные углеводороды

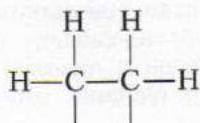
Углеводороды	Характеристика веществ		
	Общая формула	Представитель	Число связей
Ряд этилена	C_nH_{2n}	$\begin{array}{c} H > C = C < H \\ \quad \\ H \quad H \end{array}$ этилен	Одна двойная связь
Диеновые углеводороды	C_nH_{2n-2}	$\begin{array}{c} H > C = C - C = C < H \\ \quad \quad \quad \\ H \quad H \quad H \quad H \end{array}$ бутадиен-1,3	Две двойные связи
Ряд ацетиlena	C_nH_{2n-2}	$H - C \equiv C - H$ ацетилен	Одна тройная связь

§ 9. Электронное и пространственное строение алканов. Гомология и изомерия алканов

Углеводороды ряда этилена по международной номенклатуре называют *алкенами*.

Рассмотрим электронное и пространственное строение алканов на примере простейшего представителя этого ряда углеводородов — этилена, или этена. Молекулярная формула этилена C_2H_4 .

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

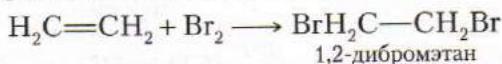


Однако свободных связей в молекуле не должно быть. Поэтому в структурной и сокращенной структурной формулах этилена между атомами углерода изображают двойную связь: $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$.

Следовательно, в отличие от предельных углеводородов, в молекулах которых между атомами углерода имеется одинарная связь, в молекулах углеводородов ряда этилена между атомами углерода имеется одна двойная связь. Поэтому углеводородам ряда этилена можно дать следующее определение:

Углеводороды с общей формулой C_nH_{2n} , в молекулах которых между атомами углерода имеется одна двойная связь, называют углеводородами ряда этилена, или алкенами.

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



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

В молекуле этилена подвергаются гибридизации одна s- и две p-электронные орбитали атомов углерода (*sp²-гибридизация*). Таким образом, каждый атом углерода имеет по три (всего шесть) гибридных электронных орбитали (рис. 11, a) и по одной (всего две) негибридной p-орбитали. Две из гибридных электронных орбиталей атомов углерода взаимно перекрываются и образуют между атомами углерода σ -связь. Остальные четыре гибридные электронные орбитали атомов углерода перекрываются в той же плоскости с четырьмя s-электронными орбиталами атомов водорода и также образуют четыре σ -связи. Две негибридные p-орбитали атомов углерода взаимно перекрываются в

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

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

плоскости, которая расположена перпендикулярно плоскости σ -связей, т. е. образуется одна π -связь (рис. 11, б). Следовательно, в молекуле этилена между атомами углерода имеется одна σ - и одна π -связь. В углеродных соединениях π -связь значительно слабее, чем σ -связь. Под действием реагентов π -связь легко разрывается.

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

Ответьте на вопросы 1–4 (с. 43).

Изомерия и номенклатура. Формулы углеводородов ряда этилена можно вывести из соответствующих формул предельных углеводородов.

Названия углеводородов ряда этилена образуют путем изменения суффикса **-ан** соответствующего предельного углеводорода на **-ен** или **-илен**:

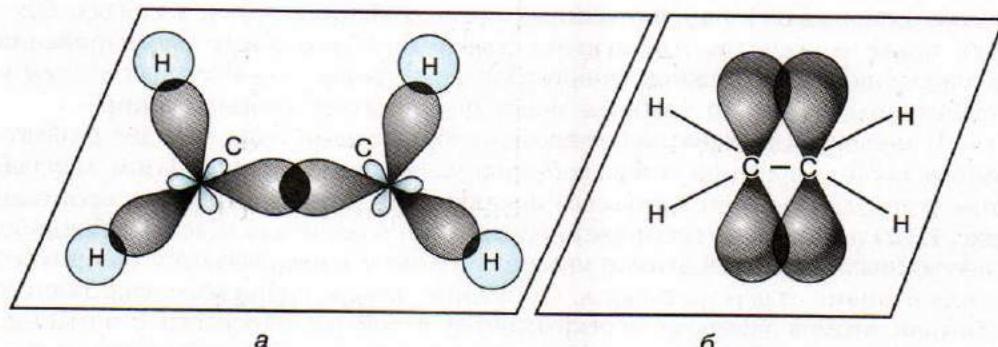
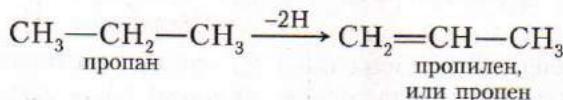
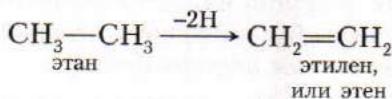
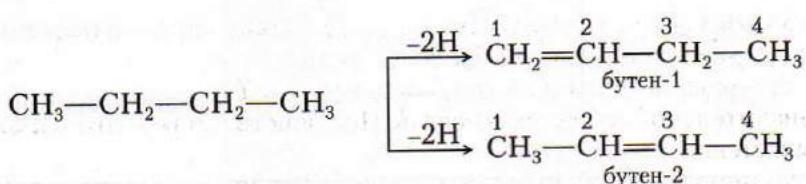
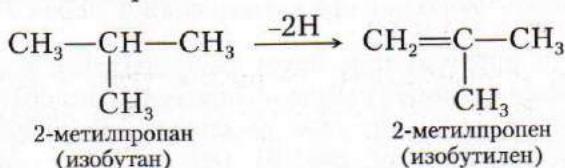


Рис. 11. Образование σ -связей (а) и π -связи (б) в молекуле этилена

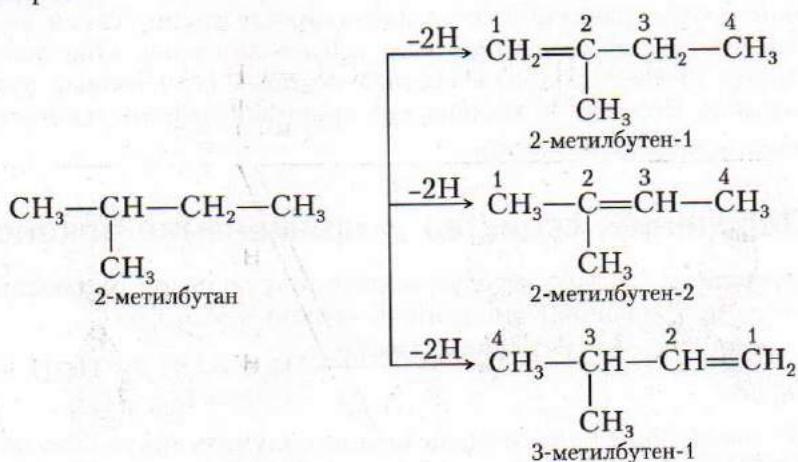
У углеводородов ряда этилена изомерия проявляется не только в строении углеродного скелета, как у предельных углеводородов, но и в положении двойной связи в молекуле. Так, например, из формулы нормального бутана можно вывести формулы двух непредельных изомеров. Чтобы их назвать, атомы углерода нумеруют,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



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



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



Молекулярные и структурные формулы простейших гомологов этилена даны в таблице 3.

Таблица 3. Простейшие гомологи этилена

Молекулярная формула	Структурная формула	Название
C ₂ H ₄	CH ₂ =CH ₂	Этилен (этен)
C ₃ H ₆	CH ₃ -CH=CH ₂	Пропилен (пропен)
C ₄ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	Бутен-1
C ₄ H ₈	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Бутен-2 (<i>цик</i> -форма)
C ₄ H ₈	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Бутен-2 (<i>транс</i> -форма)
C ₄ H ₈	CH ₃ -C(CH ₃)=CH ₂	2-Метилпропен

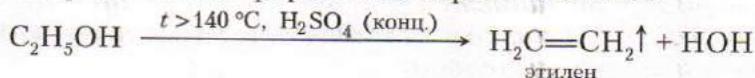
У этиленовых углеводородов возможна также пространственная изомерия. Так, например, из-за двойной связи в молекулах бутена-2 группа $=\text{C} \begin{cases} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ не может свободно вращаться вокруг своей оси. Поэтому метильные группы в пространстве могут располагаться в двух разных положениях. Если замещающие группы в молекуле изомера находятся по одну сторону двойной связи, то его называют *цик*-изомером, а если по разные — *транс*-изомером (см. табл. 3) (от лат. *cis* — на этой стороне, *trans* — через, на другой).

В отличие от известных нам видов изомерии (изомерия углеродного скелета и положения двойной связи) в этом случае наблюдается различное размещение в пространстве атомов или атомных групп. Такой вид изомерии называют *пространственной* или *стереоизомерией*. Она возможна у непредельных углеводородов, в составе которых есть разные атомы или группы атомов. Поэтому у этилена нет пространственной изомерии.

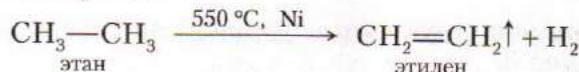
Ответьте на вопросы 5—9 (с. 43).

§ 10. Получение, свойства и применение алканов

Получение. 1. В лаборатории этилен получают при нагревании смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой:



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



3. На производстве этилен получают из природного газа и при процессах крекинга и пиролиза нефти (§ 17).

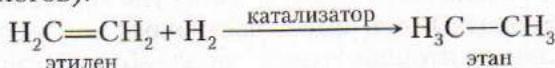
Физические свойства. Этилен – бесцветный газ, почти без запаха, немного легче воздуха, плохо растворим в воде. Пропилен и бутилены (бутены) при нормальных условиях также газообразны, от пентена C_5H_{10} до октадецена $C_{18}H_{36}$ включительно углеводороды находятся в жидком состоянии, а начиная с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

Химические свойства. Химические свойства этилена и его гомологов в основном определяются наличием в их молекулах двойной связи. Для них характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

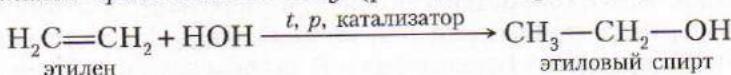
1. Реакции присоединения. 1) *Этилен и его гомологи взаимодействуют с галогенами.* Так, например, они обесцвечивают бромную воду:



2) *Аналогично происходит присоединение водорода* (гидрирование этилена и его гомологов):

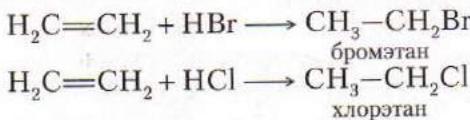


3) *В присутствии серной или ортофосфорной кислоты и других катализаторов этилен присоединяет воду* (реакция гидратации):



Эту реакцию используют для получения этилового спирта в промышленности.

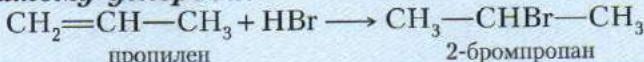
4) *Этилен и его гомологи присоединяют также галогеноводороды:*



Хлорэтан применяют для местной анестезии.

■ Пропилен и последующие углеводороды ряда этилена реагируют с галогеноводородами согласно правилу Марковникова.

Водород присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода, а атом галогена – к наименее гидрированному атому углерода:



Чтобы объяснить это правило, выясним, по какому механизму протекают реакции присоединения, характерные для непредельных углеводородов.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

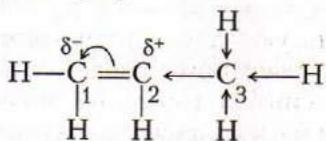
... П. Э. Бертло в 1854 г. гидратацией этилена в присутствии серной кислоты синтезировал этиловый спирт, получаемый до этого только брожением углеводов.

... температура кипения алканов почти такая же, как у соответствующих алканов. Температура кипения тем ниже, чем более разветвленна углеродная цепь в молекуле. Изомеры с двойной связью в середине углеродной цепи молекулы кипят и плавятся при более высокой температуре. У цис-изомеров температура кипения выше, чем у транс-изомеров, а температура плавления у транс-изомеров выше, чем у цис-изомеров.

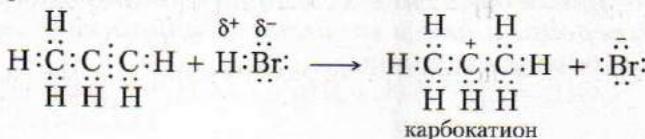
дов. В качестве примера рассмотрим взаимодействие пропилена с бромоводородом.

Как известно, ковалентная связь в молекуле бромоводорода является полярной. Атом водорода в ней имеет частичный положительный заряд, а атом брома — частичный отрицательный заряд. При взаимодействии электроны π -связи непредельного углеводорода притягивают к себе положительно заряженный атом водорода и отталкивают отрицательно заряженный атом брома. Общая электронная пара полностью переходит к атому брома. В результате образуется положительный ион водорода H^+ (электрофил) и отрицательный ион брома Br^- (нуклеофил). В данном случае разрыв ковалентной связи в молекуле бромоводорода осуществляется по ионному механизму.

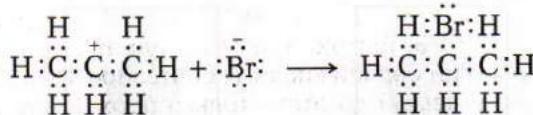
В молекуле пропилена в результате сдвига электронной плотности второй атом углерода, который связан с метилрадикалом, заряжен более положительно ($\delta+$), чем первый ($\delta-$):



Электрофил (ион водорода H^+) присоединяется к звену CH_2 , так как здесь скапливается больший отрицательный заряд; образуется органический ион — карбокатион:



Бромид-ион присоединяется к тому атому углерода, который приобрел положительный заряд:



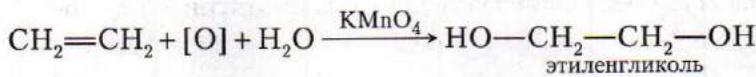
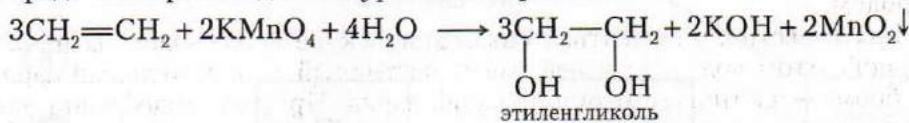
Следовательно, присоединение галогеноводородов к непредельным соединениям идет по ионному механизму.

2. Реакции окисления. 1) Этилен и его гомологи способны гореть на воздухе:



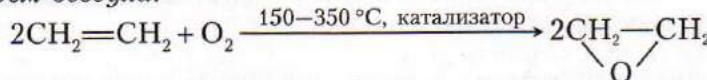
С воздухом этилен и его газообразные гомологи образуют взрывчатые смеси.

2) Этилен и его гомологи легко окисляются. При пропускании этилена через раствор перманганата калия раствор обесцвечивается. В слабощелочной среде это происходит по уравнению реакции



Этиленгликоль широко применяют для производства незамерзающих жидкостей — антифризов, а также синтетического волокна и др.

3) Большое промышленное значение имеет частичное окисление этилена кислородом воздуха:



Оксид этилена используют для синтеза различных органических веществ, для производства уксусного альдегида, синтетических моющих средств, лаков, пластмасс, синтетических каучуков, волокон и др.

3. Реакции полимеризации. При повышенной температуре, давлении и в присутствии катализаторов молекулы этилена соединяются друг с другом вследствие разрыва двойной связи. В упрощенном виде такую реакцию можно изобразить так:



Полиэтилен — соединение, состоящее из молекул, масса которых выражается десятками и сотнями тысяч атомных единиц массы.

Процесс соединения одинаковых молекул в более крупные называют реакцией полимеризации.

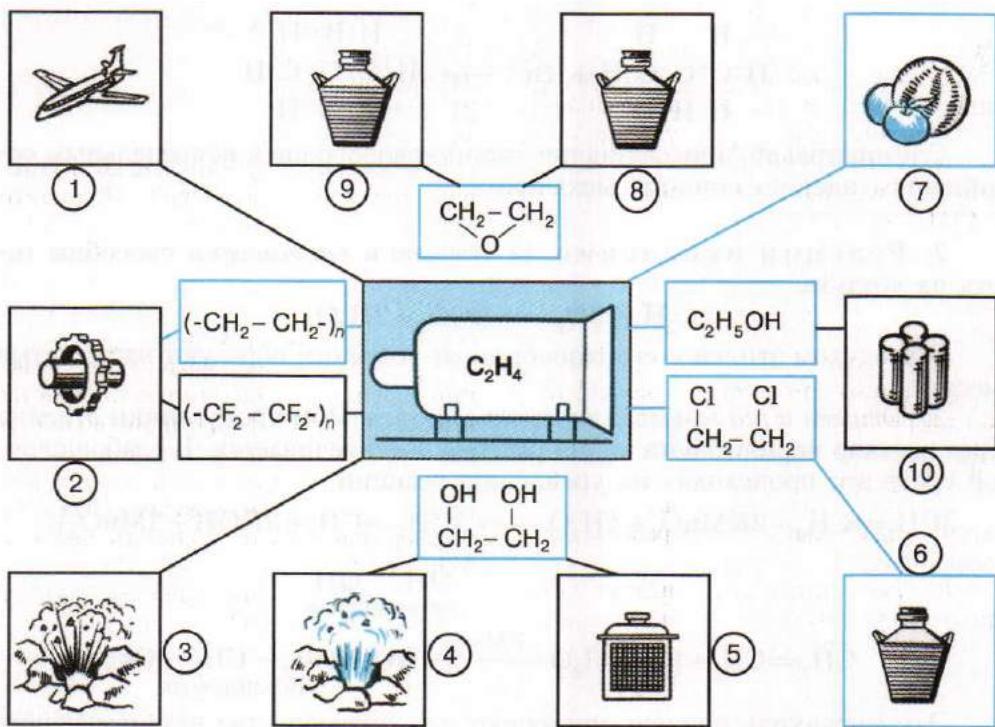


Рис. 12. Получение из этилена и его соединений: 1 — горючего с высоким октановым числом; 2 — пластмасс; 3, 4 — взрывчатых веществ; 5 — антифризов; 6, 8 — растворителей; 7 — газа для ускорения созревания фруктов; 9 — ацетальдегида; 10 — синтетического каучука

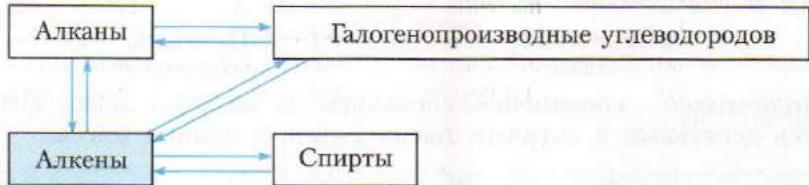
Полимеризацией этилена, а также пропилена получают полиэтилен и полипропилен, из которых изготавливают ценные пластмассы (§ 42).

Применение этилена показано на рисунке 12.

Ответьте на вопросы 10–15 (с. 43). Решите задачи 1–2 (с. 43).

▲ Генетическую связь углеводородов ряда этилена отражает схема 5.

Схема 5



Выполните упражнение 16 (с. 43). Решите задачи 3–4 (с. 43).

?

1. Какие углеводороды называют непредельными и как их подразделяют? Напишите общие формулы непредельных углеводородов.

2. К алкенам относится

- | | |
|----------------|----------------|
| 1) C_6H_6 | 3) C_6H_{12} |
| 2) C_6H_{14} | 4) C_6H_{10} |

3. На основе современных представлений об электронных орбиталах охарактеризуйте природу химических связей в молекуле этилена.

4. Число σ -связей в молекуле этилена равно

- | | |
|------|------|
| 1) 1 | 3) 6 |
| 2) 5 | 4) 2 |

5. Какие виды изомерии наблюдаются у предельных и непредельных углеводородов?

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

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

8. Изомером пентена-1 является

- 1) пентан
- 2) 2-метилбутан
- 3) 2-метилбутен-1
- 4) 2-метилпентен-1

● 1. Вычислите: а) какой объем и какую массу этилена можно получить из 160 мл этилового спирта, плотность которого $0,8 \text{ г}/\text{см}^3$; б) какой объем абсолютного (безводного) этилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г}/\text{см}^3$) можно получить из 100 м^3 этилена (н. у.).

2. При пропускании этилена через бромную воду масса раствора увеличилась на 7 г. Какой объем газа

9. Гомологом пропена является

- 1) бутен-1
- 2) пропан
- 3) ацетилен
- 4) 2-метилпропан

10. Как получают этилен и углеводороды ряда этилена? Напишите уравнения соответствующих реакций.

11. Какими химическими свойствами обладают этилен и его гомологии? Ответ подтвердите уравнениями соответствующих реакций.

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

13*. Как пропилен и бутены реагируют с галогеноводородами? На этих примерах поясните сущность правила Марковникова.

14. Для каких целей используют этилен и пропилен?

15. Какие реакции называют реакциями полимеризации? Напишите уравнение реакции полимеризации пропилена.

16. Составьте уравнения химических реакций, подтверждающих генетическую связь между классами органических соединений в схеме 5.

вступил в реакцию и какая масса 1,2-дибромэтана образовалась (н. у.)?

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

4. Какой объем воздуха потребуется для сжигания 50 л пропилена (н. у.)?

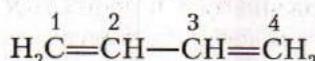
§ 11. Понятие о диеновых углеводородах

К диеновым углеводородам (алкадиенам) относят органические соединения с общей формулой C_nH_{2n-2} , в молекулах которых имеются две двойные связи.

Углеводородов с двумя двойными связями очень много. Практически значимыми диеновыми углеводородами являются бутадиен-1,3, или дивинил $CH_2=CH-CH=CH_2$ (группу атомов $CH_2=CH-$ называют винилом) и 2-метилбутадиен-1,3, или изопрен $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, которые яв-

ляются исходными веществами для получения каучуков. У этих диеновых углеводородов двойные связи разделены одной простой (одинарной) связью. Такая группировка связей обладает некоторыми особенностями и называется *сопряженной*.

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



Орбитали каждого атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый атом углерода имеет по одной негибридизованной $2p$ -орбитали. $2p$ -орбита́ль атома C^1 перекрывается с $2p$ -орбита́лью атома C^2 , а $2p$ -орбита́ль атома C^3 перекрывается с $2p$ -орбита́лью атома C^4 . Однако и $2p$ -орбитали атомов C^2 и C^3 также перекрываются между собой, правда, это перекрывание несколько меньше, чем перекрывание между атомами C^1 и C^2 и перекрывание между атомами C^3 и C^4 . В результате образуется единое π -электронное облако, распределенное по всей молекуле, т. е. система сопряженных связей (рис. 13). В сопряженной системе π -электроны уже не принадлежат отдельным двойным связям, они *делокализованы* (распределены) по всем атомам. Здесь нет ни простой, ни двойной связей. Это доказывают и длины связей между атомами углерода (рис. 14, а). Правильнее было бы изображать молекулу бутадиена-1,3 с тремя равноценными связями (рис. 14, б).

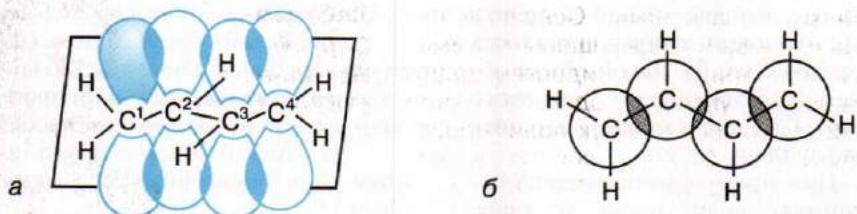


Рис. 13. Схема перекрывания p -орбиталей в молекуле бутадиена-1,3: а — вид сбоку; б — вид сверху

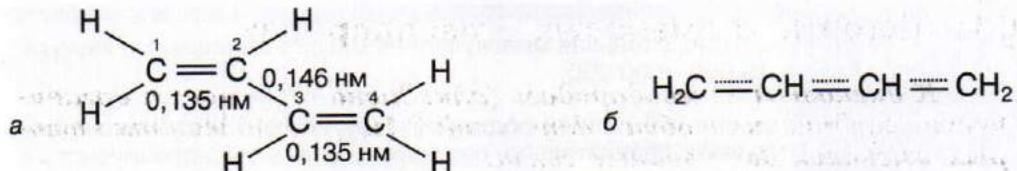
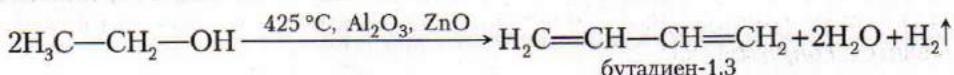
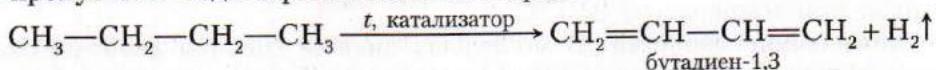


Рис. 14. Образование сопряженной системы в молекуле бутадиена-1,3: *a* — длина C—C-связей; *б* — изображение молекулы с делокализованными π -связями

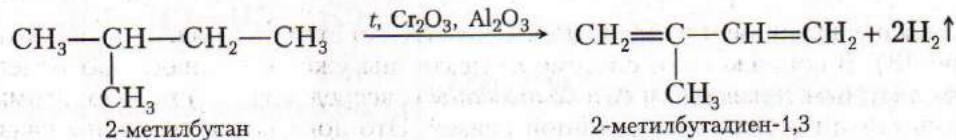
Получение алкадиенов. В нашей стране производство бутадиена началось с 1932 г. Метод получения его из этилового спирта был разработан академиком С. В. Лебедевым. По этому методу этиловый спирт одновременно подвергают дегидратации (отщепление воды) и дегидрированию (отщепление водорода):



Но более перспективным методом в получении бутадиена является дегидрирование бутана, содержащегося в нефтяных газах. Для этой цели бутан пропускают над нагретым катализатором:



В настоящее время бутадиен-1,3 выделяют также из продуктов пиролиза нефти. Изопрен, или 2-метилбутадиен-1,3 получают дегидрированием 2-метилбутана, который содержится в нефтяных газах и в нефти. В упрощенном виде этот процесс можно изобразить так:



Русский химик, академик. Основные научные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных углеводородов. Получил (1928) синтетический каучук полимеризацией бутадиена-1,3 под действием настрия.

**Лебедев
Сергей
Васильевич
(1874–1934)**



ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ, ЧТО...

... относительная молекулярная масса натурального каучука 15 000—500 000.

... при совместной полимеризации этилена и пропилена получают сравнительно дешевые сорта этиленпропиленовых каучуков, стойких по отношению к кислотам, щелочам и другим агрессивным жидкостям. Хлоропреновый каучук устойчив к действию света и масел, он непроницаем для воздуха, плохо горит и поэтому широко используется в технике.

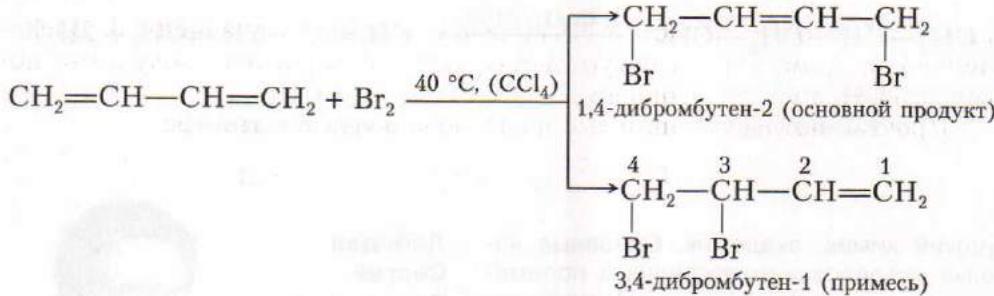
По строению молекулы с изопреном очень сходен хлоропрен
 $\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$, или 2-хлорбутадиен-1,3, который тоже имеет большое значение в производстве хлоропренового каучука.

Ответьте на вопросы 1–3 (с. 49). Решите задачу 1 (с. 49).

Физические свойства. Бутадиен-1,3 при нормальных условиях – газ, который сжижается при $-4,5^{\circ}\text{C}$. 2-Метилбутадиен-1,3 – летучая жидкость, кипящая при температуре $34,1^{\circ}\text{C}$.

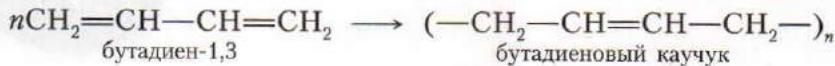
Химические свойства. В молекулах диенов имеются двойные связи. Следовательно, эти углеводороды должны вступать в реакции присоединения.

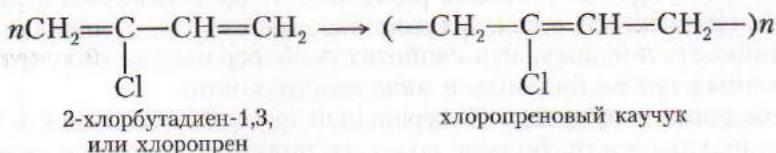
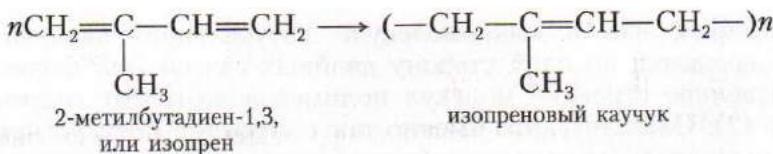
Присоединение диенами галогенов протекает с образованием смеси продуктов присоединения в 1,2- и 1,4-положениях. Соотношение продуктов зависит от конкретных условий, например температуры реакции и природы растворителя:



При взаимодействии бутадиена-1,3 с избытком брома образуется 1,2,3,4-тетрабромбутан.

Диеновыми углеводородами свойственны также реакции полимеризации, которые имеют большое значение в производстве синтетических каучуков.





Ответьте на вопросы 4 и 8 (с. 49). Решите задачу 2 (с. 49).

§ 12. Природный каучук

Строение молекул. Чтобы выяснить строение молекул природного каучука, небольшие его кусочки помещают в пробирку и закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубы помещают в другую пробирку, как показано на рисунке 15. При нагревании пробирки с каучуком можно наблюдать его разложение. Жидкие продукты собираются во второй пробирке. Если к продуктам разложения прилить бромную воду, она обесцвечивается. Из этого следует, что в продуктах разложения природного каучука содержатся непредельные соединения. Экспериментально доказано, что в основном это изопрен, или 2-метилбутадиен-1,3. Следовательно, макромолекулы натурального каучука являются продуктами полимеризации молекул изопрена.

Процесс полимеризации изопрена можно изобразить так:

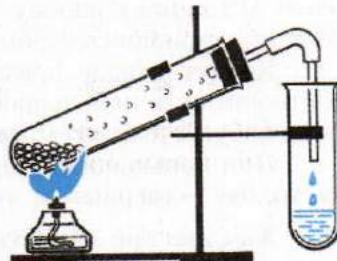
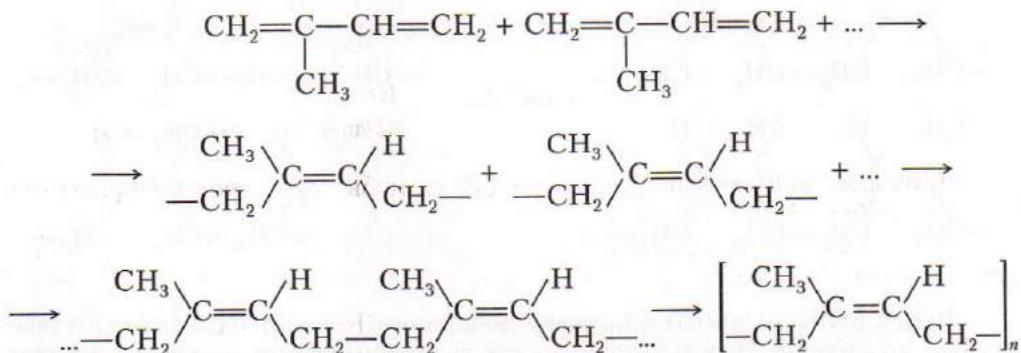


Рис. 15. Разложение природного каучука

Характерно, что в макромолекуле натурального каучука группы $-\text{CH}_2-$ находятся по одну сторону двойных связей (*цис*-форма). Такое пространственное строение молекул полимеров называют *стереорегулярным* (см. § 42). Оказалось, что именно такое строение молекул придает натуральному каучуку *эластичность* (способность растягиваться и сжиматься под действием внешней силы, а затем восстанавливать прежнюю форму), а также стойкость к износу. Эти свойства необходимы для получения высококачественных автомобильных и авиационных шин.

Нахождение в природе. Натуральный каучук содержится в млечном соке некоторых растений. Больше всего его получают из дерева гевеи, родиной которой является Бразилия. В нашей стране нет природных источников получения натурального каучука, но в 1927 г. эта насущная проблема была решена — был получен синтетический каучук.

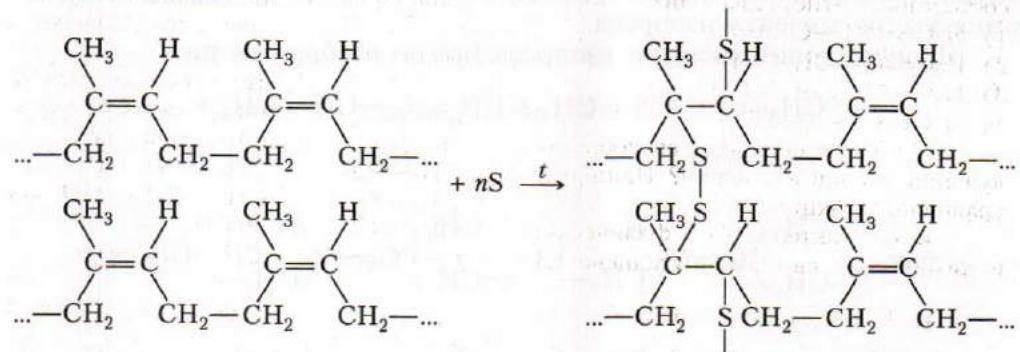
Физические свойства. Природный каучук благодаря эластичности очень устойчив к износу. Ценным его свойством является также водо- и газонепроницаемость. Кроме того, он является хорошим электроизолятором.

Каучук в воде практически не растворяется. В этиловом спирте его растворимость небольшая, а в сероуглероде, хлороформе и бензине он сначала набухает, а затем растворяется.

При повышенной температуре каучук становится мягким и липким, а на холода — твердым и хрупким. При долгом хранении каучук твердеет.

▲ **Химические свойства.** Для устранения указанных выше недостатков природного каучука используют его химические свойства.

В молекулах каучука имеются двойные связи, поэтому для него характерны *реакции присоединения*. Так, например, если каучук нагревают с серой (вулканизируют) до температуры 130–140 °C, то атомы серы присоединяются по месту некоторых двойных связей и как бы сшивают молекулы друг с другом. Процесс вулканизации каучука в упрощенном виде можно изобразить так:



Перед вулканизацией к каучуку добавляют наполнители (сажа) и различные красители. В результате процесса вулканизации получают *резину*.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... у островов Гаити во время своего путешествия (1493) испанский адмирал Христофор Колумб увидел туземцев, игравших большим плотным мячом. Хотя это казалось невероятным, но, ударяясь о землю, мяч довольно высоко подскакивал. Колумб привез несколько кусков удивительного вещества (каучука) на родину, но в те времена он никого не заинтересовал.

... во Франции к 1820 г. научились изготавливать подтяжки и подвязки из каучуковых нитей, сплетенных с тканью. В Англии Ч. Макинтош предложил klaсть тонкий слой каучука между двумя слоями ткани и из этого материала шить водонепроницаемые пальто. Но пальто зимой становились твердыми от холода, а летом расползались от жары.

...американский изобретатель Чарлз Гудьир (1800—1860) с 1834 г. упорно пытался «спасти» каучук. Но только в 1839 г. ему повезло. Он положил на печь кусок покрытой каучуком ткани, на которую был нанесен слой серы. Через некоторое время он обнаружил кожеподобный материал (резину).

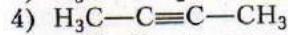
которая значительно прочнее невулканизированного каучука. Если к каучуку при вулканизации добавляют больше серы, чем ее требуется для образования резины, то получают эbonит — твердый неэластичный материал.

Ответьте на вопросы 5—7.



1. Какие соединения относят к диеновым углеводородам?

2*. В каком соединении орбитали всех атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации?



3*. Какие основные способы получения диенов вы знаете? Напишите уравнения реакций.

4. Охарактеризуйте физические и химические свойства бутадиена-1,3.

● 1. Какую массу 2-метилбутадиена-1,3 можно получить из 180 т 2-метилбутана, если массовая доля выхода продукта реакции составляет 0,89 от теоретического?

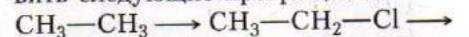
Составьте уравнения соответствующих реакций.

5. Как ученым удалось выяснить строение макромолекул природного каучука?

6. Каковы физические и химические свойства природного каучука?

7. Чем отличаются каучуки от резины?

8. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



2. Какой объем бутадиена-1,3 (н. у.) можно получить из 800 л раствора, если массовая доля этилового спирта составляет 96% ($\rho = 0,8 \text{ г}/\text{см}^3$)?

§ 13. Ацетилен и его гомологи

Углеводороды ряда ацетилена по международной номенклатуре называют *алкинами*.

Строение молекул. Известны два типа молекул ацетиленовых углеводородов, которые соответствуют следующим структурным формулам: $R-C\equiv C-H$ и $R-C\equiv C-R_1$. В молекуле первого соединения один из атомов углерода с тройной связью имеет атом водорода, а в молекуле второго соединения такого водорода нет. Ацетиленовые углеводороды второго типа кипят при более высокой температуре. Молекулярная формула ацетилена C_2H_2 . Основываясь на теории А. М. Бутлерова, можно установить строение молекулы ацетилена:



Кроме ацетилена, известно много других соединений углерода с водородом, в молекулах которых имеется *тройная связь*. Общая формула таких соединений C_nH_{2n-2} , т. е. такая же, как диеновых углеводородов. Это значит, что изомерия возможна не только в рамках соединений одного класса, но и между соединениями различных классов. Например, бутадиен-1,3 $CH_2=CH-CH=CH_2$ и углеводород ряда ацетилена $CH_3-C\equiv C-CH_3$ являются представителями разных классов органических соединений, но они изомеры, так как их молекулярные формулы одинаковы — C_4H_6 .

Углеводороды с общей формулой C_nH_{2n-2} , в молекулах которых имеется два атома углерода, связанных одной σ - и двумя π -связями, называют алкинами.

Рассмотрим электронное и пространственное строение молекулы ацетилена.

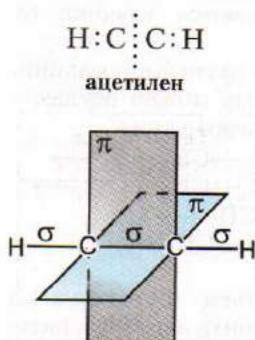


Рис. 16. Строение молекулы ацетилена

При образовании молекулы ацетилена у каждого атома углерода гибридизируются по одной s - и p -электронной орбитали (*sp-гибридизация*).

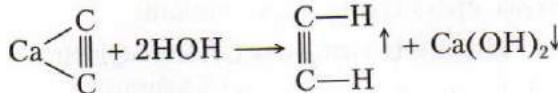
В результате этого каждый атом углерода приобретает по две гибридные электронные орбитали, а две p -электронные орбитали остаются негибридными. Две гибридные электронные орбитали (от каждого атома по одному) взаимно перекрываются, и между атомами углерода образуется σ -связь. Остальные две гибридные электронные орбитали перекрываются с s -электронными орбиталами водорода, и между ними и атомами углерода тоже образуются σ -связи (рис. 16). Четыре (от каждого атома углерода по два) негибридные p -электронные орбитали размещены взаимно перпендикулярно

и перпендикулярно направлениям σ -связей. В этих плоскостях p -электронные орбитали взаимно перекрываются и образуют две π -связи, которые относительно непрочны и в химических реакциях легко разрушаются. Таким образом в молекуле ацетилена между двумя атомами углерода находятся две π -связи и одна σ -связь.

Номенклатура. Подобно углеводородам ряда этилена, формулы углеводородов ряда ацетилена можно вывести из формул предельных углеводородов. Их названия образуются путем замены суффикса **-ан** на **-ин** (табл. 4).

Ответьте на вопросы 1–3 (с. 54). Решите задачу 1 (с. 55).

Получение. В лаборатории ацетилен получают при взаимодействии карбida кальция с водой:



Начиная с 1970 г. более 50% ацетилена получают из природного газа (рис. 17). Метан (основная составная часть природного газа) при высокой температуре разлагается на углерод и водород:

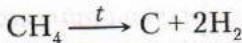


Таблица 4. Простейшие гомологи ацетилена

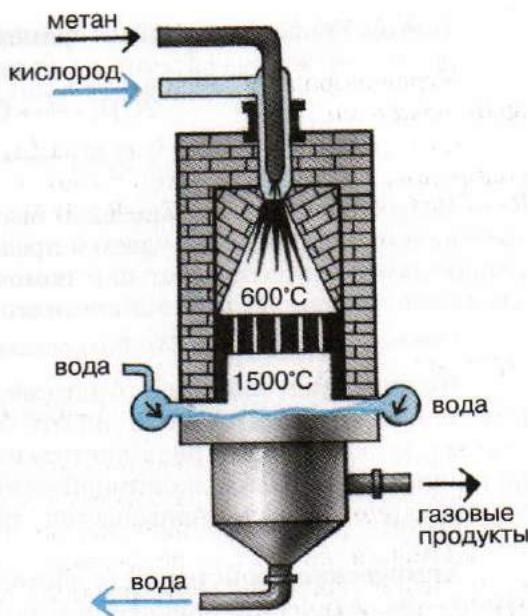
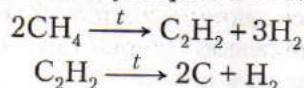


Рис. 17. Получение ацетилена из метана

Молекулярная формула	Структурная формула	Название	Температура кипения (в °C)
C_2H_2 C_3H_4	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{C} \equiv \text{C} & \text{H} \\ & \diagup & & \diagdown \\ & \text{H} & & \end{array}$ $\begin{array}{c} & & \text{H} & \\ & & \diagup & \\ & \text{H} & \text{C} & \equiv \text{C} & \text{H} \\ & & \diagdown & & \end{array}$	Ацетилен (этин) Пропин	-83,8 -23,3
C_4H_6 C_4H_6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{C} \equiv \text{CH} \\ & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{C} \equiv \text{C} & - \text{CH}_3 \end{array}$	Бутин-1 Бутин-2	+8,5 +27,0

В этом процессе одним из промежуточных продуктов является ацетилен, но он тут же разлагается на углерод и водород:



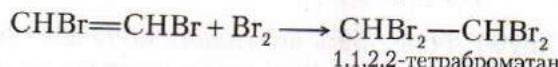
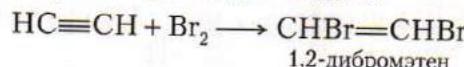
Если образующийся ацетилен быстро удалить из зоны высокой температуры и охладить, то его удается предохранить от разложения. В промышленности это осуществляют при помощи различных устройств. Разработаны также методы выделения ацетиленов из продуктов пиролиза нефти.

Ответьте на вопрос 4 (с. 54). Решите задачи 2 и 3 (с. 56).

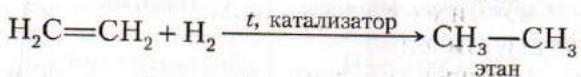
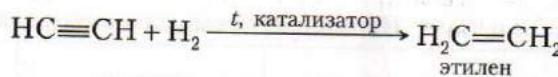
Физические свойства. Ацетилен — газ, легче воздуха, мало растворим в воде, в чистом виде почти без запаха. Изменения физических свойств углеводородов ряда ацетиленов (так же как у алканов и алкенов) подчиняются общим закономерностям: при увеличении относительной молекулярной массы повышается температура кипения веществ (см. табл. 4).

Химические свойства. Для ацетиленов и его гомологов характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации (аналогично углеводородам ряда этилена).

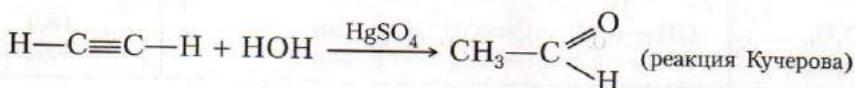
1. Реакции присоединения. 1) Углеводороды ряда ацетиленов реагируют с галогенами. Например, ацетилен обесцвечивает бромную воду. Присоединение брома происходит в две стадии:



2) При небольшом нагревании (25°C) в присутствии катализаторов (никеля, или платины, или палладия) ацетилен присоединяет водород. Гидрирование ацетиленов (подобно бромированию) тоже происходит в две стадии:

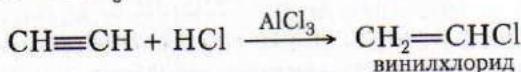


3) Ацетилен реагирует также со сложными веществами. Например, в присутствии сульфата ртути(II) ацетилен присоединяет воду (гидратируется), и образуется ацетальдегид (уксусный альдегид):

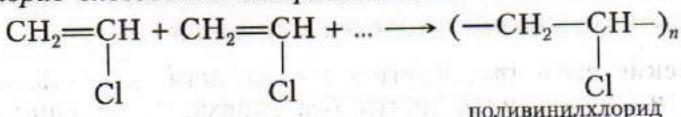


Эти реакции широко применяют в современной химической промышленности при производстве технической уксусной кислоты и каучуков.

Если к ацетилену присоединяется хлороводород, то образуется газообразное вещество винилхлорид, или хлорвинил. Эта реакция идет в присутствии катализатора — AlCl_3 :



Винилхлорид способен полимеризоваться:



Из поливинилхлорида получают химически и механически прочную пластмассу со свойствами диэлектрика. Из поливинилхлорида изготавливают также искусственную кожу, пласти, kleenki.

2. Реакции окисления. 1) *Ацетилен обесцвечивает раствор перманганата калия.* Следовательно, ацетилен (как и этилен) легко окисляется.

■ При этом могут образоваться разные продукты, однако ацетилен может и полностью окислиться до CO_2 и H_2O :



2) *На воздухе ацетилен горит коптящим пламенем.* Если при горении ацетиlena в пламя дополнительно вдувать воздух, то он сгорает полностью, без копоти:



Смеси ацетиlena с воздухом или с кислородом взрывоопасны. Ацетилен может также взрываться при ударах, поэтому его хранят и транспортируют в баллонах в виде ацетоновых растворов, которыми пропитаны пористые материалы.

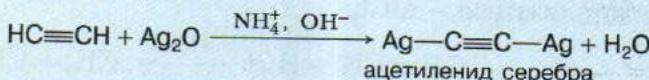
3. Реакции полимеризации. Ацетилен может полимеризоваться в бензол и винилацетилен.

