

О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов,
С. Ю. Пономарев

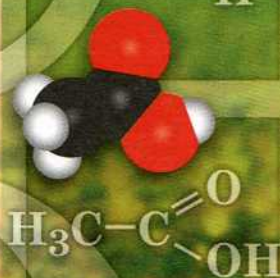
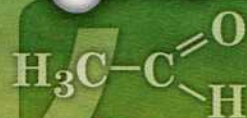
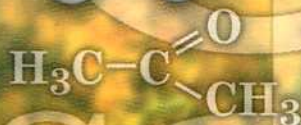
ХИМИЯ



УГЛУБЛЁННЫЙ УРОВЕНЬ

10

класс



! Электронное
приложение
www.drofa.ru



ВЕРТИКАЛЬ

 дрофа



О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов,
С. Ю. Пономарев

ХИМИЯ

Учебник

Рекомендовано
Министерством образования и науки
Российской Федерации

2-е издание, стереотипное



МОСКВА

дрофа

2014

УГЛУБЛЁННЫЙ УРОВЕНЬ

10

класс



УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72
Г12

**Учебник получил положительное заключение
Российской академии наук (№ 10106-5215/3 от 12.10.2012 г.)
и Российской академии образования (№ 01-5/7д-423 от 11.10.2012 г.)**

Габриелян, О. С.
Г12 Химия. 10 класс. Углубленный уровень : учебник /
О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов, С. Ю. Пономарев. —
2-е изд., стереотип. — М. : Дрофа, 2014. — 366, [2] с. : ил.
ISBN 978-5-358-14071-4

Учебник продолжает курс химии, изложенный в учебниках «Химия. 8 класс» и «Химия. 9 класс» автора О. С. Габриеляна. Может быть использован при изучении курса органической химии на углубленном уровне.

Учебник соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту среднего (полного) общего образования, одобрен РАО и РАН, включен в Федеральный перечень учебников.

УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72

ISBN 978-5-358-14071-4

© ООО «ДРОФА», 2013

§ 1

Предмет органической химии. Органические вещества

Органической химией изначально называлась химия веществ, полученных из организмов растений и животных.

С такими веществами человечество знакомо с глубокой древности. Люди умели получать уксус из прокисшего вина, а эфирные масла — из растений, выделять сахар из сахарного тростника, извлекать природные красители из организмов растений и животных. Ещё в IX в. арабские алхимики разделяли все вещества в зависимости от источника их получения на минеральные (неорганические), животные и растительные (органические).

Долгое время считалось, что для получения органических веществ нужна особая «жизненная сила» — *vis vitalis*, которая действует только в живых организмах,

Берцелиус Йенс Якоб
(1779—1848)



Шведский химик, президент Королевской академии наук. Научные исследования охватывают все главные проблемы общей химии первой половины XIX в. Экспериментально проверил и доказал достоверность законов постоянства состава и кратных отношений применительно к неорганическим оксидам и органическим соединениям. Определил атомные массы 45 химических элементов. Ввёл современные обозначения химических элементов и первые формулы химических соединений.

Изумлённый таким результатом, Вёлер написал Берцелиусу: «Должен сказать вам, что я умею приготовить мочеви́ну, не нуждаясь ни в почке, ни в животном организме вообще...»

Первые синтезы органических веществ значительно поколебали позиции *витализма*¹. Блестящие синтезы: анилина Н. Н. Зининым (1842), карбоновых кислот Г. Кольбе и Э. Франкландом (1847), жироподобных веществ М. Бертло (1854), аналогов природных сахаров А. М. Бутлеровым (1861) окончательно развеяли миф о «жизненной силе».

Данное немецким химиком К. Шорлеммером (1834—1892) ещё в XIX в. определение предмета органической химии не потеряло актуальности и в наши дни:



органическая химия есть химия углеводов и их производных, т. е. продуктов, образующихся при замене атомов водорода другими атомами или группами атомов.

Сейчас органическую химию чаще всего называют *химией соединений углерода*. Только оксиды углерода, угольная кислота и её соли (карбонаты), карбиды и некоторые другие простейшие соединения углерода относят к неорганическим.

Почему же из более чем ста элементов Периодической системы Д. И. Менделеева именно углерод природа положила в основу всего живого? Ответ на этот вопрос неоднозначен. Многое вам станет понятно, когда вы рассмотрите строение атома углерода и поймёте слова Д. И. Менделеева, написанные им в «Основах химии» об этом замечательном элементе: «Углерод встречается в природе как в свободном, так и в соединительном состоянии, в весьма различных формах и видах... Способность атомов углерода соединяться между собой и давать сложные частицы проявляется во всех углеродистых соединениях... Ни в одном из элементов... способности к усложнению не развито в такой степени, как в углероде... Ни одна пара элементов не даёт столь много соединений, как углерод с водородом».

¹ *Витализм* — учение о жизненной силе.

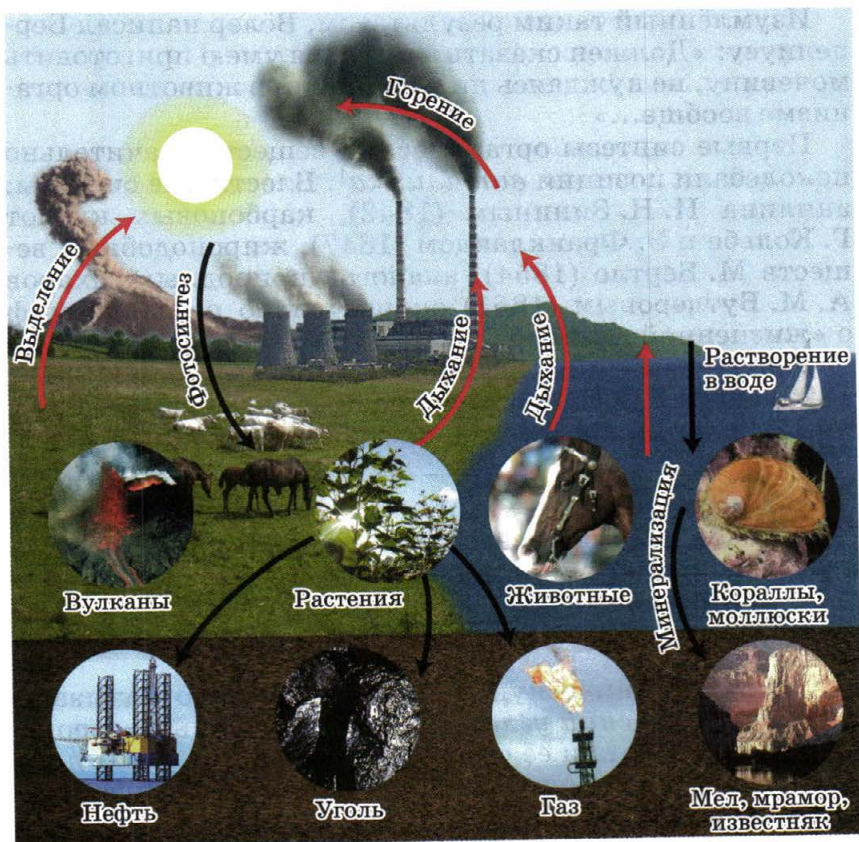


Рис. 1. Круговорот углерода в природе

Многочисленные связи атомов углерода между собой и с атомами других элементов (водорода, кислорода, азота, серы, фосфора), входящих в состав органических веществ, могут разрушаться под влиянием природных факторов. Поэтому углерод совершает непрерывный круговорот в природе: из атмосферы (углекислый газ) — в растения (фотосинтез), из растений — в животные организмы, из живого — в мёртвое, из мёртвого — в живое (рис. 1).

Органические вещества имеют ряд особенностей, которые отличают их от неорганических веществ.

1. Неорганических веществ насчитывается менее 500 тыс., тогда как органических — более 27 млн.

2. В состав всех органических веществ входят углерод и водород, поэтому большинство из них горючи и при горении обязательно образуют углекислый газ и воду.

3. Органические вещества построены более сложно, чем неорганические, и многие из них имеют огромную молекулярную массу, например те, благодаря которым происходят жизненные процессы: белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты и т. д.

4. Органические вещества можно расположить в ряды сходных по составу, строению и свойствам соединений — **гомологов**.



Гомологическим рядом называется ряд веществ одного класса, сходных по строению и химическим свойствам, расположенных в порядке возрастания их относительных молекулярных масс; при этом каждый член ряда отличается по составу от предыдущего на **гомологическую разность CH_2** .

5. Для органических веществ характерно явление **изомерии**, очень редко встречающееся среди неорганических веществ.



Изомерия — это явление существования **изомеров**, т. е. веществ различного строения, но с одинаковым качественным и количественным составом (одинаковой молекулярной формулой).

Величайшим обобщением знаний о неорганических веществах является Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. Для органических веществ аналогом такого обобщения служит **теория строения органических соединений А. М. Бутлерова**. Детальному рассмотрению основных положений этой теории будет посвящён следующий параграф.

Для количественной характеристики способности атомов одного элемента соединяться с определённым числом атомов другого элемента в неорганической химии, где большинство веществ имеет немолекулярное строение, применяют понятие «*степень окисления*». В органической химии, где для соединений более характерно молекулярное строение, используют понятие «*валентность*». Вспомните, что означают эти понятия, сравните их.

Велико значение органической химии в нашей жизни. В любом организме в любой момент протекает множество превращений одних органических веществ в другие. Поэтому без знаний органической химии невозможно понять, как функционируют системы, образующие живой организм.

С помощью органического синтеза получают разнообразные органические вещества: волокна, каучуки, пластмассы, красители, пестициды, витамины, гормоны, лекарства и т. д.

Многие современные продукты и материалы, без которых мы не можем обходиться, являются органическими веществами.

?

- 1 Кто ввёл понятия «органические вещества» и «органическая химия»?
- 2 Как называлось учение о «жизненной силе»? Объясните этимологию (происхождение) этого термина. Какие открытия нанесли удар по этому учению?
- 3 Что изучает органическая химия? Дайте определение этой науке.
- 4 Что отличает органические вещества от неорганических?
- 5 Что общего в смысле понятий «валентность» и «степень окисления»? Что отличает их друг от друга?
- 6 Какие группы природных и синтетических органических веществ вы знаете?
- 7 Составьте формулы веществ по массовым долям химических элементов: а) углерод 12,5%; водород 8,3%; кислород 50,0%; азот 29,2%; б) углерод 14,3%; водород 1,2%; кислород 57,1%; натрий 27,4%; в) углерод 17,6%; водород 1,5%; кислород 47,1%; натрий 33,8%; г) углерод

29,3%; водород 3,7%; кислород 39,0%; натрий 28,0%; д) углерод 20,0%; водород 6,6%; кислород 26,7%; азот 46,7%. Выскажите предположение, какие из этих веществ относятся к неорганическим, а какие — к органическим.

- 8 Реагируют 2 моль вещества А с 1 моль кислорода, в результате чего образуется 2 моль углекислого газа. Реагируют 2 моль вещества Б с 3 моль кислорода, при этом выделяется 2 моль углекислого газа и 4 моль водяных паров. Какое из веществ, А или Б, является неорганическим, а какое — органическим? Ответ обоснуйте.
- 9 Исследуйте различия свойств неорганических и органических веществ на примере отношения их к нагреванию. На кончик металлического шпателя с изолированной ручкой положите несколько кристалликов сахара (сахароза — органическое вещество) и нагревайте их в пламени горелки. Аналогичный опыт проведите с кристалликами поваренной соли. Опишите наблюдаемые различия.
- 10 Найдите в Интернете сообщения о достижениях в области органической химии.

§ 2 Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова

Органическая химия как наука оформилась в начале XIX в. Первая теория в органической химии — *теория радикалов*. Химиками было обнаружено, что при химических превращениях группы из нескольких атомов в неизменном виде переходят из молекулы одного вещества в молекулу другого вещества, подобно тому как переходят из молекулы в молекулу атомы элементов. Такие «неизменяемые» группы атомов и получили название радикалов.

Однако далеко не все учёные были согласны с теорией радикалов. Многие вообще отвергали идею атомистики — представления о сложном строении молекулы и существовании атома как её составной части. То, что неоспоримо доказано в наши дни и не вызывает ни малейших сомнений, в XIX в. было предметом ожесточённых споров.

Теорию радикалов сменила *теория типов*, в соответствии с которой предполагалось, что реакции органических веществ сходны с реакциями простейших неорганических соединений. Основоположник этой теории Ш. Жерар предложил разделить органические вещества на группы, близкие по своему типу к воде, хлороводороду, аммиаку и т. д. Во многих случаях одно и то же соединение изображали десятками типических формул. По мере накопления экспериментального материала теория типов зашла в тупик.

Потерпело поражение и учение о витализме, которое, как вы уже знаете, не устояло перед достижениями практической химии.

Органическая химия накапливала всё больше фактов о соединениях углерода, число которых постоянно росло (табл. 1).

Объяснить причины многообразия органических веществ учёные не могли. Ещё больше вопросов вызывало существование изомеров. Эти вещества имели совершенно одинаковый состав, но проявляли при этом разные физические и химические свойства.

Уже известный вам Ф. Вёлер в одном из писем Й. Я. Берцелиусу так описывал органическую химию того времени: «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она кажется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из

РОСТ ЧИСЛА ИЗВЕСТНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Таблица 1

Год	Число известных органических соединений
1880	12 000
1910	150 000
1940	500 000
1960	1 000 000
1970	2 000 000
1980	5 500 000
2003	27 000 000



Кекуле Фридрих Август (1829—1896)

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

которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть...»

Большое влияние на развитие химии в это время оказали работы английского химика Э. Франкланда, который, опираясь на идеи атомистики, в 1853 г. ввёл понятие «валентность». Однако валентность углерода во многих соединениях, например в этане C_2H_6 и пропане C_3H_8 , вызывала ещё больше вопросов. В 1857 г. немецкий химик Ф. А. Кекуле отнёс углерод к четырёхвалентным элементам, а в 1858 г. он одновременно с шотландским химиком А. Купером (1831—1892) отметил, что атомы углерода способны соединяться друг с другом в различные цепи.

Однако за уже установленными фактами и частными выводами и Франкланд, и Кекуле не увидели общей концепции. Оставался открытым вопрос, как определять строение молекулы. Была необходима научная теория органических соединений. Такая теория была создана русским учёным Александром Михайловичем Бутлеровым. Именно его пытливый ум «осмелился проникнуть» в «дремучий лес» органической химии и начать преобразования этой «безграничной чащи» в залитый солнечным светом регулярный парк с системой дорожек и аллей.

Основные идеи новой теории впервые были высказаны Бутлеровым в 1861 г. в докладе «О химическом строении веществ» на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в г. Шпейере.

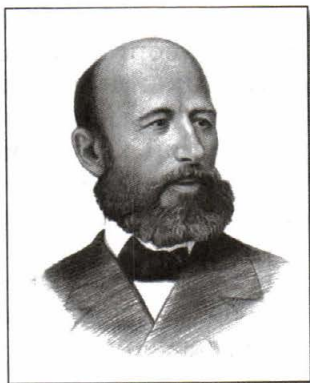
Кратко сформулировать положения и следствия теории строения А. М. Бутлерова можно следующим образом:

1. Атомы в молекулах веществ соединены согласно их валентности. Углерод в органических соединениях в большинстве случаев четырёхвалентен, а его атомы способны соединяться друг с другом, образуя различные цепи.

2. Свойства веществ определяются не только их качественным и количественным составом, но и порядком соединения атомов в молекуле, т. е. химическим строением вещества.

3. Свойства органических соединений зависят не только от состава вещества и порядка соединения атомов в его молекуле, но и от взаимного влияния атомов и групп атомов друг на друга. (Наибольшее влияние оказывают атомы, непосредственно связанные друг с другом. Влияние атомов или групп атомов, не связанных непосредственно, ослабевает по мере их удаления друг от друга.)

Рассмотрим подробнее положения теории строения органических соединений. Свойства вещества зависят от того, из каких атомов состоит его молекула. Этот состав отражает *молекулярная формула*. Молекула метана CH_4 состоит из атомов углерода и водорода. Это вещество при обычных условиях — газ, который вступает в химические реакции с трудом. В состав молекул метилового спирта CH_3OH , помимо атомов углерода и водорода, входит атом кислорода. Метиловый спирт в тех



Бутлеров Александр Михайлович (1828—1886)

.....

Русский химик, профессор химии Казанского университета (1857—1868). С 1869 по 1885 г. профессор Петербургского университета, академик Петербургской академии наук (с 1874 г.). Создатель теории химического строения органических веществ (1861). Предсказал и изучил изомерию органических соединений. Синтезировал многие вещества.

же условиях — это уже жидкость, которая способна реагировать с различными веществами, например с серной кислотой, металлическим натрием. Различные свойства этих соединений обусловлены их различным качественным составом.

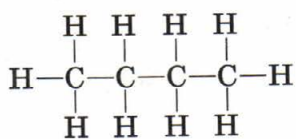
Этилен, имеющий молекулярную формулу C_2H_4 , легко полимеризуется (всем хорошо знаком продукт этой реакции — полиэтилен), в то время как метан CH_4 к такому превращению не способен. Заметьте, что молекулы обоих этих веществ имеют одинаковый качественный состав, т. е. состоят из атомов углерода и водорода. Быть может, определяющим фактором реакционной способности является количественное соотношение атомов в молекуле? Сравним свойства ацетилена C_2H_2 и бензола C_6H_6 . Помимо одинакового качественного состава количественное соотношение числа атомов в молекулах этих веществ также совпадает: на один атом углерода приходится один атом водорода, простейшая (эмпирическая) формула ацетилена и бензола CH . Однако ацетилен легко присоединяет галогены (обесцвечивает бромную воду), а бензол вступает в реакцию с бромом только в присутствии катализатора. Следовательно, одинаковое количественное соотношение числа атомов в молекулах органических веществ также не гарантирует совпадение их химических свойств.

Попробуем выдвинуть следующую гипотезу: если молекулярные формулы двух веществ А и Б одинаковы, то и их химические свойства совпадают. Следующий логический шаг в этой цепочке рассуждений неизбежно приведёт нас к утверждению, что А и Б являются одним и тем же веществом. Так ли это?

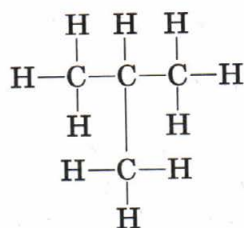
При обработке этана азотной кислотой образуется нитроэтан — вещество состава $C_2H_5NO_2$, бесцветная жидкость с резким запахом, нерастворимое в воде. В 1820 г. французский химик А. Браконно (1780—1855) из продуктов гидролиза животных тканей выделил бесцветное кристаллическое вещество, без запаха, сладковатого вкуса, легко растворимое в воде. Сегодня это вещество называют глицином. Тот факт, что глицин имеет такую же молекулярную формулу, как и нитроэтан, — $C_2H_5NO_2$, разрушает нашу гипотезу о совпадении свойств веществ с одинаковым качественным

и количественным составом. Как оказалось, не только физические, но и химические свойства нитроэтана и глицина коренным образом различаются. Как вы, наверное, догадались, мы столкнулись с очень распространённым в органической химии явлением, которое называется изомерией.

Вещества одинакового состава, а значит, имеющие и одинаковую молекулярную массу, также могут отличаться по свойствам, если они имеют различное химическое строение. Такие вещества, как вы знаете, называются изомерами, а явление — изомерией. Причиной изомерии является различный порядок расположения атомов в молекуле. Молекулярная формула показывает только качественный и количественный состав соединения, но не несёт информации о порядке связей атомов в молекуле. Так, для молекул формулы C_4H_{10} возможны два различных порядка связи атомов углерода в цепи. К цепи из трёх атомов углерода четвёртый углеродный атом может быть присоединён двумя способами: либо к одному из крайних атомов, либо к среднему атому. Действительно, молекулярная формула C_4H_{10} соответствует двум различным соединениям, отличающимся расположением атомов в молекулах: нормальному бутану (*n*-бутану), т. е. соединению, содержащему неразветвлённую цепь атомов углерода, и изобутану, молекула которого имеет разветвлённое строение.



n-бутан



изобутан

Физические свойства этих соединений отличаются: изобутан имеет более низкие температуры кипения и плавления, чем *n*-бутан. Химические свойства данных изомеров различаются незначительно, так как они имеют одинаковые качественный состав и характер связи между атомами в молекуле.

Таким образом, с точки зрения теории А. М. Бутле-
рова существование изомеров — не загадочное явление,
противоречащее представлениям людей об окружаю-
щем мире, а закономерный результат вариативности
соединения атомов в молекуле.

Очевидно, что способность атомов углерода соеди-
няться друг с другом и образовывать «цепи» легко объ-
ясняет «неправильную» формальную валентность угле-
рода в этане C_2H_6 (формальная валентность 3), пропане
 C_3H_8 (формальная валентность $8/3$) и других органиче-
ских соединениях. Структурные формулы, например
бутана и изобутана, лишь подтверждают это.

Различное количество атомов углерода в молекулах
и их способность, соединяясь друг с другом, образо-
вывать разные комбинации («скелеты» молекул) де-
лают понятной причину многообразия органических
веществ.

Подводя итоги, необходимо заметить, что теория
строения органических соединений возникла не слу-
чайно, предпосылками её создания явились:

- накопление большого количества разрозненных фактов об органических веществах и их свойствах;
- наличие неясностей и противоречий в известном фактическом материале;
- работы предшественников А. М. Бутлерова и ре-
зультаты его собственной работы;
- личностные качества А. М. Бутлерова, талантливо-
го исследователя и учёного.

Значение учения о строении органических соедине-
ний трудно переоценить. Теория А. М. Бутлерова объ-
яснила кажущиеся противоречия в знаниях об окру-
жающем мире, творчески обобщила достижения в об-
ласти химии и представила качественно новый подход
к пониманию строения и свойств веществ. Она указала
направления и возможные пути получения новых необ-
ходимых людям лекарственных средств, синтетиче-
ских красителей, полимеров и пластмасс, взрывчатых
веществ и других соединений с заданными свойствами.

Как и Д. И. Менделеев, который на основе Периоди-
ческого закона предсказал существование ещё не от-
крытых галлия, скандия и германия, так и А. М. Бут-

леров, применяя свою теорию, сумел предсказать существование двух бутанов, трёх пентанов, изобутилена, получил *трет*-бутиловый спирт и доказал существование его изомеров. И это были только лишь самые первые шаги триумфального шествия его теории. Теория химического строения и сегодня является динамичным, развивающимся учением, охватывающим не только органические соединения, но и вещества неорганической природы. Основными направлениями современного этапа развития теории А. М. Бутлерова являются исследования электронного и пространственного строения веществ, связь этих факторов с практически значимыми свойствами соединений. С этой точки зрения основное положение современной теории строения можно сформулировать так:



свойства веществ зависят не только от их химического строения, но также и от их электронного и пространственного строения.



1

Каковы предпосылки возникновения теории химического строения органических соединений?

2

Установите параллели между теорией периодичности Д. И. Менделеева и теорией строения органических соединений А. М. Бутлерова.

3

Какую валентность имеет углерод в органических соединениях?

4

Каким свойством углерода объясняется то, что он является основным элементом живой природы — органогеном?

5

Приведите примеры взаимного влияния атомов в молекулах органических и неорганических соединений.

6

На примере открытия новых элементов и синтеза изомеров покажите, как достижения практических исследований становятся основой новых теоретических представлений.

7

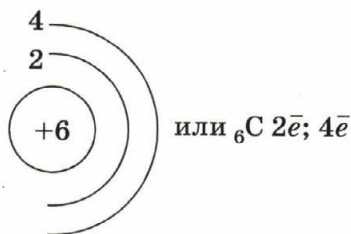
Какова роль теории строения органических соединений А. М. Бутлерова в современной органической и общей химии?

- 8 Найдите в Интернете и распечатайте без подписей портреты Ф. А. Кекуле, Й. Я. Берцелиуса, А. М. Бутлерова, Ф. Вёлера. Обменяйтесь изображениями с одноклассником. Подпишите фамилии учёных под полученными портретами. Проведите взаимопроверку.
- 9 Подготовьте и проведите виртуальную экскурсию по музею Казанской химической школы (www.ksu.ru). Имена каких выдающихся химиков, помимо А. М. Бутлерова, связаны с Казанским университетом? Свой рассказ сопровождайте демонстрацией фотографий экспозиции музея.

§ 3 Строение атома углерода

В настоящее время органическую химию рассматривают как химию соединений углерода, но, отдавая дань уважения истории, по-прежнему продолжают называть её органической химией. Поэтому так важно более подробно рассмотреть строение атома этого элемента, характер и пространственное направление образуемых им химических связей.

Атом углерода состоит из ядра, имеющего положительный заряд $+6$ (так как содержит шесть протонов), и электронной оболочки, на которой находятся шесть электронов, расположенных на двух энергетических уровнях (слоях).



Реальное строение атома углерода гораздо сложнее, чем представлено на приведённой схеме.

Дело в том, что движущийся в пространстве вокруг ядра электрон обладает одновременно свойствами и частицы (имеет массу $1/1840$ от массы протона или нейтрона), и волны (способен к огибанию препятствий — дифракции, характеризуется определённой длиной волны, амплитудой и частотой колебаний и т. д.). Невозможно точно определить положение электрона в пространстве вокруг ядра. Поэтому говорят о большей или мень-

шей вероятности пребывания электрона в данной области пространства. Если бы мы могли сфотографировать атом и на снимке положение электрона отражалось бы в виде точки, то при наложении огромного числа таких снимков мы получили бы картину **электронного облака**. Чем больше плотность этого облака, тем с большей вероятностью электрон находится в этой области. Пространство вокруг ядра, в котором заключено 90% электронного облака, называется **орбиталью**. Это означает, что 90% времени электрон находится в этом ограниченном пространстве. В дальнейшем мы будем понимать термины «орбиталь» и «облако» как равноценные.

Атом углерода имеет два вида орбиталей: s -орбитали сферической формы и p -орбитали в форме гантели или объёмной восьмёрки (рис. 2). Эти орбитали отличаются друг от друга не только формой, но и удалённостью от ядра атома. Чем более удалена от ядра орбиталь, тем большую энергию имеет электрон на этой орбитали. Энергия электрона — важнейшая характеристика его

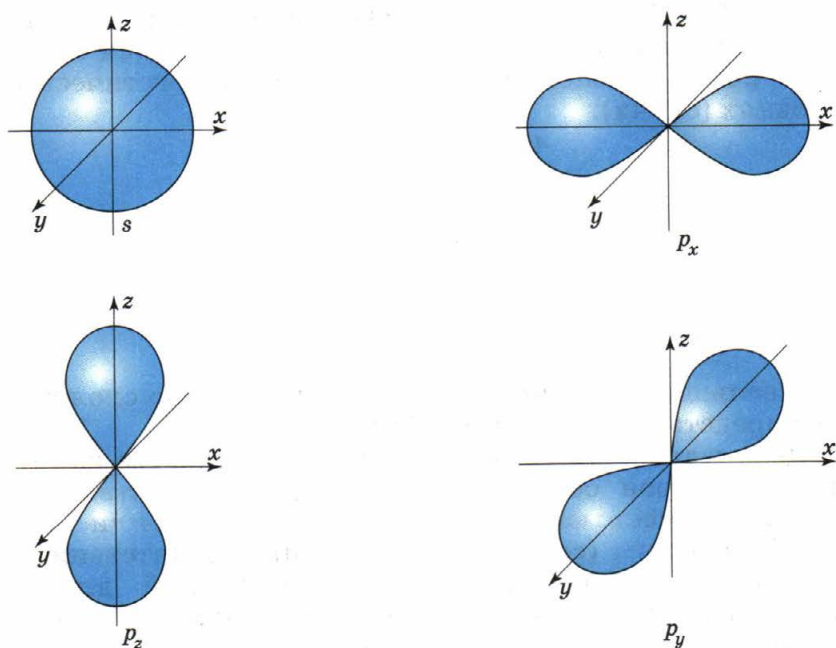


Рис. 2. Форма s - и p -орбиталей

состояния. Причём, и это очень важно, энергия электрона в атоме может принимать только определённые значения, а сам электрон может занимать орбиталь различных энергетических уровней. Эти орбитали отличаются значением энергии находящегося на них электрона.

Чтобы различать энергетические уровни, их нумеруют в порядке удаления от ядра. Ближайший к ядру — первый (1), затем второй (2) и т. д.

В атоме углерода первый уровень составляет одна s -орбиталь, на которой находятся два электрона. Второй энергетический уровень атома углерода также содержит s -орбиталь, но большего размера (запас энергии электронов на ней выше, чем у электронов s -орбитали первого уровня), а также три p -орбитали. Это гантелеобразные орбитали одинакового размера, оси которых взаимно перпендикулярны, подобно осям координат x , y и z (см. рис. 2). Каждую орбиталь могут занимать два электрона, но с противоположными значениями спинов.

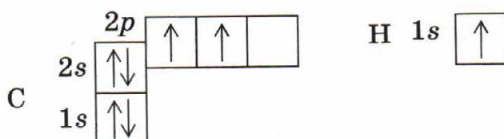
Спин (от англ. to spin — вращаться) — это собственный момент импульса электрона (при введении понятия «спин» в 1925 г. предполагали, что магнитные свойства электрона как заряженной частицы вызваны его вращением вокруг собственной оси). Спин электрона проявляется лишь при взаимодействии его с другими электронами и с внешним магнитным полем. Спин может иметь только два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Чтобы представить расположение электронов в атоме, надо помнить, что каждый электрон занимает энергетически наиболее выгодное положение, при котором запас его энергии будет наименьшим. Он всегда стремится занять наиболее близкое к ядру положение и попасть на орбиталь более простой формы (например, сначала на s -, а уж потом на p -орбиталь). Если в пределах одного уровня имеется несколько одинаковых орбиталей, электроны размещаются вначале каждый на отдельной орбитали с одинаковыми спинами, а уж затем попарно, но с противоположными спинами. Соответственно электронная формула атома углерода будет иметь вид $1s^2 2s^2 2p^2$.

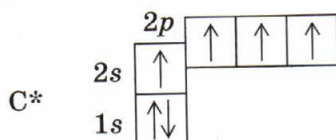
Очень часто строение электронных оболочек атомов отображают с помощью *электронно-графических формул*. В них каждая орбиталь обозначается одной клет-

кой; каждый электрон — стрелкой; направление стрелки символизирует направление спина.

Изобразим электронно-графические формулы атомов углерода и водорода:



Валентность химического элемента чаще всего определяется числом *неспаренных электронов*. Атом углерода, как видно из электронно-графической формулы, имеет два неспаренных электрона, поэтому с их участием могут образоваться две электронные пары, осуществляющие две ковалентные связи. Однако в органических соединениях углерод не двух-, а четырёхвалентен. Это можно объяснить тем, что в *возбуждённом* (получившем дополнительную энергию) атоме происходит распаривание $2s$ -электронов и переход одного из них на $2p$ -орбиталь.



Такой атом имеет четыре неспаренных электрона и может принимать участие в создании четырёх ковалентных связей.

Для образования ковалентной связи необходимо, чтобы орбиталь одного атома перекрывалась с орбиталью другого. При этом чем больше перекрывание, тем прочнее связь.

В молекуле водорода H_2 образование ковалентной связи происходит за счёт перекрывания s -орбиталей (рис. 3).

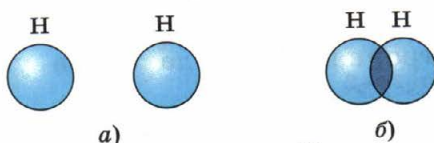
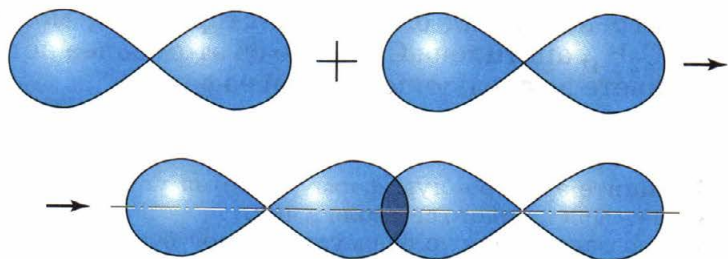


Рис. 3. Образование связи в молекуле H_2 :
а — отдельные орбитали; б — перекрывание орбиталей

Расстояние между ядрами атомов водорода, или длина связи, составляет $7,4 \cdot 10^{-2}$ нм, а её прочность — 435 кДж/моль.

Для сравнения: в молекуле фтора F_2 ковалентная связь образуется за счёт перекрывания двух p -орбиталей.



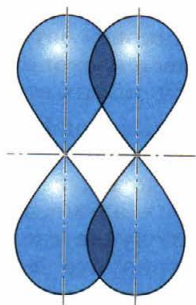
Длина связи фтор—фтор равна $14,2 \cdot 10^{-2}$ нм, а прочность (энергия) связи — 154 кДж/моль.



Химические связи, образующиеся в результате перекрывания электронных орбиталей вдоль линии связи, называются **σ -связями** (сигма-связями).

Линия связи — прямая, соединяющая ядра атомов. Для s -орбиталей возможен лишь единственный способ перекрывания — с образованием σ -связей.

p -Орбитали могут перекрываться с образованием σ -связей, а также могут перекрываться в двух областях, образуя ковалентную связь другого вида — за счёт «бокового» перекрывания.





Химические связи, образующиеся в результате «бокового» перекрывания электронных орбиталей вне линии связи, т. е. в двух областях, называются **π -связями** (пи-связями).

Рассмотренный вид связи характерен для молекул этилена C_2H_4 , ацетилена C_2H_2 . Но об этом более подробно вы узнаете из следующего параграфа.

?

1

Запишите электронную формулу атома углерода. Объясните смысл каждого символа в ней.

Каковы электронные формулы атомов бора, бериллия и лития?

Составьте электронно-графические формулы, соответствующие атомам этих элементов.

2

Запишите электронные формулы:

а) атома натрия и катиона Na^+ ;

б) атома магния и катиона Mg^{2+} ;

в) атома фтора и аниона F^- ;

г) атома кислорода и аниона O^{2-} ;

д) атома водорода и ионов H^+ и H^- .

Составьте электронно-графические формулы этих частиц.

3

Атому какого химического элемента соответствует электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6$?

Какие катионы и анионы имеют такую же электронную формулу? Составьте электронно-графическую формулу атома и этих ионов.

4

Сравните длины связей в молекулах водорода и фтора. Чем вызвано их различие?

5

Молекулы азота и фтора двухатомны. Сравните число и характер химических связей между атомами в них.

6

В чём сходство и различие в строении ядер изотопов углерода ^{12}C и ^{13}C ? Каково соотношение числа атомов ^{12}C и ^{13}C в природной смеси изотопов? Различается ли строение электронных оболочек этих атомов?

7

Сравните электронные конфигурации и электронно-графические формулы атомов углерода, азота, кислорода и серы. В чём их сходство, в чём различие? Возможен ли переход атомов этих элементов в возбуждённое состояние? Каково в этом случае число неспаренных электронов в атоме? Охарактеризуйте валентные возможности атомов данных элементов за счёт неспаренных электронов.

§ 4

Валентные состояния атома углерода

Вы уже знаете, что электронные орбитали характеризуются разными значениями энергии, различной геометрической формой и направленностью в пространстве. Так, $1s$ -орбиталь обладает более низкой энергией. Затем следует $2s$ -орбиталь, обладающая более высокой энергией. Обе эти орбитали имеют форму сферы. Естественно, $2s$ -орбиталь больше $1s$ -орбитали: большая энергия является следствием большего среднего расстояния между электронами и ядром. Три $2p$ -орбитали гантелеобразной формы с равной энергией направлены вдоль осей прямоугольной системы координат. Следовательно, ось каждой $2p$ -орбитали перпендикулярна осям двух других $2p$ -орбиталей.

Атомы углерода, входящие в состав органических соединений, могут находиться в трёх валентных состояниях.

Первое валентное состояние атома углерода рассмотрим на примере молекулы метана CH_4 .

При образовании молекулы метана CH_4 атом углерода из основного состояния переходит в возбуждённое, в котором имеет четыре неспаренных электрона: один s - и три p -электрона. Эти электроны участвуют в образовании четырёх s -связей с четырьмя атомами водорода. При этом следует ожидать, что три связи C—H , образованные за счёт спаривания трёх p -электронов атомов углерода с тремя s -электронами трёх атомов водорода ($s-p$), должны бы отличаться от четвёртой ($s-s$) связи прочностью, длиной, направлением. Расчёт электронной плотности в молекуле метана показывает, что все связи в его молекуле равноценны и направлены к вершинам тетраэдра. Это объясняется тем, что при образовании молекулы метана ковалентные связи возникают за счёт взаимодействия не «чистых», а так называемых *гибридных*, т. е. усреднённых по форме и размерам (а следовательно, и по энергии), орбиталей.



Гибридизацией орбиталей называется процесс выравнивания их по форме и энергии.

Число гибридных орбиталей равно числу исходных орбиталей. По сравнению с ними гибридные орбитали более вытянуты в пространстве, что обеспечивает их более полное перекрывание с орбиталями соседних атомов.

В молекуле метана и в других алканах, а также во всех органических молекулах по месту одинарной связи атомы углерода будут находиться в состоянии sp^3 -гибридизации, т. е. у атомов углерода гибридации подверглись орбитали одного s - и трёх p -электронов и образовались четыре одинаковые гибридные орбитали.

В результате перекрывания четырёх гибридных sp^3 -орбиталей атома углерода и s -орбиталей четырёх атомов водорода образуется тетраэдрическая молекула метана с четырьмя одинаковыми σ -связями, расположенными под углом $109^\circ 28'$ (рис. 4). Если в молекуле метана заменить один атом водорода на группу CH_3 , то получится молекула этана $\text{CH}_3\text{—CH}_3$.

Атом углерода, при котором находятся три атома водорода и один атом углерода, называют *первичным*.

В молекуле этана существует одинарная (её иногда называют ординарной, обычной) неполярная углерод-углеродная связь, длина которой равна 0,154 нм.

В молекуле пропана $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ при центральном атоме углерода находятся два атома водорода

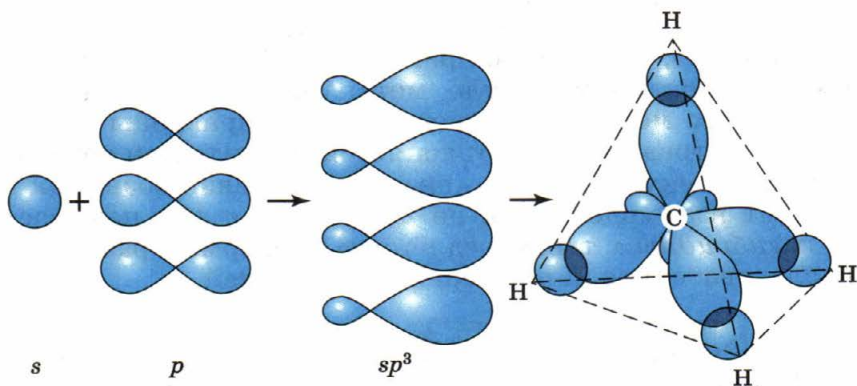
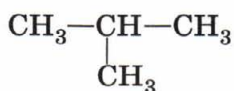


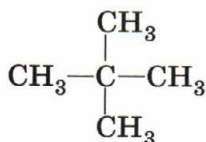
Рис. 4. sp^3 -Гибридизация и молекула метана

и два атома углерода. Такой атом называют *вторичным*.

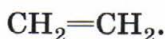
Атом углерода, связанный с тремя углеродными атомами, называется *третичным*.



Углерод, при котором находятся четыре соседних атома углерода, называется *четвертичным*.



Второе валентное состояние атома углерода рассмотрим на примере молекулы этилена C_2H_4 . В ней между атомами углерода *двойная связь*, которая отражается в структурной формуле двумя одинаковыми чёрточками:



Связи, отражённые этими чёрточками, ковалентные, но разные по способу перекрывания: одна из них σ , другая — π .

В молекуле этилена каждый атом углерода соединён не с четырьмя, а с тремя другими атомами (с одним атомом углерода и двумя атомами водорода), поэтому в гибридизацию вступают только три электронные орбитали: одна s и две p , т. е. происходит *sp^2 -гибридизация*. Оси трёх гибридных орбиталей располагаются в одной плоскости под углом 120° по отношению друг к другу. Орбитали каждого атома углерода перекрываются с s -орбиталями двух атомов водорода и с одной такой же sp^2 -гибридной орбиталью соседнего атома углерода и образуют три σ -связи под углом 120° . Следовательно, молекула этилена будет иметь плоскостное строение. Две p -орбитали атомов углерода, которые не участвуют в гибридизации, будут перекрываться в двух областях, перпендикулярных плоскости

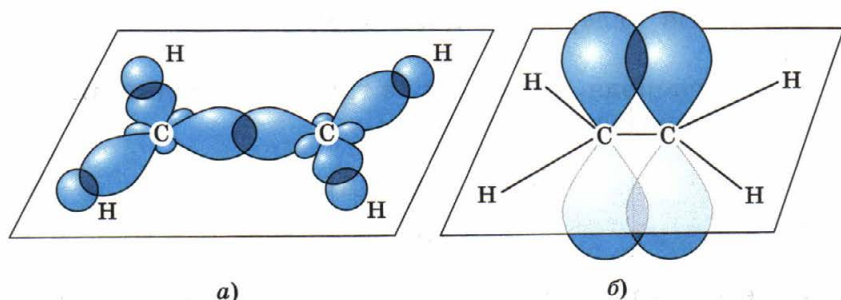


Рис. 5. Строение молекулы этилена:

а — образование σ -связей; *б* — образование π -связи

молекулы («боковое» перекрывание), и образуют π -связь (рис. 5).

Однако «боковое» перекрывание p -орбиталей происходит в меньшей степени, чем p -орбиталей по линии связи, и, кроме этого, оно образуется на большем удалении от ядер связывающихся атомов. Поэтому π -связь менее прочна, чем σ -связь. И тем не менее под воздействием π -связи атомы углерода ещё более сближаются друг с другом: в молекуле этана C_2H_6 расстояние между ядрами атомов углерода (длина связи) составляет 0,154 нм, а в молекулах этилена C_2H_4 — 0,133 нм.

Третье валентное состояние атома углерода рассмотрим на примере молекулы ацетилена C_2H_2 , в которой образуется тройная связь $CH \equiv CH$: одна σ -связь и две π -связи. Молекула ацетилена имеет линейное строение, так как в ней каждый атом углерода соединён σ -связями только с двумя другими атомами — атомом углерода и атомом водорода, при этом происходит *sp*-гибридизация, в которой участвуют лишь две орбитали — одна s и одна p . Две гибридные орбитали ориентируются друг относительно друга под углом 180° и образуют две σ -связи: с s -орбиталью атома водорода и с sp -гибридной орбиталью соседнего атома углерода. Не вступившие в гибридизацию две p -орбитали при боковом перекрывании с подобными орбиталями второго атома углерода образуют две π -связи, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 6).

Появление третьей связи обуславливает дальнейшее сближение атомов углерода — расстояние между

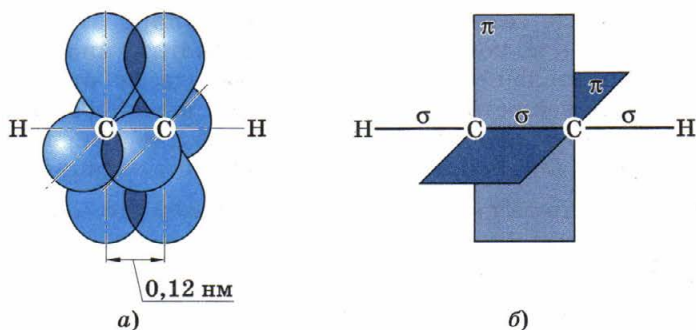
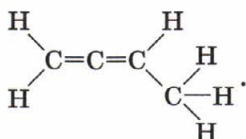


Рис. 6. Схема образования π -связей в молекуле ацетилена:
 а — попарное «боковое» перекрывание p -орбиталей;
 б — две взаимно перпендикулярные плоскости, в которых происходит образование π -связей

ядрами атомов (длина $\text{C}\equiv\text{C}$ связи) в молекуле ацетилена равно 0,12 нм.

.....

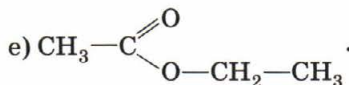
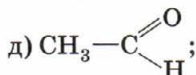
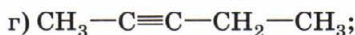
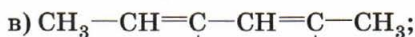
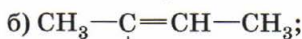
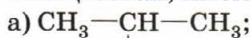
- 1 Какие типы гибридизации электронных облаков вы знаете?
- 2 Порядок соединения атомов в молекулах отражают структурные формулы. Определите тип гибридизации каждого атома углерода в молекуле бутадиена-1,2, если его структурная формула:



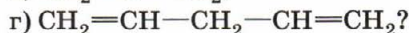
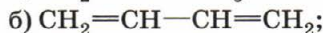
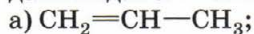
- 3 Сколько орбиталей второго энергетического уровня атома углерода не участвует в sp -гибридизации; в sp^2 -гибридизации; в sp^3 -гибридизации?
- 4 Чему равны углы между осями орбиталей углеродного атома для:
 - а) sp^2 -гибридных орбиталей;
 - б) sp -гибридных орбиталей;
 - в) sp -гибридной и негибридной p -орбитали;
 - г) негибридных p -орбиталей;
 - д) sp^3 -гибридных орбиталей?

5 Попробуйте самостоятельно сформулировать правило (принцип), по которому можно определить тип гибридизации орбиталей любого атома углерода по структурной формуле вещества. После одобрения вашей формулировки учителем используйте это правило для решения конкретных задач, например при выполнении заданий 6—8.

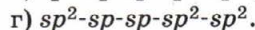
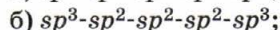
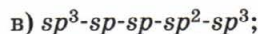
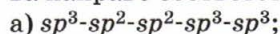
6 Определите тип гибридизации орбиталей атомов углерода в веществах, имеющих формулы:



7 В молекуле какого вещества орбитали всех атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации:



8 Тип гибридизации орбиталей атомов углерода в углеводороде, имеющем формулу $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_3$, слева направо соответственно:



Глава первая

Строение органических соединений

§ 5

Классификация органических соединений

Классификация веществ по строению углеродной цепи

Провести классификацию химических веществ можно по самым разнообразным признакам: составу, физическим или химическим свойствам, применению. Однако в соответствии с теорией А. М. Бутлерова первоосновой практически всех перечисленных свойств является химическое строение вещества. Следовательно, за основу классификации целесообразно принять порядок связи атомов в молекуле, их взаимное расположение.

Любое органическое соединение содержит атомы углерода. Нам также известно, что этот элемент обладает уникальным свойством образовывать цепочки атомов различной длины и конфигурации. Такие цепочки составляют остов молекулы, или, как принято говорить, **углеродный скелет**. Порядок связи атомов углерода в таких цепочках и является первым признаком классификации органических соединений (схема 1).

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ПО СТРОЕНИЮ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ

Схема 1



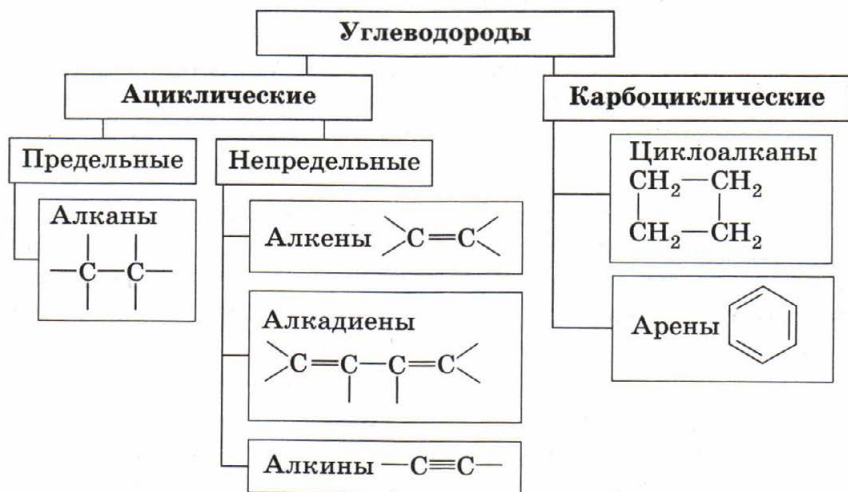
Если цепь углеродных атомов не замкнута (открыта), вещество относится к группе **ациклических** соединений. Как вы понимаете, первая буква придаёт этому слову смысл отрицания, и мы вполне можем заменить этот термин на более привычный — нециклические соединения. Их также называют алифатическими или веществами *жирного ряда*. Это исторически сложившееся название обусловлено тем, что одними из первых подробно изученных представителей этого ряда были природные жиры. Соответственно наличие замкнутой цепочки атомов позволяет назвать вещество **циклическим**.

Атомы углерода в цепочке могут быть связаны как простыми (одинарными), так и двойными, тройными (кратными) связями. Если в молекуле есть хотя бы одна кратная углерод-углеродная связь, оно называется **непредельным** или **ненасыщенным**. Это означает, что атомы углерода не полностью, не до предела использовали свои валентные возможности для связи с другими атомами. Если кратные связи в молекуле отсутствуют, вещество называется **предельным (насыщенным)**.

Если замкнутую цепочку циклического вещества составляют только атомы углерода, его называют **карбоциклическим**. Однако вместо одного или нескольких атомов углерода в цикле могут оказаться атомы других элементов, например азота, кислорода, серы — их называют **гетероатомами** (от греч. heteros — другой, иной). В этом случае соединение называют **гетероциклическим**.

Основные классы органических соединений

Все свободные валентности атомов углерода в цепочке могут быть затрачены на образование связей с атомами водорода. Поскольку в состав таких веществ входят только два элемента, их называют общим термином **углеводороды**. Классификация углеводородов представлена на схеме 2.



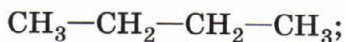
Рассмотрим основные классы углеводородов.



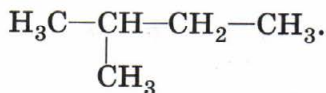
Алканы — ациклические углеводороды, в молекулах которых атомы связаны только одинарными связями.

Орбитали всех атомов углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и образуют только σ -связи друг с другом и атомами водорода. Все орбитали атомов углерода, не задействованные в образовании связей C—C, участвуют в образовании связей с атомами водорода. Таким образом, валентные возможности атомов углерода до предела насыщены водородными атомами, поэтому алканы относятся к предельным, или насыщенным, углеводородам.

Алканы, как и другие ациклические углеводороды, могут иметь неразветвлённую (нормальную) и разветвлённую цепь атомов углерода:



неразветвлённая
(нормальная) цепь



разветвлённая цепь

К ненасыщенным соединениям относятся сразу несколько классов углеводородов.



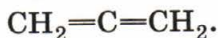
Алкены — ациклические углеводороды, в молекулах которых содержится одна двойная углерод-углеродная связь $C=C$.

Очевидно, что в молекулах алкенов содержится не менее двух атомов углерода. Простейшим алкеном является этилен, имеющий формулу $CH_2=CH_2$. Принадлежность углеводородов к классу алкенов отражается в их названии с помощью суффикса **-ен**.



Алкадиены — ациклические углеводороды, в молекулах которых содержатся две двойные углерод-углеродные связи $C=C$.

Как вы думаете, какое минимальное число атомов углерода может содержаться в молекуле алкадиена? Если допустить, что один атом углерода может образовывать с двумя соседями две двойные связи, то в простейшем диеновом углеводороде должно содержаться как минимум три углеродных атома:



Сам термин «алка + ди + ен» указывает на наличие в молекуле углеводорода двух двойных связей.



Алкины — ациклические углеводороды, в молекулах которых имеется тройная углерод-углеродная связь $C\equiv C$.

Наличие тройной связи в молекуле отражается суффиксом **-ин** в названии вещества. Простейшим алкином является этин $CH\equiv CH$, называемый также ацетиленом.