Применение. Ацетилен широко применяют в органическом синтезе (рис. 18). Он является одним из исходных веществ при производстве синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров. Из ацетиlena получают уксусную кислоту, растворители (1,1,2,2-тетрахлорэтан и 1,2,2-трихлорэтан). При сжигании ацетиlena в кислороде температура пламени достигает 3150°C , поэтому его используют при сварке и резке металлов.

Ответьте на вопросы 5–7 (с. 54–55). Решите задачу 4 (с. 56).

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

...водород в молекуле ацетилена сравнительно легко замещается некоторыми металлами. При этом образуются ацетилениды. В сухом виде они — взрывоопасные вещества, например:



▲ Генетическая связь углеводородов ряда ацетилена с другими классами органических соединений отражена в схеме 6.

Схема 6



Выполните упражнения 8–9 (с. 55).



1. В каком ряду находятся формулы только алкинов?

 - 1) C_2H_4 ; C_2H_6 ; C_2H_2
 - 2) C_2H_4 ; C_3H_6 ; C_4H_8
 - 3) C_2H_2 ; C_3H_4 ; C_4H_6
 - 4) CH_4 ; C_2H_6 ; C_3H_8

2. Основываясь на современных представлениях об электронных орбиталах и их перекрывании, поясните, как образуются химические связи в молекуле ацетилена, и сравните их с химическими связями в молекуле этилена.

3. Какой углеводород является ближайшим гомологом этина?

4. Как получают ацетилен в лаборатории и в промышленности? Напиши уравнения соответствующих реакций.

5. Пропен и пропин можно обнаружить одним реагентом

- 1) аммиачным раствором оксида серебра
- 2) бромной водой
- 3) гидроксидом калия
- 4) этанолом

6. Продукт реакции пропина с избытком брома — это

- 1) 1,2-дибромпропен
- 2) 3-бромпропин-1
- 3) 1,1,2,2-тетрабромпропан
- 4) 1,1-дибромпропан

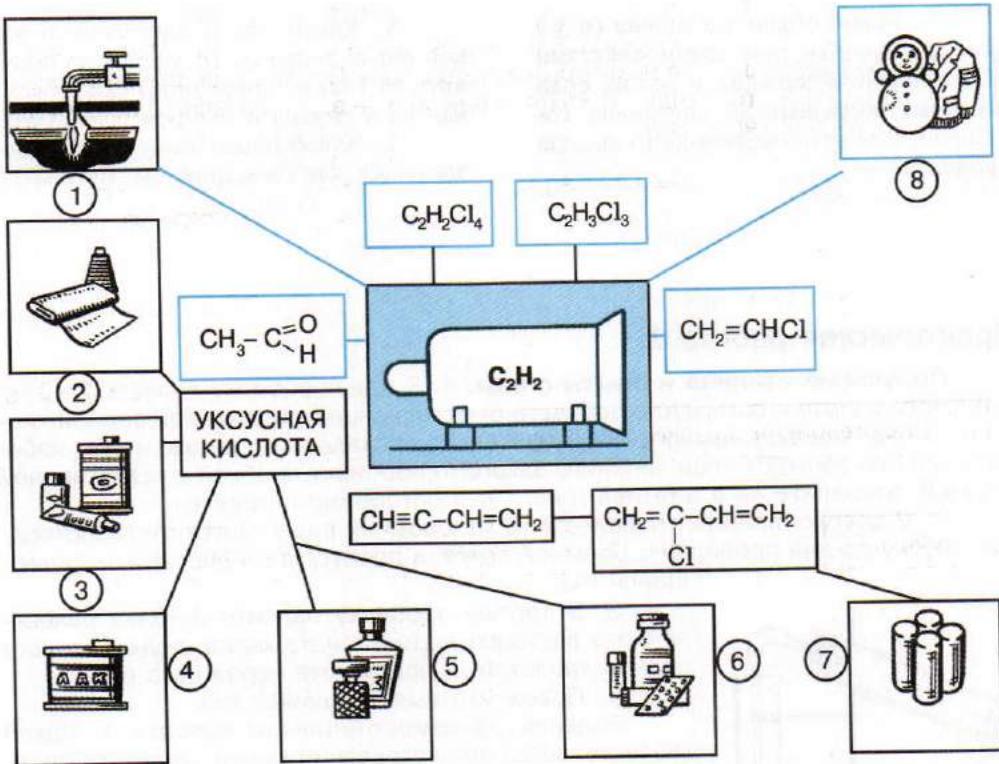


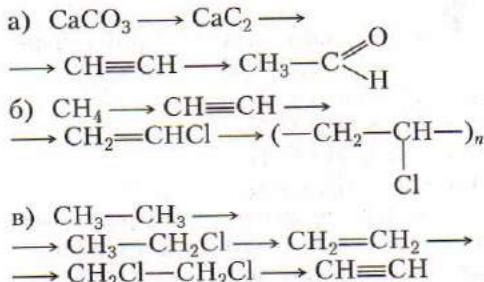
Рис. 18. Получение из ацетилена и его соединений: 1 – газа для резки и сварки металлов; 2 – искусственных волокон; 3 – красителей; 4 – лаков; 5 – духов и одеколонов; 6 – лекарств; 7 – хлоропренового каучука; 8 – поливинилхлорида.

7. Где применяют ацетилен? Напишите уравнения соответствующих реакций.

8. Напишите уравнения химических реакций, подтверждающих генетическую связь между классами органических соединений в схеме 6.

9. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- 1. Массовая доля углерода в углеводороде равна 0,8889. Его плотность по воздуху равна 1,862. Найдите



молекулярную формулу этого углеводорода, напишите формулы и названия возможных его изомеров.

2. Какой объем ацетилена (н. у.) можно получить при взаимодействии 51,2 кг карбида кальция с водой, если массовая доля выхода ацетилена составляет 0,84 от теоретического выхода продукта?

3. Какой объем ацетилена и какой объем водорода (н. у.) можно получить из 1042 м³ природного газа, объемная доля метана в котором равна 0,96?

4. Какой объем воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 1 м³ бутина-1?

Практическая работа 2

Получение этилена и опыты с ним. 1. В одну пробирку налейте 2—3 мл этилового спирта и осторожно добавьте 6—9 мл концентрированной серной кислоты. Затем всыпьте немного предварительно прокаленного песка, чтобы избежать толчков жидкости при кипении. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепите ее в штативе (рис. 19) и осторожно нагрейте.

2. В другую пробирку налейте 2—3 мл бромной воды. Опустите газоотводную трубку до дна пробирки с бромной водой и пропустите через нее выделяющийся газ.

3. В третью пробирку налейте 2—3 мл разбавленного раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой, и пропустите через него газ.

4. Подожгите выделяющийся газ.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Какой газ выделяется при нагревании смеси этилового спирта с серной кислотой? Что происходит при пропускании этого газа через бромную воду и раствор перманганата калия? Почему этилен горит более светящимся пламенем, чем метан? Напишите уравнения соответствующих реакций. 2. Чем отличаются свойства этилена от свойств предельных углеводородов?

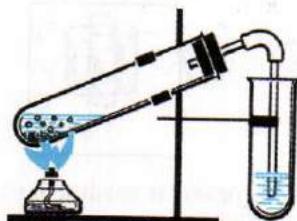


Рис. 19. Получение этилена и его взаимодействие с бромной водой

§ 14. Бензол и его гомологи

О представителях ароматических углеводородов — бензole C_6H_6 и его гомологах — уже упоминалось в предыдущих разделах. Их молекулы имеют циклическое строение. Некоторые из них обладают приятным запахом. Поэтому сохранилось их прежнее историческое название — *ароматические углеводороды*. По международной номенклатуре их называют *аренами*. В настоящее время известны многие вещества, которые по строению и химическим свойствам следует отнести к ароматическим углеводородам, хотя они и не имеют такого запаха. *Бензол* является типичным представителем ароматических углеводородов; в его молекуле шесть атомов углерода.

Строение молекулы бензола. Молекулярная формула бензола — C_6H_6 .

Эксперименты показали, что при повышенной температуре и в присутствии катализаторов к каждой молекуле бензола присоединяются три молекулы водорода и образуется циклогексан:



Это свойство доказывает, что бензол имеет циклическое строение. Рассмотрим электронное и пространственное строение молекулы бензола.

В молекуле бензола у каждого атома углерода одна s - и две p -электронных орбитали гибридизованы (sp^2 -гибридизация), а одна p -электронная орбиталь негибридная. Все три гибридные электронные орбитали, перекрываясь, образуют σ -связи, которые находятся в одной плоскости, и углы между ними равны 120° . Две из них перекрываются с такими же орбитальюми двух соседних атомов углерода, а третья — с s -электронной орбиталью атома водорода (рис. 20), т. е. каждый атом углерода здесь образует три σ -связи. Негибридизованная p -орбиталь каждого атома углерода перекрывается с такими же электронными орбитальми двух соседних атомов углерода, образуя единое π -электронное облако (рис. 21).

Электронная плотность в π -электронном облаке распределена равномерно. Перекрывание происходит над плоскостью и под плоскостью σ -свя-

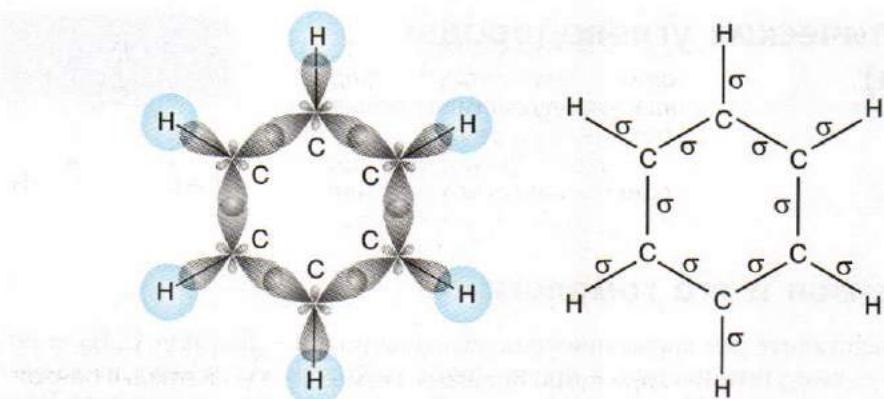


Рис. 20. Схема образования σ -связей в молекуле бензола

зей. Все связи между атомами углерода одинаковые, т. е. в молекуле бензола нет простых и двойных связей. Расстояние между центрами соседних атомов углерода сокращается и становится одинаковым — 0,139 нм. С подобным явлением вы уже познакомились при изучении алкадиенов, содержащих со-пряженные двойные связи (§ 11). Благодаря сопряжению молекула бензола становится более устойчивой, бензол более стоек к действию окислителей, реакции присоединения затруднены, а реакции замещения идут легко.

Упрощенно молекулу бензола изображают в виде шестиугольника с вписанной в него окружностью, символизирующую единое π -электронное облако, или используют формулу, предложенную Ф. Кекуле (справа):

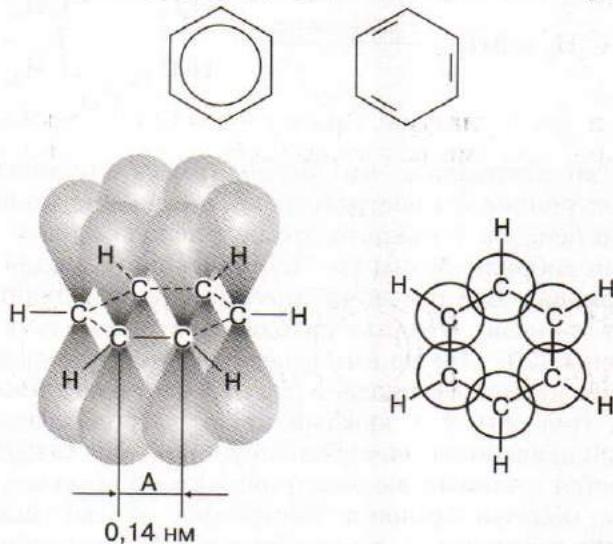
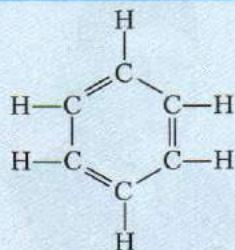


Рис. 21. Схема образования π -связей в молекуле бензола

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

...немецкий химик Ф. Кекуле в 1865 г. предложил циклическую формулу бензола с чередующимися одинарными и двойными связями.

Таким образом, Кекуле распространил теорию химического строения органических веществ А. М. Бутлерова на ароматические соединения.



... бензольный радикал C_6H_5- называют фенилом.

... английский физик и химик М. Фарадей (1791—1867) в 1825 г. при сухой перегонке каменного угля открыл бензол и исследовал ряд его физических и химических свойств.

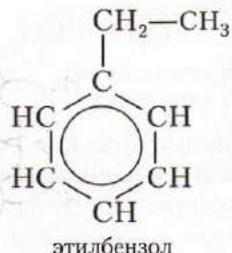
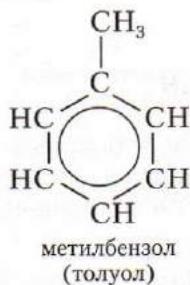
Но в молекуле бензола нет таких двойных связей, как в молекуле этена. По этой причине формулу бензола, которую предложил Ф. Кекуле, теперь используют редко.

Известно много сходных с бензолом ароматических углеводородов — гомологов бензола.

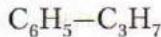
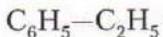
Соединения углерода с водородом, в молекулах которых имеется бензольное кольцо, или ядро, относят к ароматическим углеводородам (аренам). Общая формула аренов C_nH_{2n-6} .

Ответьте на вопросы 1—3 (с. 66).

Изомерия и номенклатура. При замещении в молекуле бензола водородных атомов различными радикалами образуются гомологи бензола, например:



или сокращенно:

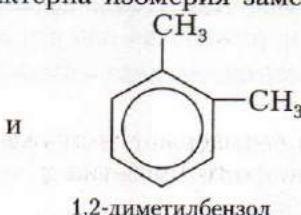
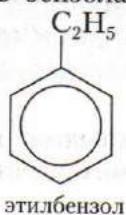




**Зелинский
Николай
Дмитриевич
(1861–1953)**

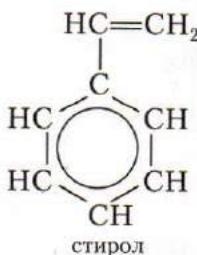
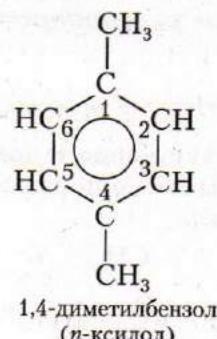
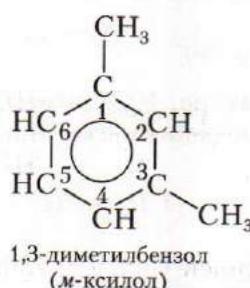
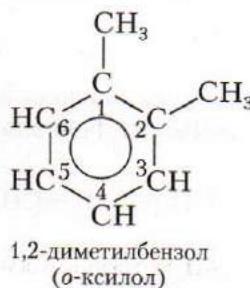
Русский химик-органик, академик. Является одним из основоположников учения об органическом катализе. Занимался вопросами химии нефти. Синтезировал ряд аминокислот, оксиаминокислот и многих других органических веществ. Изучал процессы гидролиза белковых тел. Совместно с инженером А. Кумантом (1916) создал противогаз.

Для гомологов бензола характерна изомерия заместителей:



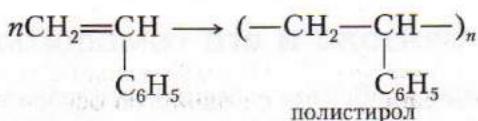
Также характерна изомерия положения заместителя.

Если в молекуле бензола атомы водорода замещены несколькими радикалами, то образуются *ортото*-, *мета*- и *пара*-производные бензола. Для наименования таких веществ атомы углерода в формулах нумеруют, а обозначения *ортото*-, *мета*- и *пара*- пишут сокращенно:



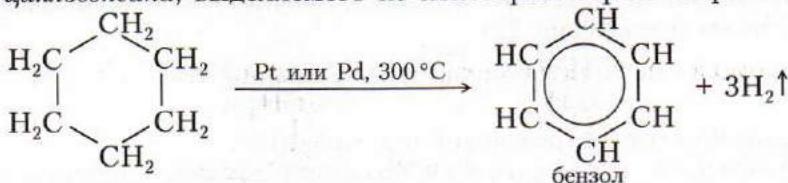
Известны ароматические соединения, в боковых цепях которых имеются радикалы непредельных углеводородов. Простейшим представителем таких углеводородов является *винилбензол*, или *стирол*.

▲ *Стирол участвует в реакциях полимеризации*. Это объясняется тем, что в боковой цепи его молекул содержится непредельный радикал винил. В результате реакции образуется полистирол.

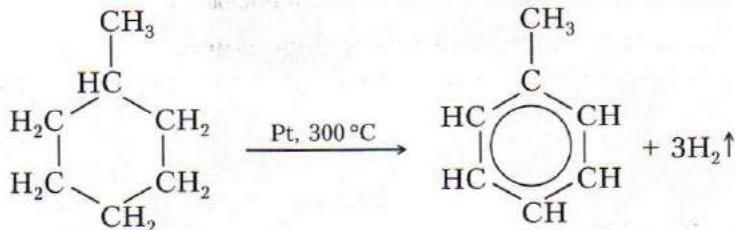


Получение. Важнейшими источниками ароматических углеводородов являются каменноугольная смола и газы, образующиеся при коксованиях (пиролизе) углей (§ 18) и перегонке нефти (§ 17).

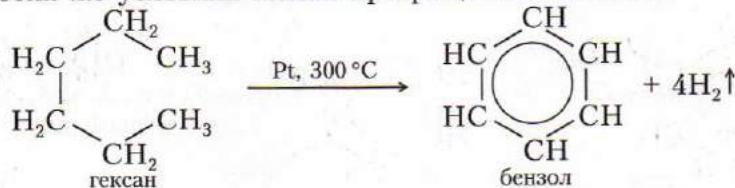
Русский ученый Н. Д. Зелинский доказал, что бензол можно получить из циклогексана, выделяемого из некоторых сортов нефти:



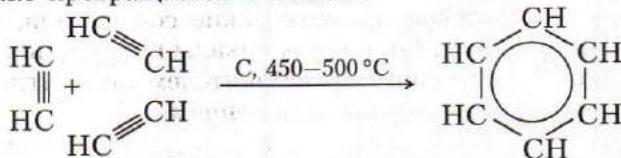
Так как в нефти содержится также производное циклогексана — метилциклогексан, то из него при этих же условиях образуется метилбензол (толуол):



При этих же условиях гексан превращается в бензол:



Если пропускать ацетилен при 450–500 °C над активированным углем, то он также превращается в бензол:



Этот метод в 1927 г. применил Н. Д. Зелинский.

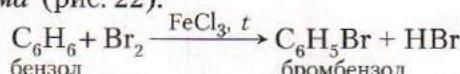
Ответьте на вопросы 4–7 (с. 66–67).

§ 15. Свойства бензола и его гомологов

Физические свойства. Бензол – бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. Его температура кипения $80,1^{\circ}\text{C}$. При охлаждении он легко застывает в белую кристаллическую массу с температурой плавления $5,5^{\circ}\text{C}$. Температуры кипения ароматических углеводородов закономерно повышаются с увеличением их относительных молекулярных масс.

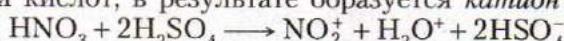
Химические свойства.

1. Реакции галогенирования. В присутствии брома и катализатора — солей железа(III) — в бензоле происходит замена атомов водорода на атомы брома (рис. 22):



Аналогично бензол реагирует и с хлором

2. Реакции нитрования проводят смесью концентрированных азотной и серной кислот, в результате образуется катион нитрения NO^+ :



Этот катион и взаимодействует с бензолом:

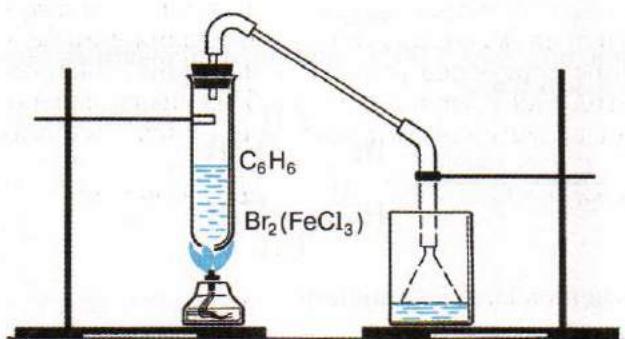
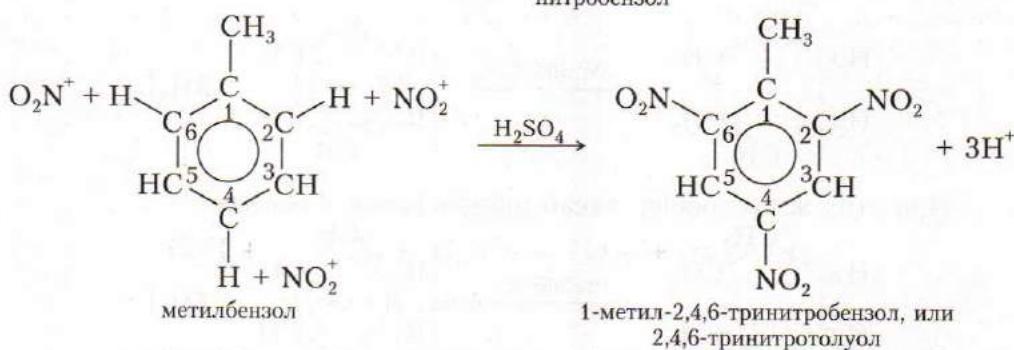
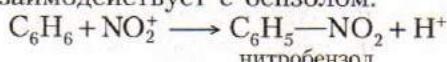
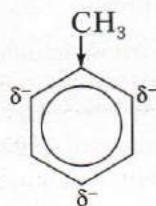
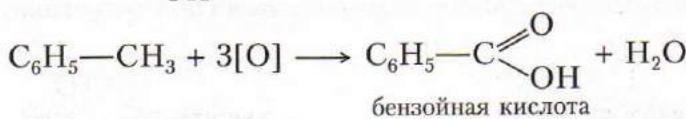


Рис. 22. Взаимодействие бензола с бромом

■ Замена трех атомов водорода на нитрогруппы $-\text{NO}_2$ идет даже без существенного нагревания. Получается 2,4,6-тринитротолуол. Усиление подвижности атомов водорода у второго, четвертого и шестого атомов углерода бензольного кольца толуола — следствие влияния электронодонорной метильной группы на бензольное ядро. В результате увеличивается плотность и неравномерность π -электронного облака у второго, четвертого и шестого атомов углерода, что облегчает замену атомов водорода на нитрогруппу именно у этих атомов:



3. Реакции окисления. Бензол очень стоек к окислению. В отличие от него ароматические углеводороды с боковыми цепями окисляются относительно легко. 1) При действии энергичных окислителей (KMnO_4) на гомологи бензола окислению подвергаются только боковые цепи. Если, например, в пробирку налить 2–3 мл толуола, затем добавить к нему раствор перманганата калия и нагреть, то можно заметить, что фиолетовая окраска раствора постепенно обесцвечивается. Это происходит потому, что под действием перманганата калия метильная группа толуола окисляется и превращается в группу $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}^+$:



Нам уже известно, что метан и другие предельные углеводороды весьма устойчивы к действию окислителей. Однако метильная группа в молекуле толуола окисляется сравнительно легко. Это объясняется влиянием бензольного кольца. Из приведенных примеров реакций замещения и окисления следует, что не только метильная группа влияет на бензольное кольцо, но и бензольное кольцо влияет на метильную группу, т. е. их влияние взаимно.

2) Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем:



4. Реакции присоединения. 1) При действии солнечного света или ультрафиолетовых лучей бензол вступает в реакции присоединения.

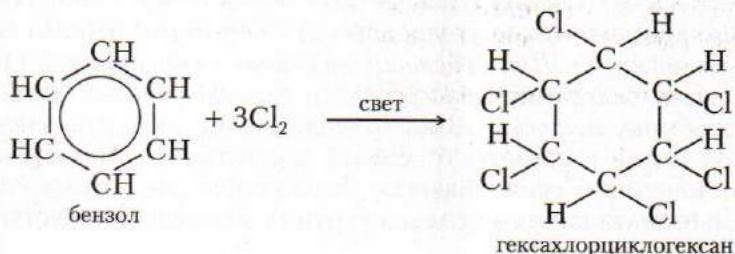
ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... бензойную кислоту применяют в производстве красителей. Она и отличное консервирующее вещество. Так как брусника и клюква содержат бензойную кислоту, то их ягоды прекрасно сохраняются и без сахара.

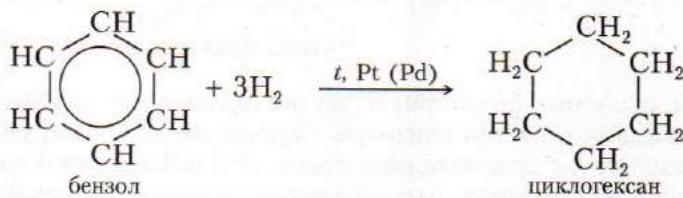
... бензол оказывает раздражающее действие на кожу, в больших дозах вызывает судороги. Длительное воздействие малых доз вызывает изменения в крови (канцерогенное действие).

... пары диметилбензола (ксилола) $C_6H_4(CH_3)_2$ приводят к нарушению кровообращения и работы почек. Ксилол, попадая на кожу, вызывает ее воспаление.

Так, например, бензол на свету присоединяет хлор, и образуется гексахлорциклогексан (гексахлоран):



2) Бензол способен также гидрироваться (при нагревании и действии катализатора):



Ответьте на вопросы 8–10 (с. 67). Решите задачи 1–4 (с. 67).

Применение. Бензол является ценным продуктом для получения красителей, медикаментов, взрывчатых веществ, средств защиты растений, пластмасс и синтетических волокон (рис. 23). Он является также хорошим растворителем многих органических веществ. Толуол используют для получения красителей и *тринитротолуола*.

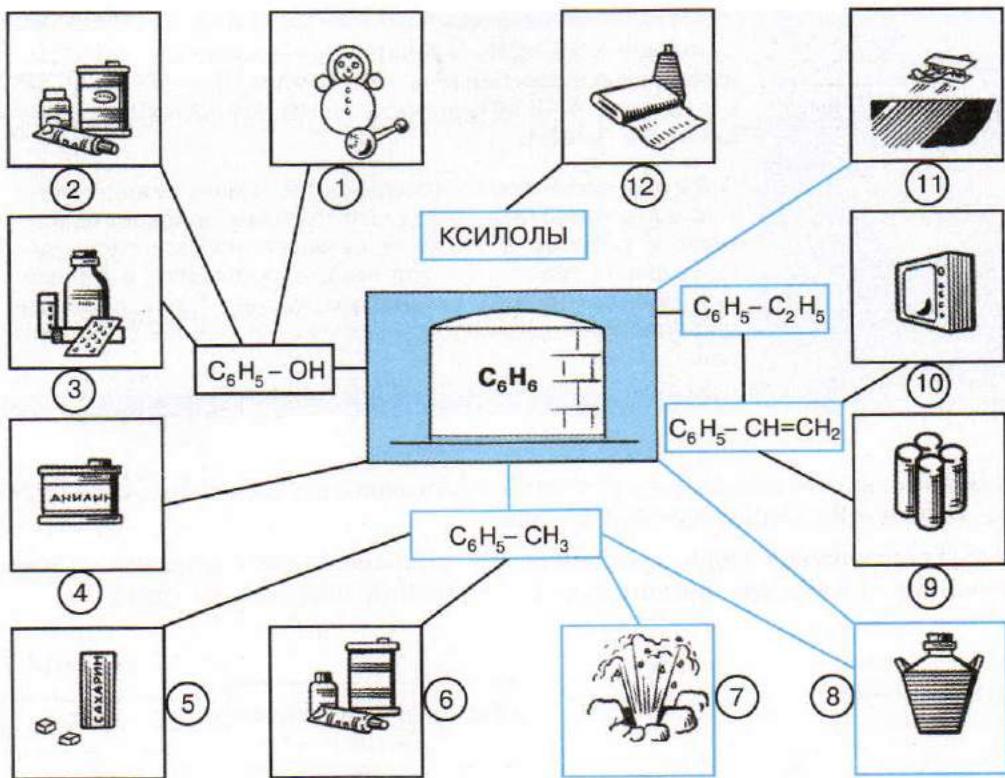


Рис. 23. Получение из бензола, его гомологов и их соединений: 1, 10 — пластмасс; 2, 6 — красителей; 3 — лекарств; 4 — анилина; 5 — сахараина; 7 — взрывчатых веществ; 8 — растворителей; 9 — бутадиен-стирольного каучука; 11 — средств для борьбы с вредными насекомыми и болезнями растений; 12 — волокна лавсана

Некоторые хлорпроизводные органических веществ используют для защиты растений. Например, гексахлорбензолом C_6Cl_6 протравливают семена зерновых для защиты от твердой головни.

Эти и многие другие вещества относят к пестицидам (ядохимикатам). Под обобщающим термином «пестициды» понимают химические средства борьбы с микроорганизмами, растениями и животными. В агрономической практике в основном применяют инсектициды — средства борьбы с насекомыми, гербициды — для борьбы с сорняками, фунгициды — для устранения грибковых заболеваний.

Следует учесть, что *неумелое хранение и обращение с пестицидами* может нанести вред здоровью человека и окружающей среде. Поэтому все виды работ с пестицидами проводят с обязательным использованием спецодежды, противогазов, защитных очков и т. д. При внесении пестицидов нужно строго соблюдать утвержденные инструкции по их применению. Из курса биологии

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ, ЧТО...

... толуол $C_6H_5-CH_3$ — бесцветная жидкость с запахом, похожим на запах бензола. При температуре 500—700 °C и давлении 4—6 МПа в водородной атмосфере превращается в бензол.

...толуол используют в производстве красок, медикаментов, взрывчатых веществ, синтетических волокон, пластмасс и резины, а также в качестве растворителя типографских красок. Толуол иногда добавляют в бензин для повышения его октанового числа. Толуол вреден для нервной и кровеносной системы, но менее, чем бензол.

вам известно, что для защиты растений в настоящее время все больше и больше используют биологические методы.

▲ Генетическая связь ароматических углеводородов с другими углеводородами и классами органических соединений показана на схеме 7.

Схема 7



Выполните упражнения 11–13 (с. 67).



1. Из перечисленных формул веществ: C_6H_6 ; C_6H_{14} ; C_6H_{12} ; C_6H_{10} выберите молекулярную формулу бензола и запишите его структурную формулу.

2. На основе современных представлений об электронных орбиталах и их перекрывании поясните, как образу-

ются химические связи в молекуле бензола.

3. Число σ -связей в молекуле бензола равно: 1) 6; 2) 10; 3) 16; 4) 12.

4. Бензол и толуол являются

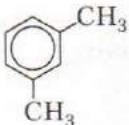
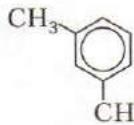
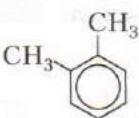
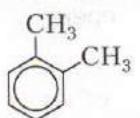
1) структурными изомерами

2) гомологами

3) геометрическими изомерами

4) одним и тем же веществом

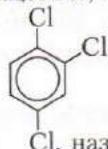
5. Структурные формулы, которые приведены ниже,



отражают строение

- 1) одного соединения
- 2) двух соединений
- 3) трех соединений
- 4) четырех соединений.

6. Вещество, формула которого



Cl, называется

- 1) 1,2,4-трихлорбензол
- 2) 1,3,4-трихлорбензол
- 3) 1,3,6-трихлорбензол
- 4) 1,2,5-трихлорбензол

7. Как получают ароматические углеводороды? Приведите уравнения соответствующих реакций.

● 1. Какой объем воздуха (н. у.) потребуется, чтобы сжечь 1 л бензола, плотность которого $0,88 \text{ г}/\text{см}^3$?

2. Сожгли 10,6 г *o*-ксилола (н. у.). Полученный оксид углерода(IV) пропустили через 80 г раствора, в котором массовая доля гидроксида натрия составляет 10%. Какое вещество образовалось в результате реакций и какова его масса?

8. Бензол вступает в реакцию замещения с

- 1) хлором и азотной кислотой
- 2) хлором и водородом
- 3) кислородом и водородом
- 4) кислородом и серной кислотой

9. Напишите уравнения реакций горения этиленбензола и ксиола.

10*. Сравните химические свойства бензола и толуола и поясните сущность взаимного влияния атомов в молекулах. Вспомните соответствующее положение из теории А. М. Бутлерова и приведите другие примеры.

11. Какие мероприятия осуществляются в вашей местности по охране окружающей среды?

12. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- a) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
 - b) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
- Бутен
Циклобутан
- b) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
- Циклогексан

13. Напишите уравнения химических реакций, подтверждающих генетическую связь между классами органических соединений в схеме 7.

3. Из 13,44 л ацетилена получили 12 г бензола (н. у.). Сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом продукта?

4. К 39 г бензола в присутствии хлорида железа(III) добавили 1 моль брома. Какие вещества получились в результате реакции? Каковы их массы?

Наиболее важными источниками углеводородов являются *природные и попутные нефтяные газы, нефть, каменный уголь*.

§ 16. Природный газ. Попутные нефтяные газы

Природный газ. Запасы природного газа на нашей планете очень велики (примерно 10^{15} м^3). Важнейшие месторождения этого ценного топлива находятся в Западной Сибири (Уренгойское, Заполярное), в Волго-Уральском бассейне (Вуктыльское, Оренбургское) и др.

Основным компонентом природного газа является метан. В нем содержатся также этан, пропан, бутан. Существует следующая закономерность: *чем выше относительная молекулярная масса углеводорода, тем меньше его содержится в природном газе*.

Применение. При сгорании природного газа выделяется много теплоты, поэтому он служит эффективным и дешевым топливом в котельных установках, доменных, мартеновских и стекловаренных печах и т. д. Использование на производстве природного газа дает возможность значительно повысить производительность труда.

Следует отметить и такие преимущества газообразного топлива, как: легкость воспламенения, возможность предварительного нагрева и получения высокой температуры, отсутствие золы и шлака при нагревании.

Природный газ — источник сырья для химической промышленности: для получения ацетилена, этилена, водорода, сажи, различных пластмасс, уксусной кислоты, красителей, медикаментов и других продуктов.

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

Для практических целей попутные газы разделяют на смеси более узкого состава (табл. 5). Иногда их подвергают более тщательному разделению и извлекают из них индивидуальные углеводороды (этан, пропан и т. д.), из которых затем получают непредельные углеводороды.

Ответьте на вопросы 1, 2а, 3–6 (с. 78). Решите задачу 1 (с. 79).

Таблица 5. Характеристика попутных нефтяных газов

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

§ 17. Нефть

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

По запасам и добыче нефти наша страна занимает одно из ведущих мест в мире. Вы уже знаете важнейшие месторождения нефти из курса географии.

Физические свойства. Нефть — маслянистая жидкость от светло-бурого до черного цвета с характерным запахом. Она немного легче воды и практически в ней не растворяется. Так как нефть — смесь различных углеводородов, то у нее нет определенной температуры кипения.

Состав нефти. В зависимости от месторождения нефть имеет различный качественный и количественный состав. Так, например, бакинская нефть богата циклопарафинами и сравнительно бедна предельными углеводородами. Значительно больше предельных углеводородов в сибирской, грязненской и ферганской нефти. Пермская нефть содержит ароматические углеводороды.

Продукты, получаемые из нефти, их применение. Из нефти выделяют разнообразные продукты, имеющие большое практическое значение. Вначале из нее удаляют растворенные газообразные углеводороды (преимущественно метан). После отгонки летучих углеводородов нефть нагревают. Первыми переходят в парообразное состояние и отгоняются углеводороды с небольшим числом атомов углерода в молекуле, имеющие относительно низкую температуру кипения. С повышением температуры смеси перегоняются углеводороды с более высокой температурой кипения. Таким образом, можно собрать отдельные смеси (фракции) нефти. Чаще всего при такой перегонке получают три основные фракции, которые затем подвергаются дальнейшему разделению. Основные фракции нефти следующие:

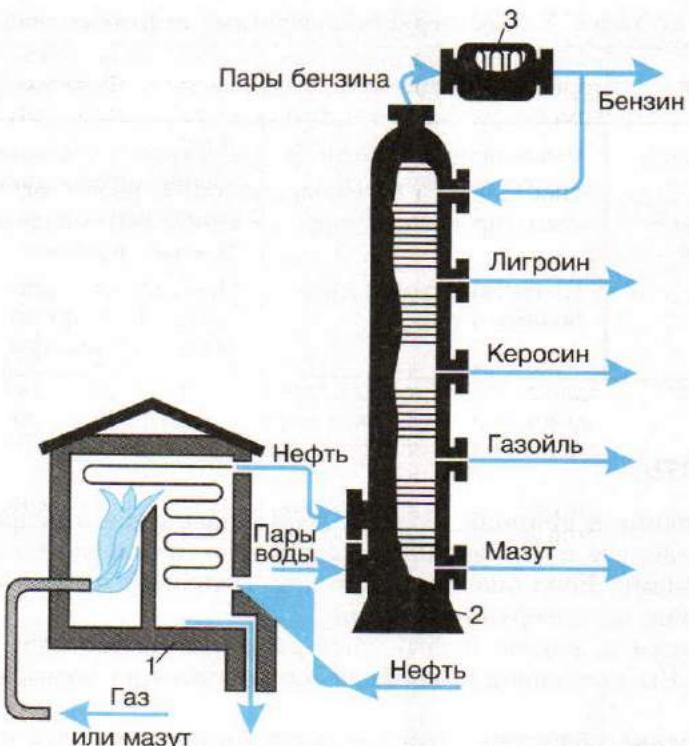


Рис. 24. Трубчатая печь и ректификационная колонна

1. Фракция, собираемая от 40 до 200 °C, — *газолиновая фракция бензинов* — содержит углеводороды от C_5H_{12} до $C_{11}H_{24}$. При дальнейшей перегонке выделенной фракции получают: *газолин* (от 40 до 70 °C), *бензин* (от 70 до 120 °C) — авиационный, автомобильный и т. д.

2. *Лигроиновая фракция*, собираемая в пределах от 150 до 250 °C, содержит углеводороды от C_8H_{18} до $C_{14}H_{30}$. *Лигроин* применяют как горючее для тракторов.

3. *Керосиновая фракция* включает углеводороды от $C_{12}H_{26}$ до $C_{18}H_{38}$ с температурой кипения от 180 до 300 °C. *Керосин* после очистки используют в качестве горючего для тракторов, реактивных самолетов и ракет.

4. В следующей фракции (выше 275 °C) получают *газойль* — *дизельное топливо*.

5. Остаток после перегонки нефти — *мазут* — содержит углеводороды с большим числом атомов углерода (до многих десятков) в молекуле. Мазут также разделяют на фракции: *соляровые масла* — дизельное топливо, *смазочные масла* (автотракторные, авиационные, индустриальные и др.), *вазелин* (основа для косметических средств и лекарств). Из некоторых сортов нефти

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ, ЧТО...

... сильными загрязнителями атмосферы являются ТЭС, которые работают на природном газе. В печах при высокой температуре азот воздуха реагирует с кислородом и образуются оксиды азота, которые выбрасываются в атмосферу.

... нефть — это смесь многих сотен различных углеводородов. Существуют две гипотезы происхождения нефти. Одна из них — самая распространенная — гипотеза органического происхождения нефти. Согласно этой гипотезе нефть образовалась из остатков морских животных и растений, которые скапливались в течение миллионов лет, и под давлением покрывших их пород, а также под воздействием тепла превращались в углеводороды. Согласно другой гипотезе — неорганического происхождения — нефть образовалась в результате взаимодействия воды с соединениями углерода с металлами (карбидами), находящимися в ядре Земли. Существуют и другие гипотезы, согласно которым нефть образуется и в наши дни путем неорганических превращений.

получают *парафин* (для производства спичек, свечей и др.). После отгонки остается *гудрон*. Его широко применяют в дорожном строительстве.

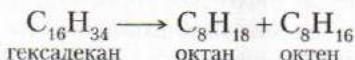
■ Перегонка нефти осуществляется в установке, которая состоит из *трубчатой печи 1, ректификационной колонны 2 и холодильника 3* (рис. 24). В печи находится змеевик (трубопровод). По трубопроводу непрерывно подается нефть, где она нагревается до 320–350 °C и в виде смеси жидкости и паров поступает в ректификационную колонну (стальной цилиндрический аппарат высотой около 40 м). Внутри она имеет горизонтальные перегородки с отверстиями, так называемые тарелки. Пары нефти подаются в колонну и через отверстия поднимаются вверх, при этом они постепенно охлаждаются и сжижаются. Менее летучие углеводороды конденсируются уже на первых тарелках, образуя газойлевую фракцию. Выше собирается керосин, а затем — лигроин. Наиболее летучие углеводороды выходят в виде паров из колонны и сжижаются, образуя бензин. Часть бензина подается обратно в колонну для орошения поднимающихся паров. Это способствует охлаждению и конденсации соответствующих углеводородов. Главный недостаток такой перегонки нефти — малый выход бензина (не более 20%).

Ответьте на вопросы 26, 7–9 (с. 78).

Крекинг нефтепродуктов. Выход бензина из нефти можно значительно увеличить (до 65–70%) путем расщепления углеводородов с длинной цепью, содержащихся, например, в мазуте, на углеводороды с меньшей относительной молекулярной массой. Такой процесс называют *крекингом* (от англ. to crack — расщеплять).

Крекингом называют процесс расщепления углеводородов, содержащихся в нефти, в результате которого образуются углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле.

Крекинг происходит с разрывом углеродных цепей и образованием более простых предельных и непредельных углеводородов, например:

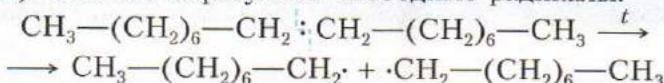


Образовавшиеся вещества могут разлагаться далее:

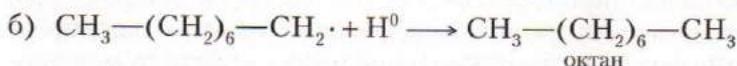
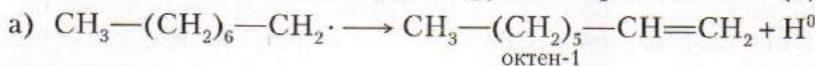


Выделившийся в процессе крекинга этилен широко используют для производства полиэтилена и этилового спирта.

▲ Расщепление молекул углеводородов протекает по радикальному механизму (с. 12). Вначале образуются свободные радикалы:



Как известно, свободные радикалы химически очень активны и могут участвовать в различных реакциях. В процессе крекинга один из радикалов отщепляет атом водорода (*a*), а другой — присоединяет (*b*):



Различают два основных вида крекинга, сравнительная характеристика которых дана в таблице 6. Из этой таблицы видно, что бензин каталитического крекинга обладает более высоким качеством. Процесс его получения протекает значительно быстрее, с меньшим расходом тепловой энергии. К тому же при каталитическом крекинге образуется относительно много углеводородов с разветвленной цепью (изосоединений), представляющих большую ценность для органического синтеза.

О применении продуктов, полученных в результате крекинга нефти, можно судить по рисунку 25.

При температуре 700 °С и выше происходит пиролиз.

Пиролизом называют разложение органических веществ без доступа воздуха при высокой температуре.

При пиролизе нефти основными продуктами реакции являются непредельные газообразные углеводороды (этилен, ацетилен) и ароматические (бензол, толуол и др.). Катализитические методы переработки нефтепродуктов развиваются в настоящее время быстрыми темпами. С целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием аренов используют очень важный способ переработки нефтепродуктов — *риформинг*.

Д. И. Меделев считал, что нефть — ценнейшее сырье для производства многих органических веществ, и неразумно использовать ее только как топливо. Он говорил: «Топить можно и ассигнациями».

Таблица 6. Термический и катализитический крекинг

Термический крекинг	Катализитический крекинг
<p><i>Расщепление молекул углеводородов протекает при сравнительно высокой температуре (470–550 °C). Процесс протекает медленно, образуются углеводороды с неравнозначной цепью атомов углерода</i></p>	<p><i>Расщепление молекул углеводородов протекает в присутствии катализаторов и при более низкой температуре (450–500 °C). По сравнению с термическим крекингом процесс протекает значительно быстрее, при этом происходит не только расщепление молекул углеводородов, но и их изомеризация, т. е. образуются углеводороды с разветвленной цепью атомов углеродов</i></p>
<p><i>Бензин термического крекинга наряду с предельными углеводородами содержит много непредельных углеводородов. Поэтому этот бензин обладает большей детонационной стойкостью (взрывоустойчивостью), чем бензин прямой перегонки</i></p> <p><i>Непредельные углеводороды, содержащиеся в бензине термического крекинга, легко окисляются и полимеризуются. Поэтому этот бензин менее устойчив при хранении. При его сгорании могут засориться различные части двигателя. Чтобы предотвратить это, к такому бензину добавляют антиокислители</i></p>	<p><i>Бензин каталитического крекинга по сравнению с бензином термического крекинга обладает еще большей детонационной стойкостью, так как в нем содержатся углеводороды с разветвленной цепью углеродных атомов</i></p> <p><i>В бензине каталитического крекинга непредельных углеводородов содержится меньше, и поэтому процессы окисления и полимеризации в нем не протекают. Такой бензин более устойчив при хранении</i></p>

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

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

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... моторное топливо должно быть максимально устойчивым к детонации. Наиболее легко детонируют углеводороды нормального строения, например пентан (стойкость к детонации равна нулю). Не так легко детонируют разветвленные углеводороды; например, изооктан (2,2,4-триметилпентан) очень устойчив к детонации. Если октановое число бензина равно 93, то это означает, что он ведет себя как смесь 93% изооктана и 7% пентана. Повышение детонационной стойкости топлива добиваются добавлением к нему антидетонаторов. Один из них — тетраэтилсвинец ($C_2H_5)_4Pb$. Но так как он ядовит, то во многих странах от него отказались. Более эффективный антидетонатор — марганецорганическое соединение $C_5H_5Mn(CO)_3$, которое не ядовито и не загрязняет воздух.

Ответьте на вопросы 10–14 (с. 78–79). Решите задачи 2 и 3 (с. 79).