Таким образом, углеводороды, молекулы которых содержат кроме одинарных также и кратные (двойные или тройные) связи, относятся к непредельным (ненасыщенным) углеводородам.

Углеводороды могут содержать замкнутую цепочку углеродных атомов. В этом случае вещество относится к группе **циклических** углеводородов (см. схему 1).



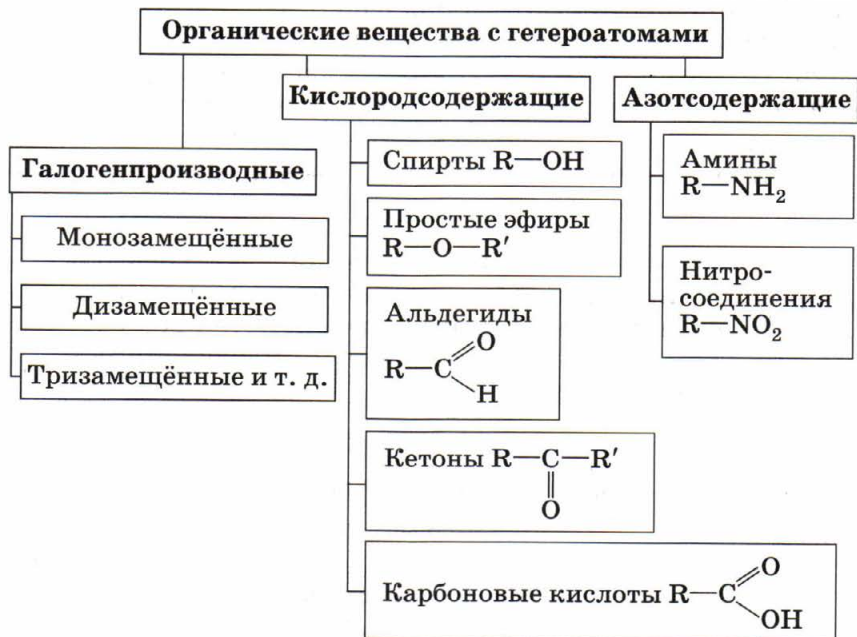
Циклоалканы — насыщенные циклические углеводороды, в молекулах которых имеется замкнутая цепочка углеродных атомов.

Циклические углеводороды, содержащие в молекуле цикл из шести атомов углерода с чередующимися двойными и одинарными связями (так называемую систему сопряжённых π -связей), называются **аренами**. Их относят также к группе **ароматических** соединений.

Вы уже знаете, что помимо углерода и водорода в состав органических соединений могут входить атомы других элементов, в первую очередь кислорода, азота, галогенов. Классификация органических соединений в зависимости от природы гетероатома приведена на схеме 3.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПО ПРИРОДЕ ГЕТЕРОАТОМА

Схема 3





Галогенпроизводные углеводородов — органические вещества, содержащие в молекуле помимо атомов углерода и водорода атомы галогенов.

Необходимо отметить, что галогенпроизводные углеводородов могут вовсе не содержать в молекуле атомов водорода.

По числу атомов галогена в молекуле различают моно-, ди-, три- и т. д. галогенпроизводные:

$\text{CH}_3\text{Cl};$
хлорметан

$\text{CH}_2\text{Cl}_2;$
дихлорметан

$\text{CHCl}_3;$
трихлорметан

$\text{CCl}_4.$
тетрахлорметан

Кислород в органических веществах, в отличие от водорода и галогенов, всегда двухвалентен, следовательно, образует две химические связи с другими атомами. Валентность атома азота также всегда больше единицы. Именно поэтому кислород и азот входят в состав органических веществ не как отдельные атомы, а в виде группы атомов. Такая группа называется функциональной. Именно она определяет важнейшие физические и химические свойства вещества в целом, а также его принадлежность к тому или иному классу веществ.



Функциональной группой называется группа атомов, определяющая наиболее характерные химические свойства вещества и его принадлежность к определённому классу соединений.

Гидроксильная группа ($-\text{OH}$) является функциональной группой одного из важнейших классов органических соединений — **спиртов**. Эта группа может заменять атом водорода в соединениях с самым различным типом углеродного скелета, поэтому спирты могут

быть предельными, непредельными, циклическими и т. д. То же самое относится и к органическим веществам других классов, содержащих иные функциональные группы.

Простые эфиры можно рассматривать как продукты замещения атома водорода в гидроксильной группе спиртов на углеводородный радикал.

Карбонильная группа $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ входит в состав соединений двух классов:

альдегидов $\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—H}$ и **кетонов** $\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R'}$.

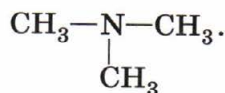
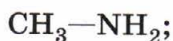
В молекулах кетонов карбонильная группа связана с двумя соседними атомами углерода, в альдегидах — с одним атомом углерода и атомом водорода.

Карбоксильная группа $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$ входит в состав **карбоновых кислот**.

Нетрудно заметить, что эту функциональную группу можно рассматривать как сочетание карбонильной и гидроксильной групп, что и объясняет происхождение её названия.

Некоторые классы органических соединений содержат в своём составе атом азота. Например, наличие в молекуле **нитрогруппы** —NO_2 позволяет отнести вещество к классу **нитросоединений**.

Если в состав молекулы аммиака вместо атомов азота ввести органические заместители — радикалы, получаются соединения, называемые **аминами**:



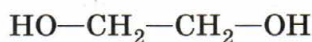
метиламин

диметиламин

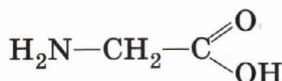
триметиламин

Подобно тому как в одной молекуле могут присутствовать две и более кратных связи, вещество может содержать несколько функциональных групп: одинако-

вых — **полифункциональное** соединение, или различных — **гетерофункциональное** соединение.



этиленгликоль



аминоуксусная кислота (глицин)

В таблице 2 приведены основные классы органических веществ и примеры соединений этих классов.

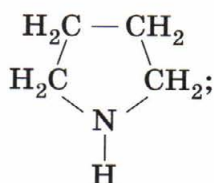
ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Таблица 2

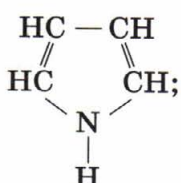
Название класса соединений	Функциональная группа или наличие кратной связи	Пример соединения	Название соединения
Алканы, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Все связи $\text{C}-\text{C}$ одинарные	CH_3CH_3	Этан
Алкены, C_nH_{2n}	Одна двойная связь $\text{C}=\text{C}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этен (этилен)
Алкины, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	Одна тройная связь $\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	Этин (ацетилен)
Алкадиены, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	Две двойные связи	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутади- ен-1,3
Спирты	$-\text{OH}$ гидроксильная	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$	Этанол
Простые эфиры	$-\text{O}-\text{Alk}$ алкоксигруппа	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Диэтило- вый эфир, этоксидан
Альдегиды	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ альдегидная	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	Уксусный альдегид, этаналь
Кетоны	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ карбонильная	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_3$	Ацетон, пропанон
Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ карбоксильная	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	Уксусная кислота, этановая кислота

Если вам не удастся сразу запомнить каждый из них, не огорчайтесь, мы в дальнейшем будем подробно изучать все эти классы веществ. Ваша главная задача — с помощью таблицы 2 безошибочно относить то или иное соединение по его химической формуле к конкретному классу веществ.

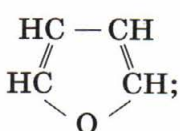
Вам уже известно, что атомы кислорода, азота, серы могут входить не только в состав функциональных групп, но и быть частью замкнутой цепочки атомов — цикла. Такие соединения называются **гетероциклическими** или **гетероциклами**. Ниже приведены формулы и названия некоторых наиболее важных гетероциклических соединений:



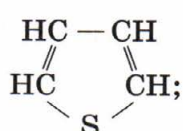
пирролидин



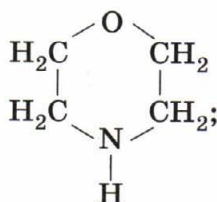
пиррол



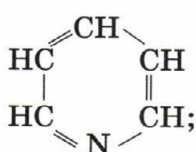
фуран



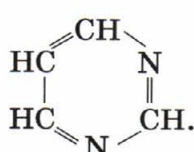
тиофен



морфолин



пиридин



пиримидин

Гетероциклические соединения играют важную роль в биохимических процессах: они входят в состав многих природных и биологически активных веществ — белков, нуклеиновых кислот, витаминов, лекарственных средств.

Некоторые гетероциклы, например пиррол, фуран, тиофен, пиридин, пиримидин, как и арены, содержат сопряжённую систему π -связей и, следовательно, могут быть отнесены к ароматическим соединениям.

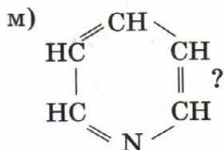
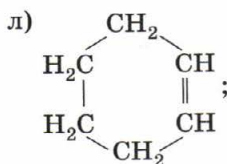
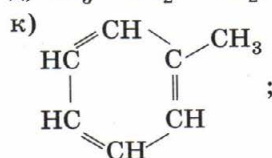
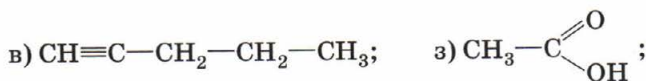
Приведённый обзор типов и классов органических соединений позволил вам ещё раз убедиться в том, как велико разнообразие органических веществ. Запомнить названия такого количества соединений просто

невозможно. Этого делать и не придётся. Названия веществ можно не запоминать, а составлять на основании их химического строения по определённым правилам. Эти правила регламентирует особая система названий — номенклатура, с которой вы и познакомитесь при изучении следующего параграфа.

?

1

К какому классу относятся следующие соединения:



2

Назовите кислородсодержащие функциональные группы. Приведите примеры соединений, содержащих эти группы.

3

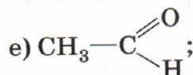
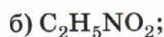
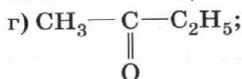
Приведите пример азотсодержащего ациклического соединения. Напишите его структурную формулу.

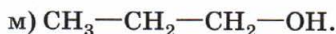
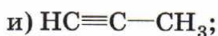
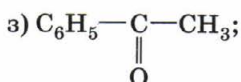
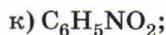
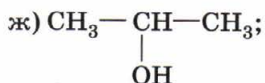
4

Напишите структурную формулу алициклического соединения состава C_5H_8 , не содержащего заместителей в цикле.

5

Воспользовавшись схемой классификации органических веществ и таблицей 2 распределите указанные соединения по классам и назовите эти классы веществ:





- 6 Для сгорания 4 моль органического вещества потребовалось 9 моль кислорода, и образовалось 4 моль оксида углерода (IV), 2 моль азота и 10 моль воды. Какова молекулярная формула этого вещества? К какому классу органических веществ оно относится?

§ 6 Основы номенклатуры органических соединений

На заре развития органической химии известных органических веществ было немного, и учёные той поры могли позволить себе придумать для каждого из них собственное название, да ещё и не одно. Часто название не укладывалось в одно слово. Например, этилен называли двууглеродистым водородом, маслородным газом или этерином. Такие названия чаще всего отражали происхождение вещества или наиболее яркое его свойство: уксусная кислота, горькоминдальное масло (бензальдегид), глицерин (от греч. *glykys* — сладкий), формальдегид (от лат. *formica* — муравей). Такие названия, именуемые **тривиальными**, до сих пор широко распространены в химии для обозначения веществ простого строения. Химики редко называют ацетилен этином, а муравьиную кислоту метановой, как этого требуют международные правила.

С накоплением экспериментального материала стало выясняться, что многие вещества обладают похожими свойствами, т. е. принадлежат к одному классу соединений. На все вещества данного класса стали распространять название соединения, открытого первым. Так появились классы парафинов, олефинов, алкоголей, гликолей. Чтобы подчеркнуть родственные связи таких веществ, на вооружение была принята **рациональная номенклатура**. Вещество рассматривалось

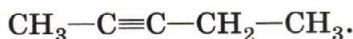
как производное первого представителя данного класса соединений:



диметилметан



метилэтилен



метилэтилацетилен

Рациональная номенклатура также удобна для обозначения веществ простого строения и довольно часто используется химиками.

Число известных органических соединений росло в геометрической прогрессии. Химикам разных стран стало трудно общаться, поскольку одни те же вещества имели различные названия, а под одним названием подразумевали несколько веществ. Возникли большие сложности с названиями сложных молекул. Поэтому химики стран, входящих в Международный союз теоретической и прикладной химии (International Union on Pure and Applied Chemistry, IUPAC), создали специальный комитет, который выработал основы единой для всех органических веществ номенклатуры. Эту номенклатуру называют *систематической, международной* или номенклатурой ИЮПАК (в латинской транскрипции IUPAC).

Номенклатура ИЮПАК достаточно проста и лаконична. Чтобы уметь назвать любое соединение, нужно знать совсем немного: названия первых представителей класса алканов, нескольких простейших алкильных заместителей и суффиксы, определяющие принадлежность вещества к тому или иному классу. Названия частиц, полученных удалением одного атома водорода из молекулы алкана (алкильных заместителей), приведены в таблице 3.

Название органического вещества строится в соответствии с несколькими правилами.

1. Основу названия составляет наименование предельного углеводорода (см. табл. 3) с тем же числом углеродных атомов, что и в самой длинной цепи молекулы называемого вещества.

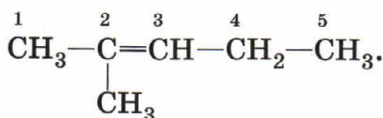
Состав алкана	Название алкана	Алкильный заместитель	Название заместителя
CH_4	Метан	CH_3	Метил
C_2H_6	Этан	C_2H_5	Этил
C_3H_8	Пропан	C_3H_7	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	C_4H_9	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	C_5H_{11}	Амил (пентил)
C_6H_{14}	Гексан	C_6H_{13}	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	C_7H_{15}	Гептил
C_8H_{18}	Октан	C_8H_{17}	Октил
C_9H_{20}	Нонан	C_9H_{19}	Нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Децил

2. Положение заместителей, функциональных групп и кратных связей в главной цепи обозначается с помощью цифр.

3. Заместители, функциональные группы и кратные связи указываются в названии с помощью префиксов (те же приставки, но специфические, химические) и суффиксов (выделены жирным шрифтом в названиях соединений в последней колонке таблицы 2).

В качестве примера рассмотрим названия трёх органических веществ.

2-Метилпентен-2:



1. В главной цепочке 5 углеродных атомов, поэтому основа названия — **пентан** (по названию соответствующего алкана).

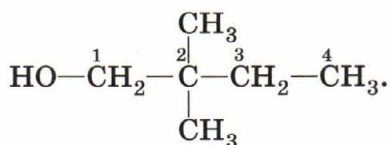
2. Так как в молекуле имеется двойная связь, суффикс **-ан** в основе названия изменяется на **-ен** (см. табл. 2): **пентен**.

3. После основы названия указано положение двойной связи в цепи: она начинается от второго углеродного атома: **пентен-2**.

4. В главной цепи имеется один заместитель — метил CH_3 (см. табл. 3). Он называется перед основной названию с указанием положения в цепи — при втором углеродном атоме: **2-метилпентен-2**.

Цифры от букв всегда отделяются дефисом.

2,2-Диметилбутанол-1:



1. Поскольку в главной цепи 4 атома углерода, основа названия — **бутан**.

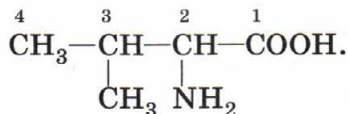
2. В молекуле имеется функциональная группа — гидроксильная. На её присутствие указывает суффикс **-ол** (см. табл. 2), а на положение в цепи — цифра 1 после основы названия: **бутанол-1**.

3. В главной цепи есть два заместителя — метильные группы. На число этих групп указывает числительное — частица **ди-**, а на положение в цепи — две цифры 2: **2,2-диметилбутанол-1**.

Следует обратить внимание на то, что цифра 2 повторяется дважды (почему?), между цифрами ставится запятая.

Как быть, если соединение гетерофункциональное и в нём содержится несколько функциональных групп? Во-первых, химики расположили их по старшинству. Например, если в молекуле содержатся карбоксильная и гидроксильная группы, вещество считается карбоновой кислотой, а не спиртом. Во-вторых, старшая функциональная группа указывается в суффиксе названия, а младшая — в префиксе. Атомы галогенов, нитрогруппа и алкоксигруппа $-\text{OR}$ указываются только в префиксе (табл. 4).

2-Амино-3-метилбутановая кислота:



1. Поскольку в главной цепи 4 атома углерода, основа названия — **бутан**.

2. Старшая функциональная группа в молекуле карбоксильная, она указывается в суффиксе названия: **бутановая кислота**.

3. В третьем положении главной цепи есть заместитель — метильная группа: **3-метилбутановая кислота**.

4. Младшая функциональная группа в соединении — аминогруппа (см. табл. 4). Она связана со вторым атомом углерода цепи и указывается в префиксе названия: **2-амино-3-метилбутановая кислота**.

СТАРШИНСТВО ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
И ИХ ОБОЗНАЧЕНИЕ В НАЗВАНИЯХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Таблица 4

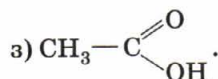
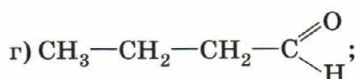
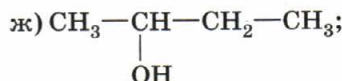
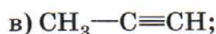
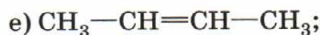
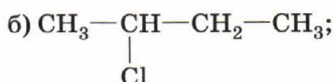
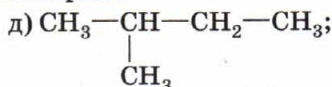
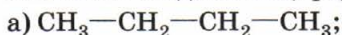
Группа		Префикс	Суффикс
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); padding-right: 5px;">Падение старшинства групп</div> <div style="flex-grow: 1; border-left: 1px solid black; position: relative;"> <div style="position: absolute; top: 0; bottom: 0; left: -5px; border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black;"></div> <div style="position: absolute; bottom: 0; left: 0;">↓</div> </div> </div>	—COOH	карбокси-	-овая кислота
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \text{H} \end{array}$	формил-	-аль
	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	оксо-	-он
	—OH	гидрокси-	-ол
	—NH ₂ (>NH, >N—)	амино-	-амин
	—NO ₂	нитро-	—
	—OR	алкокси-	—
	—F, —Cl, —Br, —I	фтор-, хлор-, бром-, иод-	—

Номенклатура ИЮПАК очень удобна для наименования веществ. Она достаточно проста, но главное — однозначна. Любому веществу соответствует только одно название, и, наоборот, по систематическому названию можно написать единственно возможную формулу вещества.

Почему бы тогда не отменить все другие номенклатуры? Нетрудно догадаться, если учесть, что приведённая в последнем примере аминокислота имеет гораздо более простое тривиальное название *валин* и оно так же однозначно.

?

1 Назовите соединения, формулы которых:



2 Напишите структурные формулы соединений, названия которых:

а) пропен;

д) 2-метилпентан;

б) пентин-1;

е) пентин-2;

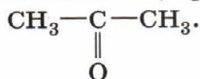
в) пропанол-1;

ж) пропанол-2;

г) пропаналь;

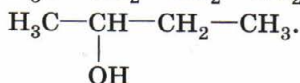
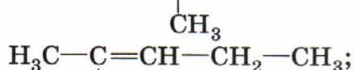
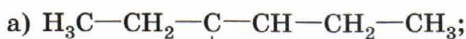
з) пропановая кислота.

3 Изображена структурная формула вещества, которое имеет три названия — диметилкетон, пропанон-2 и ацетон:



Укажите тип номенклатуры для каждого названия.

4 Как будут отличаться названия веществ в предложенных парах?



- 5 Установите соответствие между названиями и формулами веществ.

НАЗВАНИЯ ВЕЩЕСТВ

- А) бутанол-1
Б) этаналь
В) 2,4-диметилпентан
Г) бутин-1

ФОРМУЛЫ

- 1) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
2) HCOOCH_3
3) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$
4) HCOOH
5) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
6) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

- 6 Найдите в сети Интернет происхождение названия «глицерин». Кто впервые получил это вещество и дал ему тривиальное название? Содержит ли это название информацию о химическом строении вещества? Напишите формулу глицерина по его международному названию «пропан-триол-1,2,3».

- 7 Подготовьте сообщение по теме «История развития номенклатуры органических соединений». Для подготовки доклада можете использовать материалы, доступные по ссылкам: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Химическая номенклатура](http://ru.wikipedia.org/wiki/Химическая_номенклатура); <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/2957.html>

§7 Изомерия и её виды

Учёные считают, что явление изомерии было открыто в 1823 г., причём на примере двух неорганических соединений. Ф. Вёлер и Ю. Либих обнаружили два вещества одинакового состава, существенно отличающиеся по свойствам, — циановокислое серебро и гре-

мучее серебро. Первому из них приписывают формулу AgNCO , а второму — AgONC . Немного позже подобное явление было обнаружено и среди органических соединений. Термин «изомерия» ввёл в 1830 г. Й. Я. Берцелиус, который объяснял различие свойств изомеров «различным распределением атомов в молекуле вещества».

Различают два вида изомерии: *структурную* и *пространственную (стереоизомерию)*. Структурные изомеры отличаются друг от друга порядком связи атомов в молекуле, стереоизомеры — расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке связей между ними.

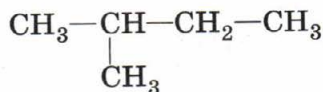
Структурная изомерия

Выделяют следующие разновидности структурной изомерии: изомерию углеродного скелета, изомерию положения, изомерию различных классов органических соединений (межклассовую изомерию).

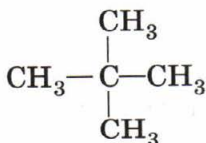
Изомерия углеродного скелета обусловлена различным порядком связи между атомами углерода, образующими скелет молекулы. Как уже было показано, молекулярной формуле C_4H_{10} соответствуют два углеводорода: *n*-бутан и изобутан. Для углеводорода C_5H_{12} возможны три изомера: *n*-пентан, изопентан и неопентан.



n-пентан



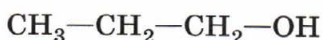
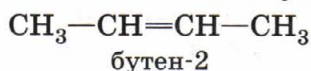
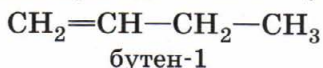
изопентан (2-метилбутан)



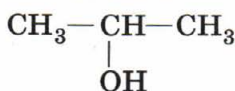
неопентан (2,2-диметилпропан)

С увеличением числа атомов углерода в молекуле число изомеров быстро растёт. Для углеводорода $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ их уже 75, а для углеводорода $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — 366 319.

Изомерия положения обусловлена различным положением кратной связи, заместителя, функциональной группы при одинаковом углеродном скелете молекулы.

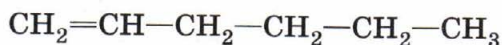


n-пропиловый спирт
(пропанол-1)

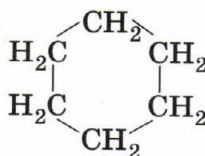


изопропиловый спирт
(пропанол-2)

Изомерия различных классов органических соединений (межклассовая изомерия) обусловлена различным положением и сочетанием атомов в молекулах веществ, имеющих одинаковую молекулярную формулу, но принадлежащих разным классам. Так, молекулярной формуле C_6H_{12} соответствует ненасыщенный углеводород гексен-1 и циклический углеводород циклогексан.

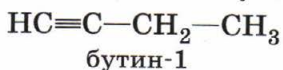


гексен-1

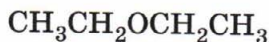


циклогексан

Изомерами являются углеводород, относящийся к алкинам, — бутин-1 и углеводород с двумя двойными связями в цепи — бутадиен-1,3.



Диэтиловый эфир и бутиловый спирт имеют одинаковую молекулярную формулу $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

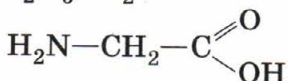


диэтиловый эфир



n-бутиловый спирт
(бутанол-1)

Структурными изомерами являются аминокислота и нитроэтан, отвечающие молекулярной формуле $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$.



аминокислота (глицин)



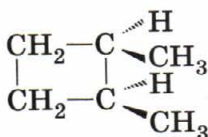
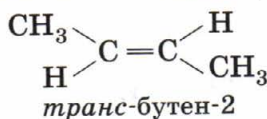
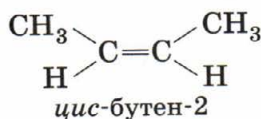
нитроэтан

Изомеры этого типа содержат различные функциональные группы и относятся к разным классам веществ. Поэтому они отличаются по физическим и химическим свойствам значительно больше, чем изомеры углеродного скелета или изомеры положения.

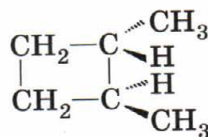
Пространственная изомерия

Пространственная изомерия подразделяется на два вида: геометрическую и оптическую.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойные связи, и циклических соединений. Так как свободное вращение атомов вокруг двойной связи или в цикле невозможно, заместители могут располагаться либо по одну сторону плоскости двойной связи или цикла (*цис*-положение), либо по разные стороны (*транс*-положение). Обозначения *цис* и *транс* обычно относят к паре одинаковых заместителей.



цис-1,2-диметилциклобутан



транс-1,2-диметилциклобутан

Геометрические изомеры различаются по физическим и химическим свойствам.

Оптическая изомерия возникает, если молекула несовместима со своим изображением в зеркале (рис. 7).



Рис. 7. Оптическая изомерия аланина

Это возможно, когда у атома углерода в молекуле четыре различных заместителя. Этот атом углерода называют *асимметрическим* и обозначают звёздочкой:



α -аминопропионовая кислота (аланин)

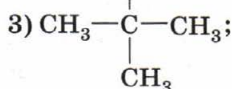
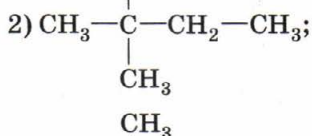
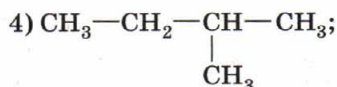
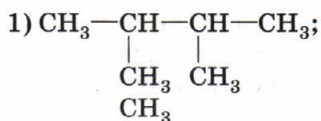
Как видно, молекула аланина ни при каком перемещении не может совпасть со своим зеркальным отображением. Такие пространственные изомеры называются зеркальными, оптическими антиподами или *энантиомерами*. Практически все физические и химические свойства таких изомеров идентичны.

Изучение оптической изомерии необходимо при рассмотрении многих реакций, протекающих в организме. Большинство этих реакций идёт под действием ферментов — биологических катализаторов. Молекулы этих веществ должны подходить к молекулам соединений, на которые они действуют, как ключ к замку, следовательно, пространственное строение, взаимное расположение участков молекул и другие пространственные факторы имеют для течения этих реакций большое значение. Такие реакции называют *стереоселективными*.

Большинство природных соединений являются индивидуальными энантиомерами, и их биологическое действие (начиная от вкуса и запаха и заканчивая лекарственным действием) резко отличается от свойств их оптических антиподов или смеси изомеров, полученной в лаборатории. Подобное различие в биологической активности имеет огромное значение, так как лежит в основе важнейшего свойства всех живых организмов — обмена веществ.

?

- 1 Какие виды изомерии вы знаете?
- 2 Чем отличается структурная изомерия от пространственной?
- 3 Какие из соединений, формулы которых приведены ниже, являются: а) изомерами; б) гомологами:



Дайте названия всех веществ.

4 Возможна ли геометрическая (*цис*-, *транс*-) изомерия:

а) для алканов;

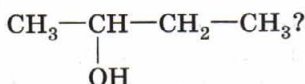
в) для алкенов;

б) для алкинов;

г) для циклоалканов?

Объясните, приведите примеры.

5 Возможна ли оптическая изомерия для соединения, формула которого



Если возможна, изобразите эти изомеры. Назовите вещество.

6 Какие виды изомерии возможны для соединений, имеющих следующие формулы (напишите структурные формулы всех возможных изомеров):

а) C_6H_{14} ;

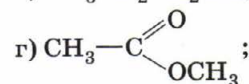
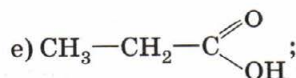
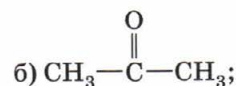
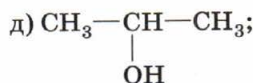
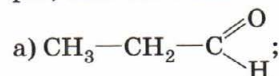
в) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$;

д) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$?

б) C_4H_8 ;

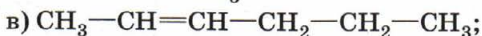
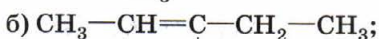
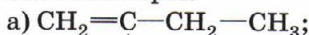
г) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$?

7 Найдите среди предлагаемых формул соединений изомеры, назовите их.



8 Какой из трёх алкенов: бутен-1, пентен-2, 2-метилбутен-2 — имеет геометрические изомеры? Напишите их формулы. Попробуйте сформулировать правило, по которому можно определить, имеет ли алкен геометрические изомеры. После одобрения учителем используйте это правило для выполнения задания 9.

9 Укажите формулы углеводородов, имеющих геометрические изомеры:



Напишите формулы геометрических изомеров. Назовите все вещества.

10 В единой коллекции цифровых образовательных ресурсов на сайте <http://school-collection.edu.ru> найдите и выполните интерактивное задание «Виды изомерии органических соединений». Представьте учителю распечатку последней страницы задания.

Глава вторая

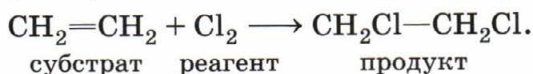
Реакции органических соединений

§ 8

Типы химических реакций в органической химии

Реакции органических веществ можно формально разделить на четыре основных типа: замещения, присоединения, отщепления (элиминирования) и перегруппировки (изомеризации). Очевидно, что всё многообразие реакций органических соединений невозможно свести в рамки предложенной классификации (например, горение). Однако такая классификация поможет установить аналогии с уже знакомыми вам из курса неорганической химии классификациями реакций, протекающих между неорганическими веществами.

Как правило, основное органическое соединение, участвующее в реакции, называют субстратом, а другой компонент реакции условно рассматривают как реагент. Например:



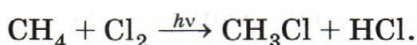
Реакции замещения



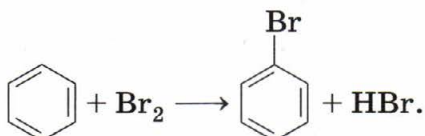
Реакции, в результате которых осуществляется замена одного атома или группы атомов в исходной молекуле (субстрате) на другие атомы или группы атомов, называются **реакциями замещения**.

Приведём примеры реакций замещения. Под действием света атомы водорода в молекуле метана способны

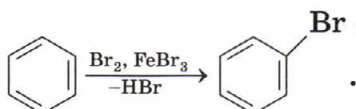
замещаться на атомы галогена, например на атомы хлора:



Другим примером замещения водорода на галоген является превращение бензола в бромбензол:

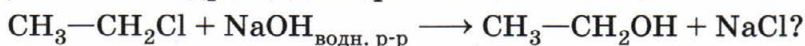


Уравнение этой реакции может быть записано иначе:



При этой форме записи, как правило, реагенты, катализатор, условия проведения реакции записывают над стрелкой, а неорганические продукты реакции — под ней со знаком «минус».

Как вы думаете, к какому типу относится реакция щелочного гидролиза хлорэтана:



Вооружившись знанием типов реакций в неорганической химии, мы бы отнесли этот процесс к реакциям обмена. Однако в классификации превращений в органической химии есть своя специфика: судить о типе реакции следует на основании структурных изменений, произошедших в молекуле субстрата. В соответствии с приведённым уравнением в исходном хлорэтаноле атом хлора замещается на гидроксильную группу, следовательно, это реакция замещения.

Реакции присоединения

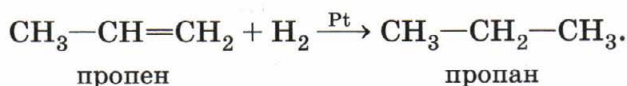


Реакции, в результате которых две или более молекул реагирующих веществ соединяются в одну, называются **реакциями присоединения**.

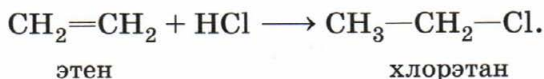
Реакции присоединения характерны для соединений с кратными связями, таких как алкены, алкины,

альдегиды, а также для циклических соединений. В зависимости от того, какая молекула выступает в качестве реагента, различают реакции гидрирования, гидрогалогенирования, галогенирования, гидратации и др.

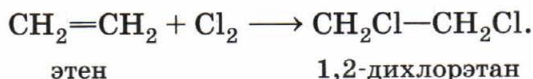
Гидрирование — реакция присоединения молекулы водорода по кратной связи:



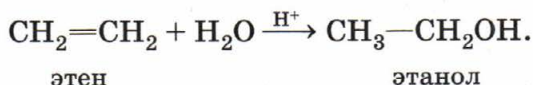
Гидрогалогенирование — реакция присоединения галогеноводорода (например, гидрохлорирования):



Галогенирование — реакция присоединения галогена (например, хлорирования):



Гидратация — реакция присоединения воды:

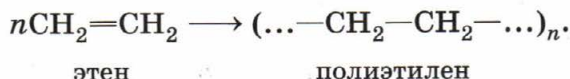


Полимеризация — особый тип реакций присоединения, в ходе которых молекулы вещества с небольшой молекулярной массой соединяются друг с другом с образованием молекул вещества с очень высокой молекулярной массой — *макромолекул*.



Реакции полимеризации — это процессы соединения множества молекул низкомолекулярного вещества (мономера) в крупные молекулы (макромолекулы) полимера.

Примером реакции полимеризации может служить получение полиэтилена из этилена (этена):

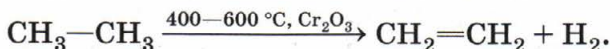


Реакции отщепления (элиминирования)

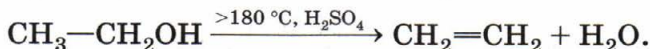
Реакции, в результате которых из молекулы исходного соединения образуются молекулы нескольких новых веществ, называются **реакциями отщепления** или **элиминирования**.

Примерами таких реакций может служить получение этилена из различных органических веществ.

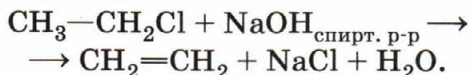
Дегидрирование (отщепление водорода) этана:



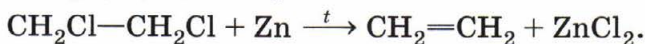
Дегидратация (отщепление воды) этанола:



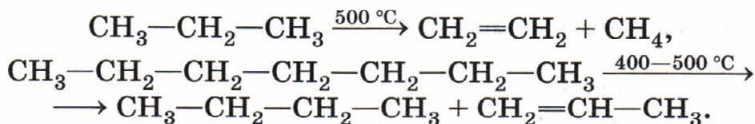
Дегидрогалогенирование (например, отщепление хлороводорода) хлорэтана:



Дегалогенирование (например, отщепление двух атомов хлора) 1,2-дихлорэтана:



Особое значение среди реакций отщепления имеет реакция термического расщепления углеводородов, на которой основан *крекинг* (от англ. to crack — расщеплять) алканов — важнейший технологический процесс:



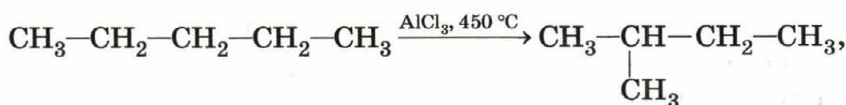
В результате крекинга алканов в одном из продуктов реакции образуется π -связь между атомами углерода. Процесс протекает через образование многочисленных промежуточных частиц. В результате получается сложная смесь продуктов, поэтому приведённые уравнения лишь схематично отражают сущность крекинга предельных углеводородов.

Реакции изомеризации



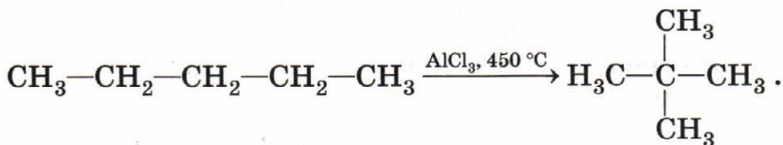
Реакции, в результате которых из молекул одного вещества образуются молекулы других веществ того же качественного и количественного состава, т. е. с той же молекулярной формулой, называются **реакциями изомеризации**.

Примером такой реакции является изомеризация углеродного скелета алканов линейного строения в разветвлённые, которая происходит при использовании в качестве катализатора хлорида алюминия при высокой температуре:



n-пентан

2-метилбутан



2,2-диметилпропан



1

К какому типу реакций относится:

- а) получение хлорметана из метана;
- б) получение бромбензола из бензола;
- в) получение хлорэтана из этилена;
- г) получение этилена из этанола;
- д) превращение бутана в изобутан;
- е) дегидрирование этана;
- ж) превращение бромэтана в этанол?

2

Выскажите предположение, какие реакции — замещения, присоединения или отщепления — наиболее характерны для веществ, относящихся к классам: а) алканов; б) алкенов; в) спиртов. Ответ обоснуйте. Приведите примеры реакций.

3 В чём особенности реакций изомеризации? Что их объединяет с реакциями получения аллотропных модификаций одного химического элемента? Приведите примеры.

4 В каких реакциях (присоединение, замещение, элиминирование, изомеризация) молекулярная масса исходного соединения:

а) увеличивается;

б) уменьшается;

в) не изменяется;

г) в зависимости от реагента увеличивается или уменьшается?

5 Верны ли суждения о типах химических реакций?

А. Реакции присоединения воды по кратным связям органических веществ называют реакциями гидратации.

Б. В результате реакции изомеризации образуется гомолог исходного вещества.

1) верно только А

3) верны оба суждения

2) верно только Б

4) оба суждения неверны

§ 9

Типы реакционноспособных частиц и механизмы реакций в органической химии. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений

Как вы знаете, органических соединений насчитывается более 27 млн. Несмотря на это великое множество и огромное разнообразие, их объединяют некоторые общие свойства. Органические вещества термически неустойчивы, большинство из них имеет невысокие температуры плавления и кипения, они летучи, многие обладают характерным запахом. Причина такой похожести кроется в схожем строении органических веществ, для которых характерен ковалентный тип связей между атомами и молекулярная кристаллическая решётка.

Напомним, что ковалентная связь образуется при перекрывании атомных орбиталей с образованием общих электронных пар.

Подавляющее большинство химических реакций начинается с разрыва химических связей в исходных веществах. При этом образуются промежуточные активные частицы, которые образуют новые химические связи, характерные для продуктов реакции. Первый этап этой цепочки — разрыв ковалентных связей — может сопровождаться образованием промежуточных частиц различного типа. Понять, каких именно, поможет повторение механизмов образования ковалентных связей.

Обменный механизм образования ковалентной связи. Гомолитический разрыв связи

Орбиталь с неспаренным электроном, принадлежащая одному атому, может перекрываться с орбиталью другого атома, на которой также находится неспаренный электрон. При этом происходит образование общей электронной пары электронов, т. е. «рождение» ковалентной связи по *обменному механизму*. Например, таким образом образуется связь между атомами в молекуле водорода:



Обменный механизм образования ковалентной связи реализуется в том случае, если общая электронная пара образуется из неспаренных электронов, принадлежащих разным атомам.

Процессом, противоположным образованию ковалентной связи по обменному механизму, является её разрыв, при котором каждый атом получает обратно свой электрон. В результате этого образуются две частицы, имеющие неспаренные электроны.



Такие частицы называются *свободными радикалами*.



Свободные радикалы — это атомы или группы атомов, имеющие неспаренные электроны.

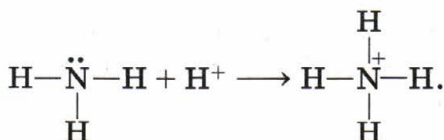
Механизм разрыва ковалентной связи, при котором образуются свободные радикалы, называется *гомолитическим* или *гомоллизом* (от лат. homo — одинаковый). При таком типе разрыва связи атомы в равной мере делят между собой общую электронную пару.

Как вы думаете, для какого вида ковалентной связи более вероятен гомолитический разрыв — ковалентной полярной или ковалентной неполярной? Очевидно, атомы с одинаковой электроотрицательностью, связанные ковалентной неполярной связью, в равной мере стремятся вернуть себе отданный для образования электронной пары электрон, поэтому делят эту пару поровну. Следовательно, гомолитический разрыв более характерен для ковалентной неполярной (например, C—C) или ковалентной малополярной (например, C—H) связи.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Гетеролитический разрыв связи

Ковалентная связь может образовываться по иному механизму, который носит название *донорно-акцепторный*. В этом случае одна из орбиталей атома, на которой находится неподелённая электронная пара (этот атом может нести отрицательный заряд), перекрывается со свободной (вакантной, «пустой») орбиталью другого атома (этот атом может обладать положительным зарядом). При этом так же, как и в случае обмена электронами, образуется общая электронная пара, т. е. ковалентная связь.

Классическим примером образования связи по донорно-акцепторному механизму является взаимодействие аммиака с катионом водорода, в результате которого получается катион аммония:



Атом азота в аммиаке, обладающий неподелённой электронной парой, выполняет роль *донора*, катион водорода, обладающий вакантной орбиталью, — роль *акцептора*.

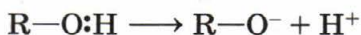
Образующаяся по донорно-акцепторному механизму ковалентная связь ничем не отличается от связи, образованной по обменному механизму.

Разрыв ковалентной связи, обратный её образованию по донорно-акцепторному механизму, называется *гетеролитическим* или *гетеролизом*. Такой разрыв приводит к образованию двух противоположных по характеру частиц. Одна получает неподелённую электронную пару и избыток электронной плотности, может нести отрицательный заряд, т. е. быть анионом. У другой остаётся вакантная орбиталь, и так как ей не достаётся электронов, она обладает дефицитом электронной плотности и, как правило, несёт положительный заряд, т. е. является катионом.

Из курса неорганической химии вам известен гетеролиз связи $\text{H}-\text{Cl}$ при электролитической диссоциации хлороводорода.



В органической химии подобным образом разрывается, например, связь $\text{O}-\text{H}$.



В общем случае гетеролитический разрыв связи можно выразить схемой:



Нетрудно догадаться, что частица, имеющая неподелённую электронную пару R^- (избыток электронной плотности), будет в дальнейшем притягиваться к положительно заряженным атомам или к атомам, на которых имеется, по крайней мере, частичный (*эффективный*) положительный заряд. Частицы с неподелёнными электронными парами называют *нуклеофильными реагентами* (от лат. *nucleus* — ядро, положительно заряженная часть атома), т. е. «любящими» положительный заряд.



Нуклеофилы — это анионы или молекулы, имеющие атом с неподелённой электронной парой, взаимодействующие с участками молекул, на которых сосредоточен эффективный положительный заряд.

Примерами нуклеофильных частиц могут служить анионы Cl^- , OH^- , CH_3O^- , а также нейтральные молекулы $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$.

Частицы, имеющие незаполненную орбиталь, напротив, будут стремиться заполнить её и, следовательно, притягиваться к участкам молекул, на которых присутствует повышенная электронная плотность, отрицательный заряд, неподелённая пара электронов. Такие частицы называют *электрофилами*, т. е. «любящими» отрицательный заряд.



Электрофилы — это катионы или молекулы, имеющие атом с вакантной орбиталью, стремящиеся к заполнению её электронами с образованием ковалентной связи.

Примерами электрофильных частиц могут служить катион водорода H^+ , карбокатионы типа этильного катиона $\text{CH}_3\text{—CH}_2^+$, а также нейтральные молекулы с электронодефицитным атомом углерода типа $\text{H}_3\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$.

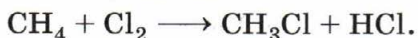
Основные механизмы протекания реакций

В предыдущем параграфе мы привели классификацию реакций в органической химии по признаку структурных изменений, происходящих в молекуле субстрата. Но ведь реагент также является полноправным участником реакции, и было бы несправедливым совсем игнорировать его в типологии реакционных процессов. Для «восстановления справедливости» химические ре-

акции в органической химии классифицируют также по природе реагента, точнее, по типу промежуточно образующихся реакционных частиц.

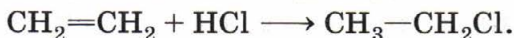
В соответствии с данным признаком различают радикальные, нуклеофильные и электрофильные процессы.

Например, взаимодействие метана с хлором мы отнесли к реакциям замещения:



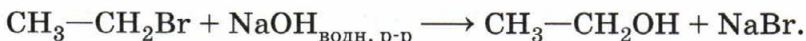
Если учесть, что активными частицами в данном процессе являются атомы хлора Cl и углеводородные радикалы типа CH_3 , то галогенирование алканов относится к реакциям *радикального замещения*.

Гидрогалогенирование непредельных углеводородов относится к реакциям присоединения:



Активным реагентом в данном случае выступают катионы водорода H^+ , а они, как мы только что выяснили, являются электрофильными частицами. Следовательно, реакция гидрогалогенирования алкенов — это реакция *электрофильного присоединения*.

Щелочной гидролиз бромэтана протекает в соответствии с уравнением:



Это типичная реакция замещения. Активной частицей в данном случае являются гидроксид-ионы OH^- , имеющие нуклеофильный характер. Значит, приведённую реакцию следует отнести к реакциям *нуклеофильного замещения*.

Любая химическая реакция протекает через образование промежуточных продуктов, проходит определённые стадии превращения исходных веществ в продукты. Последовательность этих стадий называют *механизмом химической реакции*. Различных механизмов реакций в органической химии достаточно много. Важнейшими из них являются механизмы реакций:

- радикального, нуклеофильного и электрофильного замещения;
- радикального, нуклеофильного и электрофильного присоединения.

Механизмы реакций обозначают буквами латинского алфавита, например S_N , A_E , S_R . Первая буква говорит о характере реакции по признаку структурных изменений в молекуле субстрата: S (от англ. substitution) — замещение, A (от англ. addition) — присоединение. Подстрочный индекс указывает на природу реагента, под воздействием которого происходит реакция: N — нуклеофильные, E — электрофильные, R — радикальные реакции.

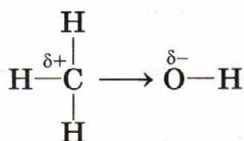
Более подробно некоторые из этих механизмов мы разберём при изучении классов органических веществ.

Электронные эффекты в молекулах органических соединений

В одной из научных статей в 1863 г. А. М. Бутлеров писал, что атомы водорода, соединённые с углеродом, ведут себя относительно реагентов иначе, чем соединённые с кислородом. Гипотеза о взаимном влиянии атомов была дополнена и расширена учениками А. М. Бутлерова, в первую очередь В. В. Марковниковым. В 1869 г. он защитил докторскую диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях», в которой показал, что оказывать друг на друга влияние могут даже атомы, не связанные друг с другом непосредственно. Каким же образом атомы в молекулах влияют друг на друга?

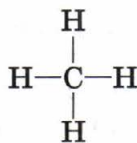
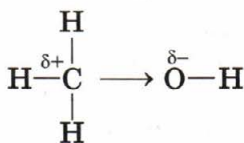
Индуктивный (индукционный) эффект. В молекуле метанола функциональная гидроксильная группа связана с метильным радикалом. Оба фрагмента оказывают друг на друга электронное влияние. Гидроксильная группа притягивает к себе электронную плотность ковалентной связи и поэтому является *акцептором* электронов (от англ. to accept — принимать) из-за большей электроотрицательности кислорода по сравнению с углеродом. Такое влияние называется *отрицательным индуктивным эффектом* и обозначается символом $-I_{\text{ОН}}$. Получается, что метильная группа подаёт электронную пару более электроотрицательному кислороду и является *донором* (от англ. to donate — отда-

вать), т. е. обладает **положительным индуктивным эффектом** ($+I_{\text{CH}_3}$). В результате на атоме кислорода образуется частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода — частичный положительный, обозначаемый символом δ (дельта).

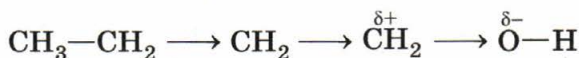


Смещение электронной плотности σ -связи за счёт различия электроотрицательностей связанных атомов называется **индуктивным эффектом**.

В метане по сравнению с метанолом атом углерода не имеет $\delta+$, поскольку в молекуле отсутствует гидроксильная группа, обладающая отрицательным индуктивным эффектом. Но и сколько-нибудь заметного отрицательного заряда на атоме углерода нет, так как ковалентная связь $\text{C}-\text{H}$ является малополярной, а электроотрицательности углерода и водорода различаются незначительно.



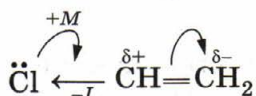
Индуктивный эффект быстро затухает в цепочке атомов. Например, акцепторное влияние гидроксильной группы практически не сказывается на четвёртом в цепи углеродном атоме бутанола-1.



Мезомерный эффект. Существуют электронные эффекты, распространяющиеся на большее число атомов в цепочке. Такие эффекты называются *мезомерными*. Они связаны со смещением электронной плотности кратных связей или неподелённых пар электронов.

Рассмотрим распределение электронной плотности в молекуле хлорэтена.

Атом хлора более электроотрицателен, чем атом углерода, и обладает отрицательным индуктивным эффектом ($-I_{\text{Cl}}$). Вместе с тем у хлора имеется неподелённая пара электронов на p -орбитали. В непосредственной близости с атомом хлора расположен атом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, образующий за счёт бокового перекрывания негибридизованной p -орбитали двойную связь с соседним атомом. В результате отталкивания от p -электронов галогена электронная плотность двойной связи смещается к дальнему углеродному атому. Такой эффект атома хлора называется положительным мезомерным ($+M_{\text{Cl}}$).

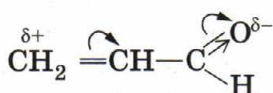


В результате положительного мезомерного эффекта хлора двойная связь *поляризуется*, что определяет её реакционную способность, например в реакциях присоединения. Смещение электронной плотности в результате мезомерного эффекта обозначается изогнутыми стрелками. Начало стрелки указывает, какие электроны смещаются, а острие — на связь или конкретный атом, в направлении которых происходит это смещение.

Мезомерный эффект, в отличие от индуктивного, может распространяться на большее число атомов в цепочке. Но для этого необходимо выполнение одного условия: взаимодействующие негибридизованные p -орбитали (образующие кратные связи или содержащие неподелённые пары электронов) должны находиться у соседних, т. е. связанных между собой, атомов углерода. Такие связи и орбитали называются *сопряжёнными*, а сам мезомерный эффект часто называют *эффектом сопряжения*.

Например, двойные связи в молекуле непредельного альдегида акролеина являются сопряжёнными: все три атома углерода и атом кислорода имеют p -орбитали с параллельными осями. За счёт большей электроотрицательности атом кислорода обладает не только

отрицательным индуктивным эффектом ($-I$), но и «стягивает» на себя электронную плотность π -связи $C=O$. Атом углерода альдегидной группы приобретает частичный положительный заряд, который по цепи сопряжения сразу передаётся на двойную углерод-углеродную связь, вызывая её соответствующую поляризацию. Таким образом, карбонильная группа $>C=O$ обладает ярко выраженным *отрицательным мезомерным эффектом* ($-M_{C=O}$).



Смещение электронной плотности в сопряжённых системах с участием π -связей или неподелённых электронных пар называется **мезомерным эффектом** или **эффектом сопряжения**.

Современная теория химического строения веществ стала мощным инструментом для учёных-химиков. Из науки экспериментальной химия превратилась в науку с прочным теоретическим базисом. Появилась возможность объяснять и прогнозировать свойства веществ на основании рассмотрения их строения, изучать направление и механизмы протекания реакций. На основе этой теории химики-органики создают вещества и материалы с заранее заданными полезными свойствами, которые не только заменяют природные, но и превосходят их по своим потребительским качествам. Сочетание математических методов и теории строения позволяет количественно определить степень влияния атомов друг на друга, рассчитать многие параметры молекул: длины связей и валентные углы, полярность и энергию химических связей, наиболее вероятные направления протекания химических реакций. Тем не менее химия не перестала быть и наукой экспериментальной, проверяя практикой справедливость тех или иных теоретических воззрений.