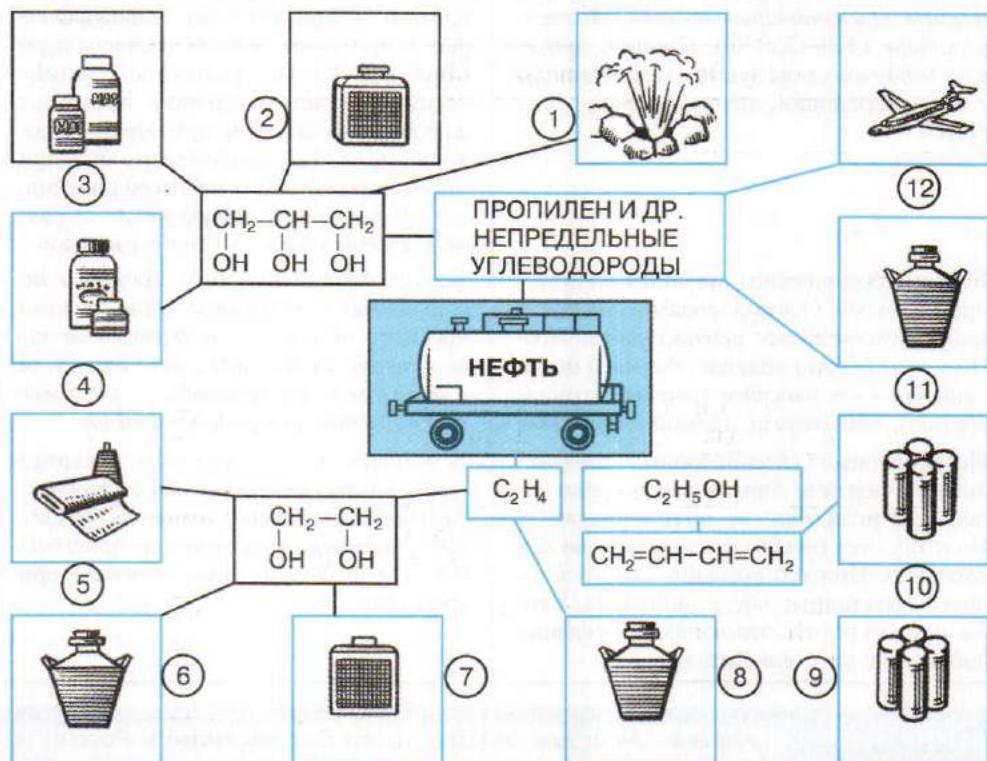


Рис. 25 Получение из продуктов крекинга нефти: 1 — взрывчатых веществ; 2, 7 — антифризов; 3 — лекарственных мазей; 4 — мазей для приготовления парфюмерных изделий; 5 — волокна лавсана; 6, 8, 11 — растворителей; 9 — бутадиенового каучука; 10 — бутадиен-стирольного каучука; 12 — горючего

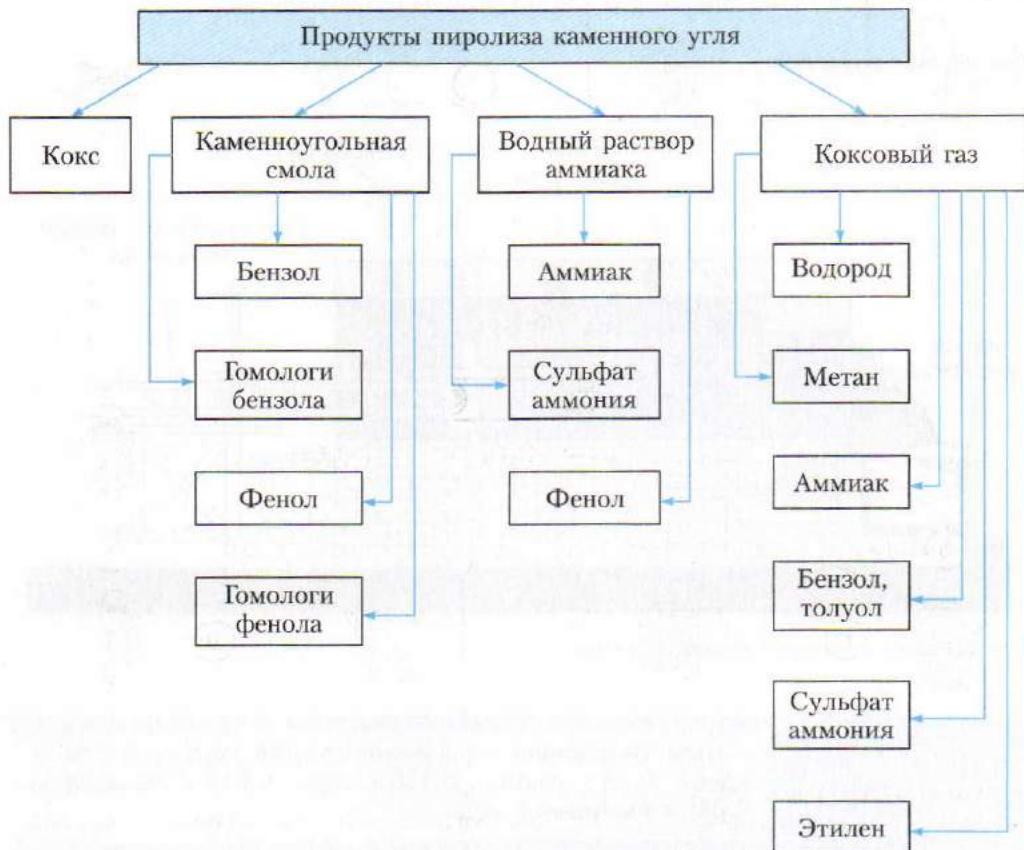
■ § 18. Коксохимическое производство

Один из основных способов получения углеродов (в том числе и ароматических) – коксование (пиролиз) каменного угля. Подобным методом на коксохимическом производстве из каменного угля получают четыре основных продукта (схема 8).

При коксовании в коксовую печь (рис. 26) загружают уголь и в каналах отопительных простенков зажигают газ. Процесс коксования происходит при 1000°C и длится около 14 ч. Образовавшийся кокс выгружают из печи в вагон (рис. 27), где его гасят водой, затем сортируют и направляют на металлургические заводы для использования в доменных печах.

При нагревании каменного угля сложные органические вещества, входящие в его состав, постепенно разлагаются с образованием летучих продуктов. Последние поступают в общий газосборник (см. рис. 26), где из них

Схема 8



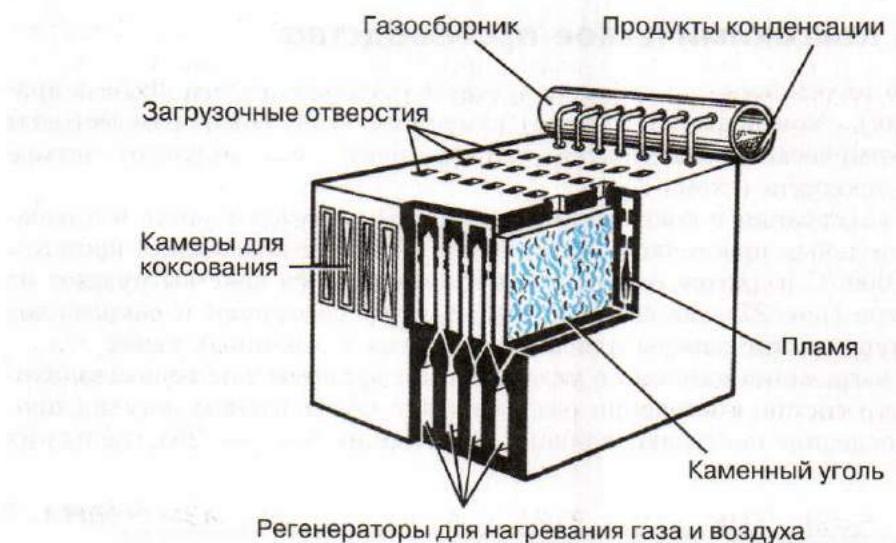


Рис. 26. Коксовая печь

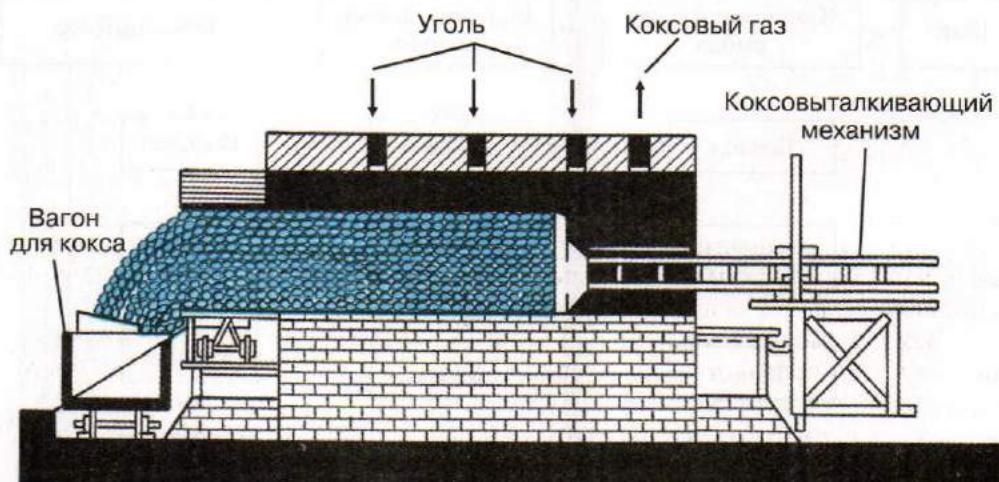


Рис. 27. Выталкивание кокса из печи

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... при коксовании 1 т каменного угля получается 0,7 т кокса, 0,03 т смолы, 0,135 т газа, 0,010 т бензола и 0,085 т аммиачной воды.

конденсируется каменноугольная смола. Из нее путем фракционной дистилляции получают гомологи бензола, фенол и другие вещества.

В газосборнике одновременно со смолой конденсируется и вода, в которой растворяются аммиак, сероводород, фенол и другие вещества. Из надсмольной воды в специальной колонне отгоняется аммиак, а затем и другие продукты.

Коксовый газ охлаждают и пропускают через электрофильтры для отделения смолы. Затем из несконденсированного газа извлекают аммиак и ароматические углеводороды (бензол). С целью извлечения аммиака газ пропускают через раствор серной кислоты и получают сульфат аммония — азотное удобрение. Из коксового газа выделяют водород и этилен для различных синтезов. Газ после очистки используют в качестве топлива в промышленности и в быту.

■ § 19. Развитие энергетики и проблемы изменения структуры использования углеводородного сырья

Энергетика химической промышленности и других отраслей хозяйства страны базируется, в основном, на химическом топливе раздельного типа¹.

В зависимости от назначения химическое топливо делится на:

- энергетическое топливо (для выработки тепловой и электрической энергии на ТЭЦ и в котельнях);
- технологическое топливо (для проведения технологических процессов коксования, выплавки металлов, обжига, сушки и т. д.).

Доля химического топлива в мировом энергетическом балансе составляет около 90%. В настоящее время около 70% мирового энергопотребления покрывается за счет использования нефти и газа. Однако ограниченность запасов нефти и газа вновь выдвигает в настоящее время в качестве основного вида химического топлива ископаемые угли.

Важной задачей химической науки является разработка более эффективных путей использования твердого топлива в целях уменьшения применения нефти и газа как горючего, а также исследование наиболее эффективных методов получения синтетического жидкого топлива из угля и сланцев, разработка экономически выгодных способов получения и использования водорода в качестве моторного топлива.

Изменение структуры использования углеводородного сырья. До недавнего времени в топливном балансе страны огромная доля приходилась на нефть. В связи с развитием энергоснабжения осуществляется перевод энерге-

¹ Под химическим топливом раздельного типа понимают природные или искусственные горючие органические вещества, используемые в качестве источника энергии или сырья для химической промышленности (Р. С. Соколов. Химическая технология, т. 2. М.: «Владос», 2003).

тики с использования нефти и нефтепродуктов в качестве топлива на широкое применение в этих целях природного газа, угля, на использование атомной энергии. Это значит, что тяжелые остатки переработки нефти — мазуты будут более полно перерабатываться в светлые нефтепродукты, необходимые для современного органического синтеза. Перед химической наукой стоит задача изыскать более эффективные пути переработки нефти, природного и попутных газов, угля, сланцев, а также усовершенствовать существующие (перегонка, крекинг, пиролиз, коксование) с целью более полного и комплексного использования природного углеводородного сырья.

Проблема получения жидкого топлива из угля. Получение искусственного жидкого топлива не является новой проблемой. Установка гидрирования угля под высоким давлением была введена в эксплуатацию в Германии еще в 1923 г., а в 1943 г. этим путем в Германии было получено 2 млн т бензина и 800 000 т дизельного топлива. Процесс получения искусственного жидкого топлива был весьма дорогим и проходил при давлении 70 МПа и температуре 180 °С. В послевоенные годы гидрирование угля практически потеряло промышленное значение. В настоящее время учеными разрабатываются другие, экономически более выгодные методы гидрирования угля с использованием эффективных катализаторов, что даст возможность снизить температуру и давление.

Другим перспективным путем получения синтетического жидкого топлива является его синтез из оксида углерода(II) и водорода.

Ответьте на вопросы 19, 20 (с. 79).



1. Какие главные природные источники углеводородов вам известны?
2. Каков состав природного газа? Покажите на географической карте важнейшие месторождения: а) природного газа; б) нефти; в) каменного угля.
3. Какие преимущества по сравнению с другими видами топлива имеет природный газ? Для каких целей используют природный газ в химической промышленности?
4. Напишите уравнения реакций получения: а) ацетилена из метана; б) хлоропренового каучука из ацетилена; в) тетрахлорметана из метана.
5. Чем отличаются попутные нефтяные газы от природного газа?

6. Охарактеризуйте основные продукты, получаемые из попутных нефтяных газов.

7. Назовите важнейшие нефтепродукты, укажите их состав и области их применения.

8. Какие смазочные масла используют на производстве?

9*. Как осуществляют перегонку нефти?

10. Что такое крекинг нефти? Составьте уравнения реакций расщепления углеводородов C_8H_{18} и $C_{12}H_{26}$ при этом процессе.

11. Почему при прямой перегонке нефти удается получить не более 20% бензина?

12. Чем отличается термический крекинг от катализитического? Дайте ха-

рактеристику бензинов термического и катализитического крекингов.

13. Как практически можно отличить крекинг-бензин от бензина прямой перегонки?

14. Что такое ароматизация нефти? Составьте уравнения реакций, поясняющих этот процесс.

15*. Какие основные продукты получают при коксования каменного угля?

16*. Как получают кокс и где его используют?

17*. Какие основные продукты получают: а) из каменноугольной смолы; б) из надсмольной воды; в) из коксового газа? Где они применяются?

- 1. Известно, что газ содержит в объемных долях 0,9 метана, 0,05 этана, 0,03 пропана, 0,02 азота. Какой объем воздуха потребуется, чтобы сжечь 1 м³ этого газа при нормальных условиях?

Какие органические вещества можно получить из коксового газа?

18*. Вспомните все основные способы получения ароматических углеводородов. Чем различаются способы получения ароматических углеводородов из продуктов коксования каменного угля и нефти? Напишите уравнения соответствующих реакций.

19*. Поясните, как в процессе решения энергетических проблем в стране будут совершенствоваться пути переработки и использования природных углеводородных ресурсов.

20*. Каковы перспективы получения жидкого топлива из угля?

2. Какой объем воздуха (н. у.) необходим, чтобы сжечь 1 кг гептана?

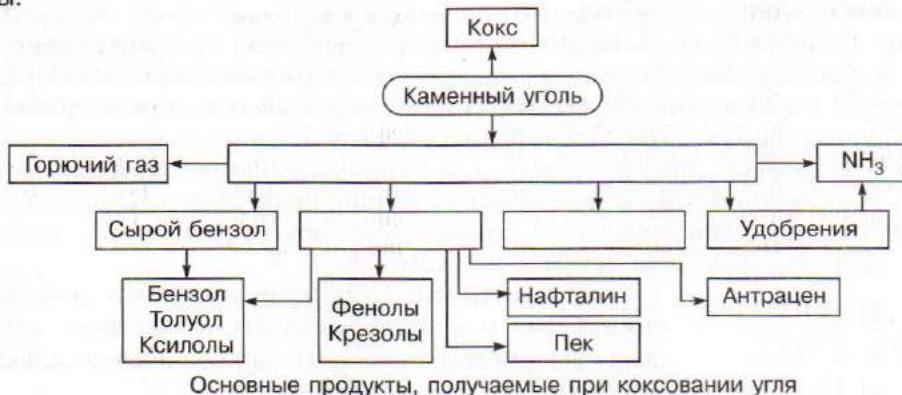
3. Вычислите, какой объем (в л) и какая масса (в кг) оксида углерода(IV) получится при сгорании 5 моль октана (н. у.).

Лабораторный опыт

2. Ознакомление с образцами продуктов нефтепереработки и коксования каменного угля

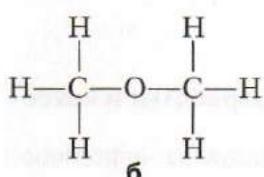
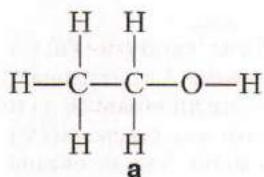
Рассмотрите выданную вам коллекцию с образцами продуктов нефтепереработки и коксования каменного угля.

Задание для самостоятельных выводов. После ознакомления с образцами охарактеризуйте их свойства и области применения. Продолжите заполнение схемы.



Известно много органических веществ, в состав которых, кроме углерода и водорода, входит также кислород. Это *кислородсодержащие органические соединения*. Первый класс таких соединений, рассматриваемых нами, — класс спиртов.

§ 20. Одноатомные предельные спирты. Строение молекул, изомерия и номенклатура



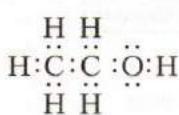
Простейшая формула этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Пользуясь относительной плотностью по водороду, находим молярную массу этилового спирта:

$$M = 2D(\text{H}_2) = 2 \cdot 23 = 46; M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 46 \text{ г/моль}$$

Вывод: простейшая формула этилового спирта является его молекулярной формулой.

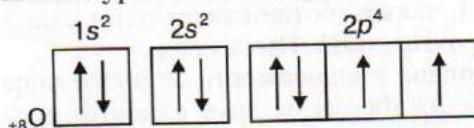
Согласно теории А. М. Бутлерова, этой формуле соответствуют две структурные (*а* и *б*). Возникает вопрос: какая из них (*а* или *б*) соответствует строению молекулы этилового спирта? На основе тезиса о том, что строение молекул определяет свойства веществ, можно прийти к следующему: в молекуле вещества *а*

один из водородных атомов связан с атомом кислорода. Данная химическая связь более полярна (ближе к ионной связи), чем химическая связь между атомами углерода и водорода. По аналогии с кислотами можно ожидать, что атомы металлов будут вытеснять тот водородный атом, который связан с атомом кислорода. Эксперимент доказывает, что этиловый спирт действительно реагирует с активными металлами. При нормальных условиях из 46 г этилового спирта вытесняется 11,2 л водорода, т. е. 1/6 часть из всего количества водорода, которое имеется в одном моле этилового спирта. Этим подтверждается, что именно формула *а* является истинной формулой этилового спирта. Второй структурной формуле, *б*, соответствует другое вещество — диметиловый эфир, который с металлами не реагирует.



Из электронной формулы видно, что в молекуле спирта, как и в молекуле воды, существует химическая связь между атомом кислорода и атомом водорода. Эта связь очень полярна.

Как же кислород образует химическую связь с углеродом и водородом? Для этого нужно вспомнить схему размещения электронов атома кислорода по энергетическим уровням и подуровням:



Валентные электроны образуют две взаимно перпендикулярные электронные орбитали гантелеобразной формы. Одна из них перекрываеться с гибридной орбиталью атома углерода и образует химическую связь между атомом углерода и атомом кислорода ($-\text{C}-\text{O}-$). Другая орбиталь, которая расположена перпендикулярно первой, перекрываеться s -электронной орбиталью атома водорода. В молекулах этилового спирта угол между валентными электронными орбиталами атома кислорода равен 110° .

Примерно такой же угол имеется и в молекулах других одноатомных спиртов. В молекуле воды он немного меньше — около 105° .

Исходя из анализа строения молекул спиртам можно дать такое определение:

Спиртами называют производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены гидроксильными группами.

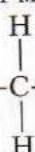
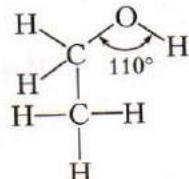
Гидроксильная группа $-\text{OH}$ является функциональной группой спиртов.

Функциональными группами называют группы атомов, которые обуславливают характерные химические свойства данного класса веществ.

Общая формула одноатомных спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

Ответьте на вопросы 1–4 (с. 88).

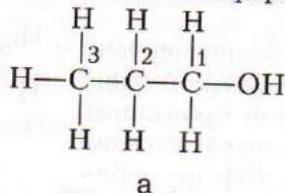
Изомерия и номенклатура. Из формулы метана можно вывести формулу только одного спирта CH_3OH , или $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$. Его называют метиловым спиртом или метанолом.



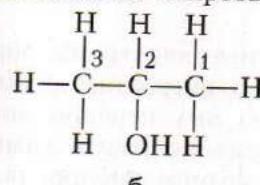
В соответствии с правилами номенклатуры IUPAC названия спиртов производятся от названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса **-ол**.

Этану CH_3-CH_3 также соответствует один одноатомный спирт, формула которого $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$. Это этанол.

Из формулы пропана в зависимости от места гидроксильной группы в молекуле можно вывести формулы двух одноатомных спиртов (*а* и *б*).



пропанол-1
(первичный пропиловый спирт)



пропанол-2
(вторичный пропиловый спирт)

Из формул бутана $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и изобутана (2-метилпропана) можно вывести формулы четырех одноатомных спиртов (табл. 7). Из формул пентана и его изомеров можно вывести формулы восьми различных спиртов. Как видно из этих примеров, изомерия спиртов обусловливается двумя причинами: 1) изомерией углеродного скелета — прямая или разветвленная цепь углеродных атомов; 2) изомерией, которая зависит от положения гидроксильной группы в молекуле — у первичного, вторичного или третичного атомов углерода. (*Первичным* называют такой атом углерода, который связан только с одним атомом углерода. *Вторичный* атом углерода связан с двумя, а *третичный* — с тремя атомами углерода.)

Таблица 7. Важнейшие одноатомные предельные спирты

Химическая формула	Сокращенная структурная формула	Название
CH_3OH	CH_3-OH	Метанол, или метиловый спирт
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	Этанол, или этиловый спирт
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2-\text{OH} \end{matrix}$	Пропанол-1, или пропиловый спирт
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH} & -\text{CH}_3 \\ & & \\ & \text{OH} & \end{matrix}$	Пропанол-2, или изопропиловый спирт
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\begin{matrix} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2-\text{OH} \end{matrix}$	Бутанол-1, или первичный бутиловый спирт

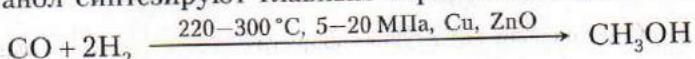
Химическая формула	Сокращенная структурная формула	Название
C ₄ H ₉ OH	$\begin{array}{ccccc} & ^4\text{CH}_3 & - & ^3\text{CH}_2 & - \\ & & & & \\ & ^3\text{CH}_3 & - & ^2\text{CH} & - \\ & & & & \text{OH} \\ & & & & \end{array}$	Бутанол-2, или вторичный бутиловый спирт
C ₄ H ₉ OH	$\begin{array}{ccccc} & ^3\text{CH}_3 & - & ^2\text{CH} & - \\ & & & & \\ & ^3\text{CH}_3 & - & ^1\text{CH}_2 & - \text{OH} \\ & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & \end{array}$	2-Метилпропанол-1, или изобутиловый спирт
C ₄ H ₉ OH	$\begin{array}{ccccc} & ^1\text{CH}_3 & - & ^2\text{C} & - \\ & & & & \\ & & & ^3\text{CH}_3 & \\ & & & & \\ & & & \text{OH} & \end{array}$	2-Метилпропанол-2, или третичный бутиловый спирт
C ₅ H ₁₁ OH	$\begin{array}{ccccc} & ^5\text{CH}_3 & - & ^4\text{CH}_2 & - \\ & & & & \\ & & & ^3\text{CH}_2 & - \\ & & & & \\ & & & ^2\text{CH}_2 & - \\ & & & & \\ & & & ^1\text{CH}_2 & - \text{OH} \end{array}$	Пентанол-1, или первичный амиловый спирт

Важнейшие одноатомные предельные спирты и их названия даны в таблице.

Ответьте на вопросы 5–7 (с. 88).

§ 21. Получение, свойства и применение одноатомных предельных спиртов

Получение. Наибольшее промышленное значение имеют метанол и этанол. Метанол синтезируют главным образом из водяного газа:



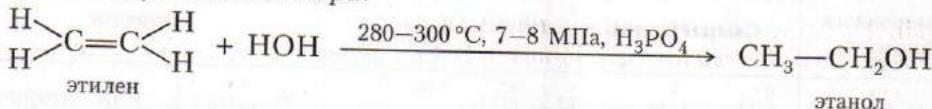
Раньше метанол выделяли из продуктов пиролиза древесины, поэтому сохранилось его старое название — древесный спирт.

Этанол в промышленности получают различными способами (схема 9).

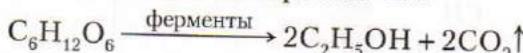
Схема 9



1. На современном производстве этанол получают гидратацией этилена при помощи водяного пара:



2. Наиболее древний метод получения этанола — сбраживание сахаристых веществ, содержащих глюкозу. При этом дрожжевые грибки вырабатывают особые вещества — ферменты, которые являются биологическими катализаторами. Процесс спиртового брожения глюкозы (виноградного сахара) в упрощенном виде можно изобразить так:

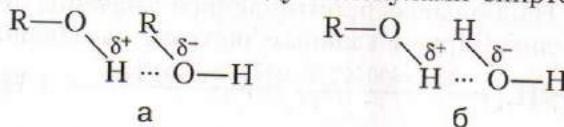


Этот процесс происходит при производстве вин

3. Позднее этианол стали получать из крахмалсодержащих продуктов. По этому методу крахмал при гидролизе в присутствии ферментов превращается в глюкозу, из которой в процессе брожения образуется спирт.

4. Значительные количества этанола выделяют из древесины посредством гидролиза клетчатки и последующего сбраживания образовавшейся глюкозы.

Физические свойства. Одноатомные предельные первичные спирты с короткой цепью углеродных атомов — жидкости, а высшие (начиная с $C_{12}H_{25}OH$) — твердые вещества. С увеличением относительной молекулярной массы спиртов повышаются их температуры кипения. По сравнению с соответствующими углеводородами температуры кипения спиртов гораздо выше. Это можно объяснить образованием особого вида химических связей, называемых *водородными*. Водородная связь может возникнуть как между молекулами спиртов (*a*), так и между молекулами спиртов и воды (*b*):



В молекулах спиртов и воды водородные связи образуются за счет свободных электронных пар у атомов кислорода: атом кислорода может взаимодействовать с атомом водорода другой молекулы, имеющим небольшой положительный заряд.

Прочность водородной связи примерно в 10 раз меньше прочности обычной ковалентной связи. Ассоциация (объединение) молекул в результате образования водородных связей и является причиной, почему спирты кипят при гораздо более высокой температуре по сравнению с соответствующими углеводородами.

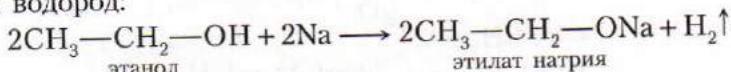
Метанол, этанол и пропанол в воде растворяются в неограниченных количествах. Растворимость других гомологов значительно меньше. Высшие спирты (начиная с $C_{11}H_{23}OH$) в воде практически нерастворимы.

Метанол, этанол и пропанол-1 имеют специфический алкогольный запах, у следующих за ними гомологов сильный запах, у некоторых — неприятный. Высшие спирты запаха не имеют.

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH очень ядовит! Уже небольшая его доза может вызвать слепоту или оказаться смертельной.

Химические свойства. 1. Водные растворы спиртов на индикаторы не действуют.

2. Спирты, подобно воде, реагируют с активными металлами. Так, например, при взаимодействии натрия с этанолом образуется этилат натрия и выделяется водород:

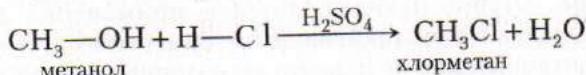


Этилат натрия в воде подвергается гидролизу:

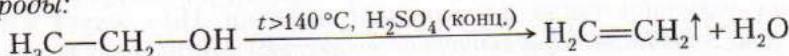


Равновесие сильно смещено вправо.

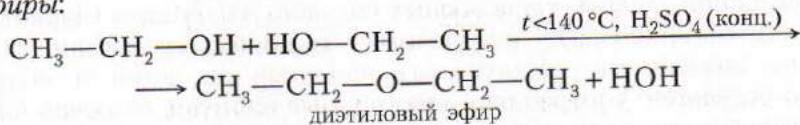
3. В присутствии концентрированной серной кислоты спирты реагируют с галогеноводородными кислотами, и образуются галогенопроизводные углеводородов:



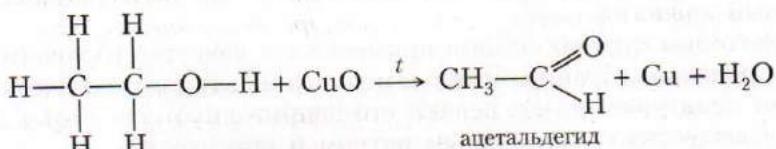
4. В присутствии водоотнимающих веществ и при повышенной температуре от молекул спиртов отщепляется вода и образуются непредельные углеводороды:



При избытке спирта и более низкой температуре получаются простые эфиры:



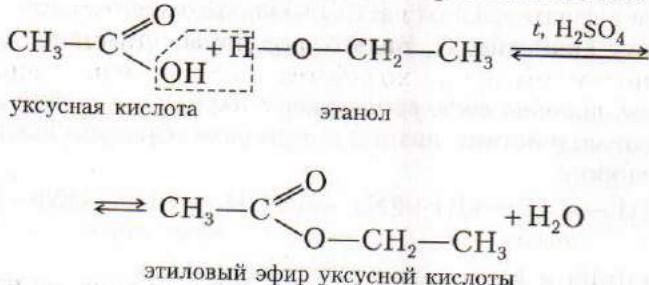
5. Одноатомные первичные спирты относительно легко окисляются. При этом образуются альдегиды. Если, например, в этанол опустить накаленную медную спираль, покрытую оксидом меди(II), то спираль становится блестящей, появляется специфический неприятный запах ацетальдегида:



Этанол на воздухе горит:



▲ 6. Спирты реагируют с кислотами с образованием сложных эфиров:



7. Спирты можно подвергать реакциям дегидрирования и дегидратации (отщепление воды) (с. 45).

Ответьте на вопросы 8–11 (с. 88). Решите задачи 1, 2, 4 (с. 88).

Применение. Этанол находит широкое применение. В больших количествах его используют при производстве синтетических каучуков. Он является также растворителем и исходным материалом для производства лаков, медикаментов и душистых веществ. Из него получают уксусную кислоту, диэтиловый эфир, различные сложные эфиры, красители и другие вещества. Этанол в медицине применяют как дезинфицирующее средство. Из этанола получают также алкогольные напитки. Но следует учесть, что *этанол – это ядовитое наркотическое вещество!* Он быстро всасывается в кровь и возбуждающее действует на организм. Спиртные напитки вызывают тяжелые заболевания нервной системы (разрушают нервные клетки), органов пищеварения, сердца, кровеносных сосудов. *Алкоголизм* (наркотическая зависимость от алкоголя) – неизлечимая хроническая болезнь. Наиболее губительно воздействие алкогольных напитков на детей и подростков. У тех, кто регулярно употребляет алкогольные напитки, включая пиво, возрастает вероятность появления неполнцененных детей.

Многие считают, что небольшие количества алкоголя не вредят. Но это не так. Поскольку этанол легко растворяется в воде, он сразу же поглощается пищеварительными органами и разносится кровью по всему телу (в том числе и в ткани мозга). Около 90% этанола временно задерживается в печени, где с помощью ферментов он окисляется в ядовитый для организма уксусный альдегид.

В некоторых странах этанол применяют в качестве горючего в двигателях внутреннего сгорания. Этанол, используемый для технических нужд, подвергают денатурации, т. е. делают его непригодным для питья (добавляют к нему вещества с неприятным вкусом и красители).

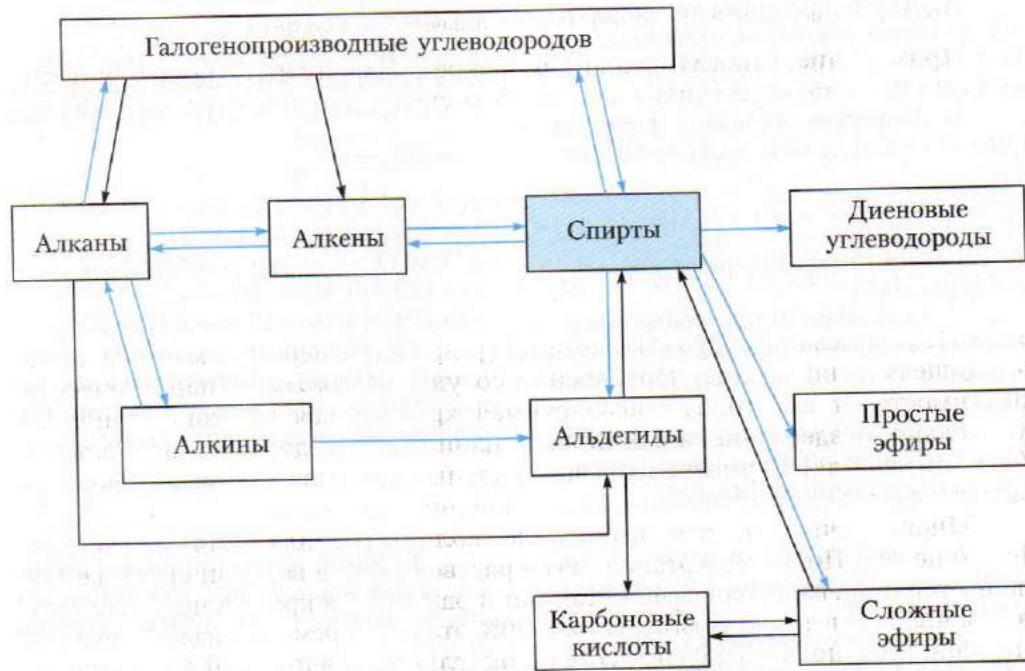
Метанол главным образом используется для производства формальдегида, некоторых лекарственных веществ. Его применяют также в качестве растворителя лаков и красок.

Пентиловые спирты применяют при производстве сложных эфиров, необходимых в парфюмерии. Изопентиловый спирт – реагент для определения жирности молочных продуктов. Высшие спирты применяют во многих отраслях хозяйства страны, например, $C_{14} - C_{20}$ – ускорители вулканизации; $C_{18} - C_{20}$ – медицинские препараты; C_8 , $C_{12} - C_{20}$ – парфюмерно-косметическая продукция; $C_{16} - C_{20}$ – антикоррозионные смазки.

Ответьте на вопросы 12–14 (с. 88).

▲ Генетическая связь одноатомных предельных спиртов наглядно показана на схеме 10.

Схема 10



Ответьте на вопросы 15 (с. 88). Решите задачу 3 (с. 88).



1. Общая формула одноатомных предельных спиртов

- 1) C_nH_{2n} 3) $C_nH_{2n+1}OH$
2) C_nH_{2n+2} 4) C_nH_{2n-2}

2. Составьте электронные формулы метилового спирта, этилового спирта и воды. Поясните, как при перекрывании соответствующих электронных орбиталей образуются химические связи в молекуле воды и в гидроксильной группе спиртов.

3. Как на основе экспериментальных данных можно вывести молекулярные и структурные формулы спиртов?

4. Один из атомов водорода в молекулах одноатомных спиртов является более подвижным. Поясните почему.

5. Какое органическое соединение является гомологом метанола?

- 1) CH_4 3) C_6H_5OH
2) C_3H_7OH 4) $C_3H_5(OH)_3$

6. Вещества, имеющие формулы $CH_3—O—CH_3$ и $CH_3—CH_2—OH$, являются

- 1) гомологами
2) полимерами
3) структурными изомерами
4) радикалами

7. Составьте структурные формулы всех одноатомных спиртов, молекулярная формула которых $C_5H_{11}OH$. Назовите их.

8. Как на производстве получают этанол и метанол? Приведите уравнения соответствующих реакций.

- 1. Какой объем воздуха (н. у.) необходим для сжигания 1 л метанола ($\rho = 0,80 \text{ г}/\text{см}^3$)?

2. Оксид углерода(IV), который образовался при сбраживании 100 г раствора глюкозы, пропустили через гидроксид кальция. В осадок выпало 10 г карбоната кальция. Вычислите массовую долю глюкозы в растворе.

9. В метаноле между молекулами возникает

- 1) металлическая связь
2) водородная связь
3) ионная связь
4) кovalентная полярная связь

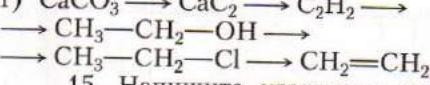
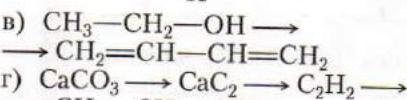
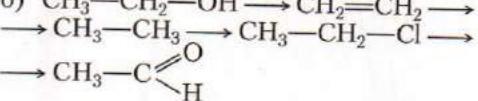
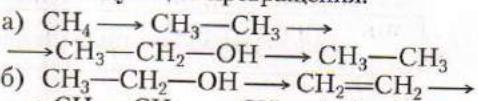
10. Почему температура кипения у спиртов намного выше, чем у соответствующих углеводородов?

11. Составьте уравнения реакций, характеризующих химические свойства спиртов, на примере пропанола-1.

12. Какое применение имеют метанол и этанол?

13. Как действуют метанол и этанол на живые организмы?

14. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



15. Напишите уравнения химических реакций, подтверждающих генетическую связь между классами органических соединений в схеме 10.

3. Какой объем раствора с массовой долей этанола 96% ($\rho = 0,80 \text{ г}/\text{см}^3$) можно получить из 1000 м³ этилена (н. у.)?

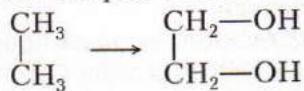
4. Чтобы сжечь водород, который выделился при взаимодействии пропанола с металлическим натрием, потребовалось 10 л воздуха (н. у.). Вычислите, сколько пропанола (в г) проеагировало.

§ 22. Многоатомные спирты

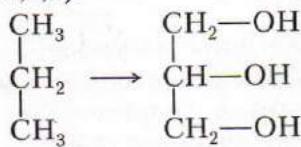
К многоатомным спиртам относят органические соединения, в молекулах которых содержится несколько гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом.

Формулы многоатомных спиртов, как и одноатомных, можно вывести из формул соответствующих углеводородов, заменяя в них атомы водорода гидроксильными группами.

Если, например, в формуле этана гидроксильными группами заменить два атома водорода (у каждого атома углерода по одному), то получится формула двухатомного спирта этиленгликоля (этандиола-1,2):



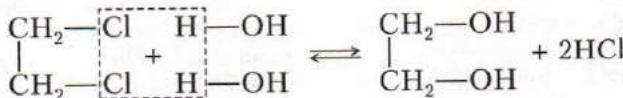
Из формулы пропана можно вывести формулу трехатомного спирта глицерина (пропантриола-1,2,3):



По международной номенклатуре названия многоатомных спиртов составляют следующим образом: основа названия — название предельного углеводорода с таким же числом атомов углерода с добавлением суффиксов **-диол-**, **-триол-** и т. д., затем через дефис цифрами указывают положение гидроксильных групп в углеродной цепи.

Многоатомные спирты — этиленгликоль и глицерин имеют большое практическое значение.

Получение. Нам уже известно, что этиленгликоль образуется при окислении этилена перманганатом калия (§ 10). Этиленгликоль и глицерин можно получить из галогенопроизводных соответствующих углеводородов:



ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

.... 66%-ный водный раствор этиленгликоля замерзает только при -60°C . Добавка глицерина к этиленгликолю удлиняет срок службы водяных насосов автомашин.



**Нобель
Альфред
Бернхард
(1833–1896)**

Шведский инженер-химик. С 1853 г. работал в России в фирме, которая поставляла вооружение русской армии. Изобретенный им динамит был запатентован Швецией, Англией и США (1867). Разработал состав бездымного пороха. Завещал около 33 млн шведских крон в качестве премии за научные работы, а также за деятельность по укреплению мира.

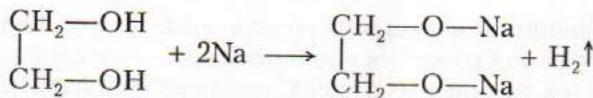
Чтобы сдвинуть равновесие реакции вправо, выделяющуюся соляную кислоту нейтрализуют щелочью.

Глицерин на производстве получают из пропилена, который образуется при крекинге и пиролизе нефти, а также из жиров.

Физические свойства. Этиленгликоль и глицерин – бесцветные сиропообразные жидкости сладковатого вкуса. Они хорошо растворяются в воде и в этаноле. Этиленгликоль кипит при температуре 197,6 °C, а глицерин – при 290 °C.

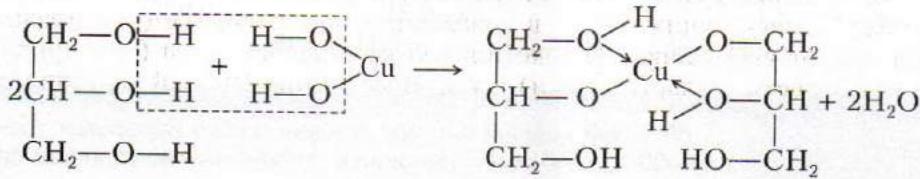
Этиленгликоль очень ядовитое вещество!

Химические свойства этиленгликоля и глицерина сходны с химическими свойствами одноатомных спиртов. Так, например, многоатомные спирты реагируют с активными металлами:



Подобно одноатомным спиртам, они реагируют с галогеноводородами.

Для многоатомных спиртов характерны и некоторые специфические химические свойства. Так, например, если к свежеприготовленному гидроксиду меди(II) в присутствии щелочи приить глицерин и смесь встряхнуть, то осадок растворяется и образуется раствор ярко-синего цвета – глицерат меди(II). Это качественная реакция на многоатомные спирты:



глицерат меди(II) –
комплексное соединение

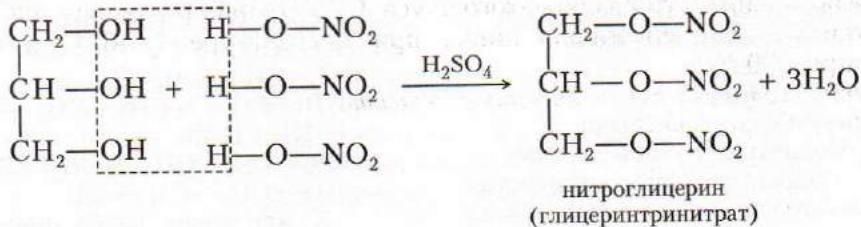
ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

...для практического применения нитроглицерина его переводят в динамит, пропитывая нитроглицерином инфузорную землю или древесную муку.

Уравнение реакции дано в упрощенном виде, ибо одновременно образуются и соединения более сложного состава. Данная реакция доказывает, что многоатомные спирты обладают слабыми кислотными свойствами.

Увеличение числа гидроксильных групп в молекулах многоатомных спиртов придает большую подвижность атомам водорода по сравнению с одноатомными спиртами. Это результат взаимного влияния гидроксильных групп друг на друга.

Глицерин взаимодействует с азотной кислотой, в результате образуется нитроглицерин — сложный эфир азотной кислоты и глицерина:



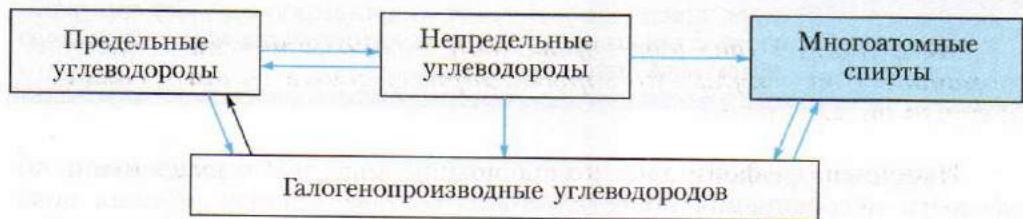
Название «нитроглицерин» историческое и не соответствует строению молекулы этого вещества.

Применение. Этиленгликоль необходим для приготовления антифризов — незамерзающих жидкостей, используемых в радиаторах автомобилей в зимних условиях. Этиленгликоль применяют также при синтезе некоторых органических соединений. Так, например, его используют для синтеза высокомолекулярного вещества — ценного синтетического волокна лавсана. Этиленгликоль применяют и при производстве взрывчатых веществ.

Глицерин применяют для получения нитроглицерина и динамита. Кроме того, глицерин используют в парфюмерии и в медицине (для изготовления мазей, смягчающих кожу), в кожевенном производстве (для предохранения кожи от высыхания), в текстильной промышленности (для придания тканям мягкости и эластичности) и т. д. В медицине 1%-ный раствор и таблетки нитроглицерина служат в качестве средств, расширяющих кровеносные сосуды.

▲ **Генетическая связь** многоатомных спиртов с другими классами органических соединений показана на схеме 11.

Схема 11



Ответьте на вопросы 1–6. Решите задачи 1–3.



1. Какие соединения называют многоатомными спиртами? Приведите молекулярную, структурную и электронную формулы бутантриола-1,2,4.

2. Гомологами являются

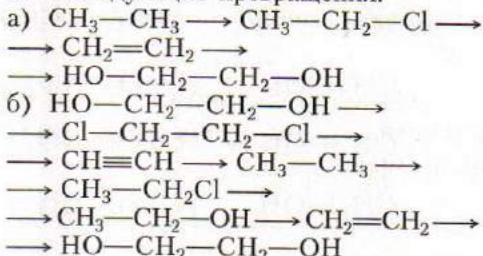
- 1) метanol и бензол
- 2) бутин-2 и бутен-2
- 3) глицерин и этиленгликоль
- 4) 2-метилпропан и 2-метилпентан

3. Охарактеризуйте химические свойства этиленгликоля и глицерина. Напишите уравнения соответствующих реакций и перечислите одинаковые и различные свойства одноатомных и многоатомных спиртов.