Такое основополагающее сочетание теоретического анализа и практического рассмотрения свойств органических соединений мы и будем использовать далее при изучении основных классов органических веществ.

?

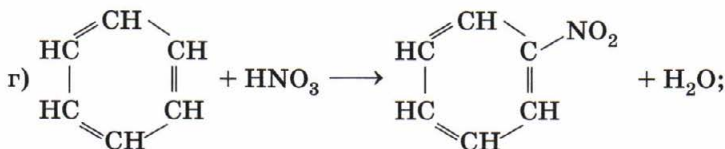
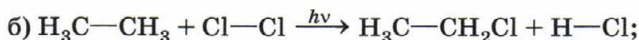
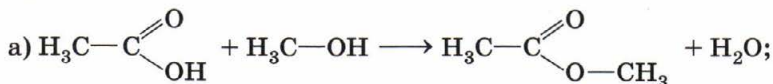
1 Что такое гомолитический и гетеролитический разрывы ковалентной связи? Для каких механизмов образования ковалентной связи они характерны?

2 Какие частицы называют электрофилами и нуклеофилами? Приведите примеры этих частиц.

3 Разделите приведённые частицы на три группы: радикальные, электрофильные и нуклеофильные:

- а) OH^- ; г) CH_3^\bullet ; ж) NH_3 ;
 б) H^+ ; д) Cl^- ; з) H_2O .
 в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$; е) OH^\bullet ;

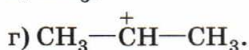
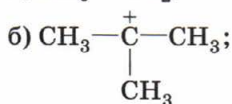
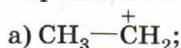
4 К каким типам относятся реакции, уравнения которых приведены ниже:



5 Подготовьте сообщения о биографии и научном пути К. Ингольда и Л. Полинга. Для этого можно воспользоваться материалами сайтов: <http://www.physchem.chim-fak.rsu.ru/Source/History/Persones/Ingold.html> и <http://www.chem.msu.su/zorkii/istkhim/paulin.html>

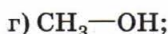
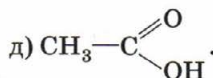
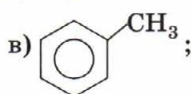
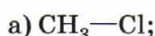
6 Выскажите предположение, каким электронным эффектом обладают группы $-\text{CCl}_3$ и $-\text{CF}_3$. У какой группы этот эффект выше?

7 Учитывая, что алкильная (в частности, метильная) группа обладает положительным индуктивным эффектом, сделайте предположение об относительной устойчивости карбокатионов:



8 В чём различия между мезомерным и индуктивным эффектом? Как эти явления иллюстрируют положение теории строения органических соединений А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах органических веществ?

9 В свете представлений об индуктивном и мезомерном эффекте рассмотрите взаимное влияние атомов в молекулах веществ, формулы которых:



Подтвердите свои выводы примерами уравнений химических реакций.

Глава третья

Углеводороды

§ 10 Алканы

Напомним, что **углеводородами** называются органические вещества, молекулы которых состоят из атомов двух химических элементов — углерода и водорода. Вы уже знаете, что все углеводороды можно разделить на две группы — предельные (насыщенные, не содержат кратных связей) и непредельные (ненасыщенные, содержат кратные связи).

Важнейшим классом предельных углеводородов являются **алканы**.



Алканы — углеводороды, в молекулах которых атомы связаны одинарными связями и которые соответствуют общей формуле C_nH_{2n+2} .

Строение

Алканы называют также парафиновыми углеводородами или парафинами (от лат. *parum affinis* — не обладающие сродством). Это название отражает низкую химическую активность алканов при комнатной температуре. Причина невысокой реакционной способности кроется в специфике строения молекул парафиновых углеводородов.

В молекулах алканов орбитали всех атомов углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Это означает, что все четыре гибридные орбитали атома углерода оди-

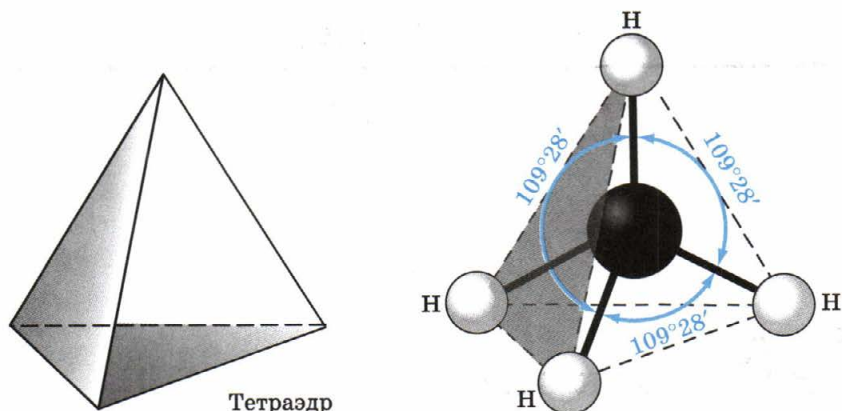


Рис. 8. Строение молекулы метана

наковы по форме, энергии и направлены в вершины равносторонней треугольной пирамиды — тетраэдра. Углы между орбиталями равны $109^{\circ}28'$ (рис. 8).

Вокруг одинарной углерод-углеродной связи возможно практически свободное вращение, и молекулы алканов могут приобретать самую разнообразную форму. Молекулы имеют зигзагообразную форму с углами при атомах углерода, близкими к тетраэдрическому ($109^{\circ}28'$), например в молекуле *n*-пентана (рис. 9).

Все связи в молекулах алканов одинарные. Перекрывание происходит по линии, соединяющей ядра атомов, т. е. это σ -связи. Связи углерод—углерод являются неполярными и мало поляризуемыми. Длина С—С-связи в алканах равна 0,154 нм ($1,54 \cdot 10^{-10}$ м). Связи С—Н несколько короче. Электронная плотность лишь немно-

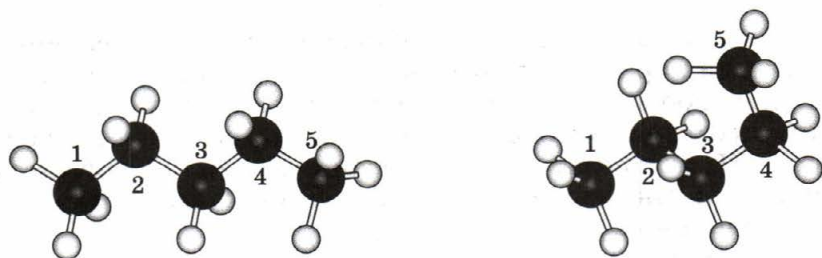


Рис. 9. Модели молекулы *n*-пентана (цифры — номера атомов углерода)

го смещена в сторону более электроотрицательного атома углерода, т. е. связь С—Н является слабополярной.

Отсутствие в молекулах предельных углеводородов полярных связей приводит к тому, что они плохо растворяются в воде, не вступают во взаимодействие с заряженными частицами (ионами). Наиболее характерными для алканов являются реакции, протекающие с участием свободных радикалов.

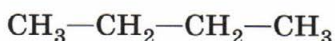
Гомологический ряд метана

Как вы уже знаете, **гомологи** — это вещества, сходные по строению и свойствам и отличающиеся по составу на одну или более групп CH_2 .

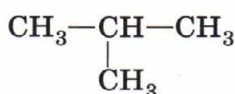
Предельные углеводороды составляют гомологический ряд метана. Названия и молекулярные формулы первых десяти гомологов приведены в таблице 3 (см. § 6).

Изомерия и номенклатура

Для алканов характерна так называемая структурная изомерия. Структурные изомеры отличаются друг от друга строением углеродного скелета. Как вам уже известно, простейший алкан, для которого характерны структурные изомеры, — это бутан.



n-бутан



изобутан
(2-метилпропан)

Основы номенклатуры ИЮПАК уже обсуждались. В этой части параграфа она будет более подробно рассмотрена для алканов.

Формирование названия углеводорода начинается с *определения главной цепи* — самой длинной цепочки атомов углерода в молекуле, которая является основой названия вещества.

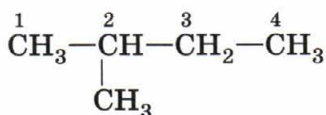
Атомам главной цепи присваивают номера. *Нумерация атомов главной цепи* начинается с того конца, к которому ближе стоит заместитель (структуры А, Б).

Если заместители находятся на равном удалении от конца цепи, то нумерация начинается от того конца, при котором их больше (структура В). Если различные заместители находятся на равном удалении от концов цепи, то нумерация начинается с того конца, к которому ближе старший заместитель (структура Г). Старшинство углеводородных заместителей определяется числом углеродных атомов. Падение старшинства, а также порядок перечисления заместителей в главной цепи соответствует ряду:

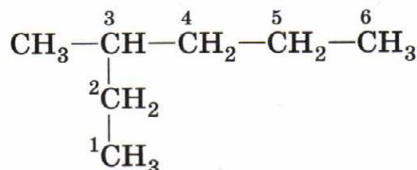


Обратите внимание, что название алкильных заместителей образуются от названия соответствующего алкана с заменой суффикса **-ан** на суффикс **-ил**.

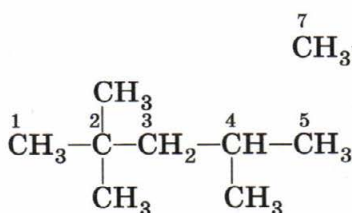
При формировании названия вначале указывают цифры — номера атомов углерода, при которых находятся заместители. Если при данном атоме находится несколько заместителей, то соответствующий номер в названии повторяется дважды через запятую (2,2-). После номера через дефис указывают количество заместителей (*ди* — два, *три* — три, *тетра* — четыре, *пента* — пять) и название заместителя (*метил*, *этил*, *пропил*), затем без пробелов и дефисов — название главной цепи. Главная цепь называется как углеводород — член гомологического ряда метана, например пропан, бутан, пентан и т. д.).



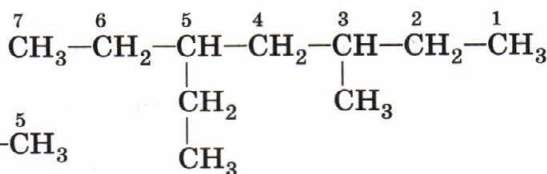
структура А



структура Б



структура В



структура Г

Названия веществ, структурные формулы которых приведены выше, следующие:

структура А: 2-метилбутан;

структура Б: 3-метилгексан;

структура В: 2,2,4-триметилпентан;

структура Г: 3-метил-5-этилгептан.

Получение

Выделение углеводородов из природного сырья. Источниками предельных углеводородов, как вы уже знаете, являются нефть и природный газ.

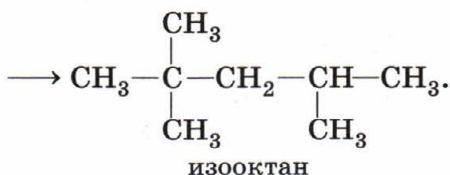
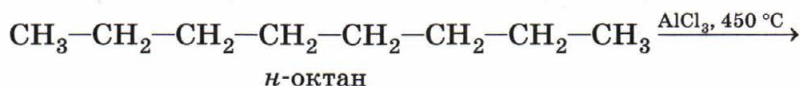
Основной компонент природного газа — простейший углеводород метан, который используется непосредственно или подвергается переработке.

Нефть, извлечённая из земных недр, также подвергается переработке: ректификации, крекингу.

Природным источникам углеводородов посвящён § 16 этого учебника.

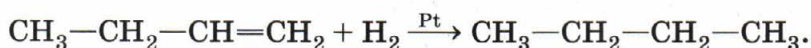
Алканы можно получать и *синтетическими* способами как в промышленности, так и в лабораторных условиях.

Изомеризация. Линейные углеводороды при нагревании изомеризуются в углеводороды с разветвлённым скелетом. Изомеризация ускоряется при добавлении катализатора, например хлорида алюминия:



Гидрирование (присоединение водорода) алкенов. Как уже было сказано, в результате крекинга образуется большое количество непредельных углеводородов с двойной связью — алкенов. Уменьшить их количество можно, добавив в систему водород и *катализаторы*

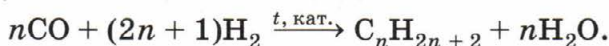
гидрирования — металлы (платина, палладий, никель):



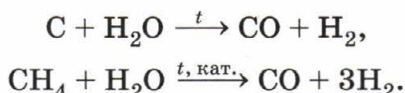
Крекинг в присутствии катализаторов гидрирования с добавлением водорода называется *восстановительным крекингом*. Основными его продуктами являются предельные углеводороды.

В заключение добавим, что повышение давления при крекинге (*крекинг высокого давления*) позволяет уменьшить количество газообразных ($\text{CH}_4 \div \text{C}_4\text{H}_{10}$) углеводородов и повысить содержание жидких углеводородов с длиной цепи 6—10 атомов углерода, которые составляют основу бензинов.

Получение синтетического бензина. Смесь предельных углеводородов с числом углеродных атомов от 6 до 12 можно получить пропусканьем смеси оксида углерода (II) и водорода над нагретым катализатором. Эту реакцию в 1926 г. впервые осуществили немецкие учёные Ф. Фишер и Г. Тропш:



Смесь оксида углерода (II) и водорода, получившую название «синтез-газ», довольно легко можно получить пропусканьем перегретого водяного пара над углем (*газификация угля*) или *конверсией природного газа* водяным паром:

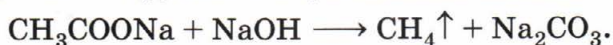


Мы рассмотрели несколько промышленных способов получения алканов, которые являются основой промышленной переработки основного углеводородного сырья — нефти и природного газа.

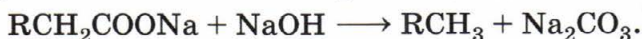
Теперь обсудим несколько лабораторных способов получения алканов.

Декарбоксилирование солей карбоновых кислот. Нагревание натриевой соли уксусной кислоты (ацетата

натрия) с избытком щёлочи приводит к отщеплению карбоксильной группы и образованию метана:



Если вместо ацетата натрия взять натриевую соль пропановой кислоты, то образуется этан, из натриевой соли бутановой кислоты — пропан и т. д.:



Синтез Вюрца. При взаимодействии галогеналканов с щелочным металлом натрием образуются предельные углеводороды и галогенид щелочного металла, например:



Действие щелочного металла на смесь галогенуглеводородов (например, бромэтана и бромметана) приведёт к образованию смеси алканов (этана, пропана и бутана).

Реакция, на которой основан синтез Вюрца, хорошо протекает только с галогеналканами, в молекулах которых атом галогена содержится у первичного атома углерода.

Гидролиз карбидов. При обработке некоторых карбидов, содержащих углерод в степени окисления -4 (например, карбида алюминия), водой образуется метан:



Физические свойства

Четыре первых представителя гомологического ряда метана — газы. Простейший из них — метан — газ без цвета и запаха (для определения утечки газа к метану, используемому в бытовых и промышленных приборах, специально добавляют меркаптаны — серосодержащие соединения с резким неприятным запахом).

Углеводороды состава от C_5H_{12} до $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ — жидкости, более тяжёлые углеводороды — твёрдые вещества.

Температуры кипения и плавления алканов постепенно увеличиваются с возрастанием длины углерод-



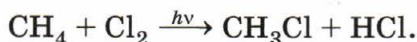
Рис. 10. Зависимость температуры кипения алканов нормального строения от числа углеродных атомов в молекуле

ной цепи (рис. 10). Все углеводороды плохо растворяются в воде, жидкие углеводороды являются органическими растворителями.

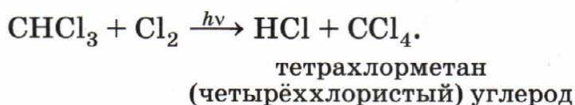
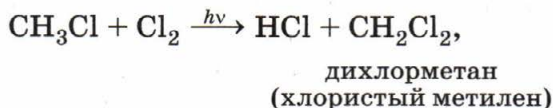
Химические свойства

Реакции замещения. Наиболее характерными для алканов являются реакции свободнорадикального замещения, в ходе которых атом водорода замещается на атом галогена или какую-либо группу.

Приведём уравнения наиболее характерных реакций.
Галогенирование:



В случае избытка галогена хлорирование может пойти дальше, до полного замещения всех атомов водорода на хлор:



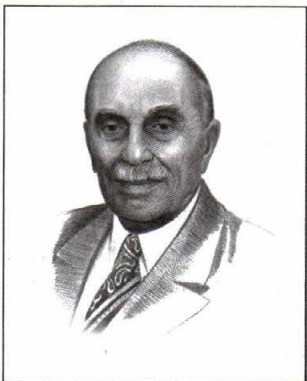
Полученные вещества широко используются как растворители и исходные соединения в органических синтезах.

В чём причина того, что алканы вступают в реакции, протекающие по свободнорадикальному механизму? Орбитали всех атомов углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Молекулы этих веществ построены при помощи ковалентных неполярных С—С (углерод—углерод) связей и слабополярных С—Н (углерод—водород) связей. В них нет участков с повышенной и пониженной электронной плотностью, легко поляризуемых связей, в которых электронная плотность может смещаться под действием внешних воздействий (электростатических полей ионов). Следовательно, алканы не будут реагировать с заряженными частицами, так как связи в молекулах алканов не разрываются по гетеролитическому механизму.

Кинетику и механизм свободнорадикальных цепных реакций, протекающих под действием *свободных радикалов* (частиц, имеющих неспаренные электроны), изучал замечательный русский химик Н. Н. Семёнов. Именно за эти исследования ему была присуждена Нобелевская премия.

Обычно механизм реакции свободнорадикального замещения представляют тремя основными стадиями.

1. Инициирование (зарождение цепи, образование свободных радикалов под действием источника энергии — ультрафиолетового излучения, нагревания).



**Семёнов Николай Николаевич
(1896—1986)**

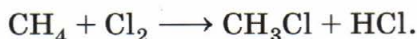
.....

Советский физик и физикохимик, академик. Лауреат Нобелевской премии (1956). Научные исследования относятся к учению о химических процессах, катализе, цепных реакциях, теории теплового взрыва и горении газовых смесей.

2. Развитие цепи (цепь последовательных взаимодействий свободных радикалов и неактивных молекул, в результате которых образуются новые радикалы и новые молекулы).

3. Обрыв цепи (объединение свободных радикалов в неактивные молекулы (рекомбинация), «гибель» радикалов, прекращение развития цепи реакций).

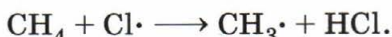
Рассмотрим этот механизм на примере хлорирования метана:



Инициирование цепи происходит в результате гомолитического разрыва связи $\text{Cl}-\text{Cl}$. Под действием ультрафиолетового облучения или при нагревании молекула хлора распадается на радикалы.



Образовавшиеся свободные радикалы атакуют молекулы метана, отрывая у них атом водорода:

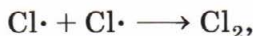


Образовавшиеся радикалы $\text{CH}_3 \cdot$, в свою очередь, сталкиваясь с молекулами хлора, разрушают их с образованием новых радикалов:



Происходит *развитие* цепи.

Наряду с образованием радикалов происходит их «гибель» в результате процесса *рекомбинации* — образования неактивной молекулы из двух радикалов:



Интересно отметить, что при рекомбинации выделяется ровно столько энергии, сколько необходимо для разрушения только что образовавшейся связи. В связи с этим рекомбинация возможна только в том случае, если в соударении двух радикалов участвует третья частица (другая молекула, стенка реакционного сосуда), которая забирает на себя избыток энергии. Это даёт воз-

возможность регулировать и даже останавливать свободнорадикальные цепные реакции.

Обратите внимание на реакцию образования молекулы этана (см. с. 78). Этот пример показывает, что реакция с участием органических соединений представляет собой достаточно сложный процесс. Наряду с основным продуктом в результате реакции очень часто образуются побочные продукты, что приводит к необходимости разрабатывать сложные и дорогостоящие методики очистки и выделения целевых веществ.

В реакционной смеси, полученной при хлорировании метана, наряду с хлорметаном (CH_3Cl) и хлороводородом, будут содержаться дихлорметан (CH_2Cl_2), трихлорметан (CHCl_3), тетрахлорметан (CCl_4), этан и продукты его хлорирования.

Теперь рассмотрим галогенирование (например, бромирование) более сложного органического соединения — пропана.

Если в случае хлорирования метана возможно только одно монохлорпроизводное, то в этой реакции могут образоваться уже два монобромпроизводных:



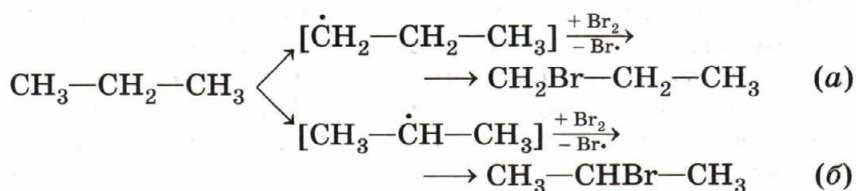
т. е. в системе может протекать одновременно несколько реакций (их называют параллельными):



В первом случае происходит замещение атома водорода при первичном атоме углерода, а во втором — при вторичном. В конечной смеси преобладает продукт замещения атома водорода, который находится при вторичном углероде, т. е. 2-бромпропан ($\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$).

Чтобы объяснить это, нам придётся воспользоваться представлением об устойчивости *промежуточных частиц*. Вы обратили внимание, что при описании механизма реакции хлорирования метана мы упомянули радикал метил $\text{CH}_3\cdot$? Этот радикал является промежуточной частицей превращения метана CH_4 в хлорметан CH_3Cl . Промежуточной частицей между пропаном и 1-бромпропаном является радикал с неспаренным

электроном при первичном углероде, а между пропаном и 2-бромпропаном — при вторичном.

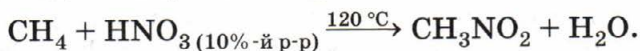


Радикал с неспаренным электроном при вторичном атоме углерода (б) является более устойчивым по сравнению со свободным радикалом с неспаренным электроном при первичном атоме углерода (а). Это объясняется стабилизацией радикала (б) двумя положительными индуктивными эффектами метильных групп при центральном углеродном атоме. Радикал (а) стабилизируется лишь одним индуктивным эффектом группы C_2H_5 . Кроме того, повышенную устойчивость вторичного радикала обуславливают и пространственные факторы: атом углерода с неспаренным электроном с двух сторон экранирован метильными группами, доступ к нему затруднён в большей степени, чем в случае первичного радикала (а).

В полном соответствии с механизмом реакции и устойчивостью промежуточных частиц, радикал (б) образуется в большем количестве. Следовательно, основным продуктом реакции бромирования пропана является 2-бромпропан — соединение, образование которого протекает через более устойчивую промежуточную частицу.

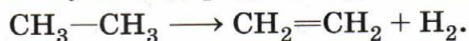
Приведём несколько примеров свободнорадикальных реакций.

1. Реакция нитрования (реакция Коновалова):



Реакция применяется для получения нитросоединений — растворителей, исходных веществ для многих синтезов.

2. Дегидрирование (отщепление водорода). При пропускании алканов над катализатором (Pt , Ni , Cr_2O_3) при высокой температуре ($400-600^\circ \text{C}$) происходит отщепление молекулы водорода и образование алкена:



3. Реакции, сопровождающиеся разрушением углеродной цепи. Все предельные углеводороды *горят* с образованием углекислого газа и воды. Газообразные углеводороды, смешанные с воздухом в определённых соотношениях, могут взрываться. Горение предельных углеводородов — это свободнорадикальная экзотермическая реакция, которая имеет очень большое значение при использовании алканов в качестве топлива (рис. 11):

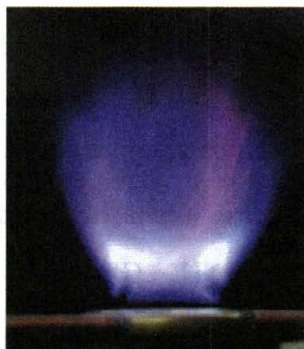
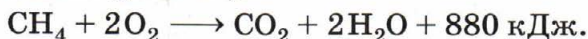
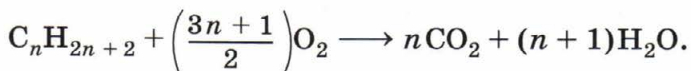


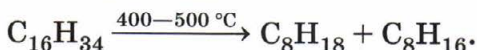
Рис. 11. Горение метана



В общем виде уравнение горения алканов можно записать следующим образом:



Термическое расщепление углеводородов (крекинг) — уже знакомая вам реакция:



Процесс протекает по свободнорадикальному механизму. Повышение температуры приводит к гомолитическому разрыву углерод-углеродной связи и образованию свободных радикалов:

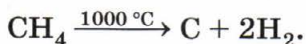


Эти радикалы взаимодействуют между собой, обмениваясь атомом водорода, с образованием молекулы алкана и молекулы алкена:



Реакции термического расщепления лежат в основе промышленного процесса — крекинга углеводородов. Этот процесс является важнейшей стадией переработки нефти.

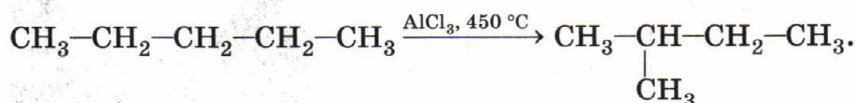
При нагревании метана до температуры 1000°C начинается пиролиз метана — разложение на простые вещества:



При нагревании до температуры 1500 °С возможно образование ацетилена:



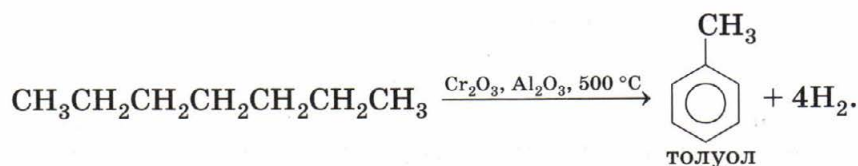
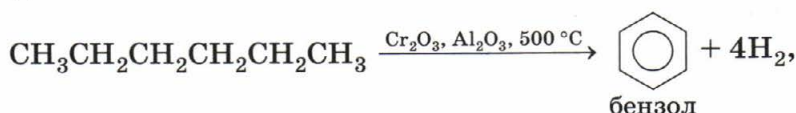
Изомеризация. При нагревании линейных углеводородов с катализатором (хлоридом алюминия) образуются алканы с разветвлённым углеродным скелетом:



n-пентан

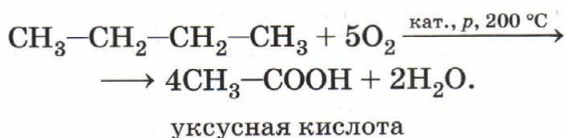
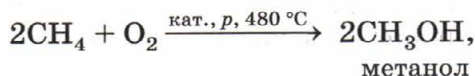
2-метилбутан

Ароматизация. Алканы с шестью или более углеродными атомами в цепи в присутствии катализатора циклизуются с образованием бензола и его производных:



Каталитическое окисление алканов кислородом. Эти реакции являются основой важнейших промышленных процессов получения кислородсодержащих органических соединений.

Спирты, альдегиды, карбоновые кислоты могут образовываться при непосредственном взаимодействии алканов с кислородом в зависимости от условий проведения реакций (катализатора, температуры, давления):

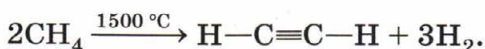


Применение

Предельные углеводороды находят очень широкое применение в промышленности (рис. 12). Они являются доступным и достаточно дешёвым топливом, сырьём для получения большого количества важнейших соединений.

Соединения, полученные из метана, самого дешёвого углеводородного сырья, применяют для производства множества других веществ и материалов. Метан используют как источник водорода в синтезе аммиака, а также для получения синтез-газа (смесь CO и H₂), применяемого для промышленного синтеза углеводов, спиртов, альдегидов и других органических соединений (рис. 13).

Образование ацетилена (ценного углеводородного сырья и горючего) происходит при нагревании метана до высокой температуры:



Углеводороды более высококипящих фракций нефти используются как горючее для дизельных, турбореактивных двигателей, как основа смазочных масел, как сырьё для производства синтетических жиров и т. д.

Как вы уже знаете, углеводороды состава от C₅H₁₂ до C₁₁H₂₄ входят в бензиновую фракцию нефти и применяются в основном как горючее для двигателей внутреннего сгорания. В таких двигателях воспламенение горючего должно происходить от запальной свечи, которая даёт искру в момент наибольшего сжатия поршнем смеси газов. Однако при сжатии смеси паров бензина с воздухом углеводороды нормального строения образуют перекиси, вызывающие преждевременное воспламенение, что приводит к быстрому износу двигателя и не позволяет использовать его мощность. Это явление называют *детонацией*. Известно, что наиболее ценными компонентами бензина являются углеводороды с разветвлённой цепью, так как они обладают максимальной *детонационной устойчивостью*.

Наименьшей детонационной устойчивостью среди углеводородов бензиновой фракции (C₅H₁₂ ÷ C₁₁H₂₄) обладает *n*-гептан. Наиболее устойчив (т. е. в наименьшей

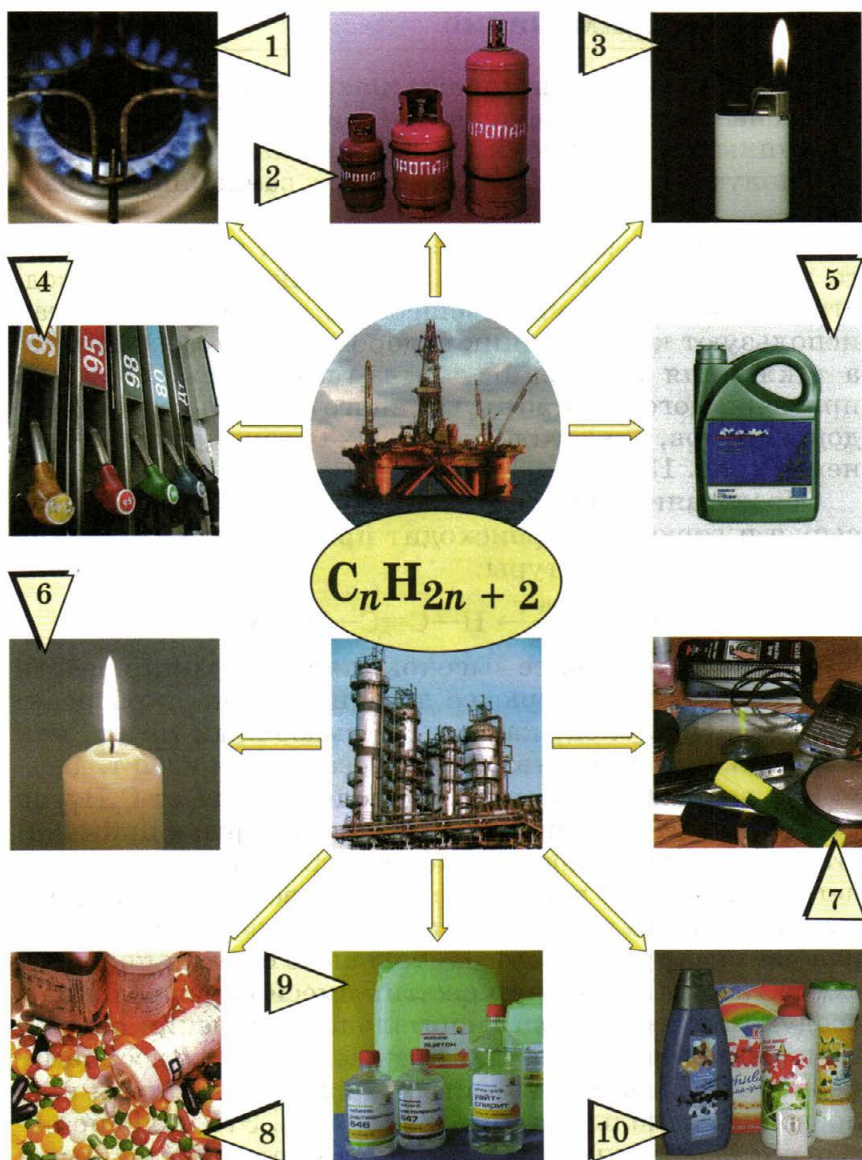
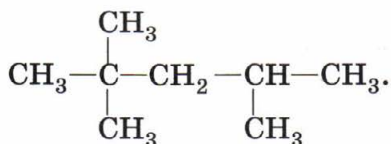


Рис. 12. Применение алканов: 1—4 — топливо (метан 1, пропан 2, бутан 3, бензин 4); 5 — смазочные масла; 6—10 — сырьё для производства органических соединений (парафина 6, пластмасс 7, лекарственных средств 8, растворителей 9, моющих средств 10)

степени образует перекиси) так называемый изооктан (2,2,4-триметилпентан):



Изооктан положен в основу условной шкалы оценки бензина по октановым числам. Ему было приписано октановое число 100, а *n*-гептану — 0. Октановое число 92 (например, бензин А-92) означает, что данный бензин



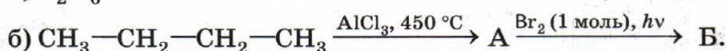
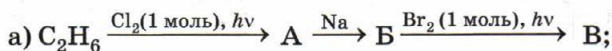
Рис. 13. Применение метана: 1—3 — производство сажи (картриджи 1, резина 2, типографская краска 3); 4—7 — получение органических соединений (растворителей 4, хладагентов (фреонов), используемых в холодильных установках, 5, метанола 6, ацетилена 7)

обладает теми же детонационными свойствами, что и смесь, состоящая из 92% изооктана и 8% *n*-гептана.

В заключение можно добавить, что использование высокооктанового бензина даёт возможность повысить мощность и КПД двигателя внутреннего сгорания.

?

- 1 Запишите общую формулу углеводородов гомологического ряда алканов.
- 2 Напишите формулы возможных изомеров гексана и назовите их по систематической номенклатуре.
- 3 Расшифруйте следующую цепочку превращений. Назовите соединения А, Б и В.



- 4 Приведите структурную формулу углеводорода C_5H_{12} , образующего при бромировании только одно монобромпроизводное.
- 5 На полное сгорание 0,1 моль алкана неизвестного строения израсходовано 11,2 л кислорода (н. у.). Какова молекулярная формула алкана?
Ответ: C_2H_6 .
- 6 Какова структурная формула газообразного предельного углеводорода, если 7,5 г этого газа занимают объём 5,6 л (н. у.)?
Ответ: C_2H_6 .
- 7 Вспомните, что вам известно о применении метана, и объясните, почему утечка бытового газа может быть обнаружена по запаху, хотя метан и его ближайшие гомологи запаха не имеют.
- 8 Какие соединения могут быть получены каталитическим окислением метана в различных условиях? Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 9 Продукты полного сгорания (в избытке кислорода) 10,08 л (н. у.) смеси этана и пропана пропустили через избыток известковой воды. При этом образовалось 120 г осадка. Определите объёмный состав исходной смеси.
Ответ: 3,36 л C_2H_6 , 6,72 л C_3H_8 .

- 10 Массовая доля углерода в соединении равна 83,3%, водорода — 16,7%. Определите строение вещества, если известно, что при его бромировании образуется только одно монобромпроизводное.

Ответ: 2,2-диметилпропан.

- 11 Подготовьте сообщение по теме «Жизнь и творчество Нобелевского лауреата, академика Н. Н. Семёнова». Вы можете найти данные о биографии учёного на сайте химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, если перейдёте по ссылке <http://www.chem.msu.ru/rus/history/acad/semenov.html>

§ 11 Алкены

К непредельным относят углеводороды, содержащие в молекулах кратные связи между атомами углерода. Непредельными являются *алкены*, *алкины*, *алкадиены* (*полиены*). Непредельным характером обладают также циклические углеводороды, содержащие двойную связь в цикле (циклоалкены). Свойство «непредельности» связано со способностью этих веществ вступать в реакции присоединения, прежде всего водорода, с образованием предельных, или насыщенных, углеводородов — алканов.



Алкены — ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, одну двойную связь между атомами углерода и соответствующие общей формуле C_nH_{2n} .

Строение

По названию первого представителя гомологического ряда — этилена — алкены называют *этиленовыми углеводородами*. Исторически первое название — *олефины* (рождающие масло), алкены получили ещё

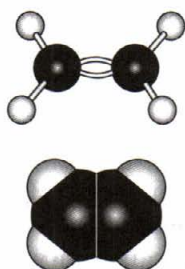


Рис. 14. Модели молекулы этилена

во времена алхимии. Это название отражало способность этилена вступать в реакции присоединения с образованием органических веществ маслянистой консистенции.

Орбитали атомов углерода, между которыми имеется двойная связь (рис. 14), как вы знаете, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Это означает, что в гибридизации участвуют одна s - и две p -орбитали, а одна p -орбиталь остаётся негибридизованной. Перекрывание гибридных орбиталей приводит к образованию σ -связи, а за счёт негибридизованных p -орбиталей соседних атомов углерода образуется вторая, π -связь. Таким образом, двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связи.

Оси гибридных орбиталей атомов, образующих двойную связь, находятся в одной плоскости, а орбитали, образующие π -связь, располагаются перпендикулярно плоскости молекулы (см. рис. 5).

Двойная связь (0,132 нм) короче одинарной, а её энергия больше, т. е. она является более прочной. Тем не менее наличие подвижной, легко поляризуемой π -связи приводит к тому, что алкены химически более активны, чем алканы, и способны вступать в реакции присоединения.

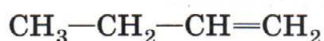
Гомологический ряд этена

Неразветвлённые алкены составляют гомологический ряд этена (этилена): C_2H_4 — этен, C_3H_6 — пропен, C_4H_8 — бутен, C_5H_{10} — пентен, C_6H_{12} — гексен и т. д.

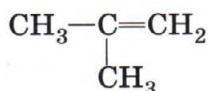
Изомерия и номенклатура

Для алкенов, так же как и для алканов, характерна структурная изомерия. Структурные изомеры, как вы помните, отличаются друг от друга строением углерод-

ного скелета. Простейший алкен, для которого характерны структурные изомеры, — это бутен.

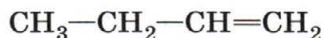


бутен-1

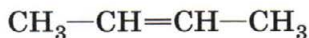


метилпропен

Особым видом структурной изомерии является изомерия положения двойной связи.

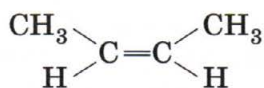


бутен-1

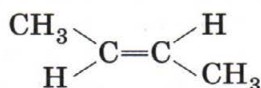


бутен-2

Вокруг одинарной углерод-углеродной связи возможно практически свободное вращение атомов углерода, поэтому молекулы алканов могут приобретать самую разнообразную форму. Вращение вокруг двойной связи невозможно, что приводит к появлению у алкенов ещё одного вида изомерии — геометрической, или *цис*-, *транс*-изомерии.



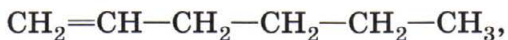
цис-бутен-2



транс-бутен-2

Цис-изомеры отличаются от *транс*-изомеров пространственным расположением фрагментов молекулы (в данном случае метильных групп) относительно плоскости π -связи, а следовательно, и свойствами.

Алкены изомерны циклоалканам (межклассовая изомерия), например:



гексен-1

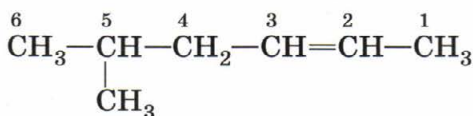


циклогексан

Номенклатура алкенов, разработанная ИЮПАК, схожа с номенклатурой алканов.

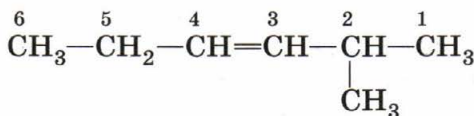
Образование названия углеводорода начинается с *определения главной цепи* — самой длинной цепочки атомов углерода в молекуле. В случае алкенов главная цепь должна содержать двойную связь.

Нумерация атомов главной цепи начинается с того конца, к которому ближе находится двойная связь. Например, правильное название соединения



5-метилгексен-2, а не 2-метилгексен-4, как можно было бы предположить.

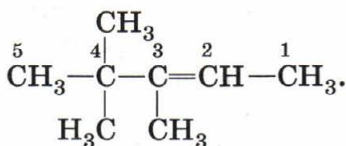
Если по расположению двойной связи нельзя определить начало нумерации атомов в цепи, то его определяет положение заместителей так же, как для предельных углеводородов.



2-метилгексен-3

Формирование названия у алкенов происходит так же, как и названия алканов. В конце названия указывают номер атома углерода, у которого начинается двойная связь, и суффикс, обозначающий принадлежность соединения к классу алкенов, **-ен**.

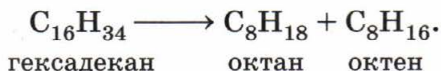
Например:



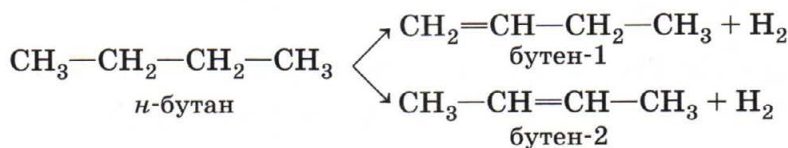
3,4,4-триметилпентен-2

Получение

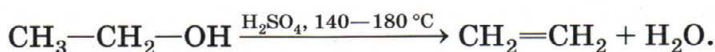
Крекинг нефтепродуктов. В процессе термического крекинга предельных углеводородов наряду с образованием алканов происходит образование алкенов (см. § 10 «Алканы»), например:



Дегидрирование предельных углеводородов. При пропускании алканов над катализатором (Pt, Ni, Cr₂O₃) при высокой температуре (400—600 °С) происходит отщепление молекулы водорода и образование алкена.

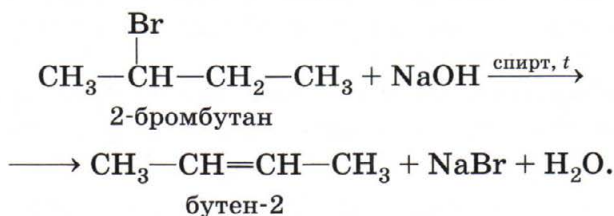


Дегидратация спиртов (отщепление воды). Воздействие водоотнимающих средств (H₂SO₄, Al₂O₃) на одноатомные спирты при высокой температуре приводит к отщеплению молекулы воды и образованию двойной связи:



Эту реакцию называют внутримолекулярной дегидратацией (в отличие от межмолекулярной дегидратации, которая приводит к образованию простых эфиров и будет рассмотрена в § 17 «Спирты»).

Дегидрогалогенирование (отщепление галогеноводорода). При взаимодействии галогеналкана с щёлочью в спиртовом растворе образуется двойная связь в результате отщепления молекулы галогеноводорода:

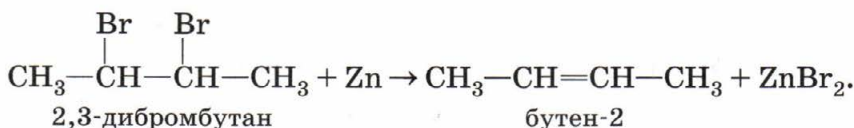


Обратите внимание, что в результате этой реакции образуется преимущественно бутен-2, а не бутен-1, что соответствует **правилу Зайцева**:



при отщеплении галогеноводорода от вторичных и третичных галогеналканов атом водорода отщепляется от наименее гидрированного атома углерода.

Дегалогенирование. При действии цинка или магния на дибромпроизводное алкана происходит отщепление атомов галогенов, находящихся при соседних атомах углерода, и образование двойной связи:



Физические свойства

Первые три представителя гомологического ряда алкенов — газы, вещества состава C_5H_{10} — $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ — жидкости, высшие алкены — твёрдые вещества.

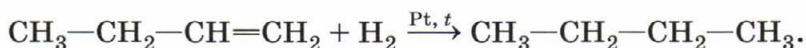
Температуры кипения и плавления закономерно повышаются при увеличении молекулярной массы соединений.

Химические свойства

Реакции присоединения

Напомним, что отличительной чертой представителей непредельных углеводородов — алкенов является способность вступать в реакции присоединения. Большинство этих реакций протекает по механизму *электрофильного присоединения*.

Гидрирование алкенов. Алкены способны присоединять водород в присутствии катализаторов гидрирования — металлов — платины, палладия, никеля:



Эта реакция протекает и при атмосферном, и при повышенном давлении и не требует высокой температуры, так как является экзотермической. При повышении температуры на тех же катализаторах может пойти обратная реакция — дегидрирование.

Галогенирование (присоединение галогенов). Взаимодействие алкена с бромной водой или раствором брома в органическом растворителе (CCl_4) приводит к быстрому обесцвечиванию этих растворов в результате

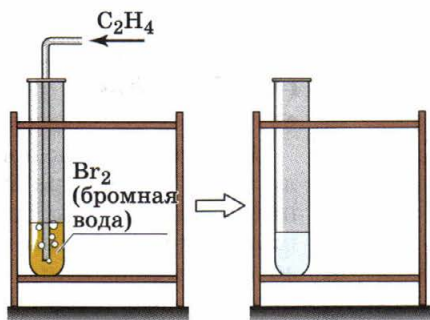
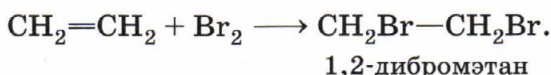
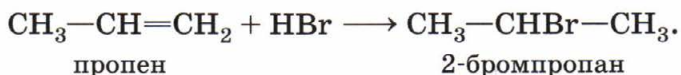


Рис. 15. Бромная вода до и после обесцвечивания этиленом

присоединения молекулы галогена к алкену и образования дигалогеналканов (рис. 15):



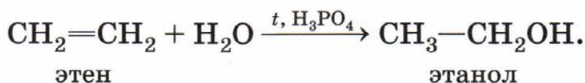
Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводорода):

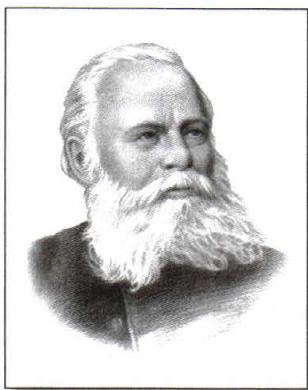


Реакция присоединения галогеноводорода более подробно будет рассмотрена ниже. Эта реакция подчиняется **правилу Марковникова**:

при присоединении галогеноводорода к алкenu водород присоединяется к более гидрированному атому углерода, т. е. атому, при котором находится больше атомов водорода, а галоген — к менее гидрированному.

Гидратация (присоединение воды). Гидратация алкенов приводит к образованию спиртов. Например, присоединение воды к этену лежит в основе одного из промышленных способов получения этилового спирта:

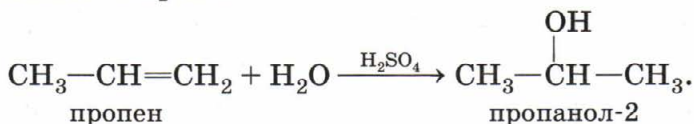




Марковников Владимир Васильевич (1837—1904)

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 — циклопарафины (нафтены).

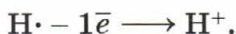
Обратите внимание на то, что первичный спирт (с гидроксигруппой при первичном углероде) образуется только при гидратации этена. При гидратации пропена или других алкенов образуются вторичные или третичные спирты:



Эта реакция также протекает в соответствии с правилом Марковникова — атом водорода присоединяется к более гидрированному атому углерода, а гидроксильная группа — к менее гидрированному.

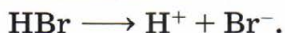
Механизм реакций электрофильного присоединения

Электрофильные реакции — это реакции, протекающие под действием электрофилов — частиц, имеющих недостаток электронной плотности, например незаполненную орбиталь. Простейшей электрофильной частицей является катион водорода. Известно, что атом водорода имеет один электрон на 1s-орбитали. Катион водорода образуется, когда атом теряет этот электрон, таким образом, у катиона водорода вообще отсутствуют электроны:



При этом катион имеет высокое сродство к электрону. Сочетание этих факторов делает катион водорода достаточно сильной электрофильной частицей.

Образование катиона водорода возможно при электролитической диссоциации кислот:

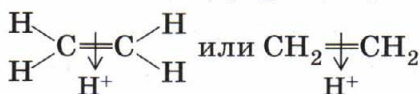


По этой причине многие электрофильные реакции идут в присутствии и с участием кислот.

Электрофильные частицы действуют на системы, содержащие области повышенной электронной плотности. Примером такой системы может являться кратная (двойная или тройная) углерод-углеродная связь.

Орбитали атомов углерода, между которыми образована двойная связь, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Негибридизованные p -орбитали соседних атомов углерода, находящиеся в одной плоскости, перекрываются, образуя π -связь, которая менее прочна, чем σ -связь, и, что наиболее существенно, легко поляризуется под действием внешнего электрического поля. Это означает, что при приближении положительно заряженной частицы электроны π -связи смещаются в её сторону и образуется так называемый π -комплекс.

Получается π -комплекс и при присоединении катиона водорода к π -связи. Катион водорода взаимодействует с электронным облаком π -связи двух атомов углерода и присоединяется к нему (рис. 16).



На следующей стадии происходит полное смещение электронной пары π -связи к одному из атомов углерода, что приводит к появлению на нём неподелённой пары электронов. Орбиталь атома углерода, на которой находится эта пара, и незаполненная орбиталь катиона водорода перекрываются, что приводит к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. У второго ато-

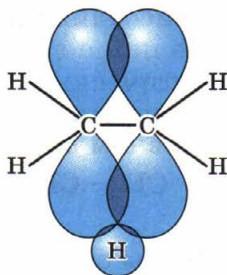


Рис. 16. Образование π -комплекса

ма углерода при этом остаётся незаполненная орбиталь, т. е. положительный заряд:

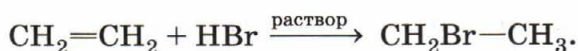


Образовавшаяся частица называется карбокатионом, так как она содержит положительный заряд на атоме углерода.

Эта частица может соединиться с каким-либо анионом, частицей, имеющей неподелённую электронную пару, т. е. нуклеофилом:



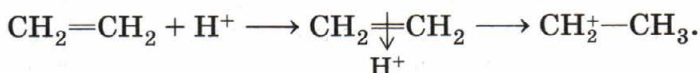
Рассмотрим механизм электрофильного присоединения на примере гидробромирования (присоединения бромоводорода) этена:



Реакция начинается с образования электрофильной частицы — катиона водорода, которое происходит в результате диссоциации молекулы бромоводорода:



Катион водорода атакует π -связь, образуя π -комплекс, который быстро преобразуется в карбокатион:

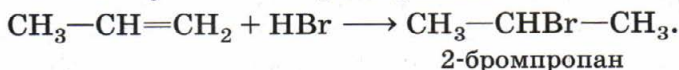


Карбокатион реагирует с нуклеофилом — бромид-ионом, образуя молекулу бромэтана:



Теперь рассмотрим более сложный случай.

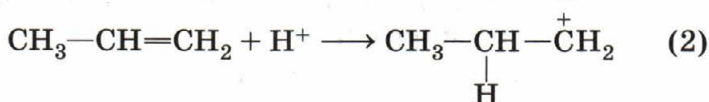
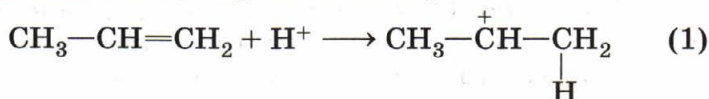
Присоединение бромоводорода к этену протекает односторонне, а взаимодействие бромоводорода с пропином теоретически может дать два продукта: 1-бромпропан и 2-бромпропан. Данные эксперимента показывают, что в основном получается 2-бромпропан:



Чтобы объяснить это явление, нам придётся рассмотреть промежуточную частицу — карбокатион.