- 1. Какой объем газа (в л) выделился, если на 3,6 г глицерина подействовали металлическим натрием, взятым в избытке (н. у.)?

- 2. При действии избытка металлического натрия на смесь, содержащую 6,2 г этиленгликоля и неизвестную массу глицерина, выделилось 5,6 л

4. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



5. Для каких целей применяют этиленгликоль и глицерин?

6. Напишите уравнения химических реакций, подтверждающих генетическую связь между классами органических соединений в схеме 11.

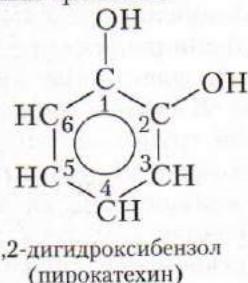
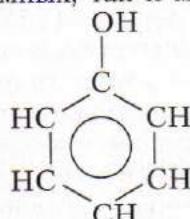
водорода (н. у.). Вычислите состав смеси в процентах.

3. Какую массу (в кг) этиленгликоля можно получить из 108 м³ этилена (н. у.), если известно, что массовая доля выхода продукта реакции составляет 0,78 от теоретического?

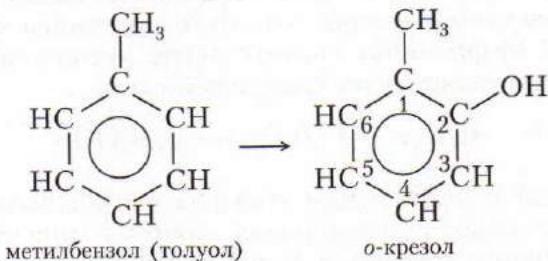
§ 23. Фенолы

К фенолам относят производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным ядром.

Например, из формулы бензола можно вывести формулы как одногрупповых, так и многоатомных фенолов:

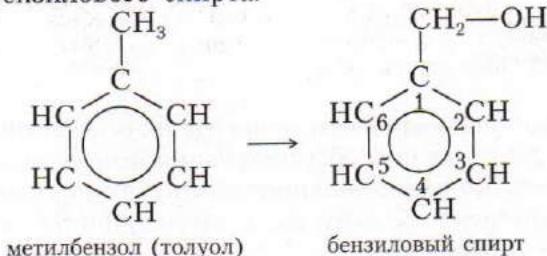


Из формулы метилбензола (толуола) тоже можно вывести формулы веществ, которые относят к фенолам. Такие вещества называют крезолами, например:

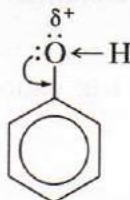


■ Производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксильные группы в боковой цепи, относят к ароматическим спиртам.

Так, например, из формулы метилбензола можно вывести формулу ароматического бензилового спирта:

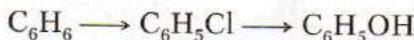


Ароматические спирты по своим химическим свойствам сходны с одновалентными предельными спиртами.

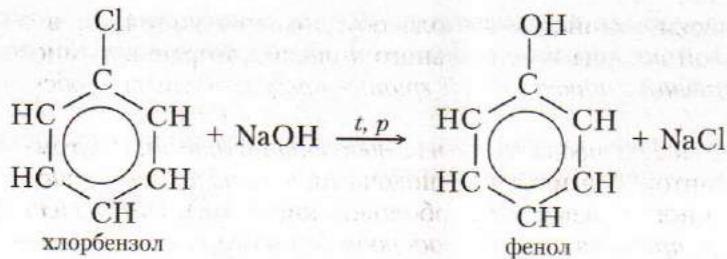


Строение молекулы фенола. В состав молекулы фенола входит бензольное кольцо. Если мысленно вычесть из формулы молекулы бензола один атом водорода, то получается группа атомов C_6H_5- , называемая фенилрадикалом. В отличие от радикалов предельных углеводородов (CH_3- , C_2H_5- и т. д.), фенилрадикал обладает свойством несколько оттягивать к себе электроны кислородного атома гидроксильной группы. В феноле неподеленная электронная пара атома кислорода гидроксильной группы вступает в сопряжение с π -электронным облаком бензольного кольца. В результате на атоме кислорода фенола электронная плотность меньше, чем на атоме кислорода этилового спирта. Поэтому в молекуле фенола химическая связь между атомом кислорода и атомом водорода становится более полярной, а водородный атом — более подвижным и реакционноспособным.

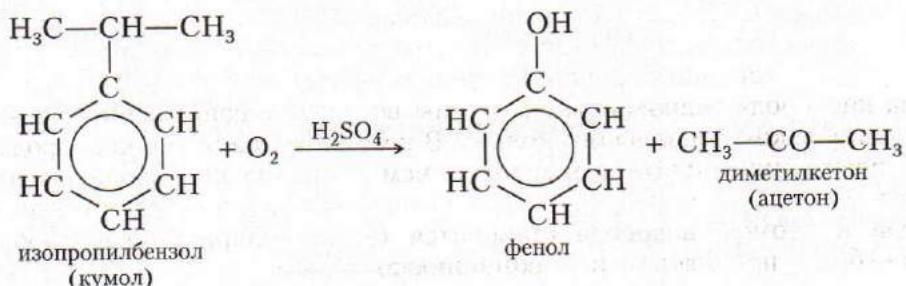
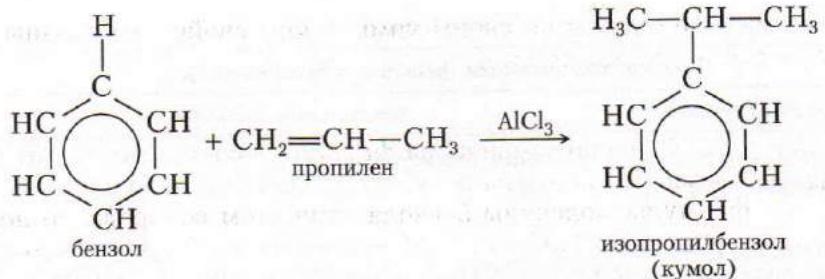
Получение. Фенол имеет большое практическое значение. Вам уже известно, что его выделяют из каменноугольной смолы. Однако потребность в феноле настолько велика, что этого источника оказывается далеко не достаточно. Разработаны синтетические методы получения фенола. Один из них осуществляется по следующей схеме:



Атом галогена с бензольным кольцом связан болееочно, чем с радикалами предельных углеводородов, поэтому для его замещения на гидроксильную группу требуются более жесткие условия:



Но этот способ экономически относительно дорогой. В нашей стране применяют более дешевые способы получения фенола из бензола. Один из них основан на использовании экономически выгодных исходных материалов (бензол и пропилен). К тому же в этом процессе получается другой ценный продукт — ацетон:



Сейчас во всем мире практически вся масса вырабатываемого фенола и ацетона производится этим способом.

Ответьте на вопросы 1–2 (с. 98).

§ 24. Свойства фенола и его применение

Физические свойства. Фенол – бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом. Его температура плавления $40,9^{\circ}\text{C}$. В холодной воде он малорастворим, но уже при 70°C растворяется в любых отношениях. **Фенол ядовит!**

Химические свойства фенола обусловлены наличием в его молекуле гидроксильной группы и бензольного кольца, которые взаимно влияют друг на друга. *Наличие гидроксильной группы предопределяет сходство фенола со спиртами (табл. 8). Влияние бензольного ядра на гидроксильную группу обуславливает большую подвижность ее водородного атома.* Поэтому фенол, в отличие от спиртов, реагирует со щелочами, т. е. обладает свойствами слабых кислот (его иногда называют карболовой кислотой). Гидроксильная группа, в свою очередь, *придает атомам водорода бензольного кольца большую подвижность в положении 2, 4, 6.* Это один из многих примеров, подтверждающих тезис теории А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах.

Важнейшие химические свойства фенолов отражены в таблице 8.

Для фенола характерна цветная реакция с хлоридом железа(III) (фиолетовое окрашивание). Ее используют для качественного определения фенола.

Ответьте на вопросы 3–4, 6 (с. 98). Решите задачи 1–3 (с. 98).

Таблица 8

Химические свойства фенолов, обусловленные гидроксильной группой	
	бензольным кольцом
<p>1. Свойство, сходное со свойствами спиртов:</p> $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$ <p style="text-align: center;">фенолят натрия</p> <p>2. Свойство, отличающееся от свойств спиртов:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$	<p>1. Реакция бромирования:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{OBr})_3 + 3\text{HBr}$ <p style="text-align: center;">2,4,6-трибромфенол</p> <p>2. Реакция нитрования (см. с. 62):</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_3(\text{ONO}_2)_3 + 3\text{H}^+$ <p style="text-align: center;">2,4,6-тринитрофенол, или пикриновая кислота</p>

Применение. Фенол применяют для производства фенолформальдегидных пластмасс, красителей, лекарств, взрывчатых веществ и др. (рис. 28). Раствор фенола в воде имеет дезинфицирующие свойства.

Тринитрофенол (пикриновую кислоту) используют для получения взрывчатых веществ (пикратов — солей пикриновой кислоты).

Фенол и его производные ядовиты. Поэтому при их производстве применяют соответствующее оборудование, препятствующее проникновению этих веществ в окружающую среду. При помощи специальных устройств остатки фенола улавливают, побочные производственные продукты, содержащие фенол, катализически окисляют, сточные воды обрабатывают озоном и т. д. Ученые разрабатывают и другие пути по защите окружающей среды.

Фенолформальдегидные смолы (см. § 42) могут применяться без наполнителя (литые пластмассы), с наполнителем, в качестве связующего вещества в слоистых пластиках, в виде клеев и лаков, для изготовления поропластов. Наполнителями могут служить древесная мука, асбест, тальк, каолин и др. При применении в качестве наполнителя асбеста получают химически стойкий материал, используемый для изготовления химической аппаратуры.

Пластмассы на основе фенолформальдегидных смол обладают высокой прочностью, химической стойкостью, электроизоляционными свойствами.

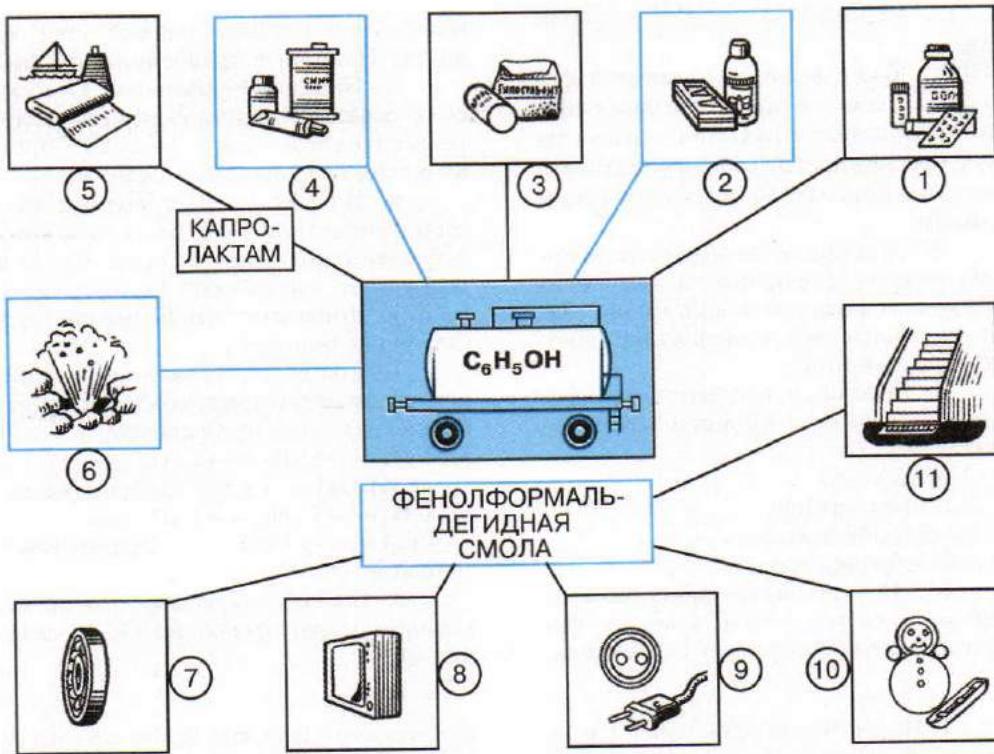


Рис. 28. Получение из фенола: 1 – лекарств; 2 – веществ для дезинфекции; 3 – фотореактивов; 4 – красителей; 5 – капрона; 6 – взрывчатых веществ; 7 – текстолита; 8 – гетинакса; 9 – карболита; 10 – стеклотекстолита; 11 – волокниста

ствами. Из них делают детали для радиотехнической аппаратуры и для аппаратуры, работающей при высокой температуре и в агрессивных средах.

▲ Генетическая связь фенолов с другими классами органических соединений отражена в схеме 12.

Схема 12



Выполните упражнения 5, 7, 8 (с. 98).



1. Какие вещества относят к фенолам, а какие — к ароматическим спиртам? Изобразите структурные формулы двух-трех представителей, принадлежащих: а) к фенолам; б) к ароматическим спиртам.

2*. Составьте электронную формулу фенола и поясните, почему атом водорода в гидроксильной группе более подвижен, чем в молекулах одноголовых спиртов.

3. Конечным продуктом взаимодействия фенола с бромной водой является

- 1) 2-бромфенол
- 2) 2,4-дibромфенол
- 3) 2,4,6-трибромфенол
- 4) 2,6-дibромфенол

4*. В результате каких опытов можно убедиться, что в молекуле фенола бензольное кольцо и гидроксиль-

- 1. На раствор, содержащий 0,1 моль фенола, подействовали бромной водой, взятой в избытке. Какие вещества образовались и какова их масса (в г)?

2. Сожгли 4,7 г фенола (н.у.) и получившийся оксид углерода(IV) пропустили через раствор гидроксида кальция

ная группа взаимно влияют друг на друга? Напишите уравнения реакций.

5. Напишите уравнения химических реакций, подтверждающих генетическую связь между классами органических соединений в схеме 11.

6. Почему мутнеет водный раствор фенолята натрия: а) если к нему добавляют соляную кислоту; б) если через него пропускают оксид углерода(IV)? Приведите уравнения соответствующих реакций.

7. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- a) $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow$ 2,4,6-Трибромфенол
- b) $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow$ Пикриновая кислота

8. Составьте конспект ответа, характеризующего фенол (см. с. 28, задание 21).

ция, взятого в избытке. Вычислите массу (в г) образовавшегося карбоната кальция.

3. Вычислите, какая масса (в г) брома содержалась в растворе, если при действии на него избытком фенола выпало 24 г осадка.

Лабораторные опыты

3. Растворение глицерина в воде и реакция его с гидроксидом меди(II)

1. Налейте в пробирку 1—2 мл глицерина, добавьте столько же воды и встряхните. Затем добавьте в 2—3 раза больше воды.

2. В пробирку налейте 2 мл раствора гидроксида натрия и добавьте немного раствора сульфата меди(II) до выпадения осадка. К осадку прилейте глицерин и взболтайте.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Какова растворимость глицерина в воде? 2. Какая реакция характерна для глицерина и других многоатомных спиртов? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Взаимодействие фенола с бромной водой и раствором гидроксида натрия

Фенол — ядовитое вещество, поэтому соблюдайте необходимую осторожность при работе с его раствором.

1. В пробирку налейте 1—2 мл раствора фенола, встряхните, а затем прилейте немного насыщенного раствора бромной воды.

2. Влейте в пробирку немного раствора фенола и прилейте 4—5 мл воды. Содержимое пробирки встряхните. К образовавшейся взвеси прибавьте немного раствора гидроксида натрия и взболтайте.

Задание для самостоятельного вывода. На основе проделанных опытов поясните, какими общими и отличительными свойствами обладает фенол по сравнению со спиртами и бензолом. Напишите уравнения соответствующих реакций.

§ 25. Карбонильные соединения — альдегиды и кетоны

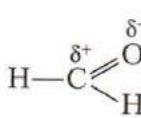
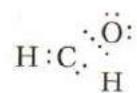
Карбонильные соединения — это органические вещества, которые содержат карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$. К ним относятся альдегиды и кетоны.

С некоторыми альдегидами вы уже знакомы. Так, например, муравийный альдегид, или формальдегид, $\text{H}-\text{C}\begin{array}{l}\diagup\!\diagdown\\=\!\!=\\/\!\backslash\end{array}\text{O}$ образуется при окислении метанола, уксусный альдегид, или ацетальдегид, $\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l}\diagup\!\diagdown\\=\!\!=\\/\!\backslash\end{array}\text{O}$ — при окислении этанола. В молекулах всех альдегидов группа $-\text{C}\begin{array}{l}\diagup\!\diagdown\\=\!\!=\\/\!\backslash\end{array}\text{O}$ связана с углеводородным радикалом. (Исключением является формальдегид, в молекуле которого альдегидная группа связана с атомом водорода.)

Альдегиды — органические вещества, содержащие функциональную группу $-\text{C}\begin{array}{l}\diagup\!\diagdown\\=\!\!=\\/\!\backslash\end{array}\text{O}$ (альдегидную группу).

Альдегидная группа $-\text{C}\begin{array}{l}\diagup\!\diagdown\\=\!\!=\\/\!\backslash\end{array}\text{O}$ содержит группу $-\text{C}\begin{array}{l}\diagup\!\diagdown\\=\!\!=\\/\!\backslash\end{array}\text{O}$ — карбонильную группу.

■ Карбонильная группа в молекулах **кетонов** связана с двумя углеводородными радикалами. Простейший представитель кетонов — ацетон $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$.



Строение молекул. Молекулярная формула формальдегида CH_2O . Согласно теории А. М. Бутлерова, этой молекулярной формуле соответствует только одна структурная формула $\text{H}-\text{C}\begin{array}{l}\diagup\!\diagdown\\=\!\!=\\/\!\backslash\end{array}\text{O}$. Учитывая электроотрицательность элементов Н, С, О, приходим к выводу, что связи между атомами в молекуле формальдегида должны быть полярными.

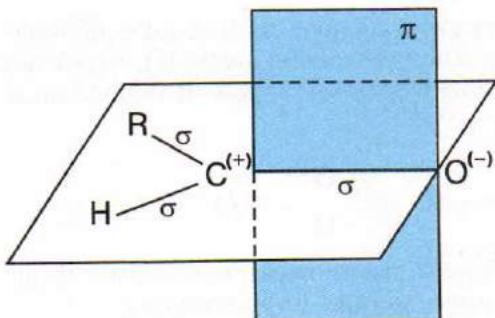


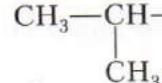
Рис. 29. Образование связей в молекуле формальдегида

В молекуле формальдегида между атомами углерода и водорода существует σ -связь, а между атомами углерода и кислорода — одна σ - и одна π -связь. Атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации (рис. 29). Электронная плотность, преимущественно π -связи как наиболее подвижной, смещается от атома углерода к более электроотрицательному атому кислорода. Поэтому атом углерода приобретает частичный положительный заряд, а атом кислорода — частичный отрицательный.

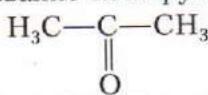
Ответьте на вопросы 1 и 2 (с. 105). Решите задачу 1 (с. 106).

Изомерия и номенклатура. Для альдегидов характерна изомерия углеродного скелета. Он может иметь либо неразветвленную, либо разветвленную цепь. Для кетонов возможна изомерия углеродного скелета и изомерия положения карбонильной группы.

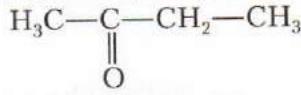
Названия альдегидов происходят от исторических названий соответствующих органических кислот, в которые эти альдегиды превращаются при окислении (муравьиный альдегид, уксусный альдегид, пропионовый альдегид и т. д.). По международной номенклатуре названия альдегидов производят от названий соответствующих углеводородов с прибавлением суффикса **-аль**. Перед названием указывают положения и названия заместителей в углеродной цепи. Например, $\text{H}-\text{COH}$ (муравьиный альдегид, формальдегид, метаналь); CH_3-COH (уксусный альдегид, ацетальдегид, этаналь); $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}=\text{COH}$ (2-метилпропаналь, изомасляный альдегид).



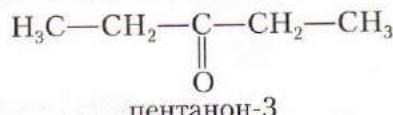
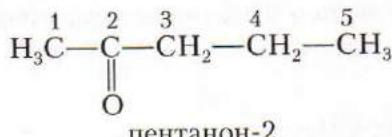
■ Название кетогруппы отражают суффиксом **-он**, например:



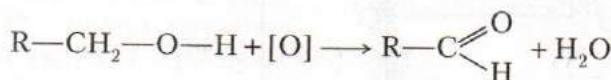
акетон, или пропанон



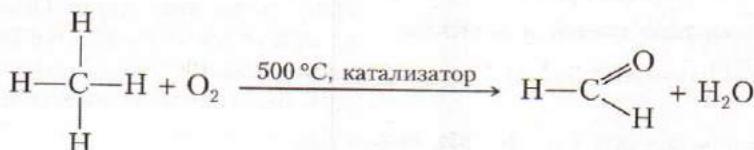
бутанон



Получение. В лаборатории альдегиды получают окислением первичных спиртов. В качестве окислителей применяют оксид меди(II), пероксид водорода и другие вещества, способные отдавать кислород. В общем виде это можно показать так:

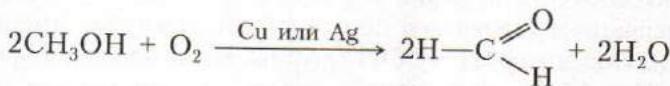


В промышленности альдегиды получают различными способами. Формальдегид может быть получен окислением метана или метанола:

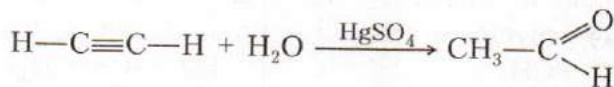


Чтобы метаналь не успел окислиться, смесь метана с воздухом через зону реакции пропускают с большой скоростью.

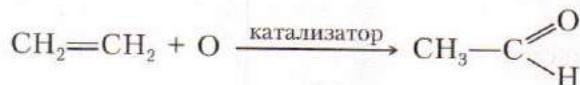
Вследствие малого выхода формальдегида технологический процесс прямого окисления метана становится экономически невыгодным. Основную массу формальдегида производят поэтому из метанола, пропуская его пары вместе с воздухом через реактор с раскаленной медной или серебряной сеткой:



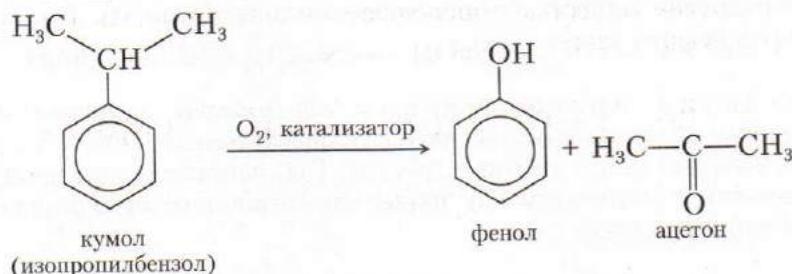
Этаналь можно получить и гидратацией ацетилена в присутствии солей ртути в качестве катализатора (реакция Кучерова):



Так как в этой реакции в качестве катализатора используют ядовитые вещества — соли ртути, то в последнее время разработан новый метод получения ацетальдегида: смесь этилена с воздухом пропускают через водный раствор солей меди, железа и палладия. Упрощенно процесс можно изобразить так:



Ацетон в промышленности в больших масштабах получают, используя кумольный метод:



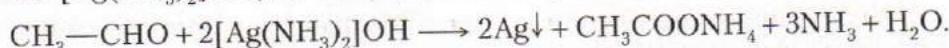
Ответьте на вопросы 3–5 (с. 105). Решите задачу 2 (с. 106).

§ 26. Свойства и применение альдегидов

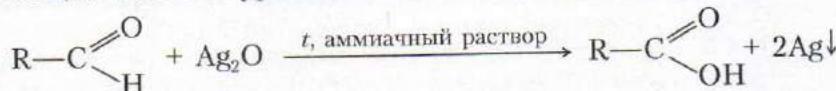
Физические свойства. Метаналь — бесцветный ядовитый газ с резким запахом. Раствор метаналя в воде (35—40%-ный) называют формалином. Остальные члены ряда альдегидов — жидкости, а высшие альдегиды — твердые вещества. Ацетон — легколетучая жидкость.

Химические свойства. Для альдегидов наиболее характерны реакции окисления и присоединения.

1. Реакции окисления. 1) Качественной реакцией на альдегиды является реакция «серебряного зеркала». Для ее осуществления в чистую пробирку наливают аммиачный раствор оксида серебра(I) (Ag_2O в воде практически не растворяется, но с аммиаком образует растворимое соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$), к нему добавляют раствор альдегида и нагревают:

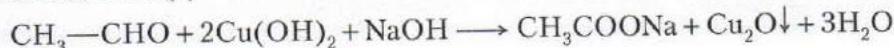


В общем виде это уравнение часто записывают так:



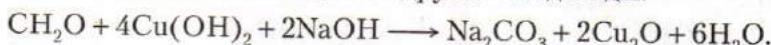
Восстановленное серебро оседает на стенках пробирки в виде блестящего налета, а альдегид окисляется в соответствующую органическую кислоту.

2) Другой характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди(II). Если к голубому осадку гидроксида меди(II) прилить раствор альдегида в щелочной среде и смесь нагреть, то сначала появляется желтый осадок, который при дальнейшем нагревании превращается в красный оксид меди(I):

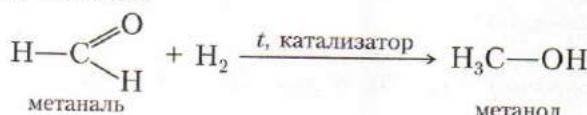


В этой реакции окислителем является медь в степени окисления +2, которая восстанавливается до меди в степени окисления +1.

Метаналь окисляется легче, чем другие альдегиды:



2. Реакции присоединения обусловлены наличием в карбонильной группе π -связи, которая легко разрывается. По месту ее разрыва присоединяются атомы и атомные группы. Так, например, при пропускании смеси метаналя с водородом над нагретым катализатором происходит его восстановление в метанол:



Аналогично присоединяют водород и другие альдегиды. Для кетонов также характерны реакции присоединения.

Ответьте на вопросы 6–8 (с. 105–106). Решите задачу 3 (с. 106).

Применение. Наибольшее применение имеют *метаналь* и *этаналь*. Большое количество метаналя используют для получения *фенолформальдегидной смолы* при его взаимодействии с фенолом (см. с. 173–174). Эта смола необходима для производства различных пластмасс. Пластмассы, изготовленные из фенолформальдегидной смолы в сочетании с различными наполнителями, называют *фенопластами*. При растворении фенолформальдегидной смолы в ацетоне или спирте получают различные лаки.

При взаимодействии метаналя с карбамидом $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ получают *карбамидную смолу*, а из нее — *аминопласти*. Из этих пластмасс изготавливают микропористые материалы для нужд электротехники.

Метаналь применяется также при производстве некоторых лекарственных веществ и красителей.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,

ЧТО...

... немецкий химик А. Байер в 1872 г. из фенола и формальдегида получил смолообразный продукт. Бельгийский ученый Л. Бакеланд разработал способ получения этого вещества в промышленности. Так, с 1912 г. производится фенолформальдегидная смола, названная *бакелитом*.

... древесно-стружечные плиты (ДСП) изготавливают из древесных опилок и фенолформальдегидных смол. Мебель, изготовленная из таких плит, выделяет формальдегид и поэтому представляет опасность для здоровья. Помещение, где находится такая мебель, следует часто проветривать.

Широко применяемый водный раствор с массовой долей метаналя 40% называют *формалином*. Его использование основано на свойстве свертывать белок. Так, например, в кожевенном производстве дубящее действие формалина объясняется свертыванием белка, в результате чего кожа твердеет и не подвергается гниению. На этом же свойстве основано применение формалина для сохранения биологических препаратов. Иногда формалин используют для дезинфекции и пропаривания семян.

Этаналь в основном применяют при производстве уксусной кислоты. Ацетон и другие кетоны — хорошие растворители лаков, красок, синтетических смол.

▲ Генетическая связь альдегидов с другими классами органических соединений показана на схеме 13.

Схема 13



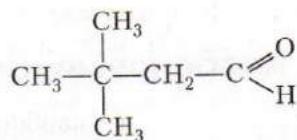
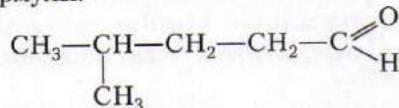
Ответьте на вопросы и выполните упражнения 9–11 (с. 106). Решите задачу 4 (с. 106).



1. Какие соединения относят к альдегидам, а какие — к кетонам? Приведите примеры.

2*. На основе представлений об электронных орбиталах поясните, каково строение функциональных групп альдегидов и чем оно отличается от строения функциональных групп спиртов.

3. Приведите названия веществ, имеющих следующие структурные формулы:



4. Изобразите структурные формулы всех альдегидов, молекулярная формула которых $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, и назовите их.

5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить альдегиды и кетоны.

6. Составьте уравнения реакций окисления этанола и пропанола. В чем сходство и различие в строении молекул полученных продуктов?

7. Как можно двумя способами доказать, что в данном растворе содержится альдегид? Приведите уравнения соответствующих реакций.

8. При восстановлении 3-метилбутанала образуется спирт, название которого

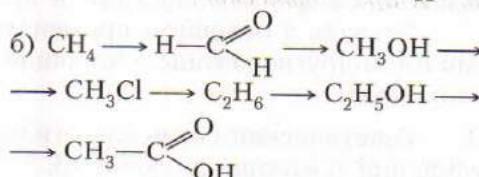
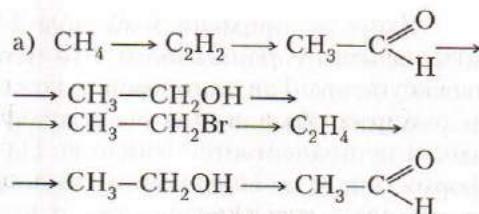
- 1) 2-метилбутанол-1
- 2) 3-метилбутанол-1
- 3) 2-метилбутанол-4
- 4) 3-метилбутанол-2

9. Перечислите области применения важнейших альдегидов и кетонов. На каких свойствах основано их использование?

10. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- 1. При сжигании 7,5 г органического вещества (н. у.) образуется 4,5 г водяного пара и 11 г оксида углерода(IV). Найдите молекулярную формулу вещества и назовите его, если известно, что плотность его пара по водороду равна 15.

2. Какой объем воздуха (н. у.) потребуется для окисления метанола, если нужно получить 1 т раствора с массовой долей метаналя 40%?



11. Напишите уравнения химических реакций, подтверждающих генетическую связь между классами органических соединений в схеме 13.

3. Окислили 2 моль метанола, а образовавшийся метаналь растворили в 200 г воды. Вычислите содержание метаналя в растворе в процентах.

4. При окислении этаналя выделилось 2,7 г серебра. Вычислите, какой объем (в л) ацетилена потребовался для получения необходимой массы этаналя $\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ (н. у.).

§ 27. Карбоновые кислоты

R : C : O :
 электронная
 формула
 одноосновных
 кислот

С карбоновыми кислотами мы уже встречались при изучении химических свойств альдегидов. В молекулах карбоновых кислот содержится характерная группировка атомов $-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$ — *карбоксильная группа*. Так она названа потому, что состоит из карбонильной группы $-\text{C}=\text{O}$ и гидроксильной группы $-\text{OH}$.

Карбоновые кислоты — это органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом или водородным атомом.

Уксусная кислота CH_3COOH — одна из первых карбоновых кислот, которая была известна человеку. Уже в древние времена она была выделена из уксуса, а последний получался при скисании вина.

Карбоновые кислоты классифицируют: а) в зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле на *одноосновные, двухосновные и многоосновные*; б) в зависимости от природы радикала на *предельные, непредельные и ароматические*.

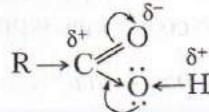
Вначале ознакомимся с **одноосновными предельными карбоновыми кислотами**.

К *одноосновным предельным карбоновым кислотам* относят органические вещества, в молекулах которых имеется одна карбоксильная группа, связанная с радикалом предельного углеводорода или с атомом водорода.

Атом водорода в гидроксильной группе карбоновых кислот гораздо более подвижен, чем в молекулах спиртов. Поэтому растворимые в воде карбоновые кислоты отщепляют ионы водорода и окрашивают лакмус в красный цвет:



■ Отличие свойств спиртов от свойств карбоновых кислот объясняется тем, что в молекулах спиртов гидроксильная группа связана с углеводородным радикалом, а в молекулах карбоновых кислот — с карбонильной группой. Ослабление связи между кислородом и водородом в гидроксильной группе объясняется разностью электроотрицательностей атомов углерода, кислорода и водорода. Атом углерода карбонильной группы приобретает некоторый положительный заряд (электронная плотность сдвигается от него в сторону атома кислорода карбонильной группы). В результате этот атом углерода притягивает к себе электронную пару от атома кислорода гидроксильной группы. Компенсируя смешенную электронную плотность, атом кислорода гидроксильной группы оттягивает к себе электронную пару соседнего атома водорода. Вследствие этого связь между атомами кислорода и водорода в гидроксильной группе становится более полярной и атом водорода приобретает большую подвижность:



Изомерия и номенклатура. Изомерия предельных одноосновных карбоновых кислот аналогична изомерии альдегидов.

Чаще всего употребляются исторически сложившиеся названия кислот (муравьиная, уксусная и т. д.). По международной номенклатуре названия карбоновых кислот образуют от названий соответствующих углеводо-

родов с прибавлением окончания **-овая** и слова **кислота**, например: метановая кислота $\text{H}-\text{COOH}$, этановая кислота CH_3-COOH . Формулы и названия некоторых одноосновных предельных карбоновых кислот даны в таблице 9.

Таблица 9. Предельные одноосновные карбоновые кислоты

Формула	Название
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Муравьиная, или метановая, кислота
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Уксусная, или этановая, кислота
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Пропионовая, или пропановая, кислота
Высшие карбоновые кислоты	
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Пальмитиновая кислота
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Стеариновая кислота

Ответьте на вопросы 1–4, 16 (с. 117). Решите задачу 1 (с. 118).

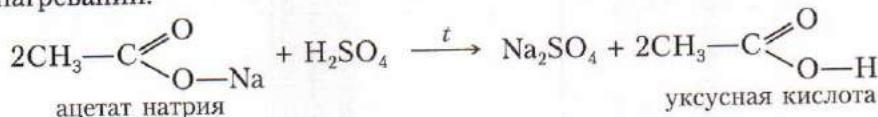
Нахождение в природе. Муравьиная кислота содержится в выделениях муравьев, в крапиве и хвое ели. Ожог крапивой — это результат раздражающего действия муравьиной кислоты. Масляная (бутановая) кислота входит в состав прогорклого масла, а валериановая (пентановая) кислота содержится в корнях валерианы.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... некоторые из карбоновых кислот получаются и расходуются в процессах обмена веществ в очень внушительных количествах. Так, например, в течение суток в организме человека образуется до 400 г уксусной кислоты, что хватило бы для получения 8 л обычного уксуса.

§ 28. Получение, свойства и применение одноосновных предельных карбоновых кислот

Получение. В лаборатории карбоновые кислоты, как и кислоты неорганические, можно получить из их солей, действуя на них серной кислотой при нагревании:



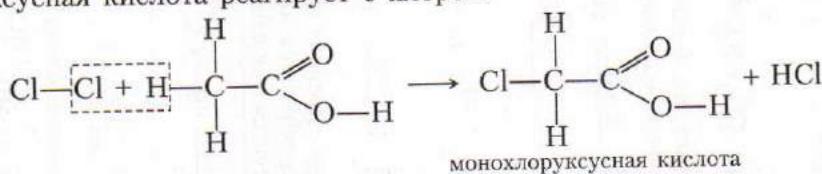
В промышленности карбоновые кислоты получают различными способами (табл. 10).

Ответьте на вопросы 5–7 (с. 117). Решите задачи 2 и 4 (с. 118).

Физические свойства. Низшие карбоновые кислоты — жидкости с острый запахом, хорошо растворимые в воде. С повышением относительной молекулярной массы растворимость кислот в воде уменьшается, а температура кипения повышается. Высшие кислоты, начиная с пеларгоновой (нонановой) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, — твердые вещества, без запаха, нерастворимые в воде.

Химические свойства. Общие свойства карбоновых кислот аналогичны соответствующим свойствам неорганических кислот (табл. 11).

Карбоновые кислоты обладают и некоторыми специфическими свойствами, обусловленными наличием в их молекулах радикалов. Так, например, уксусная кислота реагирует с хлором:



Муравьиная кислота по химическим свойствам несколько отличается от других карбоновых кислот.

1. Из одноосновных карбоновых кислот *муравьиная кислота является самой сильной кислотой.*

2. Из-за особенности строения молекул муравьиная кислота, подобно альдегидам, легко окисляется (реакция «серебряного зеркала»):

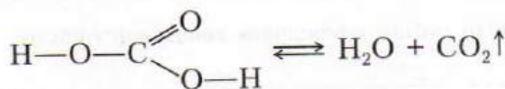
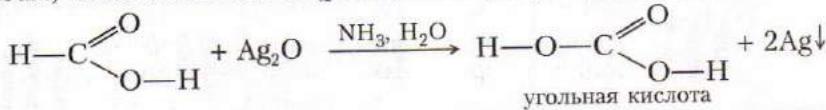


Таблица 10. Основные способы промышленного получения
предельных одноосновных карбоновых кислот

уиле- водо- родов	1. $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} 2\text{H}-\text{C}(\text{OH})=\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	Данный метод наиболее перспективен, его разработал отечественный учёный Н. М. Эмануэль. В этом процессе используется лепешевый бутан
	2. $2\text{C}_{36}\text{H}_{74} + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{ кат.}} 4\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{C}(\text{OH})=\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ стearиновая кислота	
спир- тов	1. $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Укусную кислоту с древних времен получали окислением водных растворов винного спирта (этанола). Под действием кислорода воздуха в присутствии природных катализаторов — ферментов образуется уксусная кислота в вине, забродивших фруктовых соках, варенье
	2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{бактерии}} \text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	
альде- гидов	$2\text{R}-\text{C}(\text{H})=\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} 2\text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$	
Специфи- ческие методы получения	1. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow[\text{кат.}]{0,1 \text{ МПа}} \text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$ Весьма перспективный метод	
	2. $\text{CO} + \text{NaOH} \xrightarrow[t]{0,6-0,8 \text{ МПа}} \text{HCOONa}$	
	3. Уксусную кислоту получают из продуктов пиролиза древесины	

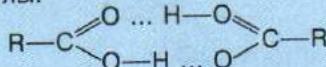
Таблица 11. Химические свойства кислот

Свойства кислот	Химические реакции, характерные для кислот	
	неорганических	органических
1. <i>Молекулы кислот в водном растворе диссоциируют (отщепляют ионы H⁺)</i>	$\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	$\text{HC}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O} \text{--- O --- H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}^-$
2. <i>Кислоты реагируют с металлами</i>	$\begin{aligned} 2\text{HCl} + \text{Mg} &\longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow \\ 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{Mg}^0 &\longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2 \uparrow \\ \text{Mg}^0 + 2\text{H}^+ &\longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow \end{aligned}$	$\begin{aligned} 2\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O} \text{--- OH} + \text{Mg} &\longrightarrow (\text{CH}_3\text{---COO})_2\text{Mg} + \text{H}_2 \uparrow \\ &\text{аметат магния} \end{aligned}$
3. <i>Кислоты реагируют с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами</i>	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MgO} &\longrightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \\ 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{MgO} &\longrightarrow \\ &\longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	$\begin{aligned} 2\text{HCOOH} + \text{MgO} &\longrightarrow (\text{HCOO})_2\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \\ &\text{формиат магния} \\ 2\text{HCOO}^- + 2\text{H}^+ + \text{MgO} &\longrightarrow \\ &\longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \\ 2\text{H}^+ + \text{MgO} &\longrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} &\longrightarrow \\ &\longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$
		$\begin{aligned} \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- &\longrightarrow \\ &\longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}^+ + \text{OH}^- &\longrightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$

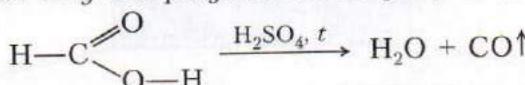
* Вещества, которые образуются при отщеплении воды от органических кислот, называют *анидридами*.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... между молекулами карбоновых кислот образуются более прочные водородные связи, чем между молекулами спиртов. Поэтому молекулы кислот обычно образуют димерные молекулы:



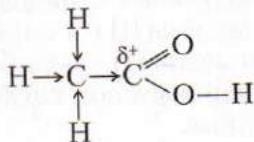
3. При нагревании с концентрированной серной кислотой муравьиная кислота отщепляет воду и образуется оксид углерода(II):



Эту реакцию иногда используют для получения оксида углерода(II) в лаборатории.

■ Как уже было отмечено, самой сильной из одноосновных карбоновых кислот является муравьиная кислота. Уксусная кислота значительно слабее. Следовательно, радикал метил CH_3- (и другие радикалы) влияет на карбоксильную группу. Мы также убедились, что в радикалах карбоновых кислот атомы водорода могут замещаться галогенами. При этом замещение легче происходит в углеводородном звене, которое находится ближе к карбоксильной группе. Следовательно, карбоксильная группа действует на углеводородный радикал, т. е. их влияние взаимно.

Влияние радикала на карбоксильную группу объясняется сдвигом электронной плотности к атому углерода карбоксильной группы. В результате частичный положительный заряд этого атома уменьшается, и его действие на электронную плотность гидроксильной группы ослабляется. Вследствие этого связь между атомами кислорода и водорода в карбоксильной группе становится менее полярной и отщепление иона водорода затрудняется:



Ответьте на вопросы 8–10 (с. 117). Решите задачи 3 и 5 (с. 118).

Применение. Муравьиную кислоту применяют в промышленности в качестве сильного восстановителя. Ее 1,25%-ный раствор в спирте (муравьиный спирт) нашел применение в медицине. Сложные эфиры муравьиной кислоты используют в качестве растворителей и душистых веществ.

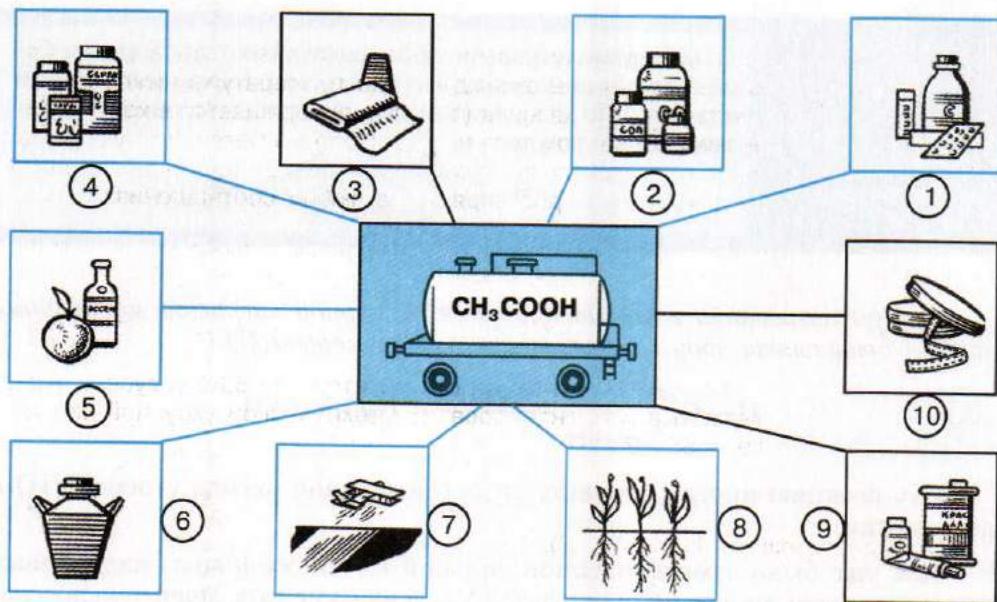


Рис. 30. Получение из уксусной кислоты: 1 — лекарств; 2 — солей; 3 — ацетатного шелка; 4 — средств для консервирования и приправы к пище; 5 — фруктовых эссенций; 6 — растворителей для лаков; 7 — средств для борьбы с насекомыми и болезнями растений; 8 — стимуляторов роста растений; 9 — красителей для тканей; 10 — кинопленки

Наибольшее значение имеет *уксусная кислота* (рис. 30). Она необходима для синтеза красителей (например, индиго), медикаментов (например, аспирина), сложных эфиров, уксусного ангидрида,monoхлоруксусной кислоты и т. д. Большие ее количества расходуются для производства ацетатного волокна, негорючей кинопленки, органического стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи. Широко используют ее соли — ацетаты. Ацетат свинца(II) применяют для получения свинцовых белил и свинцовой примочки в медицине, ацетаты железа(III) и алюминия — в качестве протрав при крашении тканей, ацетат меди(II) — для борьбы с вредителями растений. 3—9%-ный водный раствор уксусной кислоты — уксус — консервирующее средство и приправа к пище.

В продаже встречается уксусная эссенция. Концентрация уксусной кислоты в ней равна 80%. При использовании такой кислоты будьте осторожны — иначе можете получить сильные ожоги. Внимательно читайте на этикетке бутылок с уксусной эссенцией правила ее разбавления водой.

Натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот — основные составные части мыла (см. табл. 12).

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... безводная уксусная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом, при охлаждении до температуры ниже, чем ее температура плавления ($16,3^{\circ}\text{C}$), превращается в кристаллическую массу, похожую на лед. Поэтому безводную уксусную кислоту называют *ледяной уксусной кислотой*. В воде, спирте и эфире она растворяется в любых соотношениях.

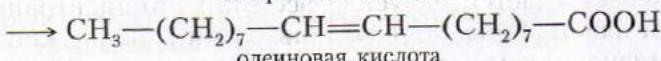
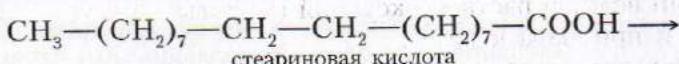
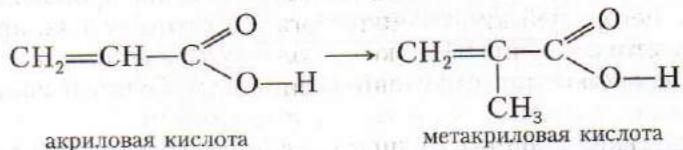
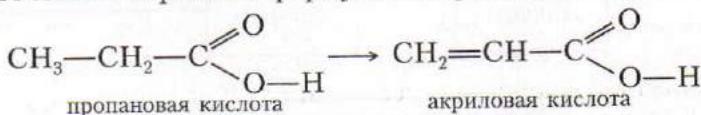
... если потребуется отвинтить ржавую гайку, например на коллекторе автомашины, то рекомендуется вечером положить на нее тряпку, смоченную в уксусной кислоте. Утром отвинтить эту гайку будет значительно легче.