Присоединение катиона водорода к пропилену может привести к образованию двух карбокатионов: если ка-

тион водорода присоединится к первому атому углерода (находится на конце цепи), то положительный заряд окажется у второго атома, т. е. в центре молекулы (1); если присоединится ко второму атому, то положительный заряд окажется у первого атома (2).

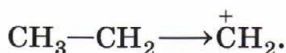


Преимущественное направление реакции будет зависеть от того, какого карбокатиона окажется больше в реакционной среде, что, в свою очередь, определяется устойчивостью карбокатиона. Эксперимент показывает преимущественное образование 2-бромпропана. Это означает, что в большей степени происходит образование карбокатиона (1) с положительным зарядом на центральном атоме.

Большая устойчивость этого карбокатиона объясняется тем, что положительный заряд на центральном атоме углерода компенсируется положительным индуктивным (+I) эффектом двух метильных групп:



суммарный эффект которых выше, чем +I-эффект одной этильной группы:



Повышенная устойчивость карбокатиона (1) объясняется и пространственным фактором: атом углерода, несущий положительный заряд, с двух сторон защищён объёмными метильными группами.

Закономерности реакций гидрогалогенирования алкенов были изучены известным русским химиком В. В. Марковниковым, учеником А. М. Бутлерова, который, как это уже было сказано выше, сформулировал правило, носящее его имя.

Это правило было установлено эмпирически, т. е. опытным путём. В настоящее время мы можем привести вполне убедительное его объяснение.

Интересно, что правилу Марковникова подчиняются и другие реакции электрофильного присоединения,

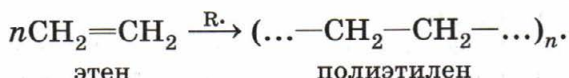
поэтому будет правильно сформулировать его в более общем виде:



в реакциях электрофильного присоединения электрофил (частица с незаполненной орбиталью) присоединяется к более гидрированному атому углерода, а нуклеофил (частица с неподелённой парой электронов) — к менее гидрированному.

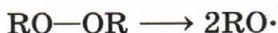
Полимеризация

Особым случаем реакции присоединения является **реакция полимеризации** алкенов и их производных. Эта реакция может протекать по механизму свободно-радикального присоединения, например:

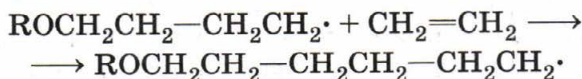
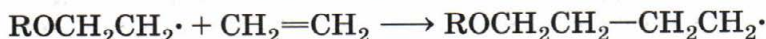
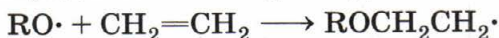


Радикальную полимеризацию проводят в присутствии инициаторов — пероксидных соединений, которые являются источником свободных радикалов. Пероксидными соединениями называют вещества, молекулы которых включают группу $-\text{O}-\text{O}-$. Простейшим пероксидным соединением является пероксид водорода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$.

При температуре 100°C и давлении 100 МПа происходит гомолиз неустойчивой кислород-кислородной связи и образование радикалов — инициаторов полимеризации.



Под действием радикалов $\text{RO}\cdot$ происходит инициирование полимеризации, которая развивается как реакция свободнорадикального присоединения.

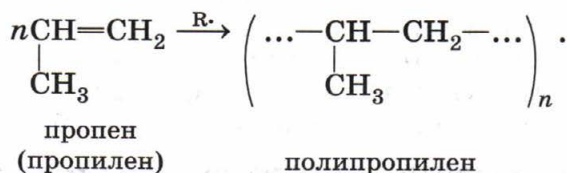


В общем виде уравнение развития цепи можно записать следующим образом:

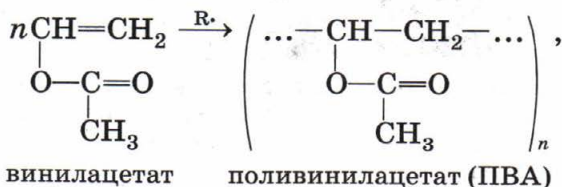
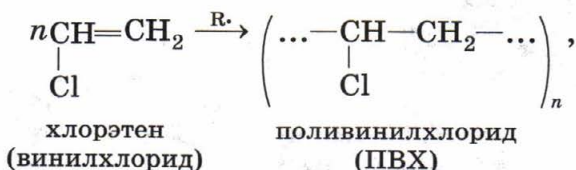
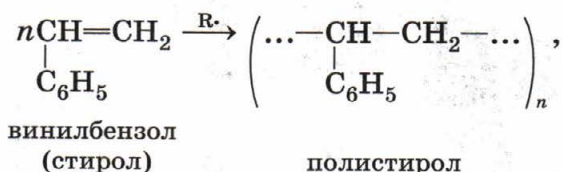


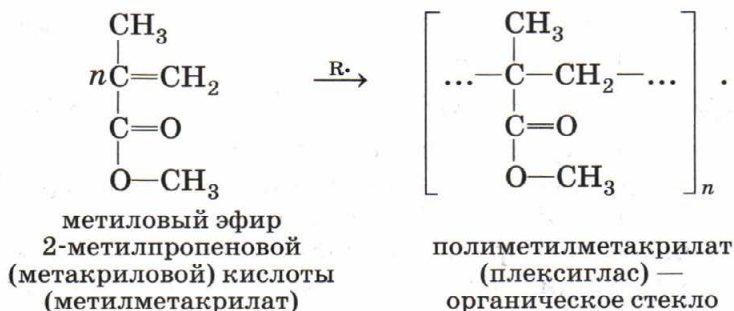
Рост цепи прекращается, когда в реакционной смеси происходит рекомбинация радикалов — полимерной цепи и радикалов $\text{RO}\cdot$ или $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\cdot$.

Реакции свободнорадикальной полимеризации веществ, содержащих двойную связь, используют для получения различных высокомолекулярных соединений:



Использование в качестве исходных веществ различных органических соединений, содержащих непредельный фрагмент $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (эту группу называют *винил*), даёт возможность синтезировать богатый ассортимент полимерных материалов с заданным набором полезных свойств:





Все эти полимерные соединения находят широкое применение в самых разных областях человеческой деятельности (промышленности, медицине), используются для изготовления оборудования биохимических лабораторий, некоторые являются полупродуктами для синтеза других высокомолекулярных соединений (рис. 17).

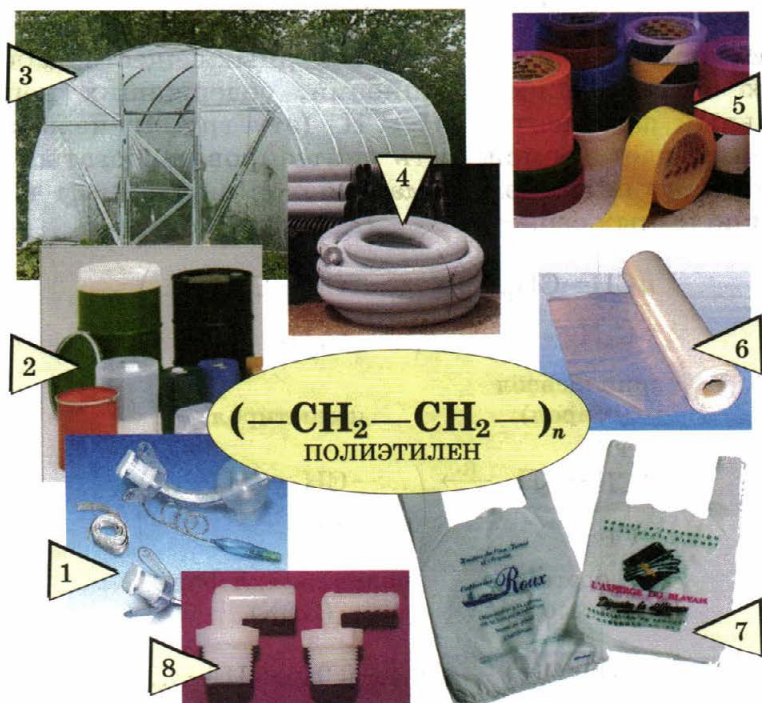
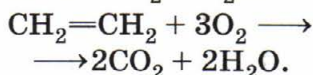


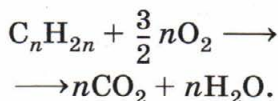
Рис. 17. Применение полиэтилена: 1 — медицинское оборудование; 2 — предметы домашнего обихода; 3 — плёнка для парников; 4 — трубы и шланги; 5 — клейкая лента; 6 — упаковочная плёнка; 7 — пакеты; 8 — детали

Реакции окисления

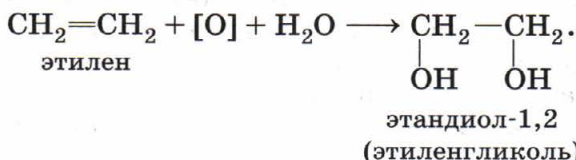
Как и любые органические соединения, алкены горят в кислороде с образованием CO_2 и H_2O :



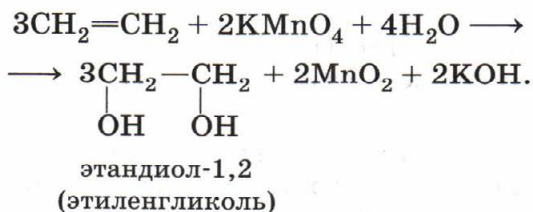
В общем виде:



В отличие от алканов, которые устойчивы к окислению в растворах, алкены легко окисляются под действием водных растворов перманганата калия (рис. 18). В нейтральных или слабощелочных растворах на холоду происходит окисление алкенов до диолов (двухатомных спиртов), причём гидроксильные группы присоединяются к тем атомам, между которыми до окисления существовала двойная связь:



В действительности процесс окисления алкенов гораздо сложнее, происходящие при этом превращения можно отобразить уравнением:



В кислой среде (подкисленный серной кислотой раствор) при нагревании происходит полное разрушение двойной связи и превращение атомов углерода, между

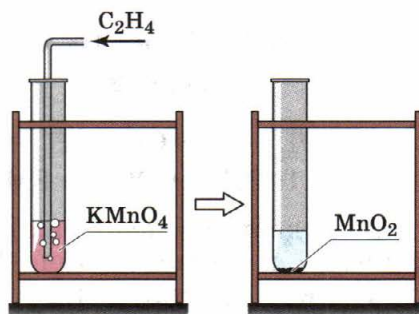
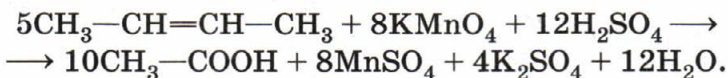
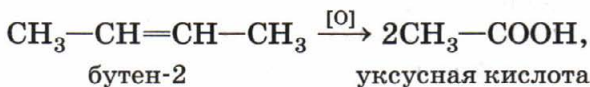
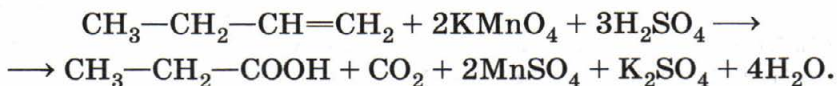
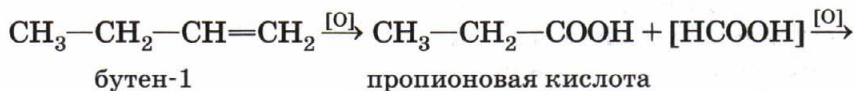


Рис. 18. Обесцвечивание раствора перманганата калия этиленом (качественная)

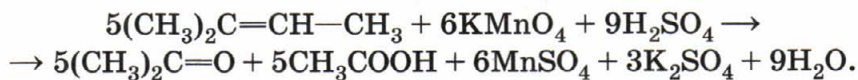
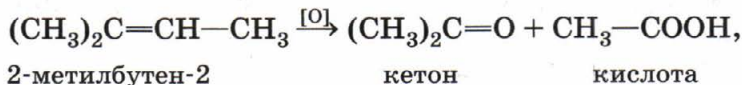
которыми существовала двойная связь, в атомы углерода карбоксильной группы:



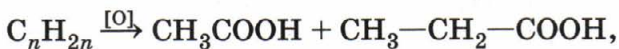
Если двойная связь находится у конца молекулы (например, в случае бутена-1), то одним из продуктов окисления должна оказаться муравьиная кислота — вещество, которое легко окисляется до углекислого газа и воды:



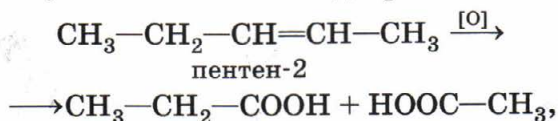
Если в молекуле алкена атом углерода при двойной связи содержит два углеводородных заместителя (например, 2-метилбутен-2), то при его окислении происходит образование кетона, так как превращение такого атома в атом карбоксильной группы невозможно без разрыва C—C-связи, относительно устойчивой в этих условиях:



Деструктивное окисление алкенов можно применять для определения их структуры. Так, например, если при окислении некоторого алкена получены уксусная и пропионовая кислоты:



это означает, что окислению подвергся пентен-2:



а если получены масляная (бутановая) кислота, углекислый газ и вода:



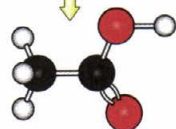
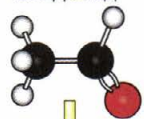
то исходный углеводород — пентен-1:



Применение

Алкены широко используются в химической промышленности как сырьё для получения разнообразных органических веществ и материалов (рис. 19 и 20).

Уксусный альдегид



Уксусная кислота



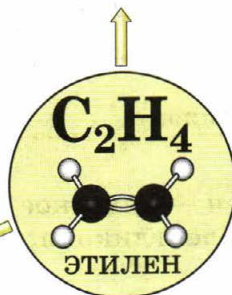
Оксид этилена



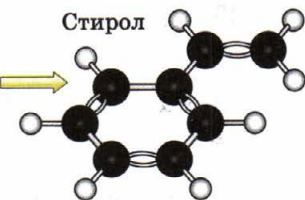
Хлорвинил



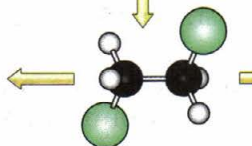
Этиловый спирт



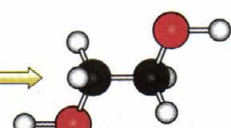
Бутадиен-1,3



Стирол



1,2-Дихлорэтан



Этиленгликоль

Рис. 19. Применение этилена

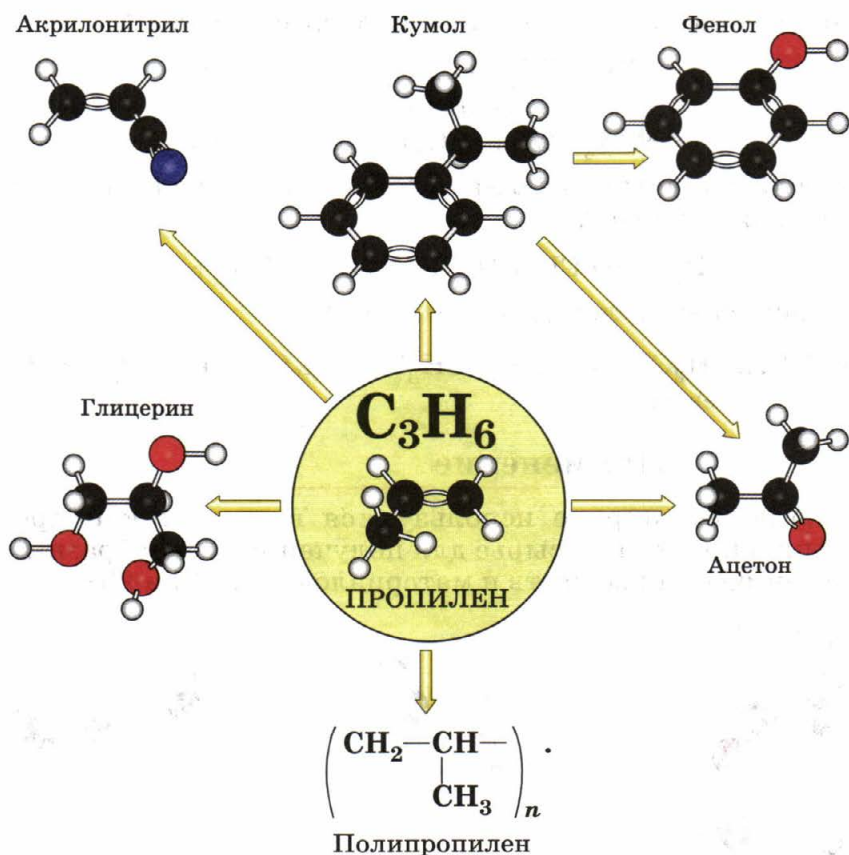


Рис. 20. Применение пропилена

Так, например, этен — исходное вещество для производства этанола, этиленгликоля, эпоксидов, дихлорэтана.

Большое количество этена перерабатывается в полиэтилен, который используется для изготовления упаковочной плёнки, посуды, труб, электроизоляционных материалов.

Из пропена получают глицерин, ацетон, изопропиловый спирт, растворители. Полимеризацией пропена получают полипропилен, который по многим показателям превосходит полиэтилен: имеет более высокую температуру плавления, химическую устойчивость.

В настоящее время из полимеров — аналогов полиэтилена производят волокна, обладающие уникальными свойствами. Так, например, волокно из полипропилена — одно из самых прочных синтетических волокон.

Материалы, изготовленные из этих волокон, являются перспективными и находят всё большее применение в разных областях человеческой деятельности.

?

- 1 Какие виды изомерии характерны для алкенов? Напишите формулы возможных изомеров пентена-1.
- 2 Из каких соединений может быть получен: а) изобутен (2-метилпропен); б) бутен-2; в) бутен-1? Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 3 Используя рисунок 20, перечислите области применения пропилена.
- 4 Расшифруйте следующую цепочку превращений. Назовите соединения А, Б, В:
а) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{А} \xrightarrow{\text{KOH}_{\text{спирт. р-р}}} \text{Б} \xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}} \text{В};$
б) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{KOH}_{\text{спирт. р-р}}} \text{А} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{Б}.$
- 5 Предложите способ получения 2-хлорпропана из 1-хлорпропана. Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 6 Предложите способ очистки этана от примесей этилена. Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 7 Приведите примеры реакций, с помощью которых можно различить предельные и непредельные углеводороды.
- 8 На полное гидрирование 2,8 г алкена израсходовано 0,896 л водорода (н. у.). Какова молекулярная масса и структурная формула этого соединения, имеющего нормальную цепь углеродных атомов?
Ответ: 70.
- 9 Какой алкен находится в цилиндре, если известно, что на полное сгорание 20 см³ этого газа потребовалось 90 см³ (н. у.) кислорода?
Ответ: пропен.
- 10 При реакции алкена с хлором в темноте образуется 25,4 г дихлорида, а при реакции этого алкена той же массы с бромом в тетрахлорметане — 43,2 г дибромиды. Установите все возможные структурные формулы исходного алкена.

- 11** Разделите лист бумаги пополам вертикальной чертой. Слева напишите 5 структурных формул алкенов, содержащих от 5 до 10 атомов углерода. Справа напишите названия этих углеводородов. Разрежьте лист по черте, передайте половинки двум одноклассникам, получите от них аналогичные половинки листков. Допишите по полученным формулам названия алкенов, по названиям — формулы. Проведите взаимопроверку.
- 12** Что такое сополимеры? При формулировании ответа на вопрос воспользуйтесь сайтом: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4145.html>. Составьте уравнение реакции сополимеризации этилена и стирола.

§ 12 Алкины

Строение



Алкины — ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, одну тройную связь между атомами углерода и соответствующие общей формуле $C_n H_{2n-2}$.

Орбитали атомов углерода, между которыми образована тройная связь (рис. 21), находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Это означает, что в гибридизации участвует одна *s*- и одна *p*-орбиталь, а две *p*-орбитали остаются негибридизованными. Перекрывание гибридных орбиталей приводит к образованию σ -связи, а за счёт негибридизованных *p*-орбиталей соседних атомов углерода образуются две π -связи. Таким образом, тройная связь состоит из одной σ - и двух π -связей.

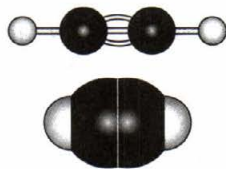


Рис. 21. Модели молекулы этина (ацетилена)

Все гибридные орбитали атомов, между которыми образована тройная связь, а также заместители при них (в случае этина — атомы водорода) лежат на одной прямой, а плоскости π -связей перпендикулярны друг другу (см. рис. 6, б).

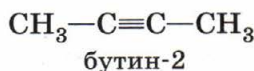
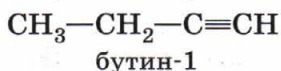
Тройная углерод-углеродная связь, длина которой 0,12 нм, короче двойной. Энергия тройной связи больше, т. е. она является более прочной.

Гомологический ряд этина

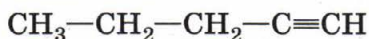
Неразветвлённые алкины составляют гомологический ряд этина (ацетилен): C_2H_2 — этин, C_3H_4 — пропин, C_4H_6 — бутин, C_5H_8 — пентин, C_6H_{10} — гексин и т. д.

Изомерия и номенклатура

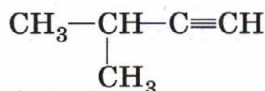
Для алкинов, как и для алкенов, характерна структурная изомерия: углеродного скелета и положения кратной связи. Простейший алкин, для которого характерны структурные изомеры положения кратной связи, — это бутин.



Изомерия углеродного скелета у алкинов возможна, начиная с пентина.



пентин-1

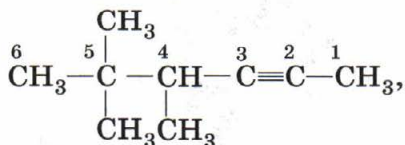


3-метилбутин-1

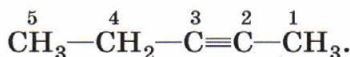
Так как тройная связь предполагает линейное строение углеродной цепи, геометрическая (*цис*-, *транс*-) изомерия в случае алкинов невозможна.

Наличие тройной связи в молекулах углеводородов этого класса отражается суффиксом **-ин**, а её положение в цепи — номером атома углерода.

Например:



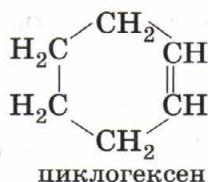
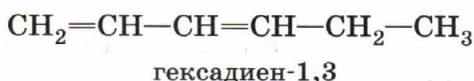
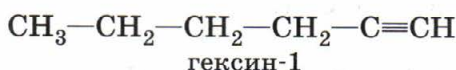
4,5,5-триметилгексин-2



пентин-2

Алкинам изомерны соединения некоторых других классов. Так, химическую формулу C_6H_{10} имеют гек-

син (алкин), гексадиен (алкадиен) и циклогексен (циклоалкен).



Получение

Метановый способ. Основным промышленным способом получения ацетилена является пиролиз метана и его ближайших гомологов. В качестве сырья используется природный газ. В 1868 г. французский химик М. Бертло получил ацетилен, пропуская через метан электрический разряд:



При температуре 1500°C ацетилен является промежуточным продуктом разложения метана до углерода и водорода, поэтому основной технологический приём процесса заключается в быстром выводе ацетилена из сферы реакции и его охлаждении.

Одним из вариантов метанового метода синтеза ацетилена является **окислительный пиролиз** природного газа (рис. 22). Особенность этого метода состоит в том,

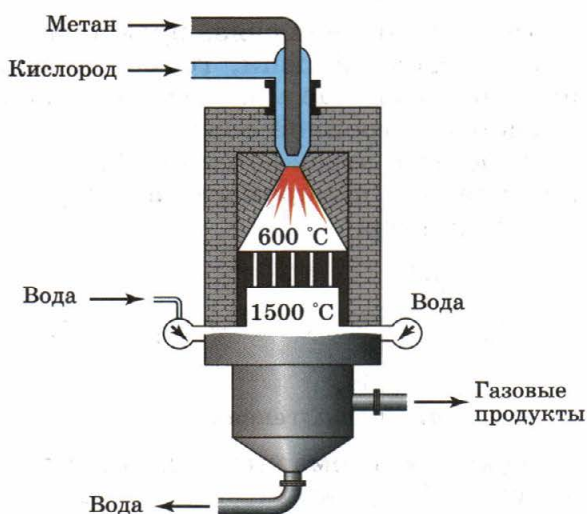


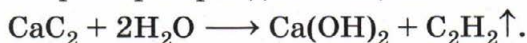
Рис. 22. Схема получения ацетилена окислительным пиролизом метана

что в реактор вводится расчётное количество кислорода:

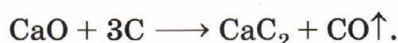
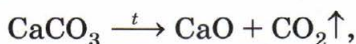


Помимо ацетилена в качестве продуктов реакции образуется оксид углерода (II) и водород, которые могут быть использованы для синтеза спиртов или синтетического бензина.

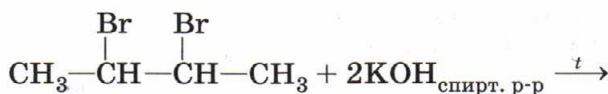
Карбидный способ. Давно известным и достаточно удобным способом получения этина является гидролиз (обменное взаимодействие веществ с водой) некоторых карбидов, например карбида кальция:



Карбид кальция получают взаимодействием оксида кальция, образовавшегося при обжиге (термическом разложении) карбоната кальция, с углем:



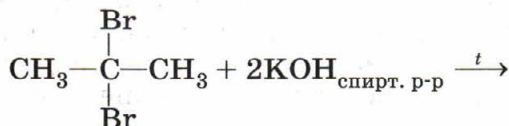
Дегидрогалогенирование. При воздействии на дибромпроизводное, в котором атомы галогенов находятся при соседних атомах углерода (или при одном и том же атоме), спиртового раствора щёлочи происходит отщепление двух молекул галогеноводорода (дегидрогалогенирование) и образование тройной связи:



2,3-дибромбутан



бутин-2



2,2-дибромпропан



пропин

Физические свойства

Температуры кипения и плавления алкинов, так же как и алкенов, повышаются при увеличении молекулярной массы соединений.