... в уксусной эссенции содержится 60—80% уксусной кислоты, а в концентрированной технической уксусной кислоте — 95—96%.

Ответьте на вопросы 11—14 (с. 117).

§ 29. Краткие сведения о непредельных карбоновых кислотах

Подобно тому как из формул предельных углеводородов можно вывести формулы непредельных углеводородов, от формул предельных карбоновых кислот можно перейти к формулам *непредельных карбоновых кислот*:

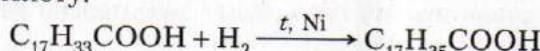


Олеиновая и линолевая кислоты в виде сложных эфиров глицерина входят в состав растительных жиров.

Непредельные карбоновые кислоты обладают свойствами кислот и непредельных углеводородов:

1. Как кислоты они реагируют с основаниями, спиртами и т. д. В этих реакциях образуются соли и сложные эфиры.

2. Как непредельные соединения они участвуют в реакциях присоединения, полимеризации и окисления. Например, олеиновая кислота обесцвечивает бромную воду. При взаимодействии с водородом она превращается в стеариновую кислоту:



На этом свойстве основано получение твердых жиров из растительных масел.

▲ Генетическая связь карбоновых кислот с другими классами органических соединений отражена в схеме 14.

Схема 14



Ответьте на вопросы 15, 17, 18 (с. 117–118)

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... краски, содержащие олифу, высыхают (окисляются) тем легче, чем более ненасыщенными являются карбоновые кислоты, входящие в ее состав. Процесс высыхания можно ускорить, если к высыхающим маслам добавить специальные ускорители — сиккативы (соли свинца, марганца, кобальта). Наиболее активными являются кобальтовые добавки.

?

1. Какие соединения относят к карбоновым кислотам; как их классифицируют? Приведите по одному примеру из каждой группы кислот.

2*. Изобразите электронную формулу уксусной кислоты и поясните, как происходит перекрывание и сдвиг электронных орбиталей при образовании химических связей в карбоксильной группе.

3*. Как изменяются свойства водородных атомов гидроксильных групп в ряду веществ: одноатомные спирты, многоатомные спирты, фенолы, карбоновые кислоты? Почему?

4. Какие две кислоты имеют общую молекулярную формулу $C_4H_8O_2$? Назовите их.

5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно получить карбоновые кислоты: а) взаимодействием солей карбоновых кислот с концентрированной серной кислотой; б) окислением альдегидов; в) окислением спиртов; г) каталитическим окислением предельных углеводородов.

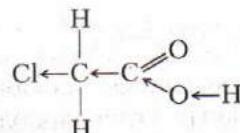
6. При крекинге нефти образуется этилен, который можно использовать для получения уксусной кислоты. Приведите уравнения соответствующих реакций.

7. Напишите уравнения, при помощи которых можно получить уксусную кислоту: а) из метана; б) из карбоната кальция и других необходимых для этого процесса веществ.

8. Восстановите левые части уравнений химических реакций по известным правым:

- 1) ... + ... $\rightarrow CH_3COONa + H_2O$
- 2) ... + ... $\rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2$
- 3) ... + ... $\rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2O$
- 4) ... + ... $\rightarrow HCOOC_2H_5 + H_2O$

9*. На схеме строения молекулы монохлоруксусной кислоты указан сдвиг электронной плотности:



Как можно объяснить это явление? Какая из кислот — монохлоруксусная $ClCH_2-COOH$ или уксусная CH_3-COOH — должна быть более сильной? Ответ мотивируйте.

10*. Поясните сущность взаимного влияния карбоксильной группы и радикала в молекулах карбоновых кислот.

11. Почему из всех карбоновых кислот только муравьиную можно применять в качестве восстановителя?

12. Как используют муравьиную, уксусную и высшие карбоновые кислоты?

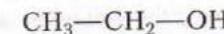
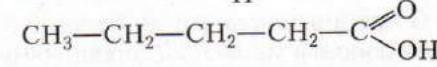
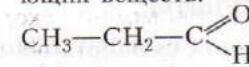
13. Составьте уравнения реакций, при помощи которых из натриевой соли муравьиной кислоты можно получить оксид углерода(II).

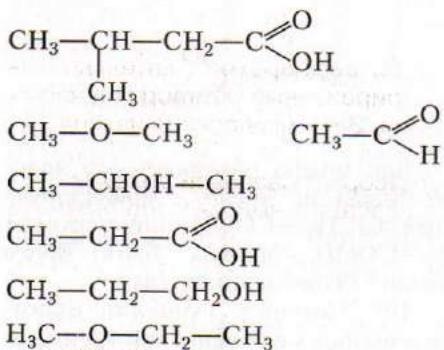
14. Образование сложного эфира происходит при взаимодействии уксусной кислоты с

- 1) $H-COOH$
- 2) C_2H_5OH
- 3) CH_3-CHO
- 4) $(C_2H_5OO)_2Mg$

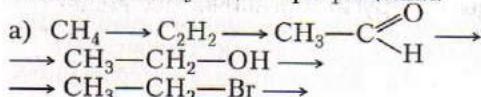
15. Возможна ли *цис*- и *транс*-изомерия непредельных кислот? Рассмотрите это на примере непредельных кислот, молекулярная формула которых $C_{17}H_{33}COOH$, и изобразите строение молекул этих изомеров.

16. Из веществ, формулы которых даны ниже, выпишите отдельно: а) гомологи; б) изомеры. Под формулами подпишите названия соответствующих веществ:





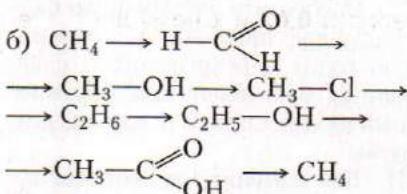
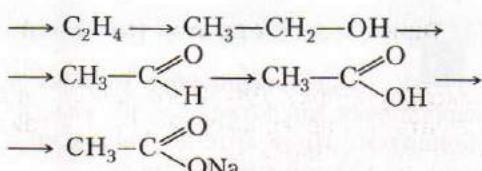
17. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



1. При анализе вещества нашли, что в его состав входят углерод, водород и кислород, массовые доли которых равны соответственно 0,4, 0,0666 и 0,5334. Найдите молекулярную формулу и назовите это вещество, если известно, что плотность его паров по воздуху равна 2,07.

2. Какую массу (в г) уксусной кислоты можно получить из 112 л ацетилена (н. у.)?

3. Вычислите массу (в г) раствора с массовой долей муравьиной кислоты 70%, потребовавшегося для нейтрализации 2 кг раствора, в котором



18. Напишите уравнения химических реакций, подтверждающих генетическую связь между классами органических соединений в схеме 14.

массовая доля гидроксида натрия равна 0,7. Какая соль и сколько граммов ее получится?

4. Какой объем метана потребуется, чтобы синтезировать 30 т муравьиной кислоты, если массовая доля выхода продукта реакции составляет 90% (н. у.)?

5. Какая соль и сколько граммов ее получится, если для нейтрализации 112 г раствора с массовой долей гидроксида калия 0,1 израсходовали 18 г щавелевой кислоты $\text{HOOC}-\text{COOH}$?

Лабораторные опыты

5. Получение этанала окислением этанола

В пробирку налейте не более 0,5—1 мл этанола и погрузите в него раскаленную спираль из медной проволочки.

Задание для самостоятельного вывода. Какие вещества образуются при взаимодействии этанола с оксидом меди(II)? Напишите уравнение реакции.

6. Окисление метаналя (этаналя)

1. **Окисление метаналя (этаналя) оксидом серебра(I).** Тщательно вымойте пробирку. Для этого налейте в нее концентрированный раствор гидроксида натрия и несколько минут нагревайте до кипения. Затем гидроксид натрия вылейте и пробирку несколько раз промойте дистиллированной водой. В чистую пробирку налейте 2 мл свежеприготовленного раствора с массовой долей нитрата серебра(I) 0,02 и к нему добавьте по каплям разбавленный раствор аммиака до растворения появившегося осадка. К полученному раствору добавьте несколько капель раствора метаналя (или этаналя). Пробирку поместите в стакан с горячей водой.

2. **Окисление метаналя (этаналя) гидроксидом меди(II).** В пробирку налейте 1 мл раствора с массовой долей сульфата меди(II) 0,02 и 1 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия 0,1. Полученную смесь нагрейте.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Что образуется при окислении альдегидов? Как можно отличить альдегиды от других органических веществ? 2. Почему при взаимодействии альдегидов с гидроксидом меди(II) появляется желтый, а затем красный осадок? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Практическая работа 3

Получение и свойства карбоновых кислот

1. **Получение уксусной кислоты.** Поместите в пробирку 2–3 г ацетата натрия и прибавьте 1,5–2 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку (рис. 31). Смесь нагревайте на пламени до тех пор, пока в пробирке-приемнике не будет 1,0–1,5 мл жидкости.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Какое вещество образовалось в пробирке-приемнике? Какие свойства уксусной кислоты это подтверждают? 2. Составьте уравнение соответствующей реакции.

2. **Взаимодействие уксусной кислоты с некоторыми металлами.** В две пробирки налейте по 1 мл раствора уксусной кислоты. В одну пробирку всыпьте немного стружек магния, а в другую — несколько гранул цинка. В первой пробирке происходит бурная реакция, а во второй реакция протекает спокойно (иногда она начинается только при нагревании).

Задание для самостоятельного вывода. Как уксусная кислота реагирует с магнием и цинком? Сравните скорость этих реакций и напишите уравнения в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

3. **Взаимодействие уксусной кислоты с основаниями.** Налейте в пробирку 1–1,5 мл раствора гидроксида натрия и добавьте несколько капель раствора фенолфталеина. При добавлении уксусной кислоты малиновая окраска фенолфталеина исчезает.

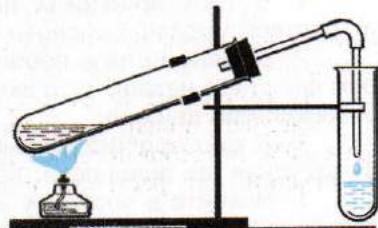


Рис. 31. Получение уксусной кислоты

4. Взаимодействие уксусной кислоты со спиртами. В пробирку налейте 2 мл раствора уксусной кислоты. Прилейте 2 мл изоамилового спирта. Затем осторожно добавьте 1 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с длинной стеклянной трубкой-холодильником. Смесь осторожно подогрейте на водяной бане.

После охлаждения добавьте к содержимому пробирки несколько миллилитров воды. При этом образуются маслянистые капли нерастворимого в воде изоамилового эфира уксусной кислоты с характерным запахом грушевой эссенции.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Какие свойства уксусной кислоты сходны со свойствами минеральных кислот? 2. Какие вещества образуются при взаимодействии уксусной кислоты с основаниями? При помощи каких опытов это можно доказать? 3. Какие вещества образуются при взаимодействии уксусной кислоты со спиртами? Напишите уравнение соответствующей реакции.

5. Окисление муравьиной кислоты оксидом серебра(I). В чистую пробирку налейте 2 мл свежеприготовленного раствора с массовой долей нитрата серебра(I) 0,02. Добавьте немного разбавленного раствора аммиака до растворения появившегося осадка. Затем добавьте несколько капель муравьиной кислоты и пробирку со смесью нагрейте в колбе с горячей водой.

Задание для самостоятельного вывода. Почему из всех карбоновых кислот только для муравьиной кислоты характерна реакция «серебряного зеркала»? Напишите уравнение соответствующей реакции.

Практическая работа 4

Решение экспериментальных задач на распознавание органических веществ

1. В трех пробирках даны следующие вещества: а) гексан; б) бензол; в) раствор уксусной кислоты. Определите каждое из веществ.

2. Выданы четыре пробирки: а) с глицерином; б) с этанолом; в) с раствором фенолята натрия; г) с формалином. Определите, в какой пробирке находится каждое из веществ.

3. В трех пробирках даны следующие карбоновые кислоты: а) муравьиная; б) уксусная; в) олеиновая. Как различить эти вещества?

4. Налейте в пробирку 2 мл этанола, прилейте к нему 2 мл разбавленного раствора перманганата калия и добавьте несколько капель серной кислоты. Нагрейте смесь. Почему изменилась окраска раствора?

Сложные эфиры образуются при взаимодействии кислот со спиртами.

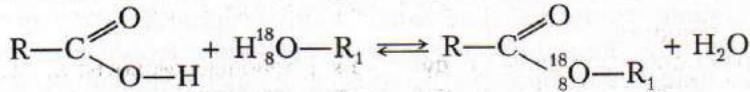
К сложным эфирам относятся также животные жиры и растительные масла, но они значительно отличаются от других сложных эфиров по некоторым свойствам и их роли в биохимических процессах. Поэтому жиры принято рассматривать отдельно, как частный пример сложных эфиров.

§ 30. Сложные эфиры

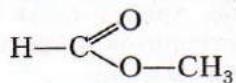
К сложным эфирам относят органические вещества, которые образуются в реакциях кислот со спиртами. Эти реакции идут с отщеплением воды.

Общая формула сложных эфиров $R-C(=O)-O-R_1$, где R и R₁ – радикалы углеводородов, одинаковые или разные.

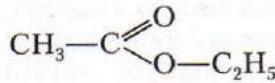
Долгое время ученые предполагали, что при взаимодействии кислот со спиртами водород должен отщепляться от молекулы кислоты, а гидроксильная группа – от молекулы спирта. Однако при помощи изотопа кислорода с массовым числом 18 ученым удалось установить, что гидроксильная группа отщепляется от молекулы карбоновой кислоты:



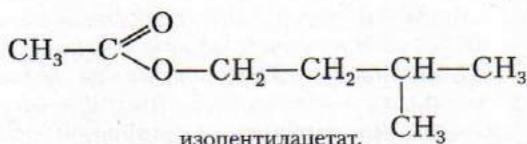
Номенклатура. Названия сложных эфиров образуют от названий соответствующих кислот и спиртов, например:



метилформиат,
или метиловый эфир муравьиной кислоты



этилацетат,
или этиловый эфир уксусной кислоты



изопентилацетат,
или изопентиловый эфир уксусной кислоты

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

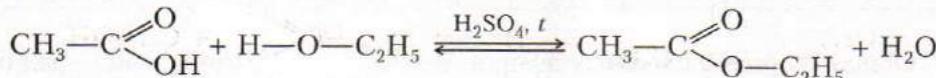
... дифениловый эфир имеет запах герани, а β -фенилэтиловый спирт — запах розы.

... обычный человек без труда различает и запоминает до 1000 запахов, а специалист способен различить 10 000—17 000 запахов.

... в древних Афинах любая красавица знала, что руки должны пахнуть мяты, а лицо — пальмовым маслом. Римляне опрыскивали благовониями не только свою одежду, но даже улицы, по которым должен проехать император.

Нахождение в природе. Сложные эфиры содержатся в цветах, фруктах, ягодах; они определяют их специфический запах.

Получение. Сложные эфиры в лаборатории получают главным образом при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами в присутствии концентрированной серной кислоты:



Реакции образования сложных эфиров называют *реакциями этерификации* (от лат. *aether* — эфир). Реакции этерификации обратимы. Чтобы сместить равновесие этой реакции в сторону выделения сложного эфира, обычно пользуются концентрированной серной кислотой, которая связывает воду. Сложные эфиры получают также при взаимодействии минеральных кислот со спиртами, например при нитровании глицерина.

Физические свойства. Сложные эфиры простейших одноосновных кислот и спиртов — жидкости, легче воды, летучие и в большинстве случаев обладающие приятным запахом. Например, изопентиловый эфир уксусной кислоты (изопентилацетат) имеет запах груш, бутиловый эфир масляной кислоты — ананасов.

■ Температуры кипения и плавления сложных эфиров ниже, чем соответствующих органических кислот. В воде растворимы только сложные эфиры с небольшой относительной молекулярной массой.

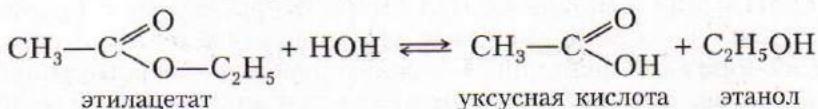
ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... сложные эфиры могут образовывать и неорганические кислоты. Например, эфиры азотной кислоты $\text{R}-\text{O}-\text{NO}_2$ взрывоопасны. Эфир азотистой кислоты и изоамилового спирта — изопентилнитрит $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{O}-\text{NO}$ — противоядие при отравлении синильной кислотой и ее солями.

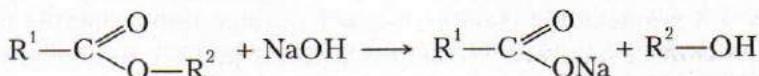


Рис. 32. Получение из сложных эфиров: 1 — духов и одеколонов; 2 — фруктовых эссенций; 3 — растворителей для лаков; 4 — волокна нитрона; 5 — полиметилакрилата

Химические свойства. Характерное свойство сложных эфиров — взаимодействие их с водой (гидролиз):



Гидролиз протекает как в кислой, так и в щелочной среде. В кислой среде гидролиз остается обратимым процессом. В щелочной среде гидролиз становится необратимым, поскольку щелочь связывает карбоновую кислоту в соль:



Реакцию гидролиза сложного эфира называют *омылением*.

Применение (рис. 32). Сложные эфиры применяют в качестве добавок при производстве освежающих напитков, конфет и других пищевых продуктов, а также в парфюмерии. Некоторые из них являются растворителями лаков.

Сложные эфиры метилакрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ и метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$ широко используют в производстве пластмасс.

Генетическая связь между сложными эфирами и другими классами органических веществ показана на схеме 13 (с. 105).

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 1–8 (с. 128). Решите задачи 1 и 2 (с. 129).

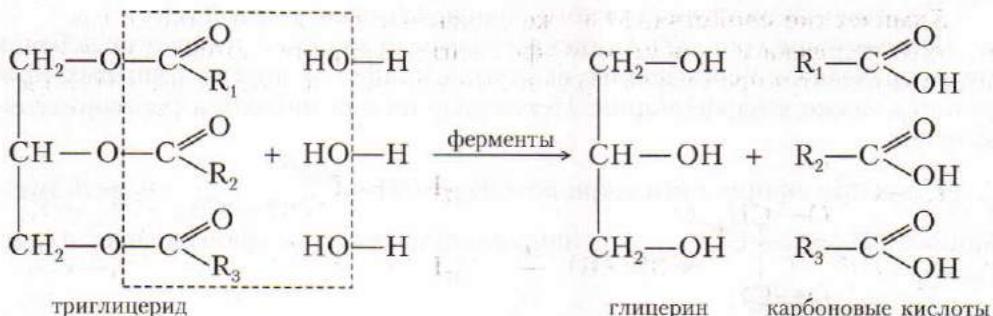
§ 31. Жиры

Строение жиров. Жиры в природе. В курсе неорганической химии изучались два метода определения состава веществ: анализ и синтез (8 класс, § 29). Для выяснения состава жиров ученые использовали оба эти метода. При нагревании жиров с водой (в щелочной среде) французский ученый Э. Шеврель установил, что жиры расщепляются и образуются глицерин и различные карбоновые кислоты. Другой французский ученый — М. Бертло в 1854 г. осуществил обратный процесс: при нагревании глицерина с высшими карбоновыми кислотами он получил жиры и воду. На основании этих экспериментов сделали вывод, что *жиры — это сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот* (триглицериды).

Твердые жиры образованы преимущественно высшими предельными карбоновыми кислотами — стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$, пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$ и некоторыми другими.

Жидкие жиры образованы главным образом высшими непредельными карбоновыми кислотами — олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$, линолевой $C_{17}H_{31}COOH$ и линоленовой $C_{17}H_{29}COOH$. Жиры наряду с углеводами и белками входят в состав организмов животных и растений. Жиры выполняют разнообразные функции, в первую очередь — строительную. Они входят в состав клеток. Жиры являются теплоизоляторами (слой подкожной жировой клетчатки), используются для синтеза некоторых гормонов. Поэтому употребление пищи без жира ведет к нарушениям работы центральной нервной системы и ослаблению иммунитета.

Жиры — важная составная часть пищи человека и животных. При окислении жиров в организме выделяется значительно больше энергии, чем при окислении углеводов и белков. Когда в органы пищеварения поступают жиры, то под влиянием ферментов они гидролизуются на глицерин и соответствующие кислоты:



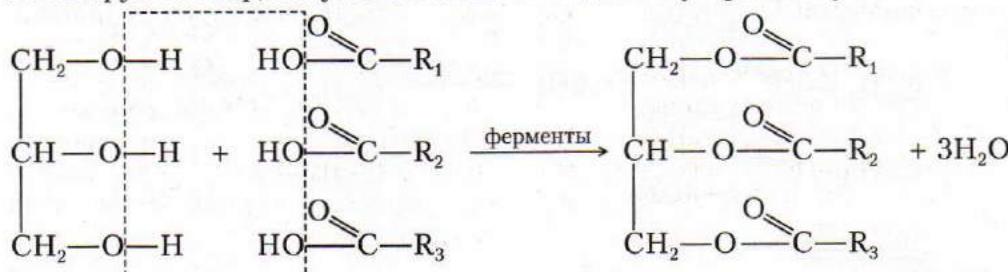
Радикалы R_1 , R_2 и R_3 означают, что одновременно образуются разные карбоновые кислоты.

Французский химик, академик, государственный деятель. Синтезировал (1854) аналоги стеарина, пальмитина, олеина и других жиров. Путем гидратации этилена получил этиловый спирт (1854). Впервые получил бензол, фенол, нафталин (1851). Из воды и оксида углерода(II) синтезировал муравьиную кислоту (1862). На основе ацетилена получил ряд ароматических углеводородов (1866).

**Берто
(Бертело)**
**Пьер Эжен
Марселен**
(1827–1907)



Продукты гидролиза всасываются ворсинками кишечника, а затем синтезируется жир, но уже свойственный данному организму:

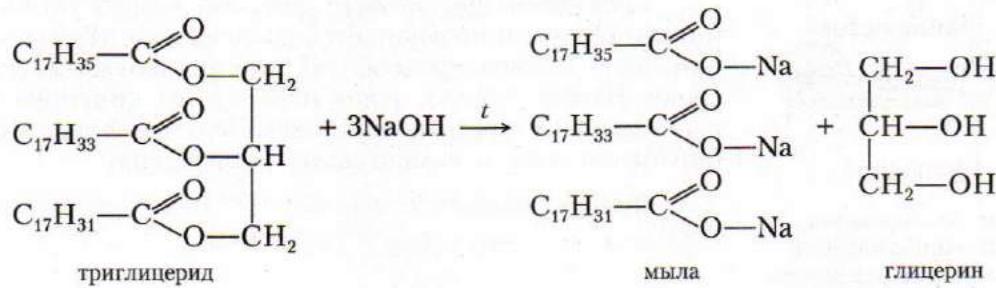


Потоком крови жиры переносятся в другие органы и ткани организма, где накапливаются или снова гидролизуются и постепенно окисляются до оксида углерода(IV) и воды.

Физические свойства. Животные жиры в большинстве случаев твердые вещества, но встречаются и жидкие (рыбий жир).

Растительные жиры чаще всего жидкие вещества (их называют маслами); известны и твердые растительные жиры (кокосовое масло).

Химические свойства. Мы уже выяснили, что жиры в организме животных и человека в присутствии ферментов гидролизуются. Кроме реакций с водой, для жиров характерно также взаимодействие со щелочами (реакция омыления):



ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... встречаются твердые жиры, в состав которых входят остатки низших карбоновых кислот. Например, в коровьем масле содержится сложный эфир масляной кислоты.

... чтобы маргарин имел желтый цвет, в него добавляют немного каротина, который содержится, например, в моркови. Каротин называют также привитиом А, так как в организме животных он может превращаться в витамин А.

Так как в состав растительных масел входят сложные эфиры непредельных карбоновых кислот, то их можно подвергнуть гидрированию. При этом они превращаются в предельные соединения (твердые жиры):

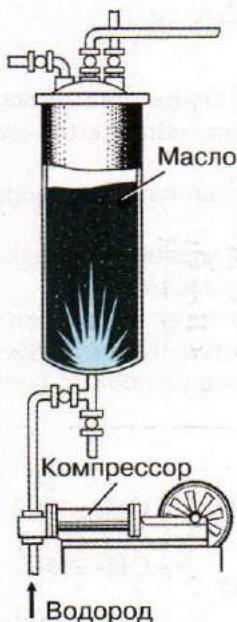
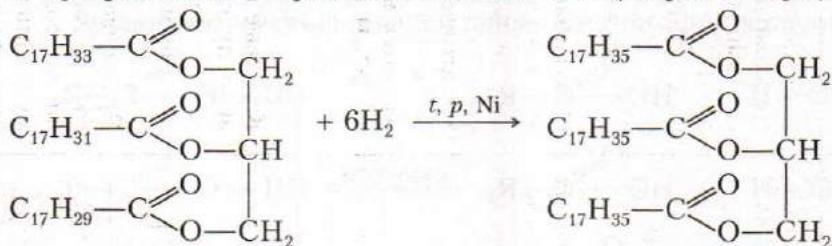


Рис. 33. Автоклав для гидрирования растительных масел

Таким образом из растительного масла в промышленности получают маргарин.

Реакции гидрирования осуществляют в специальных автоклавах (рис. 33).

Применение. Жиры в основном применяют в качестве пищевого продукта.

Еще недавно жиры использовали для получения мыла. Но в настоящее время на производство моющих средств главным образом идут продукты переработки нефти (табл. 12).

Синтетические моющие средства весьма устойчивы и с трудом подвергаются разрушению. Поэтому они могут оказать вредное действие на окружающую среду. Чтобы сточные воды очистить от синтетических моющих средств, их подвергают длительному биологическому и химическому разложению.

Ответьте на вопросы 9–16 (с. 128–129). Решите задачи 3 и 4 (с. 129).

Таблица 12. Моящие средства

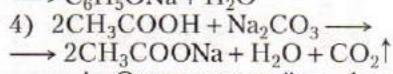
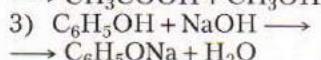
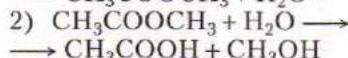
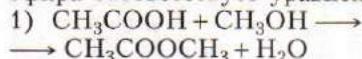
Виды	Получение	Свойства
1. Мыло (твердое) – натриевые соли высших карбоновых кислот	<p>1. Высшие карбоновые кислоты получаются при крекинге и окислении нефтепродуктов:</p> $2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{C}\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}\text{O}$	<p>Натриевые соли карбоновых кислот, об разованные сильными основаниями и слабыми кислотами, подвергаются гидролизу.</p> $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
2. Натриевые соли (мыло) получают при взаимодействии щелочи и соды с высшими карбоновыми кислотами:	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">стекрат натрия</p>	<p>Образовавшаяся щелочь эмульгирует, частично разлагает жиры и освобождает прилипшую к ним грязь. Карбоновые кислоты с водой образуют пену, которая захватывает частицы грязи. Если вода жесткая, то мыло не пенится, так как об разуются нерастворимые соли:</p> $2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca} \downarrow + 2\text{NaHCO}_3$ <p style="text-align: center;">стекрат кальция</p>
2. Жидкое мыло – калиевые соли высших карбоновых кислот	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{KOH} \xrightarrow{t} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	<p>Калиевые соли по сравнению с натриевыми лучше растворимы в воде и поэтому обладают более сильным моющим действием</p>
3. Синтетические моющие средства – натриевые соли сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты (сульфогаслом)	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Преимущество синтетических моющих средств заключается в том, что их калиевые соли растворимы в воде. Поэтому в отличие от обычного мыла они не утрачивают моющее действие и в жесткой воде</p>

?

1. Какие вещества называют сложными эфирами? Составьте два-три уравнения реакций их образования.

2. Какой вид изомерии характерен для сложных эфиров? Напишите формулы двух-трех изомеров и их названия.

3. Процессу гидролиза сложного эфира соответствует уравнение:

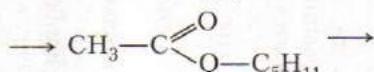
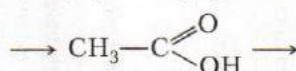
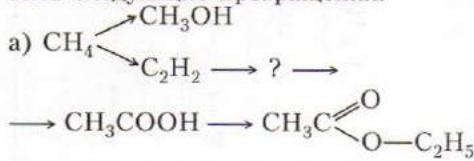


4. Охарактеризуйте физические и химические свойства сложных эфиров. Напишите уравнения соответствующих реакций.

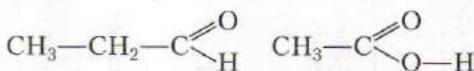
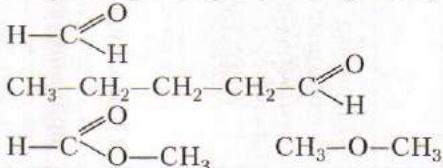
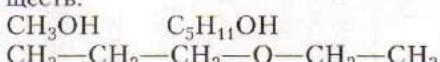
5. Где применяют сложные эфиры?

6. Напишите уравнения реакций, при помощи которых из угля и известняка можно получить этилацетат, а из последнего — метан.

7. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



8. Даны формулы следующих веществ:



Выпишите отдельно формулы изомеров и гомологов и поставьте под ними названия соответствующих веществ.

9. Какие вещества называют жирами и при помощи каких методов ученики определили их состав?

10. Чем отличаются твердые жиры от жидких? Изобразите структурные формулы некоторых важнейших карбоновых кислот, которые входят в состав растительных масел.

11. Охарактеризуйте роль жиров в организме животных. Приведите уравнения реакций, поясняющих превращение жиров в организме.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

...синтетические моющие порошки, не содержащие соду и другие щелочные вещества, рекомендуют для стирки шерстяных и шелковых изделий, для которых щелочь вредна. Порошки, имеющие в своем составе соду, силикат и полифосфат натрия, используют для стирки хлопчатобумажных и льняных тканей, так как на них щелочь не действует.

12. Какие свойства характерны для жиров? Напишите соответствующие уравнения реакций.

13. Для каких целей применяют жиры?

14. Если на раствор мыла по-действовать серной кислотой, то на поверхность всплывает твердое нерастворимое в воде вещество. Составьте уравнение реакции, назовите это вещество.

● 1. Какую массу (в г) этилацетата можно получить из 120 г уксусной кислоты и 138 г этанола, если выход сложного эфира составляет 90% от теоретически возможного?

2. Из метана получили 6 кг метилформиата. Напишите соответствующие уравнения реакций и вычислите, какой объем метана израсходован (н. у.).

3. Какая масса (в т) чистого глицерида олеиновой кислоты потребует-

15. При стирке белья в жесткой воде расход мыла значительно увеличивается. Чем это можно объяснить? Ответ поясните уравнениями реакций.

16. Каков состав и в чем преимущества синтетических моющих средств по сравнению с обычным мылом?

ся, чтобы получить 5,83 т глицерина, если известно, что в процессе гидролиза удается расщепить 85% массы жиров?

4. Какую массу мыла (в т) с массовой долей стеарата натрия, равной 0,7, можно получить, если действовать гидроксидом натрия на 1,5 т жиров, в которых массовая доля глицерида стеариновой кислоты равна 0,8?

Лабораторные опыты

7. Растворимость жиров, доказательство их непредельного характера, омыление жиров

1. **Растворимость жиров.** В первую пробирку налейте 2 мл бензина, во вторую — воды, в третью — этанола, в четвертую — бензола, а в пятую — тетрахлорметана. (Учитывая высокую токсичность бензола и тетрахлорметана, эксперимент должен проводить учитель или лаборант, но не все учащиеся.) Во все пробирки с веществами поместите по кусочку жира и встряхните.

2. **Доказательство непредельного характера жиров.** В одну пробирку налейте 2 мл подсолнечного масла, в другую — льняного масла, а в третью поместите кусочек твердого животного жира. К содержимому всех пробирок добавьте немного бромной воды. (Третью пробирку предварительно нагрейте до расплавления жира.)

Задания для самостоятельных выводов. 1. Каково отношение жиров к воде? 2. В какой из выданных вам жидкостей жиры растворяются лучше всего? 3. Каким растворителем вы будете пользоваться для выведения жировых пятен на ткани? 4. В какой из пробирок бромная вода обесцвекилась лучше всего? О чём это свидетельствует?

3. **Омыление жиров.** В фарфоровую чашечку поместите 3 г жира, маргарина или сливочного масла и прилейте 7—8 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия 0,2. Для ускорения реакции добавьте 1—2 мл этанола. Смесь кипятите 15—20 мин, помешивая стеклянной палочкой и добавляя воду до исход-

ного уровня. Чтобы проверить, не остался ли непрореагировавший жир, немного горячей смеси влейте в пробирку с горячей водой. Если при охлаждении на поверхности воды не всплывают капельки жира, то процесс омыления завершен. Если капельки жира всплывают, тогда кипячение смеси продолжайте.

После окончания реакции омыления к полученной массе добавьте 0,5 г хлорида натрия и еще кипятите 1—2 мин.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Какое вещество появилось на поверхности воды в результате проделанного опыта? 2. Напишите уравнение происходящей реакции. 3. Для каких практических целей используют процесс омыления жиров?

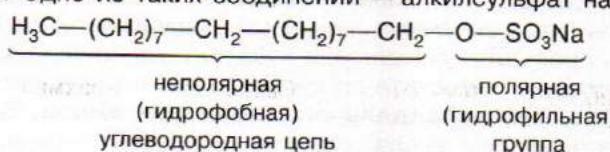
8. Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств

1. Приготовьте в трех колбах по 50 мл разбавленных растворов: а) мыла; б) одного из синтетических порошкообразных моющих средств; в) одного из синтетических жидкых моющих средств. Налейте по 2—3 мл приготовленных растворов в пробирки и добавьте к ним несколько капель раствора фенолфталеина.

Если моющее средство предназначено для стирки хлопчатобумажных тканей, то реакция бывает щелочной, а если для шелковых и шерстяных тканей — нейтральной. Поэтому окраска индикаторов в растворах синтетических моющих средств меняется по-разному.

2. В три пробирки налейте по 4—5 мл воды, содержащей ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . В первую пробирку при встряхивании добавьте по каплям раствор мыла, во вторую и третью — ранее приготовленные растворы синтетических моющих средств.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Почему раствор мыла имеет щелочную реакцию? Ответ поясните уравнением реакции. 2. Какое из моющих средств следует использовать для стирки: а) хлопчатобумажных тканей; б) шелковых и шерстяных тканей; в) в жесткой воде? 3. На основании проделанных вами опытов сделайте вывод о преимуществах различных моющих средств. 4. Основу синтетических моющих средств составляют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Одно из таких соединений — алкилсульфат натрия:



Составьте схему моющего действия ПАВ, где 1 — прилипшая к поверхности частица (например, жир); 2 — адсорбция молекул ПАВ на этой частице; 3 — отрыв частицы от поверхности и переход ее в моющий раствор; 4 — вынос частицы на поверхность раствора.

Углеводы широко распространены в природе и играют большую роль в биологических процессах. К углеводам относят, например, виноградный сахар, или глюкозу, свекловичный (тростниковый) сахар, или сахарозу, крахмал и клетчатку (целлюлозу). Название «углеводы» возникло в связи с тем, что химический состав большинства соединений этого класса выражался общей формулой $C_n(H_2O)_m$. Дальнейшее исследование углеводов показало, что такое название является неточным. Во-первых, найдены углеводы, состав которых не отвечает этой формуле. Во-вторых, известны соединения (формальдегид CH_2O , уксусная кислота $C_2H_4O_2$), состав которых хотя и соответствует общей формуле $C_n(H_2O)_m$, но по свойствам они отличаются от углеводов.

Углеводы в зависимости от их строения можно подразделить на *моносахариды*, *дисахариды* и *полисахариды*.

Молекулы моносахаридов могут содержать от трех до десяти атомов углерода. Названия моносахаридов оканчиваются на *-оза*. Поэтому в зависимости от числа атомов углерода в молекуле моносахариды подразделяют на *триозы*, *тетрозы*, *пентозы*, *гексозы* и т. д. Наибольшее значение имеют гексозы и пентозы.

Классификация углеводов отражена в схеме 15.

Схема 15



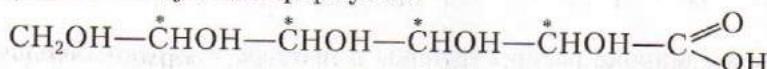
§ 32. Глюкоза

Строение молекул. При изучении состава глюкозы выяснили, что ее простейшая формула CH_2O , а молярная масса 180 г/моль. Отсюда можно сделать вывод, что молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

Для установления структурной формулы молекулы глюкозы необходимо знать ее химические свойства. Экспериментально доказали, что один моль глюкозы реагирует с пятью молями уксусной кислоты с образованием сложного эфира. Это означает, что в молекуле глюкозы имеется пять гидроксильных групп. Так как глюкоза с аммиачным раствором оксида серебра(I) дает реакцию «серебряного зеркала», то в ее молекуле должна быть также альдегидная группа.

Опытным путем также доказали, что глюкоза имеет неразветвленную углеродную цепь.

На основании этих данных строение молекулы глюкозы упрощено можно выразить следующей формулой:



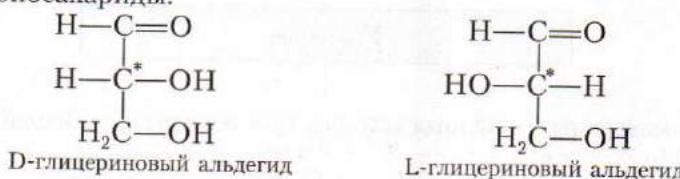
Как видно из структурной формулы, глюкоза является одновременно многоатомным спиртом и альдегидом, т. е. альдегидоспиртом.

Так как в молекуле глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ шесть атомов углерода, то она является представителем гексоз.

■ Рассмотрим пространственное строение глюкозы. Альдегидная формула глюкозы имеет четыре *асимметрических* атома углерода, т. е. четыре атома, окруженные четырьмя разными заместителями. В формулах асимметрические атомы обозначают звездочкой.

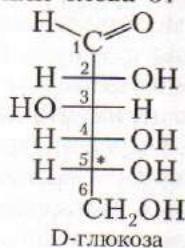
Для углеводов характерна *оптическая (зеркальная) изомерия*. Это вид пространственной изомерии, зависящий от различного расположения в пространстве четырех различных групп вокруг асимметрического атома углерода и характеризующийся тем, что оба изомера похожи один на другой так же, как похожи предмет и его зеркальное изображение, т. е. как похожи правая и левая рука.

Зеркальные изомеры обозначают латинскими буквами D и L (право- и левовращающие формы). Это оптические антиподы. В природе обнаружены только D-моносахариды.



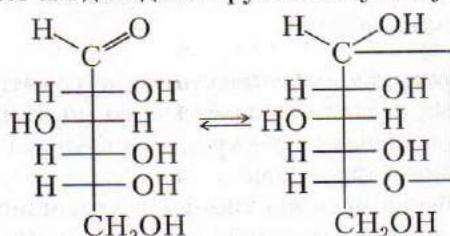
Далее в ряду углеводов число асимметрических атомов углерода увеличивается.

Чтобы показать пространственное строение углевода, углеродную цепь располагают по вертикали; сверху находится первый по нумерации атом углерода, гидроксильные группы в зависимости от пространственного расположения оказываются справа или слева от углеродной цепи.



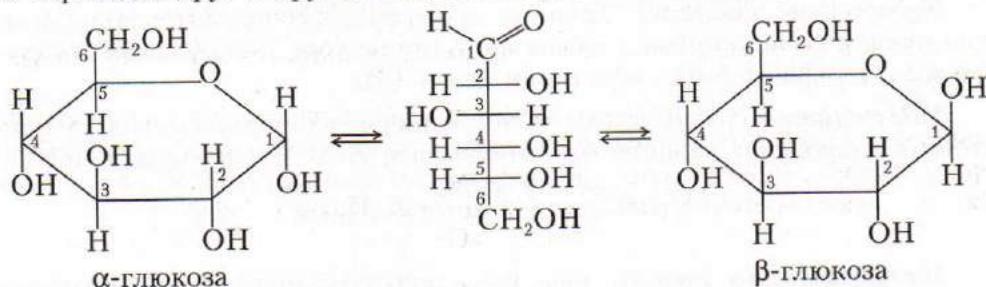
Заместитель (OH) при наиболее удаленном от карбонильной группы асимметрическом атоме углерода находится справа.

Дальнейшие исследования показали, что, кроме молекул с открытой цепью, для глюкозы характерны молекулы циклического строения. Это объясняется тем, что молекулы глюкозы вследствие вращения атомов углерода вокруг связей могут принимать изогнутую форму и гидроксильная группа пятого атома углерода может приблизиться к альдегидной группе. В последней под воздействием гидроксильной группы разрывается π -связь. К свободной связи присоединяется атом водорода, и образуется шестичленное кольцо, в котором альдегидная группа отсутствует:

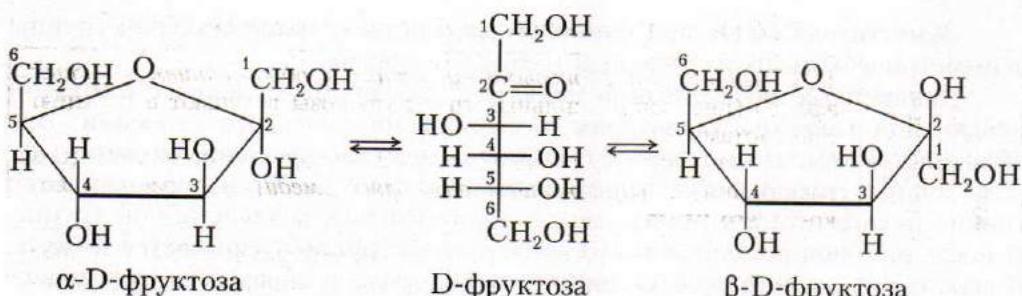


В молекулах глюкозы с открытой цепью альдегидная группа может свободно вращаться вокруг σ -связи, которая находится между первым и вторым атомами углерода. В молекулах циклической формы такое вращение невозможно. По этой причине циклическая форма молекул глюкозы может иметь различное пространственное строение: а) α -форма глюкозы — гидроксильные группы при первом и втором углеродных атомах расположены по одну сторону кольца молекулы и б) β -форма глюкозы — гидроксильные группы находятся по разные стороны кольца молекулы.

В растворе все формы глюкозы — линейная и циклические — постоянно переходят друг в друга, находятся в равновесии:



Молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, кроме глюкозы, имеют и другие углеводы. Так, в молекуле фруктозы содержатся функциональные группы, характерные для спиртов ($-\text{OH}$) и кетонов ($>\text{C}=\text{O}$). Вследствие этого фруктоза является кетооспиртом. Ее молекулы тоже имеют циклическое строение.



Фруктоза — изомер глюкозы.

Нахождение в природе. В свободном виде глюкоза содержится почти во всех органах зеленых растений. Особенno ее много в соке винограда, поэтому глюкозу иногда называют виноградным сахаром. Мед в основном состоит из смеси глюкозы и фруктозы.

В организме человека глюкоза содержится в мышцах, в крови и в небольших количествах во всех клетках.

▲ В природе глюкоза наряду с другими углеводами образуется в результате реакции фотосинтеза:

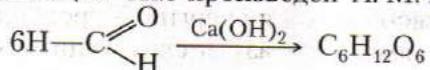


В процессе этой реакции аккумулируется энергия Солнца.

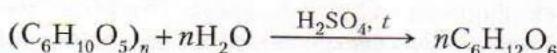
Физические свойства. Глюкоза — бесцветное кристаллическое вещество со сладким вкусом, хорошо растворимое в воде. Из водного раствора она выделяется в виде кристаллогидрата $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По сравнению со свекловичным сахаром она менее сладкая.

Химические свойства. Глюкоза обладает химическими свойствами, характерными для спиртов и альдегидов. Кроме того, она обладает и некоторыми специфическими свойствами (табл. 13).

▲ **Получение.** Первый синтез моносахаридов из формальдегида в присутствии гидроксида кальция был произведен А. М. Бутлеровым в 1861 г.:



На производстве глюкозу чаще всего получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты:

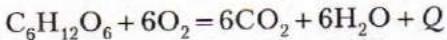


Применение. Глюкоза является ценным питательным продуктом. В организме она подвергается сложным биохимическим превращениям, в

Таблица 13. Химические свойства глюкозы

<p>Свойства, обусловленные наличием в молекуле гидроксильных групп</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Реагирует с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров (пять гидроксильных групп глюкозы вступают в реакцию с кислотами) 2. Как многоатомный спирт реагирует с гидроксидом меди(II) (без нагревания) с образованием алкохолята меди(II) – раствор ярко-синего цвета 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Реагирует с комплексным соединением $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, которое образуется, если к раствору соли серебра добавить раствор аммиака (реакция «серебряного зеркала»): $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4-\text{C}(=\text{O})\text{H} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{t}$ $\longrightarrow \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4-\text{C}(=\text{O})\text{ONH}_4^+ + 2\text{Ag}\downarrow + 3\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">соль глюконовой кислоты</p> <p>Это качественная реакция на альдегидную группу</p> <ol style="list-style-type: none"> 2. Окисляется гидроксидом меди(II) при нагревании (с выпадением красного осадка – Cu_2O) 3. Под действием восстановителей превращается в шестиатомный спирт – сорбит: $ \begin{array}{c} \text{H} & & & \text{CH}_2\text{OH} \\ & \text{C}=\text{O} & & \\ & & & \\ & \text{H} & & \\ & & & \\ & \text{HO} & & \\ & & & \\ & \text{H} & & \\ & & & \\ & \text{HO} & & \\ & & & \\ & \text{H} & & \\ & & & \\ & \text{CH}_2\text{OH} & & \end{array} \xrightarrow{\text{кат.}} \begin{array}{c} \text{H} & & & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & \\ \text{H} & \text{OH} & & \text{H} \\ & & & \\ \text{HO} & \text{H} & & \text{HO} \\ & & & \\ \text{H} & \text{OH} & & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{OH} & & \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $
<p>Специфические свойства</p> <ol style="list-style-type: none"> a) спиртовое брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{CO}_2\uparrow$ этанол б) молочнокислое брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$ молочная кислота в) маслянокислое брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 2\text{H}_2\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow$ масляная кислота 	<p>Глюкоза способна подвергаться брожению:</p> <ol style="list-style-type: none"> a) спиртовое брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{CO}_2\uparrow$ этанол б) молочнокислое брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$ молочная кислота в) маслянокислое брожение: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 2\text{H}_2\uparrow + 2\text{CO}_2\uparrow$ масляная кислота

результате которых освобождается энергия. Упрощенно процесс окисления глюкозы в организме можно выразить следующим уравнением:



Этот процесс протекает ступенчато, и поэтому энергия выделяется медленно.

Так как глюкоза легко усваивается организмом, ее используют в медицине в качестве укрепляющего лечебного средства. Широко применяют глюкозу в кондитерском деле (изготовление мармелада, карамели, пряников и т. д.).

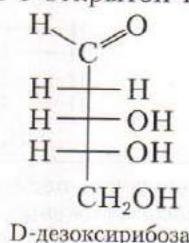
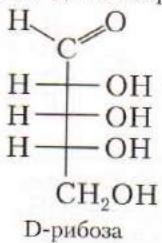
ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... глюкоза — постоянная составная часть крови человека и животных. В крови человека содержится 0,085—0,120% глюкозы. Если с пищей, например с медом или виноградом, человек получает повышенное количество глюкозы, то на какой-то небольшой промежуток времени ее содержание в крови может возрасти и даже оказаться в моче. У больных сахарным диабетом содержание глюкозы в крови всегда повышенное и она всегда находится в моче.

Большое значение имеют процессы брожения глюкозы (см. табл. 13). Так, например, при квашении капусты, скисании молока, засолке огурцов происходит молочнокислое брожение глюкозы, так же как и при силосовании кормов. Если подвергаемая силосованию масса недостаточно уплотнена, то под влиянием проникшего воздуха происходит маслянокислое брожение и корм становится непригоден к применению.

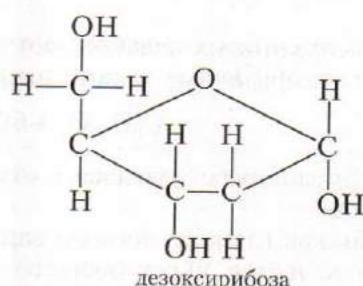
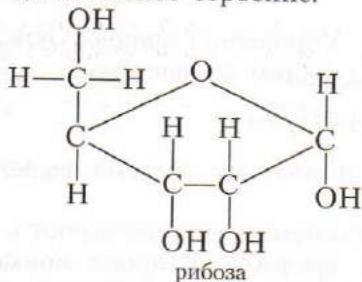
На практике используют также спиртовое брожение глюкозы, например при производстве многих сортов вин.

■ **Рибоза и дезоксирибоза.** Из пентоз большой интерес представляют рибоза и дезоксирибоза, входящие в состав нуклеиновых кислот. Структурные формулы рибозы и дезоксирибозы с открытой цепью следующие:



Название «дезоксирибоза» показывает, что по сравнению с рибозой в ее молекуле на одну группу OH меньше.

Как и молекула глюкозы, молекулы рибозы и дезоксирибозы могут иметь циклическое строение:



Ответьте на вопросы 1–12 (с. 146).

§ 33. Олигосахариды. Сахароза

Олигосахариды — это продукты конденсации моносахаридов (см. § 34). Наиболее распространены дисахариды, среди которых самый известный — *сахароза*.

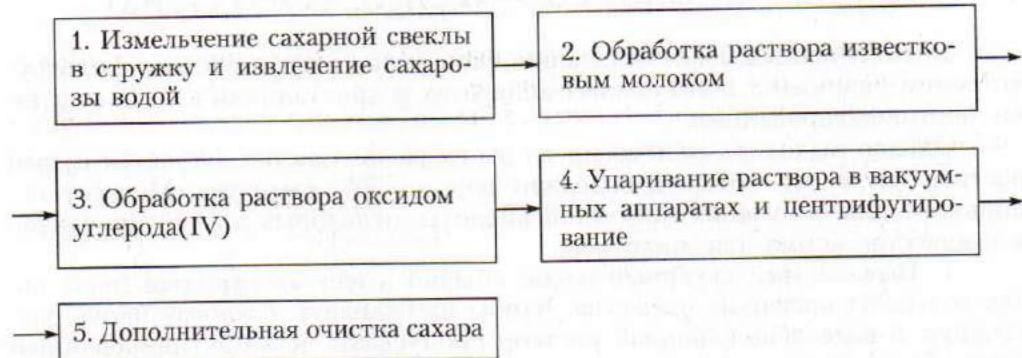
Строение молекулы. Опытным путем доказано, что молекулярная формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. При исследовании химических свойств сахарозы можно убедиться, что для нее характерна реакция многоатомных спиртов: при взаимодействии с гидроксидом меди(II) образуется ярко-синий раствор. Реакцию «серебряного зеркала» с сахарозой осуществить не удается. Следовательно, в ее молекуле имеются гидроксильные группы, но нет альдегидной.

Если раствор сахарозы нагреть в присутствии соляной или серной кислоты, то образуются два вещества, одно из которых, подобно альдегидам, реагирует как с аммиачным раствором оксида серебра(I), так и с гидроксидом меди(II). Эта реакция доказывает, что в присутствии минеральных кислот сахароза подвергается гидролизу и в результате образуются глюкоза и фруктоза. Следовательно, молекулы сахарозы состоят из взаимно связанных остатков молекул глюкозы и фруктозы.

Нахождение в природе. Сахароза входит в состав сока сахарной свеклы (16–20%) и сахарного тростника (14–26%). В небольших количествах она содержится вместе с глюкозой в плодах и листьях многих зеленых растений.

■ **Получение.** Сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахар) получают в основном из сахарной свеклы и сахарного тростника. При производстве задача сводится к ее выделению из продуктов переработки в более чистом виде. Процесс выделения сахарозы из сахарной свеклы на заводах отражен на схеме 16.

Схема 16



1. Очищенную сахарную свеклу в механических свеклорезках превращают в тонкую стружку и помещают ее в специальные сосуды — диффузоры, через которые пропускают горячую воду. В результате из свеклы вымывается

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

... фруктоза — самый сладкий из сахаров: она в 1,7 раза слаще сахарозы, которая, в свою очередь, в 1,3 раза слаще глюкозы. Очень известный заменитель сахара — сахарин в 500 раз слаще сахарозы. В малых дозах он безвреден, но слегка горчит.

... сорбит используется как заменитель сахара, как исходное вещество для синтеза витамина С.

... если насыпать на кусок сахара немного пепла от сигареты и поднести сахар к пламени, то он загорится и будет гореть с потрескиванием синевато-желтым пламенем. Здесь пепел служит катализатором.

почти вся сахароза, но вместе с ней в раствор переходят различные кислоты, белки и красящие вещества, которые требуется отделить от сахарозы.

2. Образовавшийся в диффузорах раствор обрабатывают известковым молоком. Гидроксид кальция реагирует с содержащимися в растворе кислотами. Так как кальциевые соли большинства органических кислот малорастворимы, то они выпадают в осадок. Сахароза же с гидроксидом кальция образует растворимый сахарат типа алкоголятов. Состав сахарата кальция можно выразить формулой $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$ (существуют сахараты и другого состава).

3. Чтобы разложить образовавшийся сахарат кальция и нейтрализовать избыток гидроксида кальция, через их раствор пропускают оксид углерода(IV). В результате кальций осаждается в виде карбоната:



4. Полученный после осаждения карбоната кальция раствор фильтруют, затем упаривают в вакуумных аппаратах и кристаллики сахара отделяют центрифугированием.

Однако выделить весь сахар из раствора не удается. Остается бурый раствор (меласса), который содержит еще до 50% сахарозы. Мелассу используют для получения лимонной кислоты, некоторых других продуктов и в качестве корма для животных.

5. Выделенный сахарный песок обычно имеет желтоватый цвет, так как содержит красящие вещества. Чтобы их отделить, сахарозу вновь растворяют в воде и полученный раствор пропускают через активированный уголь. Затем раствор снова упаривают и подвергают кристаллизации.

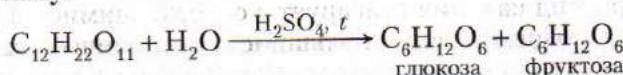
Физические свойства. Чистая сахароза — бесцветное кристаллическое вещество сладкого вкуса, хорошо растворимое в воде.

ЧТО...

... получено вещество, которое так же, как и сахарин, не относится к сахарам, но в 33 000 раз сладче сахарозы. Оно имеет сложное строение и не менее сложное название — метилфенхиловый эфир L- α -аспартиламиномалновой кислоты.

... сложные эфиры сахарозы и высших карбоновых кислот — хорошее моющее средство и поэтому используются в промышленности. Они не имеют ни запаха, ни вкуса и не ядовиты. Сточные воды с этими эфирами легко очищаются в отстойниках, так как имеющиеся там бактерии свободно их разлагают.

Химические свойства. Важнейшее химическое свойство олигосахаридов — способность в присутствии минеральных кислот и при повышенной температуре или при действии природных катализаторов — ферментов подвергаться гидролизу:



Образовавшуюся в процессе гидролиза глюкозу можно обнаружить реакцией «серебряного зеркала» или при взаимодействии ее с гидроксидом меди(II).

В сахарном тростнике и сахарной свекле осуществляется обратная реакция – из глюкозы и фруктозы синтезируется сахароза.

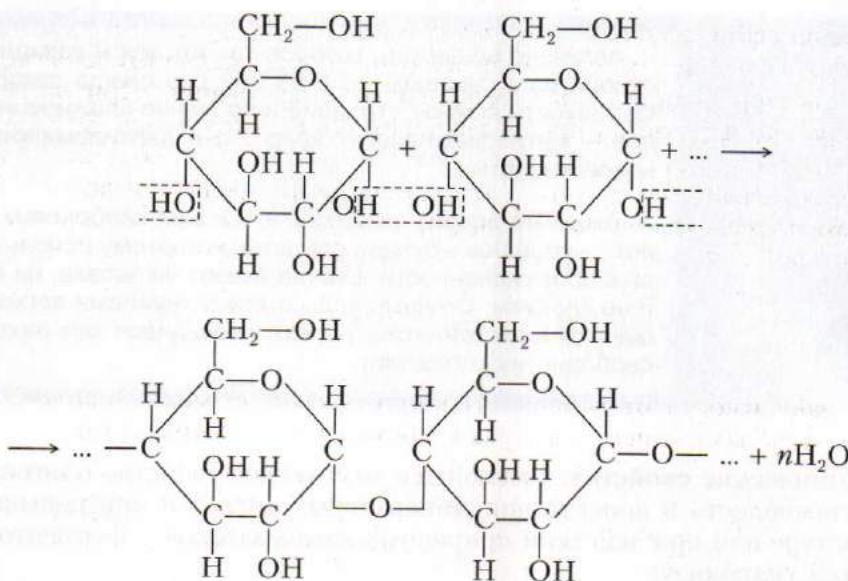
Применение. Сахарозу в основном используют в качестве продукта питания и в кондитерской промышленности. Путем гидролиза из нее получают искусственный мед.

Ответьте на вопросы 13 и 14 (с. 146). Решите задачи 1 и 2 (с. 147).

§ 34. Крахмал

Строение молекулы. Экспериментально доказано, что химическая формула крахмала $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n достигает нескольких тысяч. Крахмал является природным полимером, молекулы которого состоят из отдельных звеньев $C_6H_{10}O_5$. Так как при гидролизе крахмала образуется только глюкоза, то можно сделать вывод, что эти звенья являются остатками молекул глюкозы.

▲ Ученым удалось доказать, что макромолекулы крахмала состоят из остатков молекул циклической α -глюкозы. Процесс образования крахмала можно представить так:



Кроме того, установлено, что крахмал состоит не только из линейных молекул, но и из молекул разветвленной структуры. Этим объясняется зернистое строение крахмала.

С реакциями полимеризации мы уже ознакомились при изучении химических свойств этилена. При образовании молекул крахмала из молекул глюкозы тоже образуются молекулы высокомолекулярного вещества, но в отличие от реакции полимеризации в этом процессе отщепляется низкомолекулярное вещество — вода. Такие реакции относят к реакциям *поликонденсации*.

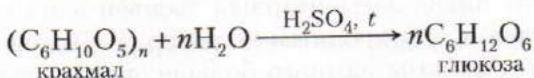
Реакциями поликонденсации называют такие реакции, в результате которых из низкомолекулярных веществ образуются высокомолекулярные, причем этот процесс сопровождается выделением побочного продукта (воды, аммиака, хлороводорода и др.).

Получение. Крахмал получают чаще всего из картофеля. Для этого картофель измельчают, промывают водой и перекачивают в большие сосуды, где происходит отстаивание. Полученный крахмал еще раз промывают водой, отстаивают и сушат в струе теплого воздуха.

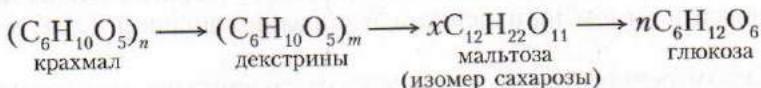
Физические свойства. Крахмал — белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде он набухает и образует клейстер.

Химические свойства. Характерной реакцией крахмала является его взаимодействие с иодом. Если к охлажденному крахмальному клейстеру добавить раствор иода, то появляется синее окрашивание. При нагревании клейстера оно исчезает, а при охлаждении появляется вновь. Этим свойством пользуются при определении крахмала в пищевых продуктах. Так, например, если каплю иода поместить на срез картофеля или ломтик белого хлеба, то появляется синее окрашивание.

Крахмал сравнительно легко подвергается гидролизу:



В зависимости от условий гидролиз крахмала может протекать ступенчато, с образованием различных промежуточных продуктов:



Происходит постепенное расщепление макромолекул.

Применение. Крахмал — ценный питательный продукт. Чтобы облегчить его усвоение, содержащие крахмал продукты подвергают действию высокой температуры, т. е. картофель варят, хлеб пекут. В этих условиях происходит частичный гидролиз крахмала и образуются *декстрины*, растворимые в воде. Декстрины в пищеварительном тракте подвергаются дальнейшему гидролизу до глюкозы, которая усваивается организмом. Избыток глюкозы превращается в *гликоген* (животный крахмал). Состав гликогена такой же, как крахмала, — $(C_6H_{10}O_5)_n$, но его молекулы более разветвленные. Особенно много гликогена содержится в печени (до 10%). В организме гликоген является резервным веществом, которое превращается в глюкозу по мере ее расходования в клетках.

В промышленности крахмал путем гидролиза превращают в патоку и глюкозу. Для этого его нагревают с разбавленной серной кислотой, избыток которой затем нейтрализуют мелом. Образовавшийся осадок сульфата кальция отфильтровывают, раствор упаривают и выделяют глюкозу. Если гидролиз крахмала не доводить до конца, то образуется смесь декстринов с глюкозой — патока, которую применяют в кондитерской промышленности. Получаемые из крахмала декстрины используют в качестве клея, для загустения красок при нанесении рисунков на ткань.

Крахмал применяют для накрахмаливания белья. Под горячим утюгом происходит частичный гидролиз крахмала и превращение его в декстрины. Последние образуют на ткани плотную пленку, которая придает блеск ткани и предохраняет ее от загрязнения.

Ответьте на вопросы 15–17 (с. 146). Решите задачу 3 (с. 147).

§ 35. Целлюлоза

Строение молекул. Молекулярная формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$ такая же, как и крахмала. Целлюлоза тоже является природным полимером. Ее макромолекула состоит из многих остатков молекул глюкозы. Почему крахмал и целлюлоза — вещества с одинаковой молекулярной формулой — обладают различными свойствами?

При рассмотрении синтетических полимеров мы уже выяснили, что их свойства зависят от числа элементарных звеньев и их структуры. Это же положение относится и к природным полимерам. Оказывается, степень полимеризации n у целлюлозы намного больше, чем у крахмала. Кроме того, сравнивая структуры этих природных полимеров, установили, что макромолекулы целлюлозы, в отличие от крахмала, состоят из остатков молекул β -глюкозы и имеют только линейное строение. Макромолекулы целлюлозы располагаются в одном направлении и образуют волокна (лен, хлопок, конопля).

В каждом остатке молекулы глюкозы содержатся три гидроксильные группы.

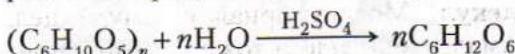
Нахождение в природе. Целлюлоза, так же как и крахмал, образуется в растениях в процессе фотосинтеза. Она является основной составной частью оболочки растительных клеток; отсюда происходит ее название — целлюлоза (от лат. *cellula* — клетка). Волокна хлопка — это почти чистая целлюлоза (до 98%). Волокна льна и конопли тоже состоят главным образом из целлюлозы. В древесине ее содержится примерно 50%.

Получение. Образцом почти чистой целлюлозы является вата, полученная из очищенного хлопка. Основную массу целлюлозы выделяют из древесины, в которой она содержится вместе с другими веществами. Наиболее распространенным методом получения целлюлозы в нашей стране является так называемый сульфитный. По этому методу измельченную древесину в присутствии раствора гидросульфита кальция $Ca(HSO_3)_2$ или гидросульфита натрия $NaHSO_3$ нагревают в автоклавах при давлении 0,5–0,6 МПа и температуре 150 °С. При этом все другие вещества разрушаются, а целлюлоза выделяется в сравнительно чистом виде. Ее промывают водой, сушат и направляют на дальнейшую переработку, большей частью на производство бумаги.

Физические свойства. Целлюлоза — волокнистое вещество, нерастворимое ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Растворителем ее является реактив Швейцера — аммиачный раствор гидроксида меди(II).

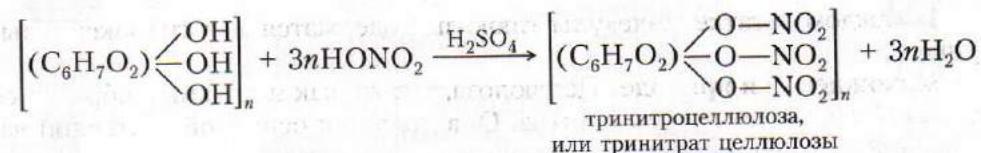
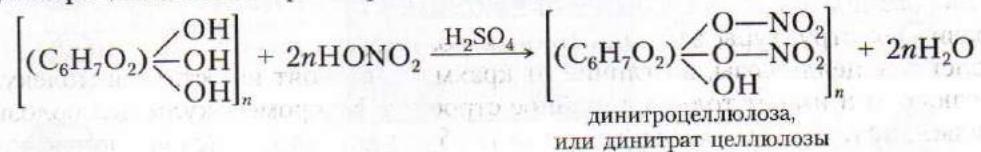
Химические свойства. Одно из наиболее характерных свойств целлюлозы — способность в присутствии кислот подвергаться гидролизу с образо-

ванием глюкозы. Как и гидролиз крахмала, гидролиз целлюлозы протекает ступенчато. Суммарно этот процесс можно изобразить так:

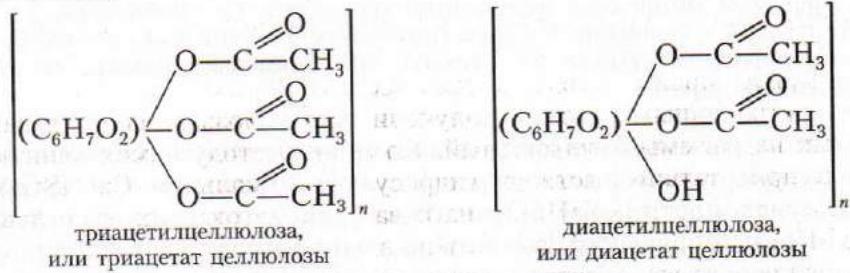


Так как в молекулах целлюлозы имеются гидроксильные группы, то для нее *характерны реакции этерификации*. Из них практическое значение имеют реакции целлюлозы с азотной кислотой и ангидридом уксусной кислоты.

При взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты в зависимости от условий образуются динитроцеллюлоза и тринитроцеллюлоза, являющиеся сложными эфирами:



При взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом (в присутствии уксусной и серной кислот) получается триацетилцеллюлоза или диацетилцеллюлоза:



Целлюлоза горит. При этом образуются оксид углерода(IV) и вода.

При нагревании древесины без доступа воздуха происходит разложение целлюлозы и других веществ. При этом получаются древесный уголь, метан, метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон и другие продукты (рис. 35).

Применение. Целлюлоза используется человеком с очень древних времен. Ее применение весьма разнообразно. Основные продукты, получаемые из древесины, показаны на рисунке 34.

Большое значение имеют продукты этерификации целлюлозы. Так, например, из *ацетилцеллюлозы* получают ацетатный шелк. Для этого триаце-

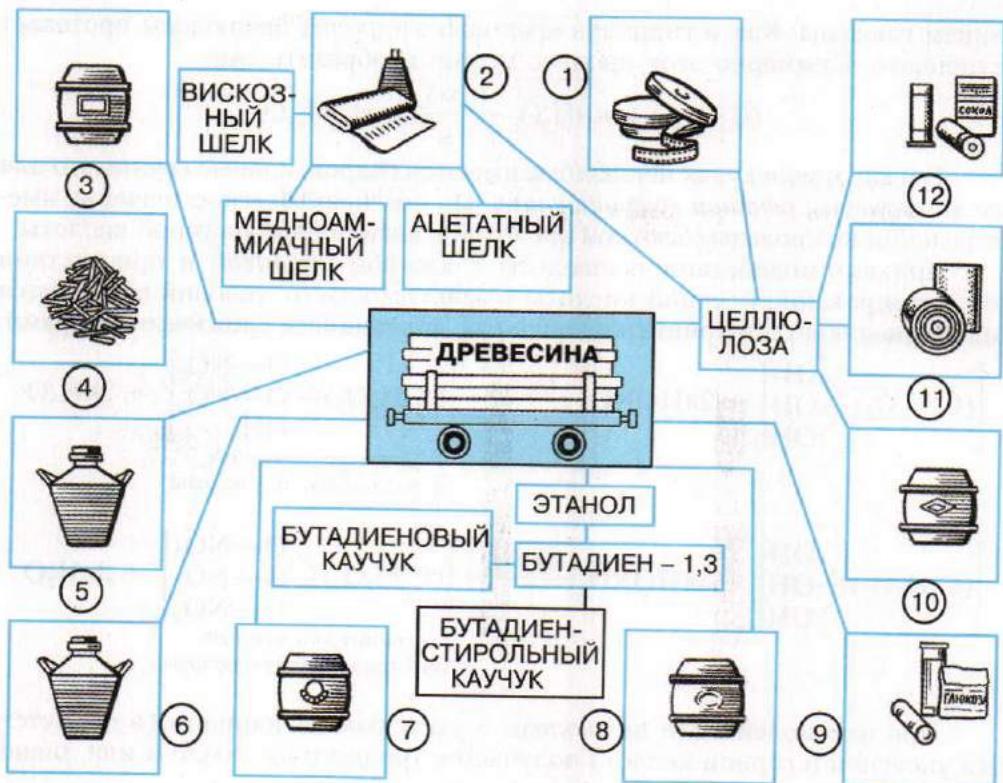


Рис. 34. Продукты химической переработки древесины: 1 – кинопленка; 2 – искусственный шелк; 3 – скипидар; 4 – древесный уголь; 5 – уксусная кислота; 6 – метанол; 7 – канифоль; 8 – смола; 9 – глюкоза; 10 – кормовые дрожжи; 11 – бумага; 12 – бездымный порох

тилцеллюзу растворяют в смеси дихлорметана и этанола. Образовавшийся вязкий раствор продавливают через фильтры – металлические колпачки с многочисленными отверстиями (рис. 35). Тонкие струи раствора опускаются в шахту, через которую противотоком проходит нагретый воздух. В результате растворитель испаряется и триацетилцеллюзу выделяется в виде длинных нитей, из которых приданiem изготавливают ацетатный шелк.

Ацетилцеллюзу идет также на производство негорючей пленки и органического стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи.

Тринитроцеллюзоза (пиroxилин) используется как взрывчатое вещество и для производства бездымного пороха. Для этого тринитроцеллюзозу растворяют в этилацетате или в ацетоне. После испарения растворителей компактную массу размельчают и получают бездымный порох.

Динитроцеллюзозу (коллоксилин) применяют для получения коллоидия. В этих целях ее растворяют в смеси спирта и эфира. После испарения раство-

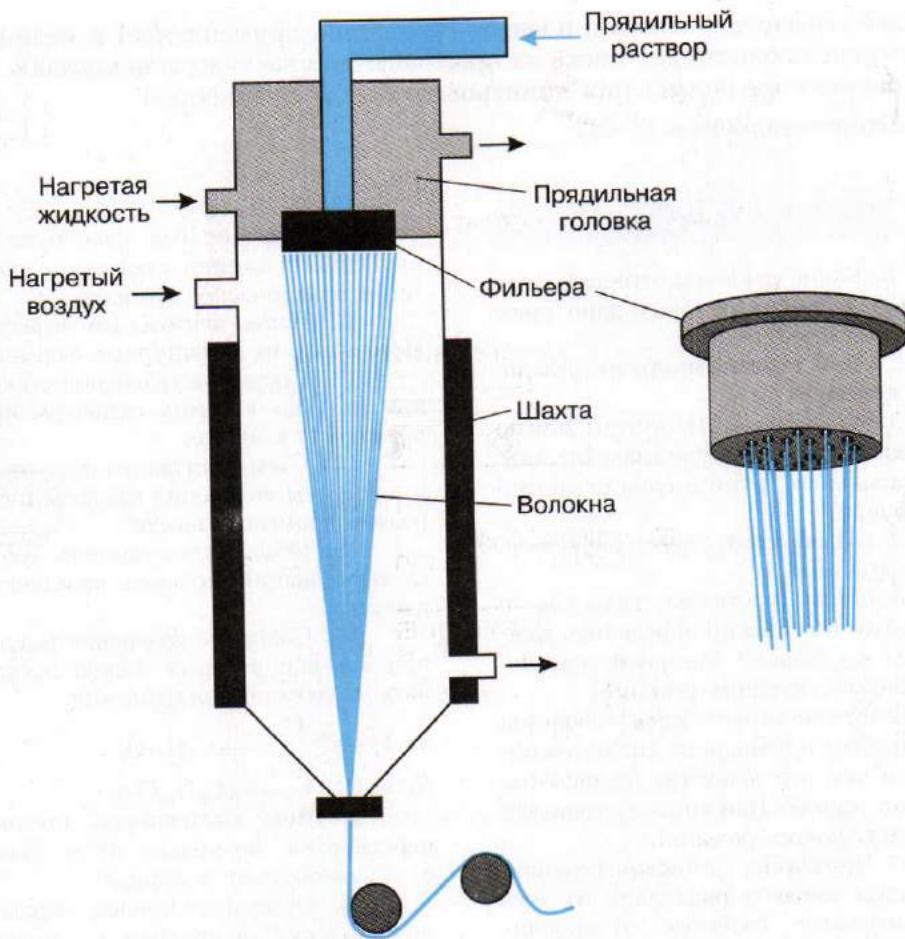


Рис. 35. Образование волокон ацетатного шелка

... один небольшой лесопильный завод, оборудованный двумя пилорамами, может за год обеспечивать опилками производство 1 млн л этанола.

**ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...**

... не только древесные отходы, но и солома, мякина, шелуха зерен, отходы хлопковой промышленности, малоразложившийся торф — все это может служить источником таких ценных продуктов, как глюкоза, этанол и др. Так, например, из 1 т сухого торфа получают примерно до 150 л этанола.

... на Парижской выставке в 1899 г. посетители могли ознакомиться с первыми образцами искусственного шелка.

рителей образуется плотная пленка — коллодий, применяемый в медицине. Динитроцеллюлоза идет также на производство пластмассы *целлулоида*. Его получают путем сплавления динитроцеллюлозы с камфорой.

Ответьте на вопросы 18–24.



1. Какие вещества относят к углеводам и почему им было дано такое название?

2. Как классифицируют углеводы и почему?

3. Как опытным путем можно доказать, что в молекуле глюкозы пять гидроксильных групп и одна альдегидная группа?

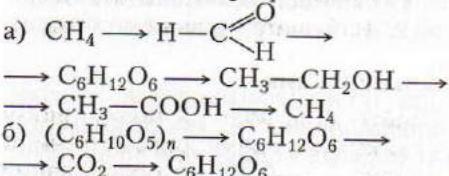
4*. Изобразите структурную формулу фруктозы.

5. Даны растворы глюкозы и фруктозы. Как можно определить каждый из растворов? Составьте уравнения соответствующих реакций.

6. Какие химические свойства для глюкозы и глицерина являются общими и чем эти вещества отличаются друг от друга? Напишите уравнения соответствующих реакций.

7. Приведите уравнения реакций, в которых глюкоза проявляет: а) восстановительные свойства; б) окислительные свойства.

8. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



9. Какова роль глюкозы в живых организмах?

10. Поясните сущность процессов фотосинтеза и дыхания. Напишите уравнения соответствующих реакций.

11. Перечислите известные вам процессы брожения глюкозы и укажите их практическое значение.

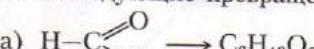
12. Какие пентозы вам известны? Изобразите их структурные формулы.

13. Составьте уравнения реакций, при помощи которых сахарозу можно превратить в этанол.

14*. Чем отличаются друг от друга процессы получения глюкозы и сахараозы в промышленности?

15. Объясните сущность процесса образования молекул крахмала из глюкозы.

16. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



17. Чем отличаются процессы переработки крахмала: а) в патоку; б) в глюкозу; в) в этанол?

18. Объясните процесс образования молекул целлюлозы из молекул глюкозы. Чем отличаются по строению молекулы целлюлозы от молекул крахмала?

19. Как образуется целлюлоза в природе? Составьте соответствующие уравнения реакций.

20*. Охарактеризуйте процесс выделения целлюлозы из древесины. Какие вещества чаще всего используют для этого?

21. В присутствии концентрированной серной кислоты целлюлоза реагирует с уксусной кислотой. Какие вещества могут при этом образоваться? Составьте уравнения реакций.

22. Из древесины можно получить как метанол, так и этанол. Чем отличаются процессы образования данных спиртов?

23. Охарактеризуйте основные направления химической переработки

1. В струе кислорода сожгли два образца вещества (н. у.). При сгорании 0,9 г вещества *A* образовалось 1,32 г оксида углерода(IV) и 0,54 г воды. При сгорании 1,71 г вещества *B* выделилось 2,64 г оксида углерода(IV) и 0,99 г воды. Известно, что молярная масса вещества *A* 180 г/моль, а вещества *B* 342 г/моль. Найдите молекулярные формулы этих веществ и назовите их.

целлюлозы. Какие основные продукты при этом получают?

24. Какие волокна получают из целлюлозы и чем они отличаются друг от друга?

2. Вычислите, какой объем (в л) оксида углерода(IV) образуется при окислении 0,25 моль сахарозы (н. у.).

3. Из 1 т картофеля, в котором массовая доля крахмала равна 0,2, получили 100 л этанола ($\rho = 0,8 \text{ г}/\text{см}^3$). Сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом?

Лабораторные опыты

9. Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди(II) и оксидом серебра(I)

▲ 1. **Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди(II).** Налейте в пробирку 2—3 мл раствора глюкозы и столько же разбавленного раствора гидроксида натрия (NaOH должен быть в избытке). Затем добавьте несколько капель раствора сульфата меди(II). Пробирку с полученным раствором нагрейте.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Что представляет собой раствор синего цвета? Что доказывает данный опыт? 2. Почему при нагревании в пробирке появляется сначала желтый, а затем красный осадок? 3. Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. **Реакция глюкозы с оксидом серебра(I).** В две хорошо вымытые пробирки налейте по 1 мл раствора нитрата серебра(I) и добавляйте по каплям разбавленный раствор аммиака. Образующийся осадок оксида серебра(I) растворяется в избытке водного раствора аммиака. Затем в одну пробирку прилейте 1—1,5 мл раствора, в котором массовая доля глюкозы равна 0,1, в другую — столько же раствора фруктозы. Обе пробирки поместите в сосуд с горячей водой.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Почему «серебряное зеркало» появляется только в пробирке с раствором глюкозы? 2. Напишите уравнение реакции.

10. Взаимодействие сахарозы с гидроксидом кальция

Насыпьте в пробирку 1 г сахарозы и прилейте 5 мл воды. К полученному раствору, непрерывно взбалтывая, добавляйте по каплям свежеприготовленную суспензию, в которой массовая доля $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна 0,1—0,15, до образования осадка. Это свидетельствует о том, что гидроксид кальция содержится в избытке.

Примерно через 5 мин полученную смесь отфильтруйте. Немного фильтрата налейте в пробирку и через стеклянную трубку продолжительное время продувайте в него выдыхаемый воздух.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Почему для опыта требовалось брать свежеприготовленную суспензию гидроксида кальция? 2. На основании опыта сделайте вывод о растворимости сахарата кальция. 3. Почему при продувании воздуха через раствор сахарата кальция вначале образовался осадок, а затем он растворился? 4. Составьте уравнения соответствующих реакций.

11. Взаимодействие крахмала с иодом, гидролиз крахмала

1. Приготовление крахмального клейстера и взаимодействие крахмала с иодом. Налейте в пробирку 4—5 мл воды, добавьте немного крахмала и встряхните смесь. Образующуюся суспензию понемногу влиявайте в пробирку с кипящей водой, постоянно взбалтывая раствор.

Полученный клейстер разбавьте холодной водой (1 : 20) и разлейте его по 3—5 мл в две пробирки. В одну пробирку добавьте немного раствора иода в спирте, а в другую — раствор иодида калия.

Задание для самостоятельного вывода. Почему синее окрашивание появилось только в первой пробирке?

▲ **2. Гидролиз крахмала.** В пробирку налейте 2 мл крахмального клейстера, добавьте 6 мл воды и осторожно прилейте 0,5—1 мл раствора серной кислоты. Кипятите смесь в течение 5 мин, затем нейтрализуйте ее раствором гидроксида натрия и добавьте немного свежеприготовленного осадка гидроксида меди(II). Содержимое пробирки вновь нагрейте.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Что происходит с крахмалом при его нагревании в присутствии серной кислоты? 2. О чём свидетельствует появление осадка желтого и красного цвета? 3. Напишите уравнения соответствующих реакций.

12. Ознакомление с образцами природных и искусственных волокон

По коллекции «Волокна» (схема 17) ознакомьтесь с образцами природных и искусственных волокон.

Схема 17



Задание для самостоятельного вывода. По каким признакам можно отличить природные волокна от искусственных?

Практическая работа 5

Решение экспериментальных задач на получение и распознавание органических веществ

1. Получите этилен и ацетилен и проделайте с ними опыты, подтверждающие их характерные свойства. Составьте уравнения соответствующих реакций.

2. В двух пробирках даны вещества: а) этанол; б) глицерин. Проделайте опыты, подтверждающие их характерные свойства. Составьте уравнения соответствующих реакций.

3. В двух пробирках даны вещества: а) бензол; б) уксусная кислота. Проделайте опыты, подтверждающие их характерные свойства. Приведите уравнения соответствующих реакций. Уравнения реакций, относящиеся к уксусной кислоте, напишите в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде.

4. В одной пробирке дан раствор фенола, а в другой — раствор метаналя. Проделайте опыты, которые подтверждают их характерные химические свойства. Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. В двух пробирках даны вещества: а) глюкоза; б) сахароза. Определите эти вещества при помощи характерных химических реакций и приведите соответствующие уравнения реакций.

6. Даны следующие вещества: этанол, пропанол, растворы муравьиной, уксусной и серной кислот. Получите четыре различных сложных эфира и составьте соответствующие уравнения.

7. Выданы пробирки с растворами: а) глицерина; б) альдегида; в) глюкозы. При помощи одних и тех же реагентов определите каждое вещество.

8. В одной пробирке содержится машинное масло, полученное из нефти, в другой — растительное масло. Определите химическим способом, где какое масло находится.

9. Из этилового спирта получите: а) простой эфир; б) альдегид; в) кислоту; г) сложный эфир. Составьте уравнения соответствующих реакций.

10. Докажите на опыте, что обычный сахар содержит углерод.

11. Докажите опытным путем, что: а) картофель и белый хлеб содержат крахмал; б) спелое яблоко содержит глюкозу.

12. Определите с помощью характерных реакций каждое из трех предложенных веществ: а) крахмал, сахар, глюкозу; б) глицерин, мыло, крахмал (растворы).

13. В пробирках содержится кислота: а) муравьиная; б) уксусная. Определите химическим способом, где находится муравьиная кислота.

14. Докажите опытным путем, что выданное вам вещество: а) непредельный углеводород; б) многоатомный спирт; в) альдегид; г) карбоновая кислота.

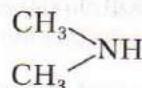
15. Определите с помощью характерных реакций: а) бензин (прямой пегонки), крекинг-бензин; б) растворы уксусной кислоты, фенола, этилового спирта.

§ 36. Амины

Аминами называют производные аммиака, в молекулах которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами:



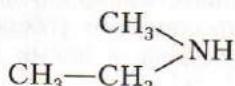
метиламин
(первичный амин)



диметиламин
(вторичный амин)



триметиламин
(третичный амин)



метилэтиламин

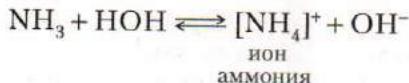


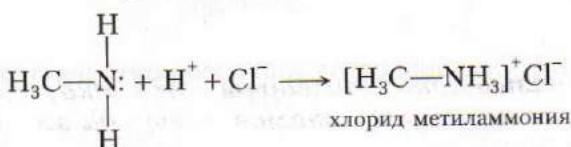
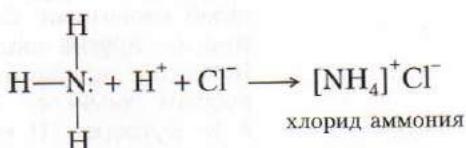
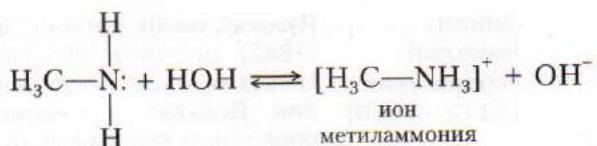
фениламин, анилин

Группу NH_2 называют *аминогруппой*.

Строение молекул и химические свойства. Строение молекул аминов аналогично строению молекулы аммиака, и поэтому свойства этих веществ сходны. В молекулах аминов орбитали атома азота находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, три гибридные орбитали образуют связи с углеродом и водородом, а четвертая содержит неподеленную пару электронов.

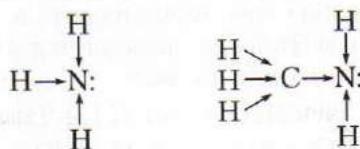
В водном растворе и в присутствии кислот эта электронная пара взаимодействует с положительно заряженным ионом водорода и присоединяет его по донорно-акцепторному механизму.





Следовательно, аммиак и амины обладают основными свойствами. Их водные растворы окрашивают раствор лакмуса в синий цвет, а раствор фенолфталеина — в малиновый.

Однако по сравнению с аммиаком амины являются более сильными основаниями. Это объясняется отличием в строении их молекул. Если в молекуле аммиака к атому азота сдвигаются электронные орбитали от трех атомов водорода, то, например, в молекуле метиламина CH_3-NH_2 к атому азота сдвинуты электронные орбитали от пяти атомов водорода (от двух атомов водорода — непосредственно, а от трех — через атом углерода):



(стрелками показан сдвиг электронной плотности от атомов водорода к атомам азота). В результате атом азота в молекуле метиламина приобретает больший по значению отрицательный заряд, чем атом азота в молекуле аммиака. Благодаря избыточному отрицательному заряду атом азота в молекулах аминов сильнее притягивает к себе протоны, чем в молекуле аммиака, т. е. амины проявляют более сильные основные свойства.

Анилин. Наибольшее практическое значение имеет ароматический амин **анилин**.

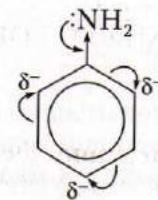
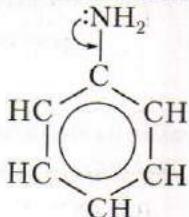
Физические свойства. Анилин — бесцветная маслянистая ядовитая жидкость, малорастворимая в воде. Хорошими растворителями для него являются спирт, эфир и бензол. Анилин затвердевает при -6°C и кипит при 174°C . Вследствие окисления на воздухе он быстро темнеет.



**Зинин
Николай
Николаевич
(1812–1880)**

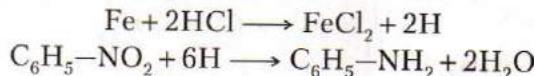
Русский химик-органик, академик. Открыл (1842) реакцию восстановления ароматических нитросоединений и получил анилин. Доказал, что амины — основания, способные образовывать соли с различными кислотами. Синтезировал и изучал многие другие органические вещества. Является основателем большой школы русских химиков, среди которых были А. М. Бутлеров, Н. Н. Бекетов, А. П. Бородин и др.

- Строение молекулы анилина можно изобразить несколькими способами:



В молекуле анилина, как и в молекулах других аминов, у атома азота имеется неподеленная электронная пара, которая вовлечена в ароматическое сопряжение бензольного кольца. Там происходит перераспределение электронной плотности, в результате чего она возрастает в *ортого*- и *пара*-положениях.

Получение анилина в промышленности основано на реакции восстановления нитробензола, которую в 1842 г. открыл русский ученый Н. Н. Зинин. Нитробензол восстанавливают в присутствии чугунных стружек и соляной кислоты. Вначале выделяется атомарный водород, который и взаимодействует с нитробензолом:



Химические свойства анилина обусловлены наличием в его молекуле аминогруппы $-\text{NH}_2$ и бензольного ядра. Подобно аминам, производным углеводородов предельного ряда, анилин реагирует с кислотами с образованием солей, но окраски раствора лакмуса не изменяет. Следовательно, анилин более слабое основание, чем амины предельного ряда. Чем это можно объяснить? Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним о взаимном влиянии атомов и атомных групп в молекулах. Как и в молекуле фенола, бензольное ядро несколько оттягивает свободную электронную пару от атома азота аминогруппы. Вследствие этого электронная плотность на атоме азота в молекуле анилина уменьшается и он слабее притягивает к себе протоны, т. е. основные свойства анилина ослабляются. Важнейшие химические свойства анилина показаны в таблице 14.

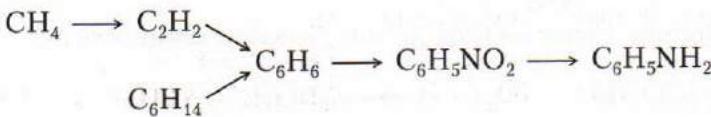
Таблица 14. Важнейшие химические свойства анилина

Химические свойства анилина, обусловленные наличием в молекуле	
аминогруппы	бензольного ядра
<p>Реагирует с кислотами с образованием солей:</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$ <p style="text-align: center;">хлорид фениламмония</p> <p>Образовавшиеся соли реагируют со щелочами, и снова выделяется анилин:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	<p>Энергично участвует в реакциях, например реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина:</p> <p style="text-align: center;">2,4,6-триброманилин</p>

Применение. Основная масса анилина используется для производства красителей. При действии на анилин окислителей последовательно образуются вещества различного цвета, например черный анилин, анилиновый красный, розанилин и многие другие.

Кроме того, анилин является исходным продуктом для синтеза многих лекарственных веществ, например сульфаниламидных препаратов, анилиноформальдегидных смол и некоторых взрывчатых веществ.

▲ **Генетическая связь** анилина с другими классами органических соединений подтверждается тем, что его можно получить из различных углеводородов:



Ответьте на вопросы и выполните упражнения 1–9 (с. 157). Решите задачи 1–3 (с. 158).

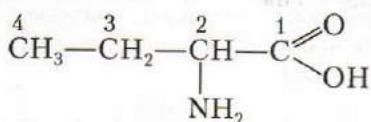
§ 37. Аминокислоты

Аминокислотами называют азотсодержащие органические соединения, в молекулах которых содержатся аминогруппы —NH₂ и карбоксильные группы —COOH.

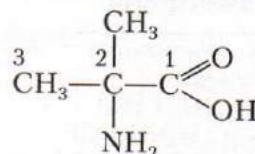
Простейшим представителем этого класса является аминоэтановая, или аминоуксусная, кислота (глицин).

Значение аминокислот исключительно велико, так как из них построены молекулы белков, играющих важнейшую роль в жизненных процессах.

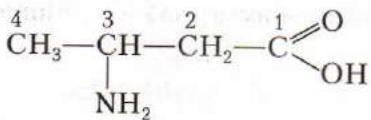
Изомерия и номенклатура. Изомерия аминокислот в основном выражается различным строением углеродной цепи и положением аминогруппы:



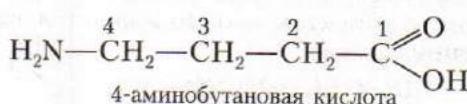
2-аминобутановая кислота



2-амино-2-метилпропановая кислота

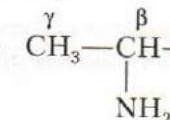


3-аминобутановая кислота



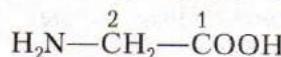
4-аминобутановая кислота

Кроме международной номенклатуры, употребляются еще названия аминокислот, в которых вместо цифр ставят буквы греческого алфавита: α , β , γ и т. д. Так, например, 2-аминобутановую кислоту $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\underset{\text{NH}_2}{|}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ можно назвать также α -аминомасляной, а 3-ами-

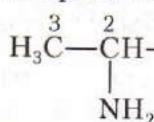


нобутановую $\text{CH}_3-\overset{\underset{\text{NH}_2}{|}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — β -аминомасляной кислотой.

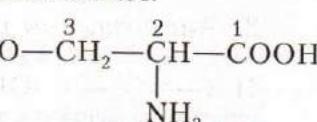
Сохранились также исторические названия аминокислот:



аминоуксусная кислота,
аминоэтановая,
гликол, глицин



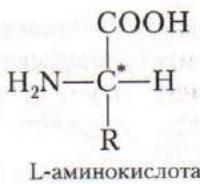
α -аминопропионовая кислота,
2-аминопропановая, аланин



2-амино-3-оксипропановая
кислота, серин

В природе обнаружено около 150 различных аминокислот. Наибольшее значение имеют α -аминокислоты, так как они являются основой важнейших молекул живой природы — белков.

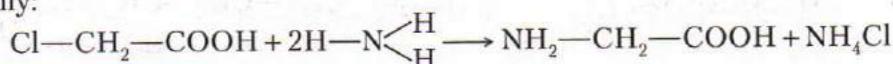
■ У всех α -аминокислот, кроме глицина, α -углеродный атом имеет четыре разных заместителя, т. е. он является асимметрическим атомом. Следовательно, для таких α -аминокислот характерна оптическая (зеркальная) изомерия — наличие двух оптических изомеров:



В природе встречаются только L-аминокислоты.

Получение. Аминокислоты, входящие в состав белков, получают путем их гидролиза подобно тому, как глюкозу получают из полисахаридов.

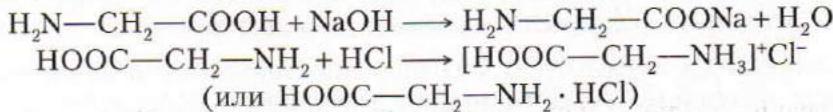
Известны также синтетические способы получения аминокислот. Так, например, в молекулах карбоновых кислот атомы водорода в радикале можно заменить на атомы галогенов, а последние (действием аммиака) — на аминогруппу:



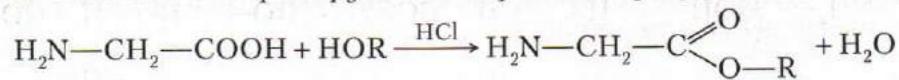
Физические свойства. Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Многие из них обладают сладким вкусом.

Химические свойства. В молекулах аминокислот содержатся карбоксильные группы, имеющие кислотные свойства, и аминогруппы, обладающие основными свойствами. Они обуславливают характерные химические свойства этих веществ.

1. Аминокислоты реагируют как с основаниями, так и с кислотами, т. е. они являются амфотерными соединениями:



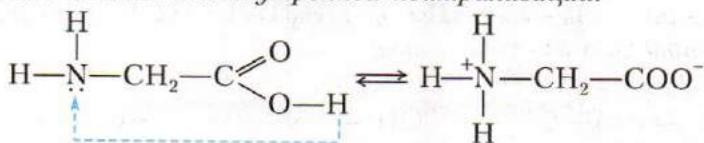
2. Аминокислоты реагируют со спиртами, образуя сложные эфиры:



ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

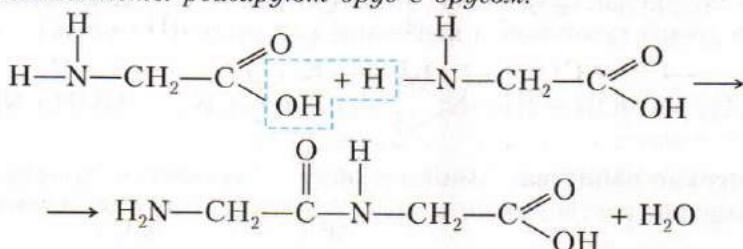
...в живых организмах аминокислоты используются для биосинтеза белков и других биологически важных веществ. Бактерии и растения сами синтезируют все для них необходимые аминокислоты. Но в организмах животных и человека некоторые аминокислоты синтезироваться не могут. Их называют незаменимыми. К ним относят валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, лизин, триптофан, фенилаланин. Эти аминокислоты должны поступать в организм с пищей.

3. Наличие в молекуле одинакового числа аминогрупп и карбоксильных групп приводит к взаимной внутренней нейтрализации:



Получившаяся соль имеет два противоположных заряда и поэтому называется **биполярным ионом**, т. е. ионом, имеющим два полюса. Ее раствор нейтрален.

4. Аминокислоты реагируют друг с другом:



Образовавшаяся молекула реагирует с другой молекулой и т. д. Получаются высокомолекулярные соединения (полимеры).

 Группу атомов $\text{—C}(=\text{O})\text{—NH—}$ называют *пептидной* или *амидной группой*, а связь между атомами углерода и азота — *пептидной* или *амидной связью*. Синтезируемые высокомолекулярные соединения называют *полипептидами*.

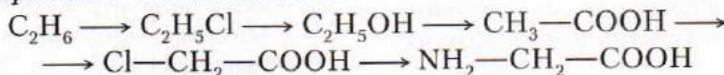
■ Полипептиды имеют очень большое значение для живых организмов. Например, пептидные системы играют важнейшую роль в работе мозга. В мозге обнаружены так называемые нейропептиды, регулирующие сон, влияющие на процессы обучения, снимающие боль и т. д. Многие гормоны также имеют пептидную природу.

Применение. Аминокислоты, преимущественно α -аминокислоты, необходимы для синтеза белков в живых организмах. Нужные для этого аминокислоты человек и животные получают в виде пищи, содержащей различные белки. Последние в пищеварительном тракте подвергаются расщеплению на отдельные аминокислоты, из которых затем синтезируются белки, свойственные данному организму. Для этой цели успешно используют также искусственно выделенные или синтезированные аминокислоты. Некоторые из них применяют в медицинских целях. Многие аминокислоты служат для подкормки животных.

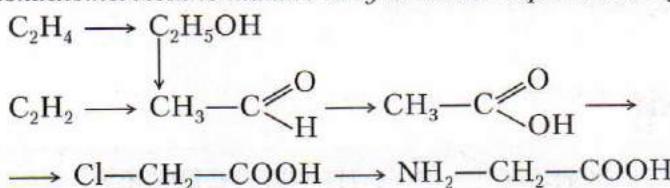
Производные аминокислот используют для синтеза волокна, например капрона (§ 44).

▲ Генетическая связь аминокислот с другими классами органических соединений.

1. Предельные углеводороды в процессе последовательных реакций можно превратить в аминокислоты:



2. Аминокислоты можно также получить из непредельных углеводородов:



Ответьте на вопросы и выполните упражнения 10–14.



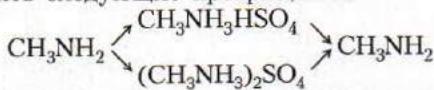
1. Напишите химические формулы веществ (по два примера), относящихся: а) к нитросоединениям; б) к сложным эфирам азотной кислоты.

2. Что такое амины и каково строение их молекул?

3*. Исходя из строения молекул укажите сходные и отличительные свойства аминов и аммиака.

4*. Даны амины: а) метиламин; б) диметиламин; в) триметиламин. Напишите их структурные формулы и поясните, у какого из них основные свойства выражены сильнее, а у какого — слабее. Почему?

5. Составьте уравнения реакций, в результате которых можно осуществить следующие превращения:



6*. Сравните свойства: а) аминов предельного ряда и анилина; б) спиртов предельного ряда и фенола. Какие свойства у этих веществ сходны и чем они отличаются друг от друга? Почему? Составьте уравнения реакций, подтверждающие выводы.

7*. На примере анилина объясните сущность взаимного влияния групп атомов в молекуле.

8*. Составьте уравнения реакций, в результате которых можно синтезировать анилин из следующих исходных веществ: а) метана; б) известняка, угля и воды.

9. Изобразите структурные формулы изомерных веществ, молекулярная формула которых $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$. Назовите эти вещества.

10*. Как получают аминокислоты? Составьте уравнения реакций.

11. При крекинге нефти образуется этилен. Какую простейшую аминокислоту можно из него синтезировать? Составьте уравнения соответствующих реакций.

12. Составьте уравнения реакций 2-аминопропионовой кислоты: а) с гидроксидом калия; б) с серной кислотой; в) с этанолом.

13. Даны вещества: а) этиламин; б) анилин; в) аминоэтановая кислота. Как можно различить эти вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций.

14. Составьте конспект ответа, характеризующего этиламин, анилин и аминоэтановую кислоту (см. с. 28, упр. 21).

1. Найдите формулы веществ, массовые доли элементов в которых следующие: а) С – 0,7742, N – 0,1505, H – 0,0753; б) С – 0,3871, N – 0,4516, H – 0,1613. Изобразите структурные формулы этих веществ и напишите их названия.

2. При восстановлении 250 г нитробензола получили 150 г анилина.

Вычислите, сколько это составляет процентов по сравнению с теоретическим выходом продукта реакции.

3. Сколько граммов нитробензола можно получить из 312 г бензола, если массовая доля выхода нитробензола составляет 0,75, или 75%, по сравнению с теоретическим?

§ 38. Белки

Белки – природные полимеры, состоящие из остатков α-аминокислот, связанных между собой пептидными связями.

Белки входят в состав клеток и тканей всех живых организмов. Белки участвуют в важнейших процессах живого организма – обмене веществ, размножении, росте организма, работе мышц, желез и т. д. Наряду с углеводами и жирами они являются основной составной частью нашей пищи.

Состав и строение. В состав белков входят углерод, водород, кислород и азот. Большинство белков содержит, кроме того, серу, а иногда еще фосфор, железо и некоторые другие элементы. Относительная молекулярная масса белков очень большая. Так, например, относительная молекулярная масса белка, входящего в состав куриного яйца, равна 36 000, а масса одного из белков мышц достигает 150 000. У некоторых других белков относительная молекулярная масса составляет 300 000 и более.

В результате гидролиза белков чаще всего получают 20 различных аминокислот. Если в состав молекулы белка входит только по одной молекуле каждой из этих 20 аминокислот, то они, соединяясь друг с другом, могут дать свыше $2,4 \cdot 10^{18}$ различных комбинаций. Вот почему так разнообразны и сложны по строению молекулы белков.

Еще в 1888 г. биохимик А. Я. Данилевский указал на то, что в молекулах белков содержатся повторяющиеся группы атомов $\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ | \\ \text{—N} \\ | \\ \text{H} \end{array}$.

А в начале XX столетия немецкому учёному Э. Фишеру и другим исследователям удалось синтезировать соединения, в молекулы которых входило 18 остатков различных аминокислот, соединенных пептидными связями.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

...больше половины человечества не получает с пищей необходимого количества белков.

В молекулах белков аминокислотные остатки повторяются многократно в строгой последовательности. Эту последовательность аминокислотных звеньев в линейной полипептидной цепи называют *первичной структурой* белковой молекулы (рис. 36).

Пространственная конфигурация белковой молекулы, напоминающая спираль, образуется благодаря многочисленным *водородным связям* между группами $-\text{CO}-$ и $-\text{NH}-$ (рис. 37). Такую структуру белка называют *вторичной*.

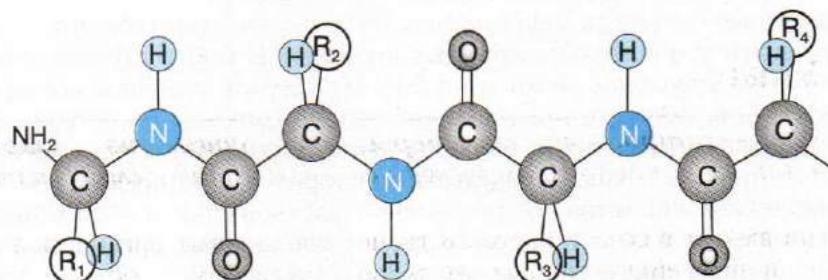


Рис. 36. Первичная структура белковой молекулы

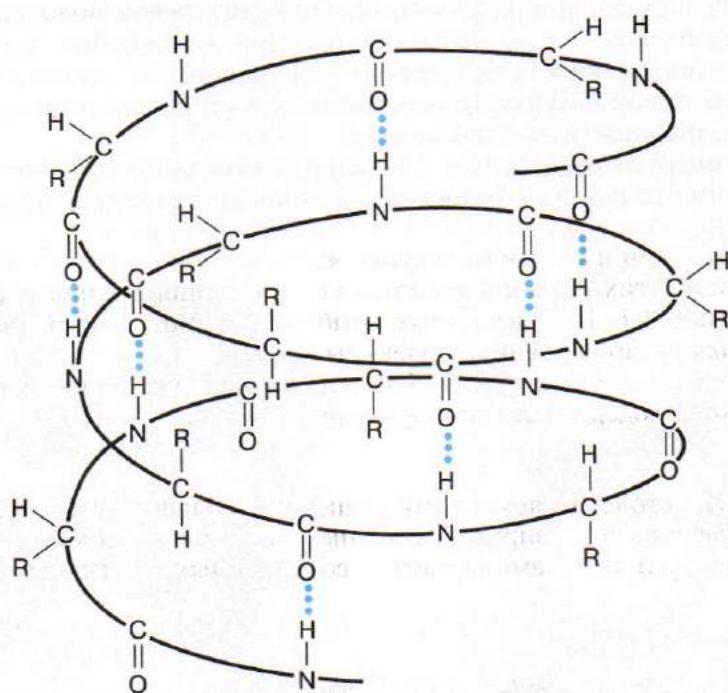


Рис. 37. Вторичная структура белковой молекулы

В пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь образует *третичную структуру* белка (рис. 38). Она поддерживается взаимодействием разных функциональных групп полипептидной цепи. Так, например, между атомами серы часто образуется *дисульфидный мостик* ($-\text{S}-\text{S}-$), между карбоксильной группой и гидроксильной группой имеется *сложно-эфирный мостик*, а между карбоксильной группой и аминогруппой может возникнуть *солевой мостик*. Для этой структуры характерны и водородные связи. Третичная структура белка во многом обуславливает специфическую биологическую активность белковой молекулы.

Некоторые белковые макромолекулы могут соединяться друг с другом и образовывать относительно крупные агрегаты. В таких случаях говорят о *четвертичной структуре белка* (рис. 39). Примером подобного белка является гемоглобин, который представляет собой комплекс из четырех макромолекул. Оказывается, что только при такой структуре гемоглобин способен присоединять и транспортировать кислород в организме.

Физические свойства. Белки бывают растворимые в воде и нерастворимые. Некоторые из них с водой образуют коллоидные растворы. Подробнее о коллоидных растворах вы узнаете в 11 классе.

Химические свойства. 1. *Денатурация белков*. При действии солей тяжелых металлов (Fe, Pb, Hg и др.), концентрированных кислот и оснований, этанола, а также при нагревании происходит необратимое свертывание (осаждение) белков, т. е. их денатурация. При денатурации белок теряет биологическую активность вследствие разрушения его вторичной, третичной и четвертичной структуры; первичная структура при этом сохраняется. Иногда денатурация бывает обратимой.

2. *Цветные реакции белков*: 1) если к небольшому количеству раствора белка прилить немного гидроксида натрия и по каплям добавлять рас-

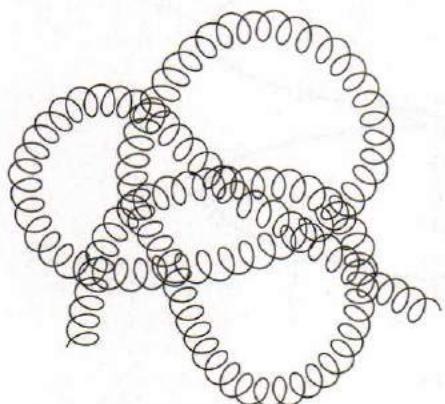


Рис. 38. Третичная структура белковой молекулы

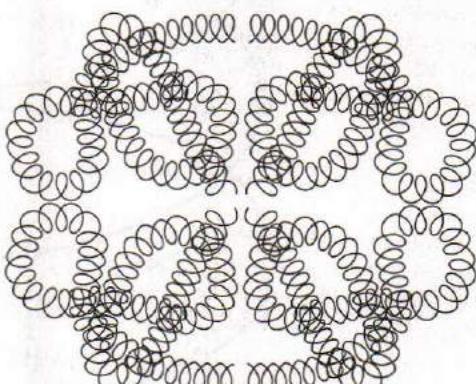


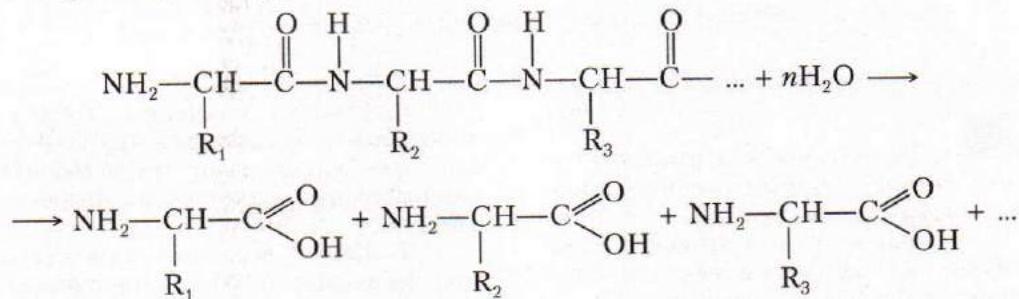
Рис. 39. Четвертичная структура белка

твр сульфата меди(II), то появляется красно-фиолетовая окраска. Такая же реакция происходит и с другими соединениями, которые содержат пептидные группы;

2) при действии концентрированной азотной кислоты белки окрашиваются в желтый цвет. Эта реакция доказывает, что в состав белков входят остатки ароматических аминокислот;

3) если к раствору белков прилить ацетат свинца(II), а затем гидроксид натрия и нагреть, то выпадает черный осадок, что указывает на содержание серы.

3. *Гидролиз белков.* При нагревании белков со щелочами или кислотами происходит гидролиз:



Превращение белков в организме. Белки входят в состав пищевых продуктов. Наиболее богаты белком мясо, рыба, молочные продукты, яйца и некоторые зернобобовые продукты. В сутки человек должен потреблять такое количество пищи, которое дает 1500–2000 ккал. На этикетках многих пищевых продуктов указана их энергетическая ценность.

Что происходит с белком, поступающим в организм?

В организмах животных и человека под влиянием ферментов (пепсина, трипсина и др.) происходит гидролиз белков. В результате этого образуются аминокислоты, которые всасываются ворсинками кишечника в кровь и используются для образования белков, специфичных для данного организма. Синтез белков идет с поглощением энергии. Эту энергию доставляют молекулы АТФ. В организме одновременно с синтезом белков непрерывно происходит и полное их разрушение, вначале до аминокислот, а затем до оксида углерода(IV), аммиака, мочевины и воды. При этих процессах выделяется энергия, но в меньшем количестве, чем при распаде углеводов и жиров.

Успехи в изучении и синтезе белков. Уже первое ознакомление с белками дает некоторое представление о чрезвычайно сложном строении их молекул. Первый белок, у которого в 1954 г. удалось расшифровать первичную структуру, был *инсулин* (регулирует содержание сахара в крови). Возникающая в результате недостатка инсулина болезнь — сахарный диабет — является очень опасной и распространенной в настоящее время. Возраст больных диабетом в последние десятилетия резко снизился, им

страдают даже дети. Для расшифровки структуры инсулина потребовалось почти 10 лет. Молекула инсулина состоит из двух полипептидных цепочек. Одна из них содержит 21, а другая — 30 аминокислотных остатков. В настоящее время осуществлен синтез инсулина. Для получения одной из полипептидных цепочек потребовалось провести 89 реакций, а для получения другой — 138. В живых организмах синтез белков происходит очень быстро (иногда почти мгновенно), поэтому ученые настойчиво изучают его механизм.

Синтез белков в условиях лабораторий и химических заводов — задача очень сложная. В настоящее время искусственное получение белков чаще осуществляют не химическим, а микробиологическим путем.

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 1–8.



1. Какие элементы входят в состав белков? Охарактеризуйте строение белковых молекул.
2. Какие группы атомов и виды связей наиболее характерны для большинства белковых молекул?
3. Где белки встречаются в природе и каково их значение?
4. Опишите физические и химические свойства белков.
5. Как можно доказать наличие белков в продуктах питания, в шерстяных и шелковых тканях?
6. Сколько различных трипептидов может образоваться при сочетании трех аминокислот (по выбору)? Составьте уравнения соответствующих реакций.
7. Какие вещества образуются при гидролизе белков в организме? Охарактеризуйте роль белков в процессах жизнедеятельности человека и животных.
8. В чем состоят трудности синтеза белков? Как химики в настоящее время решают эту проблему?

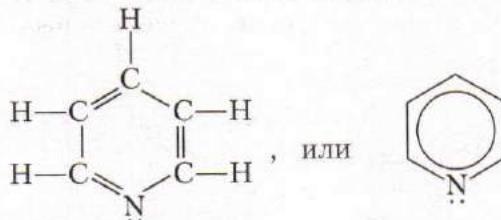
■ § 39. Понятие об азотсодержащих гетероциклических соединениях

До сих пор мы изучали органические соединения, в циклах которых содержатся только атомы углерода. Однако гораздо больше таких соединений, в циклы которых, кроме атомов углерода, входят также атомы азота, серы, кислорода и некоторых других элементов. Такие соединения относят к гетероциклическим.

Гетероциклическими называют такие соединения, в циклах которых наряду с атомами углерода содержатся и атомы других элементов.

Важное биологическое значение (в частности, в медицине) имеют азотсодержащие гетероциклические соединения, т. е. органические вещества, в циклах которых, кроме атомов углерода, содержатся атомы азота. Рассмотрим некоторые из них.

Пиридин — азотсодержащее гетероциклическое соединение с шестичленным кольцом:



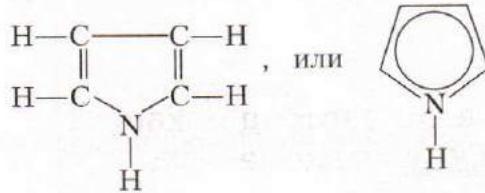
Электронное строение пиридина напоминает строение бензола. Орбитали всех атомов углерода и атома азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

Пиридин представляет собой бесцветную жидкость с сильным неприятным запахом, кипящую при температуре 115 °C.

Подобно аминам, атом азота в молекуле пиридина имеет неподеленную электронную пару, поэтому пиридин обладает основными свойствами. Аналогично бензолу пиридин способен к реакциям галогенирования и нитрования, но они протекают значительно труднее.

Ядро пиридина содержится в молекулах витамина PP, предупреждающего развитие пеллагры — заболевания кожи, с симптомами которого мы ознакомились в курсе биологии.

Пиррол — азотсодержащее гетероциклическое соединение с пятичленным кольцом:

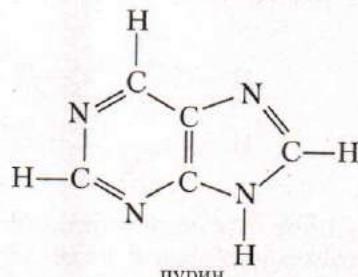
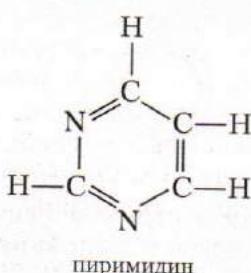


Пиррол выделяют из смеси веществ, образующихся при пиролизе обезжиренных костей. Его получают и синтетическим путем. Это бесцветная жидкость, плохо растворимая в воде, кипящая при температуре 130 °C. Запах пиррола напоминает запах хлороформа.

Пиррол обладает ароматическими свойствами, так как все орбитали углеродных атомов и атома азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Четыре неспаренных электрона негибридизованных p -орбиталей атомов азота образуют единое π -электронное облако. А так как неподеленная электронная пара атома азота участвует в образовании ароматической связи, то основные свойства у пиррола отсутствуют.

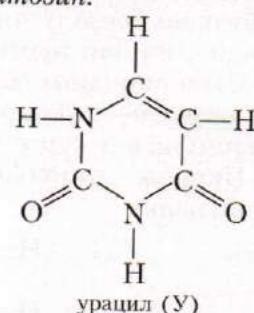
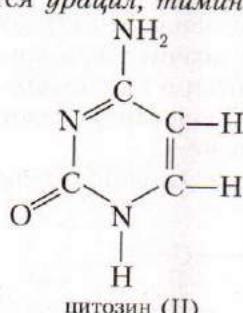
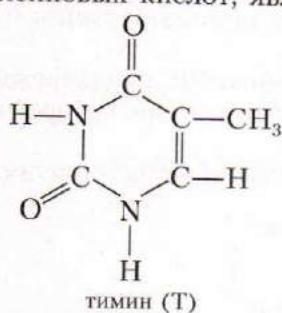
Производные пиррола входят в состав гемоглобина и хлорофилла, роль которых вам известна из курса биологии.

Пirimидиновые и пуриновые основания, входящие в состав нуклеиновых кислот. Гетероциклические основания *пиримидин* и *пурин* содержат по два гетероатома, т. е. по два атома азота. Эти основания входят в состав нуклеиновых кислот, играющих чрезвычайно важную роль в процессах жизнедеятельности.

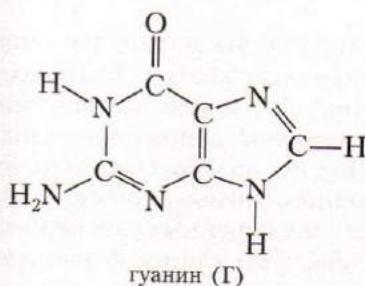
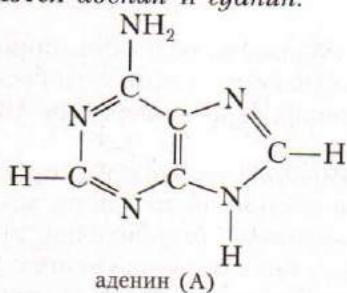


Из структурной формулы пурина видно, что его молекула состоит из двух ядер. Такие соединения относят к конденсированным гетероциклам.

Важнейшими производными пиримидина, которые входят в состав нуклеиновых кислот, являются *урацил*, *тимин* и *цитозин*.



Производными же пурина, входящими в состав нуклеиновых кислот, являются *аденин* и *гуанин*.



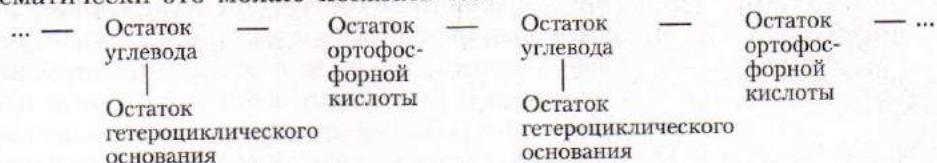
Ответьте на вопросы и выполните упражнения 1–3 (с. 169).

■ § 40. Нуклеиновые кислоты

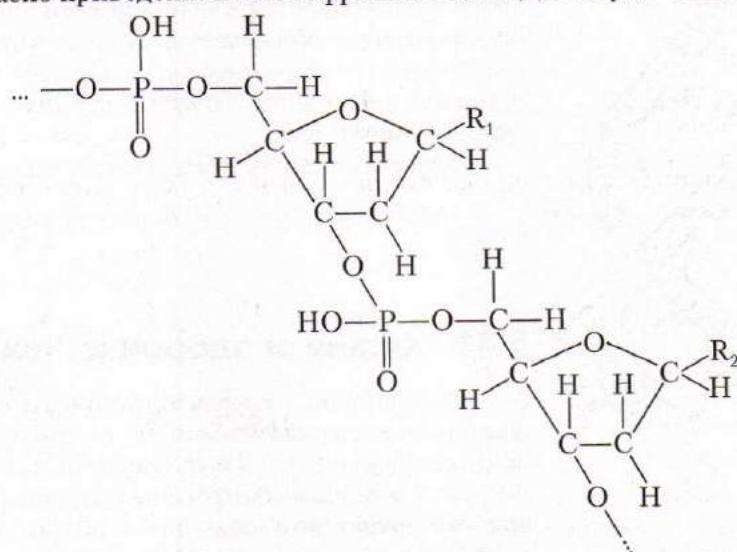
Нуклеиновые кислоты играют огромную биологическую роль. Это важнейшие компоненты (составные части) всех живых клеток. Эти вещества обеспечивают передачу наследственных признаков в ряду поколений. Без нуклеиновых кислот невозможен биосинтез белков.

Состав нуклеиновых кислот исключительно сложный. Их относительная молекулярная масса очень большая и колеблется в пределах 20 000–10 000 000. Нуклеиновые кислоты являются полимерами (полинуклеотидами), состоящими из множества нуклеотидов. Это установлено путем их гидролиза. **Мономерами нуклеиновых кислот являются нуклеотиды, состоящие из остатков пиримидиновых или тиуриновых оснований, углеводного компонента – рибозы или дезоксирибозы – и остатков ортофосфорной кислоты.** Если в состав нуклеиновых кислот входят нуклеотиды, содержащие остатки рибозы, то такие нуклеиновые кислоты называют **рибонуклеиновыми** или сокращенно РНК, а если остатки дезоксирибозы, то **дезоксирибонуклеиновыми** кислотами или сокращенно ДНК.

Нуклеотиды связаны в полимерную цепь сложноэфирными связями. Схематически это можно показать так:



Согласно приведенной схеме фрагмент цепи ДНК будет выглядеть так:



ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

...открытие нуклеиновых кислот принадлежит швейцарскому химику Ф. Мишеру. Он в 1869 г. обнаружил в лейкоцитах новое химическое соединение, которое назвал нуклеином (от лат. nucleus — ядро).

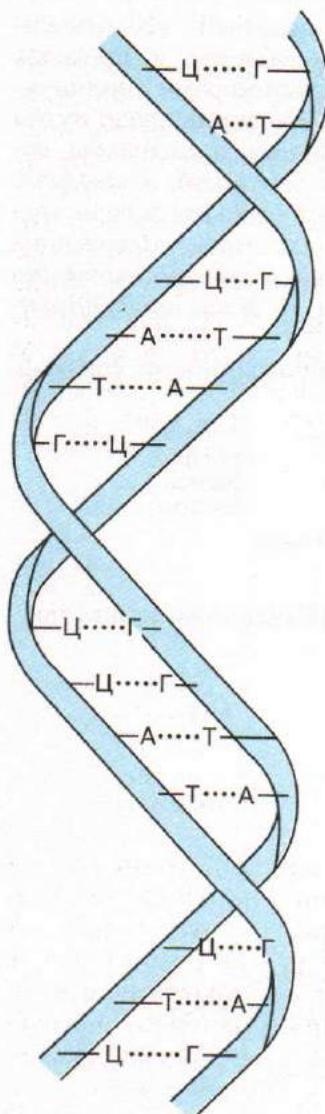


Рис. 40. Схема строения ДНК (двойная спираль)

Радикалы R — это остатки гетероциклических (так называемых *азотистых*) оснований. В состав ДНК входят четыре азотистых основания: аденин (А), гуанин (Г), цитозин (Ц) и тимин (Т). В РНК содержатся также четыре азотистых основания, но вместо тимина присутствует урацил (У).

Мы рассмотрели только фрагмент одной цепи ДНК. Однако по данным рентгеноструктурного анализа, макромолекула ДНК представляет собой две взаимосвязанные спиральные цепи, фрагмент одной из них показан на рисунке 40. Обе спиральные цепи связаны водородными связями, возникающими в результате взаимодействия радикала азотистого основания одной цепи с радикалом азотистого основания другой цепи. Основания, образующие пары, связанные водородными связями, называют *комплементарными* или *взаимно дополняющими*. При образовании таких пар соблюдается следующая закономерность: *одно основание обязательно должно быть пуриновое, а другое — пиримидиновое*. Причем *тимин непременно находится в паре с аденином, а цитозин — с гуанином*.

Макромолекула РНК состоит из одной цепи.

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 4–8 (с. 169).

§ 41. Химия и здоровье человека

Важнейшая отрасль органической химии — фармакологическая химия, т. е. синтез лекарственных препаратов. Профилактика и лечение болезней с помощью синтетических лекарственных средств позволили сохранить жизнь или улучшить ее качество миллионам людей.

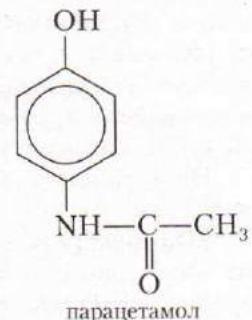
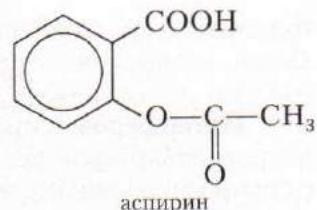
Началом промышленной химии лекарств можно считать 1899 г., когда был получен патент на использование *аспирин*, синтезированного из салициловой кислоты. Этот препарат и сегодня остается самым популярным лекарством в мире.

За время, прошедшее с тех пор, синтезировано огромное количество лекарственных средств. Среди них болеутоляющие (анальгетики), антибиотики, иммуномодуляторы, противовирусные препараты, снотворные и успокаивающие средства, регуляторы кровяного давления и обмена веществ, противоаллергические средства, витамины, ферментные препараты, сорбенты и т. д.

Все мы время от времени используем те или иные лекарства. Но нужно помнить, что абсолютно безопасных лекарственных средств не существует. Перед покупкой очередного лекарства необходимо **посоветоваться с врачом и внимательно прочесть инструкцию!** Нельзя превышать рекомендованную дозу: лекарство может превратиться в яд! У каждого лекарственного препарата есть побочные эффекты и противопоказания; возможна и индивидуальная непереносимость лекарства. Давайте убедимся в этом, рассмотрев несколько известных препаратов, часто применяемых без рецепта врача.

Парацетамол (сионимы: эффералган, калпол) на сегодняшний день считается самым безопасным жаропонижающим и болеутоляющим средством. Но этот препарат *противопоказан* людям с повышенной чувствительностью к препарату, тем, у кого нарушены функции почек и печени, страдающим алкоголизмом и детям до 6 лет. Возможны *побочные действия*: поражения кроветворения (вплоть до анемии), почечная колика, аллергические реакции в виде кожных высыпаний.

Амоксициллин (сионимы: аугментин, флемоксин) — широко используемый антибиотик. Его применяют при лечении бактериальных инфекций дыхательных путей (бронхит, пневмония, ангина, отит и др.), мочеполовой системы, кожи, желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) и т. д. Противопоказаниями к применению амоксициллина являются повышенная чувствительность (в том числе к другим антибиотикам), аллергический диатез, бронхиальная астма, хронические заболевания ЖКТ и некоторые другие. Как и другие антибиотики, амоксициллин убивает не только возбудителей заболеваний, но и полезные бактерии, обитающие в кишечнике человека. Побочные действия: тошнота, рвота, понос, стоматит; возбуждение, беспокойство, бессонница, спутанность сознания,



головная боль, головокружение, судорожные реакции; затрудненное дыхание, учащенное сердцебиение; боли в суставах; аллергические реакции (вплоть до анафилактического шока¹) и др.

Интерферон (синонимы: альфаферон, вэллферон) — иммуномодулятор и противовирусное средство. Его часто назначают при простудах и гриппе (для профилактики и лечения). Также применяют при лечении вирусного гепатита В и С, некоторых форм рака, рассеянного склероза. *Противопоказания:* интерферон нельзя назначать, если у больного повышена чувствительность к этому препарату, либо у человека острый инфаркт миокарда, или он страдает эпилепсией или хроническим гепатитом. *Ограничениями к применению* служат беременность, грудное вскармливание, детский возраст. *Побочные действия:* вялость, лихорадка, озноб, потеря аппетита, мышечные боли, головная боль, боли в суставах, потливость, тошнота, рвота, сухость во рту, диарея (понос), боли в животе, головокружение, расстройства зрения, сонливость, нервозность, нарушение сна, кожные аллергические реакции (сыпь и зуд).

Активированный уголь (синонимы: карбактин, ультра-адсорб) — это антацид (вещество, снижающее кислотность) и адсорбент (поглотитель токсических веществ). Его используют при бактериальных кишечных инфекциях и пищевых отравлениях, астме, синдроме токсического шока, отравлении лекарственными средствами и др. *Противопоказания:* повышенная чувствительность к этому препарату, язвенные поражения ЖКТ, желудочные кровотечения, одновременное назначение антитоксических веществ, эффект которых развивается после всасывания (метионин и др.). *Побочные действия:* снижение всасывания из ЖКТ питательных веществ; запор или понос. При одновременном приеме с другими лекарственными препаратами активированный уголь снижает их всасывание и эффективность.

Надеемся, что мы убедили вас с осторожностью относиться к любым лекарствам.

Мир лекарств удивительно интересен. Ученые изобретают и синтезируют все новые и новые препараты: улучшающие память, отодвигающие старение, помогающие бороться с ранее неизлечимыми болезнями. Болезни, которые труднее всего лечить, — это **алкоголизм и наркомания**. При этих заболеваниях изменения, происходящие в организме, необратимы, так как алкоголь и наркотики становятся звеньями обмена веществ, т. е. **человек не может вылечиться полностью**. Тем не менее спасение есть — это **воля** самого человека. Существуют препараты, помогающие тем, кто решил лечиться от алкогольной и наркотической зависимости. При полном отказе от алкоголя и наркотиков больные алкоголизмом и наркоманией могут вести нормальный образ жизни.

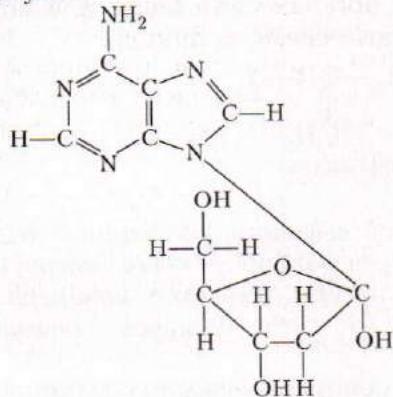
¹ Анафилактический шок — очень быстро развивающаяся (иногда молниеносная) аллергическая реакция, возникающая при повторном введении в организм аллергена. Отмечается угнетение сознания, падение артериального давления, появляются судороги. Молниеносное течение анафилактического шока заканчивается смертельным исходом.

?

1*. Поясните, какие соединения относят к гетероциклическим. Приведите примеры и напишите их формулы и названия.

2*. Назовите известные вам производные пиримидина и пурина, участвующие в образовании молекул нуклеиновых кислот. Напишите их структурные формулы и по аналогии с аминами охарактеризуйте их свойства.

3*. Исходя из приведенной структурной формулы вещества, определите, какими двумя известными вам веществами оно образовано. Назовите эти соединения и напишите их структурные формулы.



4*. Как ученым удалось установить состав нуклеиновых кислот?

5*. Охарактеризуйте строение нуклеотидов и отдельных звеньев РНК и ДНК.

Лабораторный опыт

13. Цветные реакции на белки

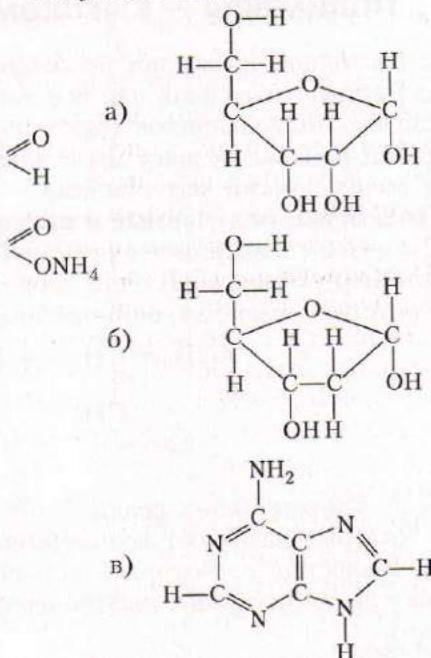
Биуретовая реакция. Налейте в пробирку 2—3 мл раствора белка и добавьте несколько миллилитров раствора гидроксида натрия, а затем немного раствора сульфата меди(II).

Ксантопротеиновая реакция. В пробирку налейте 2—3 мл раствора белка и добавьте 0,5—1 мл концентрированной азотной кислоты. (Осторожно!)

Задания для самостоятельных выводов. 1. Как можно доказать наличие белков в пищевых продуктах? 2. Какова сущность цветных реакций белков?

6*. Какова роль ДНК и РНК в биохимических процессах, протекающих в организме человека? Какова роль нуклеиновых кислот в регулировке механизма наследственности?

7*. В состав каких известных вам нуклеиновых кислот входят радикалы следующих веществ:

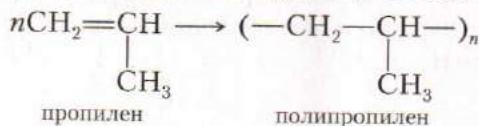


8*. В чем заключается сущность комплементарности?

§ 42. Полимеры — высокомолекулярные соединения

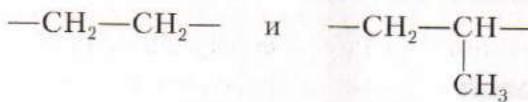
В настоящее время нет необходимости говорить о важной роли полимеров. Напомним только, что все живое состоит из полимеров: нуклеиновых кислот, полисахаридов (целлюлоза, крахмал), белков. И в повседневной жизни на каждом шагу мы сталкиваемся с разнообразными синтетическими полимерными материалами.

Полимеры, получаемые в реакциях полимеризации. Строение молекул. Вы уже ознакомились с реакцией полимеризации этилена (§ 10). Реакция полимеризации характерна для многих органических веществ, в молекулах которых имеются двойные или тройные связи, например:



В результате таких реакций образуются высокомолекулярные соединения, которые называют *полимерами* (от греч. «пали» — много, «мерос» — часть). Вещества, из которых получают полимеры, называют *мономерами*, а молекулы полимеров — *макромолекулами* (от греч. «макрос» — большой, длинный).

Буква *n* показывает, сколько молекул мономера взаимно соединилось в процессе полимеризации; ее называют *степенью полимеризации*, а много-кратно повторяющиеся в макромолекуле группы атомов — *структурными звенями*. Например, структурные звенья полиэтилена и полипропилена такие:



Характерно, что степень полимеризации не является постоянной величиной. Так, при полимеризации этилена могут образоваться макромолекулы, у которых число *n* колеблется от 300 до 100 000. Поэтому обычно указываемая для данного полимера относительная молекулярная масса является его средней молекулярной массой.

Физические свойства полимеров сильно зависят от степени полимеризации. Они зависят также и от того, как соединяются друг с другом молеку-

Линейное строение

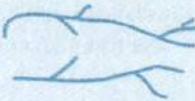


изогнутое (волокна, полиэтилен низкого давления, сера пластическая)

Разветвленное строение



скрученное (каучук)



(крахмал, полиэтилен высокого давления)

Сетчатое строение



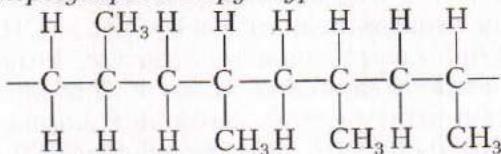
(резина, фенолформальдегидные смолы, кварц)

Рис. 41. Схематическое изображение структуры макромолекул полимеров

лы мономеров. Полимеры могут иметь линейную, разветвленную и пространственную (сетчатую) структуру (рис. 41).

Полиэтилен и полипропилен относятся к так называемым линейным полимерам, хотя фактически имеют зигзагообразное строение. Их молекулы сильно изогнуты в различных направлениях, иногда даже свернуты в клубки.

■ В процессе полимеризации, например, пропилена, может образоваться полимер со *стереонерегулярной структурой*:



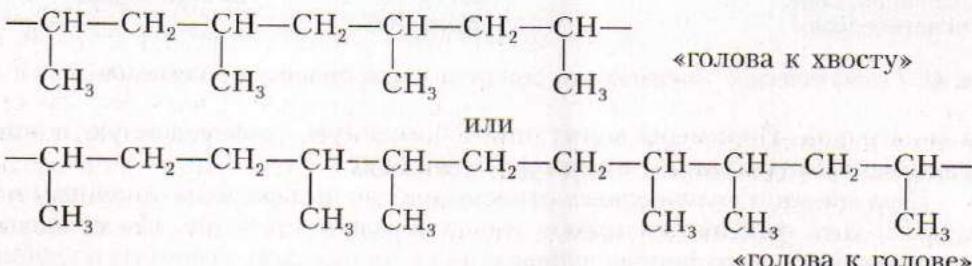
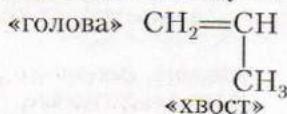
Стереонерегулярную эту структуру называют потому, что радикалы $-\text{CH}_3$ в ней размещены хаотически — по одну и другую стороны цепи. Обычно в процессе полимеризации образуются полимеры со стереонерегулярной структурой.

Ученые установили, что качество полимеров значительно улучшается, если образовавшийся полимер имеет *стереорегулярную структуру*. Но для получения таких полимеров требовалось изыскать особые условия (специфические катализаторы, оптимальные температура и давление). Таким путем удалось, например, синтезировать полипропилен со стереорегулярной структурой. Для полипропилена стереорегулярность обусловлена двумя ва-

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

...для создания искусственного сердца, впервые пересаженного человеку в 1982 г. в США, ученые использовали различные материалы. Корпус сердца был изготовлен из алифатического полиуретанового термоэластопласта, кольца,держивающие клапаны сердца, — из поликарбоната, а сами клапаны — из титана. Все детали были покрыты полиуретаном, на который «привили» гепарин — вещество, предотвращающее образование тромбов в крови.

риантами строения углеродной цепи в макромолекуле: если часть молекулы пропилена, которая находится с одной стороны от двойной связи, назвать «головой», а с другой — «хвостом», то при полимеризации молекулы могут соединяться между собой «голова к хвосту» или «голова к голове»:



Этот пример еще раз подтверждает тезис А. М. Бутлерова о том, что свойства веществ, в том числе и полимеров, зависят от их строения.

Получение. Еще недавно полиэтилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n получали под высоким давлением при повышенной температуре. Реализация такого производственного процесса была весьма сложной. В последнее время полимеризацию проводят при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии *триэтилалюминия и хлорида титана(IV)*.

Синтезированный таким путем полиэтилен плавится при более высокой температуре и обладает большей механической прочностью, так как имеет большую молекулярную массу и меньше ответвлений. Подобным образом получают полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат и некоторые другие полимеры.

Физические свойства. Полиэтилен значительно легче воды, его плотность примерно 0,92 г/см³. Он эластичен, в тонком слое бесцветный, прозрачный, на ощупь несколько жирный, напоминающий парафин. Если кусочек полиэтилена нагреть, то уже при температуре 110 °C он становится мягким и легко изменяет форму. При охлаждении полиэтилен затвердевает и сохраняет приданную ему форму.

Свойство тел изменять форму в нагретом состоянии и сохранять ее после охлаждения называют термопластичностью.

При очень сильном нагревании полиэтилен разлагается.

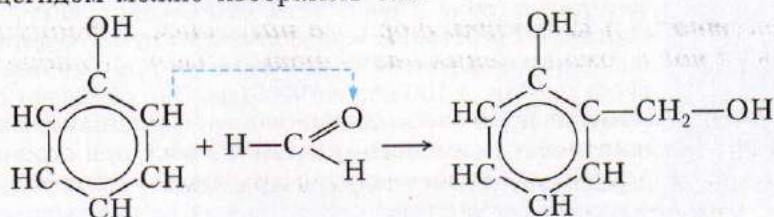
Полипропилен (отдельные его виды) отличается от полиэтилена более высокой температурой плавления (плавится при температуре 160–180 °C) и большей механической прочностью.

Химические свойства. Полиэтилен и полипропилен обладают свойствами предельных углеводородов. При обычных условиях эти полимеры не реагируют ни с серной кислотой, ни со щелочами. (Концентрированная (дымящая) азотная кислота разрушает полиэтилен, особенно при нагревании.) Они не обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия даже при нагревании.

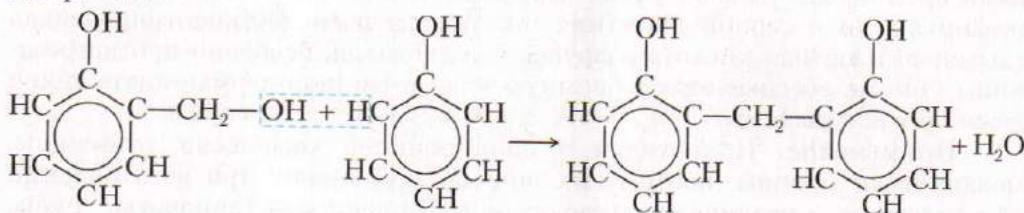
Применение. Полиэтилен и полипропилен химически устойчивы, механически прочны, поэтому их широко применяют при изготовлении оборудования в различных отраслях промышленности (аппараты, трубы, сосуды и т. д.). Они обладают высокими электроизоляционными свойствами. Полиэтилен и полипропилен в тонком слое хорошо пропускают ультрафиолетовые лучи. Пленки из этих материалов используют вместо стекла в парниках и теплицах. Их применяют также для упаковки разных продуктов. Однако полиэтилен начинает размягчаться при 80 °С. Если вы хотите налить горячий чай в пластиковый стакан, то будьте внимательны: стакан может быть предназначен только для холодных пищевых продуктов.

Если в молекуле этилена все атомы водорода замещены атомами фтора, то получается тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. При полимеризации последнего образуется *политетрафторэтилен*, или *тефлон* ($—\text{CF}_2—\text{CF}_2—)_n$ — механически прочное и химически очень стойкое вещество. Тefлон по химической устойчивости превосходит все металлы, даже золото и платину. Он выдерживает температуру до 260 °С, не горит и является отличным диэлектриком. В быту очень популярна посуда с покрытием из тefлона — пища в такой посуде не пригорает. Но такое покрытие легко царапается металлическими предметами, и посуда быстро портится. Поэтому при приготовлении пищи в такой посуде необходимо пользоваться деревянной лопаточкой.

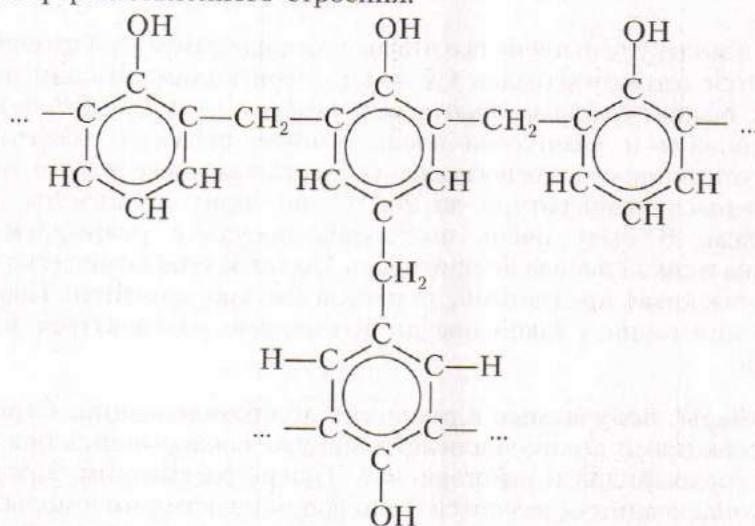
■ **Полимеры, получаемые в реакциях поликонденсации. Строение молекул.** С реакциями поликонденсации мы уже ознакомились при изучении свойств полисахаридов и аминокислот. Теперь рассмотрим, как при реакции поликонденсации образуются фенолформальдегидные смолы. Нам уже известно, что в молекуле фенола в положениях 2, 4 и 6 атомы водорода весьма подвижны, а для альдегидов характерны реакции присоединения, обусловленные наличием в них π -связи. В связи с этим реакцию фенола с формальдегидом можно изобразить так:



Это промежуточное соединение затем реагирует с другими молекулами фенола:



Далее образовавшийся продукт реагирует с другими молекулами метанала, а затем — с молекулами фенола и т. д. В результате этих реакций получаются высокомолекулярное вещество — *фенолформальдегидная смола* и побочный продукт — вода. Так как в молекулах фенола подвижные атомы водорода находятся не только в положении 2, но и в положениях 4 и 6, то в реакции с метаналем участвуют эти атомы водорода. Поэтому синтезируется полимер разветвленного строения.



ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ,
ЧТО...

...очень ценными полимерными материалами являются пенопласты. Они непроницаемы для воды, газов и похожи на застывшую пену. Пенопласты необычайно легки, ибо они состоят из огромного количества замкнутых пузырьков, заполненных воздухом или азотом; некоторые из них в 25 раз легче пробки, в 100 раз легче воды. Они обладают прекрасными тепло- и звукоизоляционными свойствами. Их широко применяют в самолето- и судостроении, при строительстве зданий как тепло- и звукоизоляционный материал.

Таблица 15. Важнейшие фенопласти*

Виды фенопластов					
Характеристика фенопластов	Текстолит	Волокнит	Гетинакс	Стеклонласт	Карболит
<i>Исходные вещества и материалы</i>	Хлопчатобумажная ткань, пропитанная фенолформальдегидной смолой и спрессованная при повышенной температуре	Очески хлопка, отходы текстильной смолой	Бумага, пропитанная фенольформальдегидной смолой и спрессованная	Стеклянная ткань и стеклоцементное волокно, пропитанное фенолформальдегидной смолой и спрессованное	Древесная мука, пропитанная фенолформальдегидной смолой и спрессованная
<i>Свойства</i>	Устойчив к нагрузкам. Легко поддается механической обработке	Износостойчив	Хороший электропроводник	Механически и коррозионно устойчивый материал	Хороший электроизолатор. Коррозионно устойчивый материал
<i>Применение</i>	Изготавливают ширкоподшипники и шестерни для машин, предназначенные для больших нагрузок. В качестве смазки деталей можно использовать воду	Изготавливают тормозные колодки для автомобилей и мотоциклов, ступеньки для эскалаторов и т. д.	Широко применяют в радио- и электротехнике в качестве хорошего электрического изоляционного материала	Изготавливают детали больших размеров (автоцистерны, кузовы автомобилей и т. д.)	Изготавливают телефонные аппараты, электрические контактные платы

* Для производства текстолита, волокнита и других пластмасс применяют и другие полимеры.

При повышенных температуре и давлении между разветвленными молекулами полимера происходит химическое взаимодействие и образуется полимер с пространственной структурой. Такой материал теряет термопластичность и становится более прочным.

Полимеры, которые при повышенной температуре не размягчаются и не плавятся, называют термореактивными.

▲ **Применение.** Из фенолформальдегидного полимера (смолы), добавляя различные наполнители (древесная мука, хлопчатобумажная ткань, стеклянное волокно, различные красители и т. д.), получают фенолформальдегидные пластмассы, которые сокращенно называют фенопластами (табл. 15).

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 1–9.



1. Какие вещества относят к высокомолекулярным соединениям? Что называют полимером? На конкретных примерах поясните, чем различаются мономер и структурное звено полимера.

2. Поясните, что такое степень полимеризации.

3*. На конкретном примере покажите возможность образования полимера со стереорегулярным и стереонерегулярным строением.

4. Охарактеризуйте процесс получения полиэтилена и полипропилена в промышленности. Составьте уравнения соответствующих реакций.

5. Опишите свойства полиэтилена, полипропилена и тефлона. Где применяют эти вещества?

6. Составьте уравнения реакций образования поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата. Где применяют эти полимеры?

7*. На конкретных примерах поясните, чем отличаются реакции поликondенсации от реакций полимеризации.

8*. В чем сущность процесса образования фенолформальдегидной смолы? Какие фенопласти из нее получают?

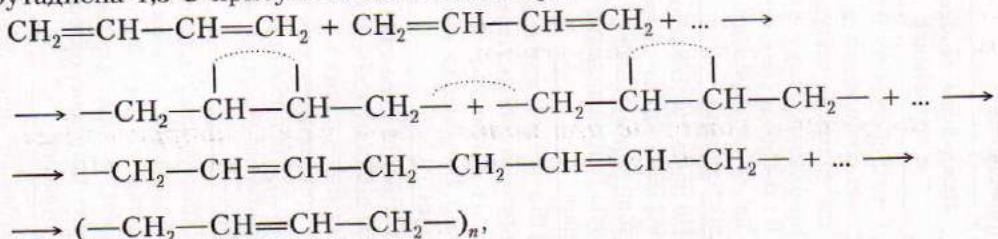
9. Какие полимеры называют термопластичными, а какие — термореактивными? Приведите примеры.

§ 43. Синтетические каучуки

С природным каучуком, его строением, физическими и химическими свойствами вы уже ознакомились. Строение и свойства синтетических каучуков сходны со строением и свойствами природного каучука. Теперь рассмотрим важнейшие синтетические каучуки, их получение, специфические свойства и применение.

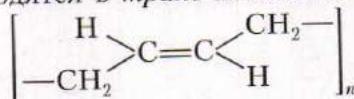
Получение. В настоящее время для получения синтетических каучуков в основном используют углеводороды, содержащиеся в нефтяных газах и продуктах переработки нефти.

Производство бутадиенового каучука основывается на полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии катализатора:



где n может достигать нескольких тысяч.

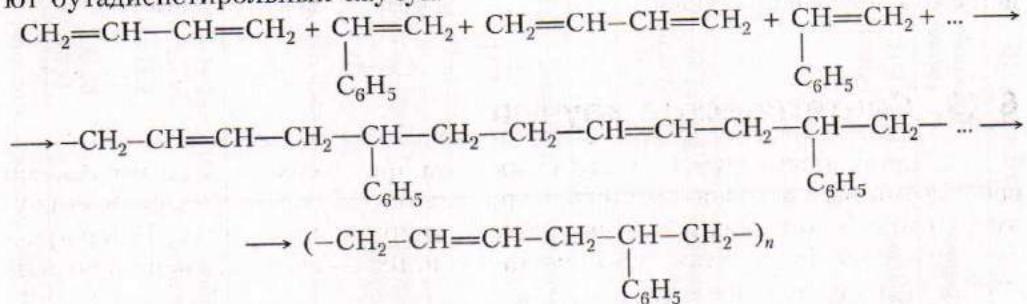
Однако оказалось, что в звеньях бутадиенового каучука в отличие от природного каучука группы $-\text{CH}_2-$ расположены по разные стороны двойной связи, т. е. находятся в *транс*-положении:



Впоследствии на основе изучения пространственного строения природного каучука ученым удалось решить проблему синтеза дивинилового и изопренового каучуков стереорегулярного строения (табл. 16).

Уравнение реакции образования синтетического изопренового каучука аналогично уравнению реакции образования природного каучука (§ 11). Синтез стереорегулярных каучуков является величайшим достижением химической науки и промышленности. В последние годы получают разнообразные синтетические каучуки, обладающие высокой стойкостью к бензину, керосину, смазочным маслам и т. д.

Некоторые синтетические каучуки получают из различных мономеров в результате их совместной полимеризации, называемой *сополимеризацией*. Так, например, при сополимеризации бутадиена-1,3 со стиролом синтезируют бутадиенстирольный каучук:



Важнейшие виды синтетических каучуков, их свойства и применение показаны в таблице 16.

Таблица 16. Важнейшие виды синтетических каучуков, их свойства и применение

Название	Исходные вещества (монаомеры)	Формула полимера	Важнейшие свойства и применение
Бутадиено- вый каучук	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3	$\left[\begin{array}{c} \text{H} & \\ >\text{C}=\text{C} < \text{CH}_2 \\ & \\ -\text{CH}_2 & \text{H} \end{array} \right]_n$ перегулярное строение	Характерна водо- и га- зонепроницаемость. По эластичности уступает природному каучуку. В производстве кабе- лей, обуви, принадлеж- ностей быта.
Дивиниловый каучук*	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3	$\left[\begin{array}{c} \text{H} & \\ >\text{C}=\text{C} < \text{CH}_2 \\ & \\ -\text{CH}_2 & \text{H} \end{array} \right]_n$ регулярное строение	По износостойчивости и эластичности превос- ходит природный кау- чук. В производстве шин
Изопрено- вый каучук	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-метилбутадиен-1,3	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \\ >\text{C}=\text{C} < \text{CH}_2 \\ & \\ -\text{CH}_2 & \text{H} \end{array} \right]_n$ регулярное строение	По эластичности и из- носостойчивости схо- дит природным каучу- ком. В производстве шин
Хлоропено- вый каучук	$\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 2-хлор-бутадиен-1,3	$(-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$	Устойчив к воздействи- ям высоких температур, бензинов и масел. В производстве кабе- лей, трубопроводов для перекачки бензина, не- фти
Бутадиено- стириловый каучук	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен-1,3	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2-)_n$	Характерна газонепро- ницаемость, но недоста- точная жаростойчи- вость. В производстве стирол

* Чтобы отличить этот каучук от бутадиенового, не имеющего регулярного строения, его называют дивиниловым.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ, ЧТО...

...в нашей стране нет природных источников сырья для получения натурального каучука, поэтому всталла проблема синтеза каучука. Под руководством академика С. В. Лебедева в 1932 г. впервые в мире было осуществлено промышленное производство синтетического каучука из бутадиена-1,3. Его получили из этилового спирта, исходным сырьем для которого служили зерно и картофель.

Процесс вулканизации синтетических каучуков аналогичен процессу вулканизации природного каучука.

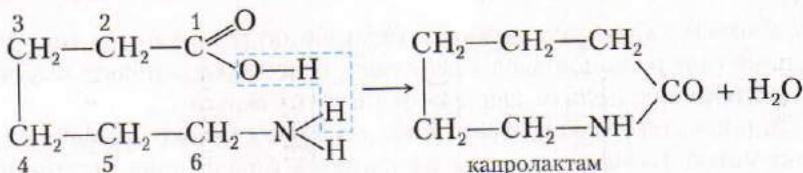
Ответьте на вопросы и выполните упражнения 1–6 (с. 182).

§ 44. Синтетические волокна

Из жизненного опыта вам известны природные волокна (льняные, шерстяные, хлопковые, шелковые). При изучении химических свойств целлюлозы вы ознакомились с представителем искусственных волокон — ацетилцеллюлозой (ацетатным шелком).

Классификация важнейших видов волокон показана на схеме 18.

Капрон относится к синтетическим полиамидным волокнам. Для его производства используют некоторые производные аминокислот, например капролактам. Его можно рассматривать как продукт внутримолекулярного взаимодействия карбоксильной группы и аминогруппы молекулы 6-амино-гексановой кислоты:



Упрощенно превращение капролактама в полимер, из которого производят капроновое волокно, можно представить следующим образом. Капролактам в присутствии воды превращается в 6-аминогексановую кислоту, молекулы которой реагируют друг с другом:

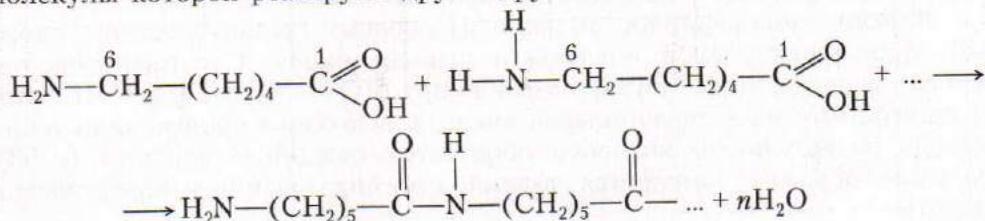
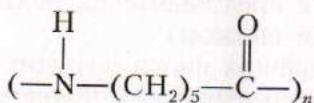


Схема 18



В результате этой реакции образуется высокомолекулярное вещество, макромолекулы которого имеют линейную структуру. Отдельные звенья полимера являются остатками 6-аминогексановой кислоты:



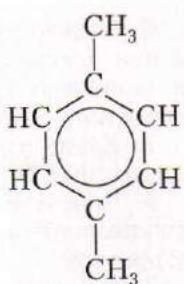
Полимер представляет собой смолу. Для получения волокон ее плавят, пропускают через фильтры. Струи полимера охлаждаются потоком холодного воздуха и превращаются в волоконца, при скручивании которых образуются нити.

Капроновые ткани устойчивы к истиранию и не мнутся при деформациях. Однако они разрушаются кислотами и не выдерживают высоких температур, поэтому их нельзя гладить горячим утюгом.

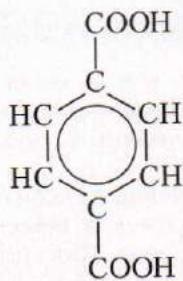
Из капрона делают кордную ткань, которая служит каркасом для автомобилей и авиапокрышек. Шины с кордом из капрона более износостойчивы, чем шины с вискозным или хлопчатобумажным кордом.

Капроновую смолу используют для получения пластмасс. Из них изготавливают различные детали машин, шестерни, вкладыши для подшипников и т. д. Предметы из капроновых пластмасс обладают исключительно большой прочностью и износостойчивостью.

Лавсан — полиэфирное волокно. По своему составу лавсан — сложный эфир терефталевой кислоты и этиленгликоля. С этиленгликolem вы уже знакомы — это двухатомный спирт $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Чтобы понять, что такое терефталевая кислота, вспомним процесс окисления толуола, в результате которого образуется бензойная кислота (с. 63). Сходным образом окисляется *n*-ксилол с образованием терефталевой кислоты.

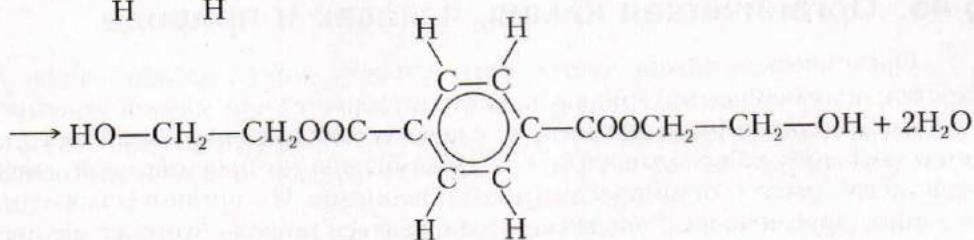
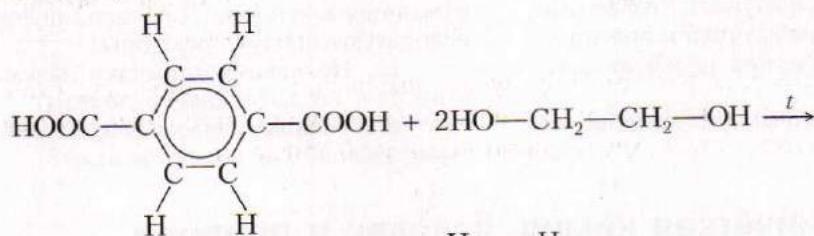


1,4-диметилбензол, или *n*-ксилол

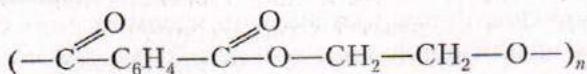


терефталевая кислота

При взаимодействии последней с этиленгликolem получается сложный эфир:



При поликонденсации этого сложного эфира (процесс сопровождается отщеплением побочного продукта — воды) образуется высокомолекулярное вещество — лавсан:



Промышленный процесс получения лавсана сложный. Он рассматривается в специальных курсах химической технологии.

Волокно лавсан обладает высокой прочностью, износостойкостью, большой светостойкостью, является диэлектриком, устойчиво к кислотам, щелочам, однако его разрушают концентрированные кислоты.

Лавсан добавляют к шерсти для изготовления немнущихся высококачественных тканей и трикотажа. Его применяют также для производства транспортерных лент, ремней, ковров, парусов и т. д.

Ответьте на вопросы и выполните упражнения 7–12 (с. 182).



1. Поясните, кем и когда впервые в мире был разработан метод производства синтетического каучука. Составьте уравнения.

2. Для получения бутадиенового и дивинилового каучуков используют один и тот же мономер. Поясните, почему эти каучуки отличаются по своим свойствам.

3. Составьте уравнение образования хлоропренового каучука из 2-хлорбутадиена-1,3.

4. Охарактеризуйте известные вам синтетические каучуки и поясните, для каких технических целей их применяют.

5. Чем отличаются каучуки от резины?

6. Какие условия следует соблюдать при долгом хранении автокамер, шин, резиновых трубопроводов и других изделий? Почему?

7. Какие основные виды волокон вам известны? Приведите примеры.

8. Чем отличаются искусственные волокна от синтетических? Приведите примеры.

9. Назовите наиболее известное вам полiamидное волокно. Охарактеризуйте свойства и получение этого волокна.

10. Составьте уравнение реакции окисления *n*-ксилола. Для каких целей используют продукт реакции?

11. По какому признаку лавсан относят к полиэфирным волокнам?

12. Каковы характерные свойства лавсана? Где его применяют?

§ 45. Органическая химия, человек и природа

Органическая химия многое дает человеку: пищу, одежду, обувь, лекарства, полимерные материалы, красители, горючее для транспорта, строительные материалы, предметы быта, средства повышения урожайности, защиты растений от вредителей и т. д. Куда бы мы ни бросили свой взгляд, везде встретимся с органическими соединениями. Но органическая химия не только друг человека, она может превратиться по воле этого же человека во врага. Заканчивая изучение очень важного раздела химии, постарайтесь подвести итоги. Каковы причины экологического кризиса? Кто виноват в загрязнении окружающей среды?

Мы знаем, что нефть, газ, каменный уголь — основные природные источники углеводородов, источники энергии и химических соединений. Однако последствия интенсивной добычи нефти, газа, каменного угля отрицательно влияют на природу и человека.

Задание 1. Подготовьте сообщение о роли нефти в экономике нашей страны. Особое внимание обратите на решение экологических проблем, возникающих при добыче этого вида топлива.

Производство полимерных материалов, неутилизированные производственные отходы, внесение в почву различных добавок для повышения урожайности, использование пестицидов, увеличение количества автомобилей приводят к загрязнению почвы, воздуха, водных бассейнов. Число химических соединений, ранее не встречавшихся в природе, интенсивно растет. Многие из них опасны для жизни.

ЗНАЕТЕ ЛИ ВЫ, ЧТО...

... в Мировой океан ежегодно по тем или иным причинам сбрасывается до 10 млн тонн нефти! В то же время один литр нефти на 40 тыс. литров морской воды лишает кислорода всех живых организмов, а тонна нефти, растекаясь по поверхности воды, загрязняет 12 км².

... производство фреонов (соединения углерода, содержащие хлор и фтор), которые получили широкое распространение как хладагенты, превысило 1 млн тонн. Эти вещества, попадая в атмосферу, разрушают озоновый слой Земли, что ведет к возрастанию ультрафиолетовой радиации.

Задание 2. Подготовьте проекты, способствующие устраниению или снижению загрязнения окружающей среды (уборка бытового мусора, очистка питьевой воды, защита лесопарков страны, водных бассейнов и т. д.).

Пренебрежение человеком законами природы, нарушение технологического режима на различных предприятиях, несовершенство технологий, отсутствие безотходного производства — все это приводит к экологическому кризису. Виновата ли в этом органическая химия?

Задание 3. Проведите в классе дискуссию на тему: «Органическая химия — созиадатель или разрушитель?» или «Кто виноват в экологических катастрофах — человек или органическая химия?»

В связи с экологическими проблемами наука в настоящее время разрабатывает новые малоотходные технологии, которые внедряются в производство. Запрещается использование в больших масштабах вредных для здоровья человека химических соединений. К опасным веществам применяется жесткая сертификация и строгий контроль. Однако соблюдение норм производственных процессов, правил потребления веществ, разработка методов безопасного уничтожения использованных изделий из полимеров требует хороших знаний органической химии, а также основ экологической химии. В связи с увеличением количества экологических проблем огромное значение имеет экологическая культура каждого человека.

Лабораторные опыты

14. Изучение свойств термопластичных полимеров

Свойства полиэтилена. 1. Поместите кусочек полиэтилена в стакан и налейте туда немного воды.

2. Кусочек полиэтиленовой трубки или другого изделия (но не пленки) положите на проволочную сетку и осторожно нагрейте. При помощи стеклянной палочки измените форму изделия.

3. Дайте кусочку полиэтилена остыть и еще раз попытайтесь изменить его форму.

4. Кусочек полиэтилена при помощи тигельных щипцов внесите в пламя и подожгите его.

5. Несколько мелких кусочков полиэтилена поместите в пробирку: а) с бромной водой; б) с раствором перманганата калия. Содержимое обеих пробирок подогрейте.

6. Несколько кусочков полиэтилена поместите в пробирку: а) с концентрированной серной кислотой; б) с концентрированным раствором азотной кислоты; в) с разбавленным раствором гидроксида натрия. Все пробирки осторожно нагрейте.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Почему полиэтилен не действует на бромную воду и не обесцвечивает раствор перманганата калия? 2. Каково отношение полиэтилена к действию кислот и щелочей?

Свойства полистирола. Проделайте с полистиролом такие же опыты, какие вы проделали с полиэтиленом (1—6). При изучении свойств полистирола пользуйтесь таблицей 17.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Чем полистирол отличается от полиэтилена по химическим свойствам? 2. Как объяснить, что полистирол в отличие от полиэтилена обесцвечивает бромную воду? (Вспомните учение А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов и атомных групп в молекулах.)

15. Определение хлора в поливинилхлориде

1. Внесите кусочек поливинилхлорида в пламя, обратите внимание на запах продуктов горения и цвет пламени.

2. Поместите несколько кусочков поливинилхлорида в пробирку, закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку с 1—2 мл раствора нитрата серебра(I). Конец газоотводной трубы держите в 0,5—1,0 см от поверхности раствора. Содержимое первой пробирки сильно нагрейте.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Как можно отличить поливинилхлорид от полиэтилена по характеру горения? 2. Почему образовался белый осадок при пропускании продуктов разложения поливинилхлорида через раствор нитрата серебра(I)?

16. Изучение свойств синтетических волокон

Свойства капрона. 1. Тигельными щипцами внесите образец капронового волокна в пламя горелки.

2. Поднесите влажную красную лакмусовую бумажку к выделяющимся газам.

3. Поместите немного капронового волокна в фарфоровую чашку и нагрейте ее.

4. Из расплава волокна стеклянной палочкой попытайтесь вытянуть нить.

5. Поместите в четыре пробирки немного капронового волокна. В первую пробирку прилейте азотную кислоту ($\rho = 1,4 \text{ г}/\text{см}^3$), во вторую — серную кислоту ($\rho = 1,84 \text{ г}/\text{см}^3$), в третью — раствор гидроксида натрия, а в четвертую — ацетон. Через 10 мин содержимое пробирок перемешайте стеклянной палочкой.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Как можно определить капрон по продуктам его термического разложения? 2. Как влияют на капрон вещества в первой, второй, третьей и четвертой пробирках?

Пользуясь таблицей 18, исследуйте состав нитрона и лавсана.

Задания для самостоятельных выводов. 1. Как можно отличить волокна лавсана и нитрона от волокон капрона? 2. Как на практике вы отличаете капроновые ткани от тканей из лавсана и нитрона?

Практическая работа 6

Распознавание пластмасс и волокон. Прежде чем приступить к выполнению практической работы, ознакомьтесь со свойствами пластмасс и волокон (табл. 17—18). После этого получите задание от учителя.

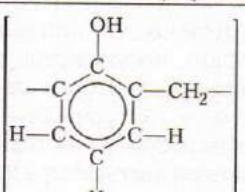
Распознавание пластмасс следует начать с внешнего осмотра, а затем перейти к исследованию их отношения к нагреванию и горению. Потом испытывают действие на них растворителей.

Распознавание волокон начинают с их сжигания. (**Опыт проводят в вытяжном шкафу!**) При этом прослеживают, с какой скоростью происходит горение, исследуют запах продуктов разложения, свойства остатка, который образуется после сгорания. Затем проверяют действие на волокна кислот, щелочей и растворителей.

1. В четырех пакетах находятся пластмассы: а) поливинилхлорид, аминопласт, целлулоид и фенопласт; б) полиэтилен, полистирол, полиметилметакрилат и капрон. Определите, какая пластмасса находится в каждом из пакетов.

2. В четырех пакетах находятся волокна: а) натуральный шелк (или шерсть), вискозное волокно, нитрон и лавсан; б) хлопчатобумажная ткань, ацетатное волокно, хлорин и капрон. Определите, какое вещество находится в каждом из пакетов.

Таблица 17.

Пластмасса	Формула	Внешние признаки
Полиэтилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	По внешнему виду сходен с парфином. Относительно мягкий и эластичный материал. Тонкие пленки прозрачные. Цвет различный
Поливинил-хлорид	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$	Относительно мягкий материал. При пониженной температуре становится твердым и хрупким. Цвет различный
Полистирол	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$	Твердый, хрупкий, почти прозрачный или непрозрачный материал. Может быть разного цвета
Фенол-формальдегидные (фенопласти)		Твердые, хрупкие материалы темного цвета с блестящей поверхностью
Капрон	$\left[\begin{array}{c} \text{---N---}(\text{CH}_2)_5-\text{C---} \\ \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} \right]_n$	Эластичный, прозрачный материал. Легко окрашивается красками для тканей
Аминопласти	—	Твердые, хрупкие материалы разного цвета
Полиметилметакрилат	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{ }{\text{C}}}-\text{COOCH}_3)_n$	Относительно твердый, прозрачный материал
Целлулоид	—	Эластичный, относительно мягкий, прозрачный материал

Распознавание пластмасс

Отношение к нагреванию, горение	Реакции на продукты разложения	Действие реагентов		
		ацетона	бензола	дихлорэтана
При нагревании размягчается — можно вытянуть нити. Горит синим пламенем, при этом плавится и образует капли	Не обесцвечивает растворы KMnO_4 и Br_2	Не реагирует		
При нагревании размягчается. Горит небольшим пламенем, образуя черный хрупкий шарик. Вне пламени гаснет. При горении чувствуется острый запах	Выделяющийся хлороводород окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, с раствором AgNO_3 образует осадок белого цвета	Не реагирует	Набухает, становится рыхлым	
При нагревании размягчается, легко вытягивается в нити	Обесцвечивает растворы KMnO_4 и Br_2	Набухает	Реагирует также с толуолом и с ксилолом	
При сильном нагревании разлагаются. Горят, распространяя резкий запах фенола, вне пламени постепенно гаснут	—	Не реагируют		
При сильном нагревании плавится. При горении образует твердый блестящий шарик темного цвета, распространяя неприятный запах	Образующиеся соединения, содержащие аминогруппы, окрашивают красную лакмусовую бумажку в синий цвет	Не реагирует с конц. HNO_3 , H_2SO_4 и с расплавленным фенолом		
При сильном нагревании разлагаются. Почти не горят, обугливаются, распространяя резкий запах	Окрашивают красную лакмусовую бумажку в синий цвет	Не реагируют		
При нагревании размягчается. Горит желтым с синей каймой у краев пламенем, с характерным потрескиванием, распространяя специфический запах сложных эфиров	Обесцвечивает растворы KMnO_4 и Br_2	Набухает	Реагирует также с тетрахлорметаном	
При нагревании разлагается. Очень легко загорается и быстро сгорает, оставляя следы золы	—	—	Не реагирует	

Таблица 18. Распознавание

Волокно	Формула	Отношение к нагреванию, горение
Хлопок (хлопчато-бумажная ткань)	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Горит быстро с запахом жженой бумаги. Остается черный пепел
Шерсть, натуальный шелк	—	Горят медленно с запахом жженых волос, образуя шарик черного цвета, который растирается в порошок
Вискозное	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Горит быстро с запахом жженой бумаги. Остаются следы золы
Ацетатное	$\left[(C_6H_7O_2) \begin{array}{c} \text{OCOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{OCOCH}_3 \\ \diagup \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$ или $\left[(C_6H_7O_2) \begin{array}{c} \text{OCOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{OCOCH}_3 \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$	Горит быстро, образуя шарик темно-бурового цвета. Вне пламени не горит
Нитрон	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\overset{ }{\text{CH}}}-)_n$	Горит, образуя темный неблестящий рыхлый шарик
Хлорин	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{ }{\text{CH}}}-)_n$	При поджигании горит небольшим коптящим пламенем, образуя черный хрупкий шарик. Вне пламени не горит. При горении распространяет острый запах
Лавсан	$(-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$	Горит коптящим пламенем и образует твердый блестящий шарик темного цвета
Капрон	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\ & \diagup \\ (-\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}-)_n \end{array}$	Плавится, образуя твердый блестящий шарик темного цвета. Чувствуется неприятный запах

ВОЛОКОН

Реакции на продукты разложения	Действие кислот и щелочей (н. у.)			Действие реагентов	
	HNO ₃ (ρ = 1,4 г/см ³)	H ₂ SO ₄ (ρ = 1,84 г/см ³)	NaOH (10%)	апетона	расплавленного фенола
Окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет	Реагирует, образуя бесцветный раствор	Реагирует	Набухает	Не реагирует	
Окрашивают красную лакмусовую бумагу в синий цвет	Набухают и окрашиваются в желтый цвет	Разрушаются	Реагируют	Не реагируют	
Окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет	Реагирует, образуя бесцветный раствор	Реагирует, образуя красно-коричневый раствор	Сильно набухает и растворяется	Не реагирует	
Окрашивает синюю лакмусовую бумажку в красный цвет	Реагирует, образуя бесцветный раствор	Реагирует	Образуется желтоватый раствор	Реагирует	Не реагирует
Окрашивает красную лакмусовую бумагу в синий цвет	Не реагирует (взаимодействует с дымящей HNO ₃)	Реагирует	Не реагирует (при кипячении краснеет)	Не реагирует	
Образующийся хлороводород окрашивает влажную синюю лакмусовую бумажку в красный цвет, дает осадок с AgNO ₃	Не реагирует	Не реагирует	Не реагирует	Реагирует	Не реагирует
На стенках пробирки образуется желтое кольцо	Не реагирует (взаимодействует с дымящей HNO ₃)	Реагирует	Не реагирует	Не реагирует	Реагирует
Окрашивает красную лакмусовую бумагу в синий цвет	Реагирует, образуя бесцветный раствор		Не реагирует	Не реагирует	Реагирует

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

Глава II

§ 7. 1. В 1,52 раза тяжелее; 1,96 г. 2. а) 10 м³; б) 7,47 м³. 3. 436,8 м³ кислорода, 2080 м³ воздуха. 4. 89,6 л; 284 г. 5. 470,24 м³. 6. C₃H₈. 7. C₆H₁₄.

Глава III

§ 10. 1. а) 62,33 л, 77,91 г; б) 256,7 л. 2. 5,6 л, 47 г. 3. 71,27 м³. 4. 1071,43 л.
§ 12. 1. 151,3 т. 2. 149,59 м³.
§ 13. 1. C₄H₆. 2. 15,05 м³. 3. 500,16 м³ C₂H₂ и 1500,48 м³ H₂. 4. 26,19 м³.

Глава IV

§ 15. 1. 9476,9 л. 2. 16,8 г NaHCO₃. 3. 77,17%. 4. 78,5 г C₆H₅Br, 40,5 г HBr и 80 г Br₂.

Глава V

§ 19. 1. 10,12 м³. 2. 11,73 м³. 3. 896 л и 1,76 кг.

Глава VI

§ 21. 1. 4 м³. 2. 0,09. 3. 2673,9 л. 4. 22,5 г.

§ 22. 1. 1,31 л. 2. 40,26% этиленгликоля и 59,74% глицерина. 3. 233,17 кг.

§ 24. 1. 33,1 г трибромфенола и 24,3 г бромоводорода. 2. 30 г. 3. 34,80 г.

Глава VII

§ 26. 1. CH₂O – метаналь. 2. 711,095 м³. 3. 23,08%. 4. 0,28 л.

§ 29. 1. CH₃–COOH. 2. 300 г. 3. 328,57 г раствора HCOOH и 340 г HCOONa. 4. 16 215,65 м³. 5. 25,6 г HOOC–COOK.

Глава VIII

§ 31. 1. 158,4 г. 2. 4,48 м³. 3. 65,90 т. 4. 1,77 т.

Глава IX

§ 35. 1. Вещество *a* – C₆H₁₂O₆, вещество *b* – C₁₂H₂₂O₁₁. 2. 67,2 л. 3. 70,43%.

Глава X

§ 37. 1. а) C₆H₅–NH₂; б) CH₃NH₂. 2. 79,36%. 3. 369 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Как пользоваться учебником	3
Глава I. Теория химического строения органических соединений.	
Электронная природа химических связей	
§ 1. Формирование органической химии как науки	4
§ 2. Основные положения теории химического строения органических веществ	7
§ 3. Электронная природа химических связей в органических соединениях	11
§ 4. Классификация органических соединений	14
Глава II. Предельные углеводороды (алканы, или парафины)	
§ 5. Электронное и пространственное строение алканов	16
§ 6. Гомологи и изомеры алканов	19
§ 7. Получение, свойства и применение алканов	21
§ 8. Циклоалканы (циклогексаны)	29
Лабораторный опыт	32
Практическая работа 1	—
Глава III. Непредельные углеводороды (алкены, алкадиены и алкины)	
§ 9. Электронное и пространственное строение алкенов. Гомология и изомерия алкенов	34
§ 10. Получение, свойства и применение алкенов	38
§ 11. Понятие о диеновых углеводородах	44
§ 12. Природный каучук	47
§ 13. Ацетилен и его гомологи	50
Практическая работа 2	56
Глава IV. Ароматические углеводороды (арены)	
§ 14. Бензол и его гомологи	57
§ 15. Свойства бензола и его гомологов	62
Глава V. Природные источники углеводородов и их переработка	
§ 16. Природный газ. Попутные нефтяные газы	68
§ 17. Нефть	69
§ 18. Коксохимическое производство	75
§ 19. Развитие энергетики и проблемы изменения структуры использования углеводородного сырья	77
Лабораторный опыт	79
Глава VI. Спирты и фенолы	
§ 20. Одноатомные предельные спирты. Строение молекул, изомерия и номенклатура	80
	191

§ 21. Получение, свойства и применение одноатомных предельных спиртов	83
§ 22. Многоатомные спирты	89
§ 23. Фенолы	93
§ 24. Свойства фенола и его применение	95
Лабораторные опыты	98

Глава VII. Альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты

§ 25. Карбонильные соединения — альдегиды и кетоны	100
§ 26. Свойства и применение альдегидов	103
§ 27. Карбоновые кислоты	106
§ 28. Получение, свойства и применение одноосновных предельных карбоновых кислот	109
§ 29. Краткие сведения о непредельных карбоновых кислотах	115
Лабораторные опыты	118
Практическая работа 3	119
Практическая работа 4	120

Глава VIII. Сложные эфиры. Жиры

§ 30. Сложные эфиры	121
§ 31. Жиры	124
Лабораторные опыты	129

Глава IX. Углеводы

§ 32. Глюкоза	131
§ 33. Олигосахариды. Сахароза	137
§ 34. Крахмал	139
§ 35. Целлюлоза	142
Лабораторные опыты	147
Практическая работа 5	149

Глава X. Азотсодержащие органические соединения

§ 36. Амины	150
§ 37. Аминокислоты	153
§ 38. Белки	158
§ 39. Понятие об азотсодержащих гетероциклических соединениях	162
§ 40. Нуклеиновые кислоты	165
§ 41. Химия и здоровье человека	166
Лабораторный опыт	169

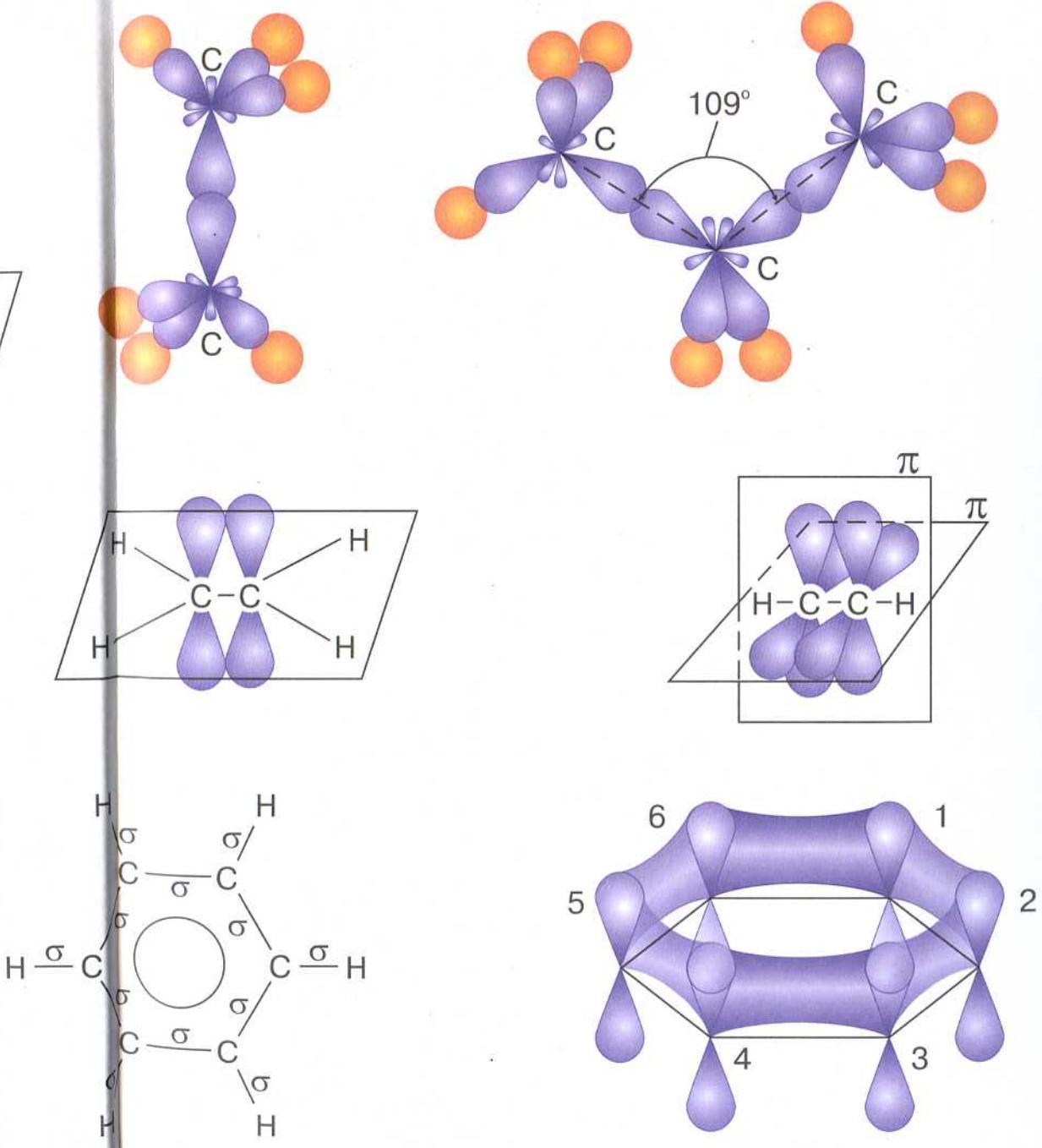
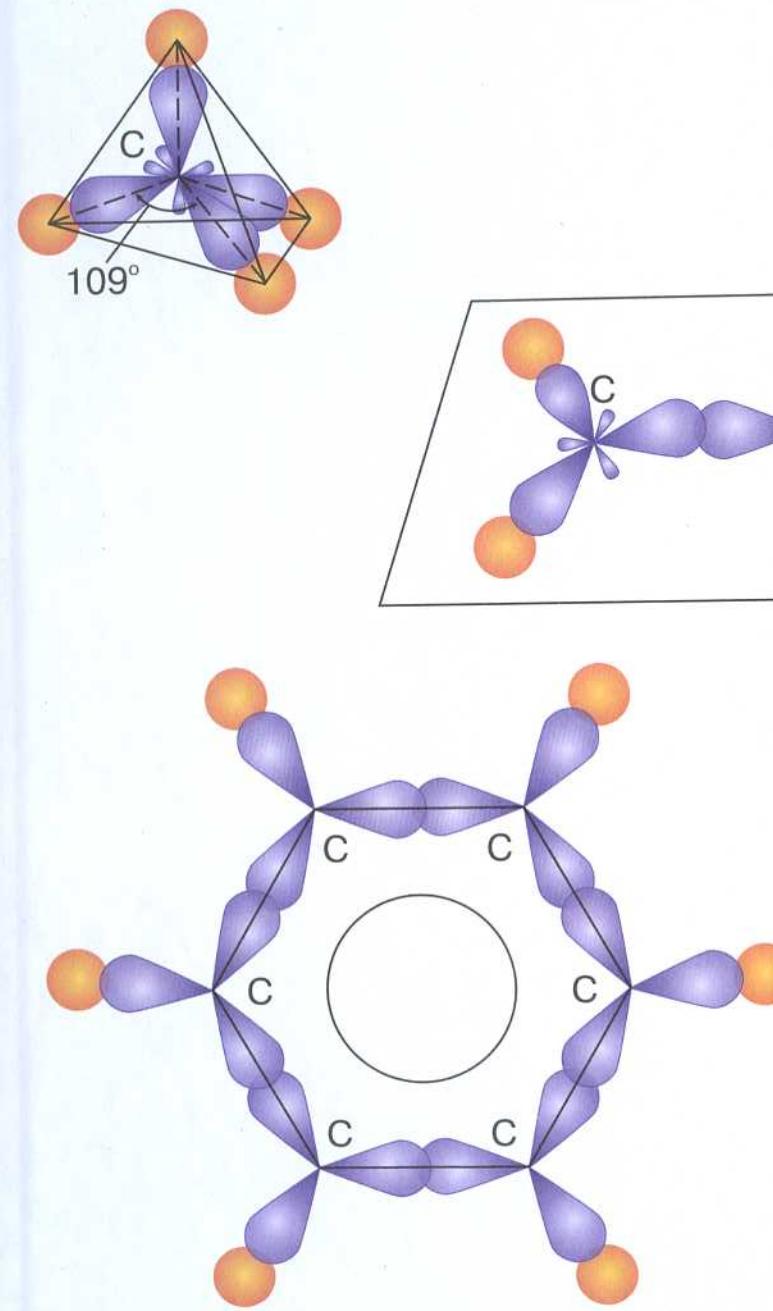
Глава XI. Синтетические полимеры

§ 42. Полимеры — высокомолекулярные соединения	170
§ 43. Синтетические каучуки	176
§ 44. Синтетические волокна	179
§ 45. Органическая химия, человек и природа	182
Лабораторные опыты	183
Практическая работа 6	185

Ответы на задачи

190

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ



ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ВАЖНЕЙШИМИ КЛАССАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