Алкины имеют специфический запах. Они лучше, чем алканы и алкены, растворяются в воде.

Химические свойства

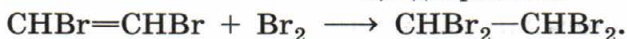
Реакции присоединения

Алкины относятся к непредельным соединениям и вступают в реакции присоединения. В основном это реакции *электрофильного присоединения*.

Галогенирование (присоединение молекулы галогена). Алкин способен присоединить две молекулы галогена (хлора, брома):



1,2-дибромэтен

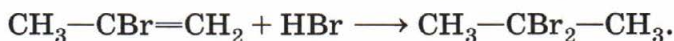


1,1,2,2-тетрабромэтан

Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводорода). Реакция присоединения галогеноводорода, протекающая по электрофильному механизму, также идёт в две стадии, причём на обеих стадиях выполняется правило Марковникова:



2-бромпропен



2,2-дибромпропан

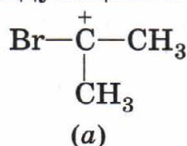
Рассмотрим, почему бромоводород присоединяется к алкинам в соответствии с правилом Марковникова.

Предпочтительное присоединение катиона водорода (электрофильной частицы) к более гидрированному атому углерода определяется большей устойчивостью

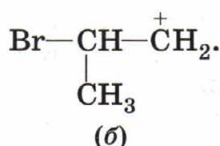
катиона $\text{CH}_3-\text{C}^+=\text{CH}_2$, стабилизированного положительным индуктивным эффектом метильной группы (см. § 9), по сравнению с карбокатионом $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}^+$.

в котором донорное влияние метильной группы на углерод с положительным зарядом ослаблено.

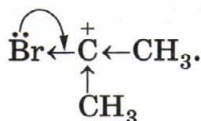
Чтобы определить направление присоединения второй молекулы бромоводорода, сравним устойчивость следующих карбокатионов:



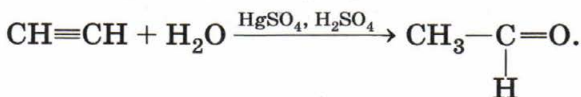
и



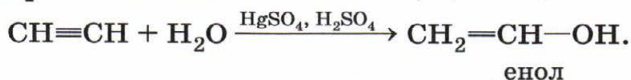
Частица (а) оказывается более устойчивой, так как она стабилизируется двумя положительными индуктивными эффектами метильных групп. Кроме того, атом брома обладает положительным мезомерным эффектом (орбиталь с неподелённой электронной парой брома перекрывается с незаполненной орбиталью атома углерода), который может проявиться только в том случае, если атом брома присоединён непосредственно к атому углерода, обладающему незаполненной орбиталью, т. е. несущему положительный заряд:



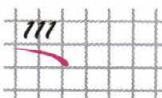
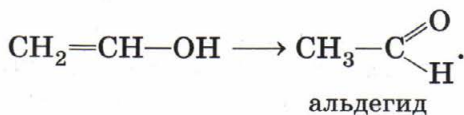
Гидратация (присоединение воды). Большое значение для промышленного синтеза кетонов и альдегидов имеет реакция присоединения воды (гидратация), которую называют *реакцией Кучерова*:



Вода присоединяется к ацетилену в присутствии солей ртути (II) в кислой среде с образованием непредельного спирта — енола:

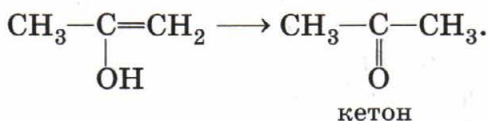
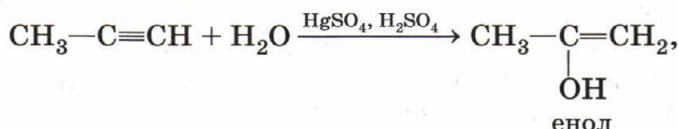


Получившийся енол немедленно превращается в альдегид:

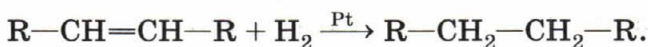
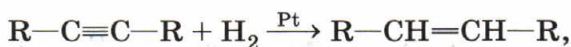


Явление взаимопревращения енолов и альдегидов (енолов и кетонов) называется *кето-енольной таутомерией* и будет более подробно рассмотрено в § 19 «Альдегиды и кетоны».

Альдегид образуется только при гидратации этина. В случае алкинов с более длинной цепью в соответствии с правилом Марковникова будет происходить образование енола с гидроксигруппой при менее гидрированном атоме углерода (водород присоединяется к крайнему атому углеродной цепи). Такие енолы превращаются в кетоны:



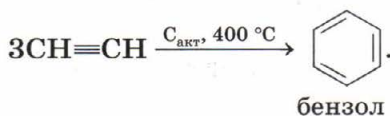
Гидрирование алкинов. Алкины присоединяют водород в присутствии металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni):



Так как тройная связь содержит две реакционноспособные π -связи, алкины присоединяют водород в две ступени.

Тримеризация

При пропускании этина над активированным углем образуется смесь продуктов, одним из которых является бензол:

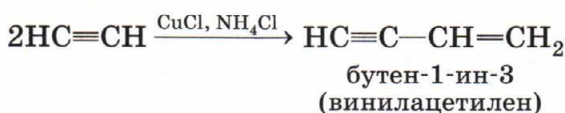


Впервые подобную реакцию в 1866 г. осуществил М. Бертло. При нагревании ацетилена до 600°C ему удалось получить небольшое количество бензола. Спус-

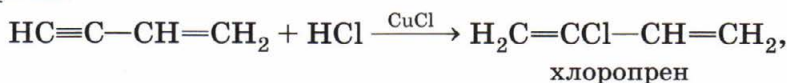
тя 60 лет русский химик Н. Д. Зелинский (1861—1953) обнаружил, что катализатором данной реакции является углерод (активированный уголь). Даже при более низкой температуре в присутствии активированного угля скорость реакции значительно возрастала, а выход бензола увеличивался до 90%. С тех пор эта реакция носит имя Зелинского.

Димеризация

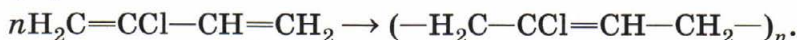
Помимо тримеризации ацетилена, возможна его димеризация. Под действием солей меди (I) образуется винилацетилен.



Это вещество используется для получения хлоропрена:

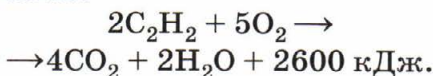


полимеризацией которого получают хлоропреновый каучук:



Окисление алкинов

Этин (ацетилен) горит в кислороде с выделением большого количества теплоты:



На этой реакции основано действие кислород-ацетиленовой горелки, пламя которой имеет очень высокую температуру (более 3000 °С), что позволяет использовать её для резки и сварки металлов (рис. 23).



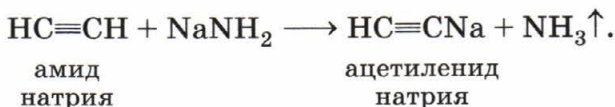
Рис. 23. Пламя ацетиленовой горелки используют для резки и сварки металлов

На воздухе ацетилен горит коптящим пламенем, так как содержание углерода в его молекуле выше, чем в молекулах этана и этена.

Алкины, как и алкены, обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия. При этом происходит разрушение кратной связи.

Взаимодействие с основаниями

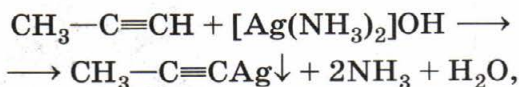
При взаимодействии с сильными основаниями (например, амидом натрия) алкины, содержащие тройную связь на конце молекулы (т. е. атом водорода, присоединённый к атому углерода в *sp*-гибридизации), теряют катион водорода и образуют соли — ацетилениды:



Таким образом, можно сказать, что алкины проявляют свойства кислоты.

Неподелённая электронная пара, находящаяся на гибридной орбитали атома углерода в состоянии *sp*-гибридизации, лучше удерживается ядром, чем в случае *sp*³-гибридизации, что приводит к более высокой кислотности алкинов.

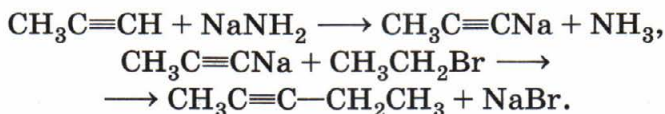
Способность находящегося при тройной связи атома водорода замещаться на металл применяют для отделения алкинов с тройной связью на конце молекулы от всех остальных алкинов:



Смесь алкинов пропускают через аммиачный раствор оксида серебра. Образовавшаяся соль выпадает в осадок. Её отфильтровывают и разлагают кислотой.

Следует отметить, что соль серебра ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CAg}$) и подобные ей соединения меди взрывоопасны.

Способность ацетиленидов реагировать с галогенпроизводными используют для синтеза сложных соединений, содержащих тройную связь:



Применение

Алкины являются сырьём для производства большого количества органических соединений и материалов: альдегидов, кетонов, растворителей (тетрагалогенэтанов), исходных веществ для получения синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров (рис. 24).

Ацетилен — ценнейшее горючее с очень высокой теплотой горения.

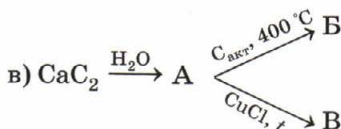
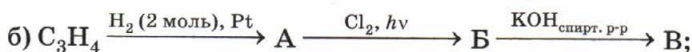
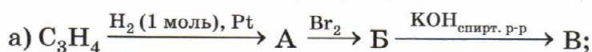


Рис. 24. Применение ацетилена: 1 — резка и сварка металлов; 2—4 — производство органических соединений (растворителей 2, поливинилхлорида 3, клея 4)

?

- 1 Возможна ли для алкинов *цис*-, *транс*-изомерия?
- 2 Напишите все возможные формулы изомеров углеводорода состава C_5H_8 , относящихся к классу алкинов.
- 3 Предложите способы получения ацетилена из неорганических веществ. Напишите уравнения соответствующих реакций.

- 4 Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить превращения по схемам:




Назовите вещества А, Б и В.

- 5 С помощью каких реагентов и при каких условиях можно получить бутин-2 из бутена-2? Запишите уравнения реакций.
- 6 Почему в работах, связанных с использованием ацетилена, категорически запрещено применять оборудование, содержащее медь или её сплавы (в реакторах, инструментах, коммуникациях и т. д.)?
- 7 При пропускании 19,3 г смеси пропана, пропена и пропина через аммиачный раствор оксида серебра выпало 7,35 г осадка. При полном сгорании такого же количества исходной смеси образовалось 59,4 г углекислого газа (н. у.). Сколько граммов воды образовалось при этом? Ответ: 27,9 г.
- 8 3,92 л (н. у.) смеси газообразных алкена и алкина, содержащих одинаковое число атомов углерода, могут присоединить 40 г брома. Образовавшаяся при этом смесь имеет массу 47,2 г. Определите строение алкена и алкина, а также объёмные доли углеводородов в исходной смеси. Ответ: 57,1% C_3H_6 , 42,9% C_3H_4 .
- 9 Составьте уравнения реакций гидрирования, хлорирования, гидробромирования, гидратации пропина. Сравните эти реакции с аналогичными для пропена. В чём специфика реакции гидратации алкина?

§ 13

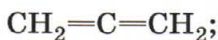
Алкадиены

Строение алкадиенов

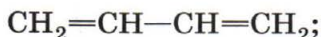
 **Алкадиены** — ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, две двойные связи между атомами углерода и соответствующие общей формуле C_nH_{2n-2} .

В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три вида диенов:

- алкадиены с *кумулярованным* расположением двойных связей



- алкадиены с *сопряжёнными* двойными связями



- алкадиены с *изолированными* двойными связями



Эти виды алкадиенов существенно отличаются друг от друга по строению и свойствам. Орбитали центрального атома углерода, образующего две двойные связи, в алкадиенах с кумулированными связями находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Этот атом образует две σ -связи, лежащие на одной прямой и направленные в противоположные стороны, и две π -связи, лежащие в перпендикулярных плоскостях. π -Связи образуются за счёт негибридизованных *p*-орбиталей каждого атома углерода.

Свойства алкадиенов с изолированными двойными связями практически ничем не отличаются от свойств алкенов, разве что алкадиены вступают в соответствующие реакции в две ступени. Орбитали атомов углерода, образующих двойные связи, находятся в sp^2 -гибридизации.

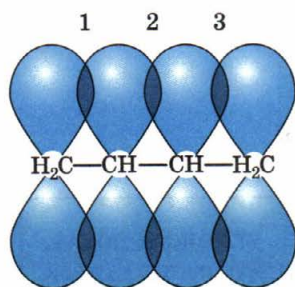


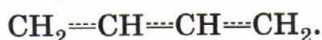
Рис. 25. Образование системы сопряжённых π -связей в бутadiене-1,3

Свойства алкадиенов с сопряжёнными связями весьма специфичны, так как сопряжённые π -связи существенно влияют друг на друга.

p -Орбитали, образующие сопряжённые π -связи, фактически составляют единую систему (её называют π -системой), так как p -орбитали соседних π -связей частично перекрываются (рис. 25).

Длины двойных связей (1 и 3) составляют 0,137 нм (двойная связь в алкенах — 0,132 нм), а одинарной (2) — 0,146 нм (0,154 нм у алканов). Таким образом, можно считать, что кратность связей 1 и 3 несколько меньше двух, а связи 2 больше единицы.

Иногда алкадиены с сопряжёнными связями изображают следующим образом:

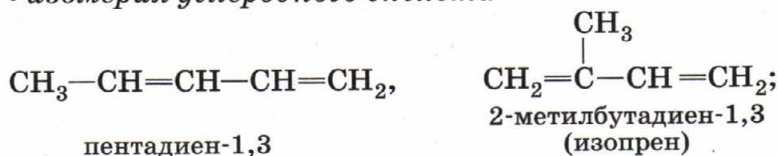


Изомерия и номенклатура

Для алкадиенов характерна как структурная изомерия, так и *цис*-, *транс*-изомерия.

Структурная изомерия:

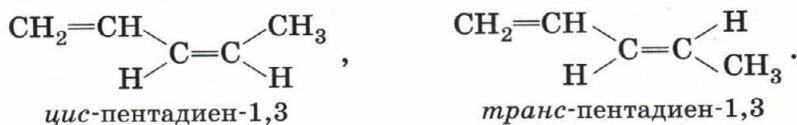
- *изомерия углеродного скелета*



- *изомерия положения кратных связей*



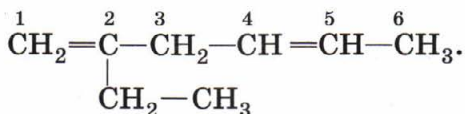
***Цис*-, *транс*-изомерия** (пространственная или геометрическая):



Алкадиены изомерны соединениям классов алкинов и циклоалкенов (см. § 12 «Алкины»).

При формировании названия алкадиена указывают номера атомов углерода, от которых начинаются двойные связи. Главная цепь обязательно должна содержать обе кратные связи.

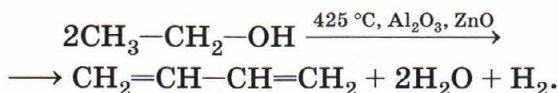
Например:



2-этилгексадиен-1,4

Получение

Метод Лебедева. В 1932 г. в нашей стране было налажено производство бутадиена из этилового спирта методом, разработанным С. В. Лебедевым. В основе метода лежит реакция, уравнение которой



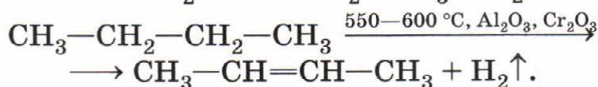
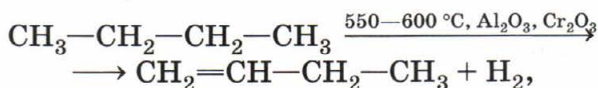
Дегидрирование. Одним из самых распространённых способов получения бутадиена-1,3 является двухстадийное каталитическое дегидрирование *n*-бутана:



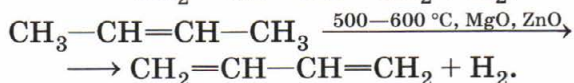
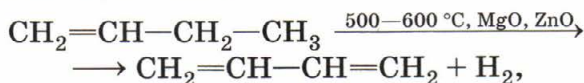
**Лебедев Сергей Васильевич
(1874—1934)**

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

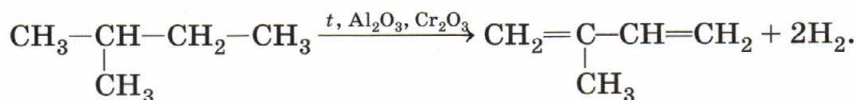
На первой стадии этого процесса образуется как бутен-1, так и бутен-2:



Образовавшиеся изомерные бутены подвергают дальнейшей обработке:

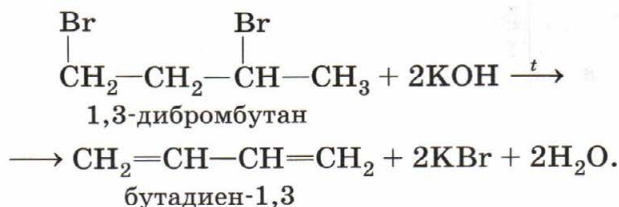
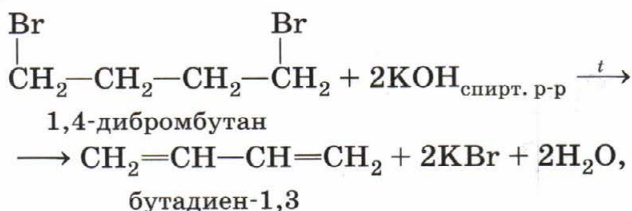


Другое, не менее важное, чем бутадиен-1,3, соединение — изопрен (2-метилбутадиен-1,3) получают аналогичным способом — дегидрированием 2-метилбутана:



Дегидрогалогенирование. Для получения алкадиенов можно применять стандартный способ создания кратных связей — дегидрогалогенирование, известное вам по теме «Алкены».

При действии на дибромалканы спиртового раствора щёлочи происходит отщепление двух молекул галогеноводорода и образование двух двойных связей:



Существенным является расположение галогенов в молекуле дигалогенида. Так, например, в случае 2,3-дибромбутана или 2,2-дибромпропана образуются соответствующие алкины (см. § 12 «Алкины»).

Физические свойства

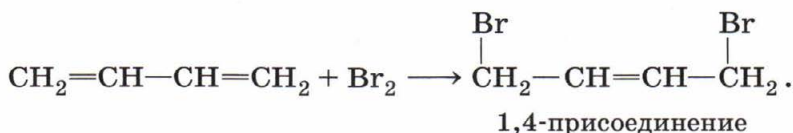
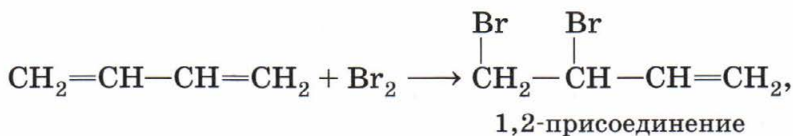
В обычных условиях пропadiен-1,2 и бутadiен-1,3 — газы, 2-метилбутadiен-1,3 — летучая жидкость. Алкадиены с изолированными двойными связями (простейший из них — пентадиен-1,4) — жидкости. Высшие диены — твёрдые вещества.

Химические свойства

Напомним, что свойства алкадиенов с изолированными двойными связями мало отличаются от свойств алкенов. Алкадиены с сопряжёнными связями обладают некоторыми особенностями.

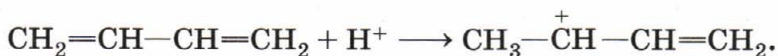
Реакции присоединения. Алкадиены способны присоединять водород, галогены, галогеноводороды.

Особенностью алкадиенов с сопряжёнными двойными связями является способность присоединять молекулы как в положения 1 и 2 (1,2-присоединение), так и в положения 1 и 4 (1,4-присоединение):



Рассмотрим причины, по которым в случае алкадиенов с сопряжёнными двойными связями возможно 1,4-присоединение на примере реакции гидробромирования (присоединения HBr). Реакция протекает по механизму электрофильного присоединения и начинает-

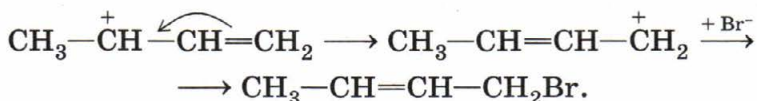
ся с присоединения электрофильной частицы, катиона водорода, к молекуле алкадиена:



Присоединение к этому карбокатиону иона Br^- приведёт к продукту 1,2-присоединения:



Положительный заряд на атоме углерода означает наличие незаполненной p -орбитали, которая может перекрываться с π -связью, перетягивая к себе электронную плотность. В результате этого происходит перемещение двойной связи в центр молекулы, а положительный заряд оказывается на крайнем атоме углерода. Присоединение к нему аниона брома приведёт к продукту 1,4-присоединения:

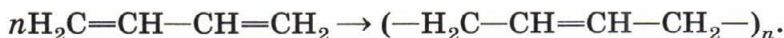


Соотношение продуктов зависит от условий и способа проведения соответствующих реакций.

Обратите внимание, мы встретились со случаем, когда одна и та же частица описывается двумя различными структурами, отличающимися друг от друга распределением электронной плотности:



Реакции полимеризации. Важнейшим свойством диенов является способность полимеризоваться под воздействием катионов или свободных радикалов. Полимеризация этих соединений является основой получения синтетических каучуков:

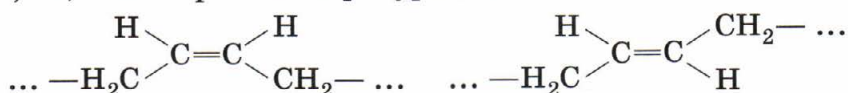


бутадиен-1,3

синтетический
бутадиеновый каучук

Полимеризация сопряжённых алкадиенов протекает как 1,4-присоединение. В этом случае двойная связь оказывается центральной в элементарном звене, а эле-

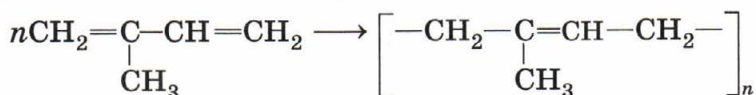
ментарное звено, в свою очередь, может принимать как *цис*-, так и *транс*-конфигурацию:



Натуральный и синтетический каучуки. Резина. Эбонит

Каучуками называют продукты полимеризации диеновых углеводородов и их производных. Природный (натуральный) каучук получают из млечного сока (*латекса*) каучуконосных растений, например бразильской гевеи. Латекс содержит примерно 30% полимерного вещества, крохотные частицы которого находятся в жидкости во взвешенном состоянии (эмульсия). Млечный сок гевеи туземцы называли *каучук*, что в переводе означает «слёзы дерева». На воздухе сок постепенно темнеет, превращаясь в резиноподобную смолу. Уже в XV в. индейцы использовали каучук для обработки лодок, корзин, одежды и обуви для придания им водонепроницаемых свойств. В XVIII в. каучук был завезён в Европу, где из него стали изготавливать водоотталкивающие ткани, мячи, обувь.

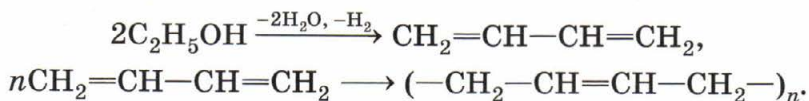
Химический состав природного каучука стал известен во второй половине XIX в. Термическим разложением этого вещества был получен 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен), а в 1875 г. нагреванием изопрена получили первое синтетическое каучукоподобное вещество.



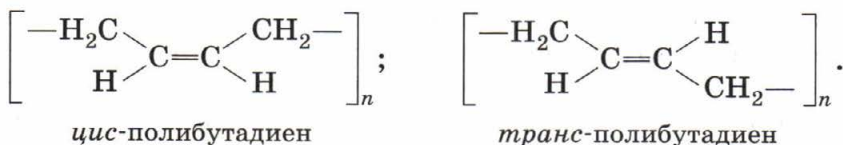
К началу XX в. было разработано уже достаточно много способов получения диеновых углеводородов и превращения их в полимеры, которые стали называть синтетическими каучуками.

Первым синтетическим каучуком, прошедшим испытание практикой, стал **бутадиеновый** каучук (СКБ), полученный в СССР по методу С. В. Лебедева. Сырьём для его производства служил этиловый спирт, из кото-

рого на первой стадии синтезировали бутадиен-1,3 и далее, на второй стадии — полимерный продукт:

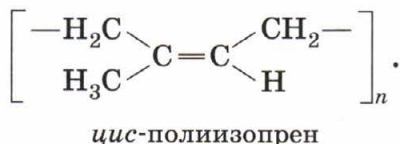


Синтетическому каучуку никак не удавалось придать качества натурального полимера. Причину этого удалось разгадать только в 40-х гг. XX в.: в бутадиеновом каучуке элементарные звенья содержат двойную связь и поэтому могут иметь и *цис*-, и *транс*-конфигурацию:



В синтетическом каучуке элементарные звенья расположены хаотически, т. е. полибутадиен является полимером нестереорегулярного строения. Кроме того, при получении синтетического каучука полимеризация протекает не только как 1,4-, но и как 1,2-присоединение, в результате чего образуется полимер с разветвлённой структурой.

В отличие от синтетического, природный полимер состоит только из *цис*-звеньев — это стереорегулярный полимер:

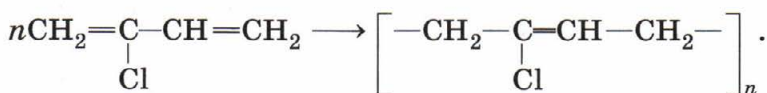


Каучук, в котором все элементарные звенья находятся или в *цис*-, или в *транс*-конфигурации, называется **стереорегулярным**.

Впервые бутадиеновый каучук стереорегулярного строения удалось получить в 1957 г. группе советских учёных под руководством академика Б. А. Долгоплю-

ска и члена-корреспондента Академии наук А. А. Короткова. По износоустойчивости и эластичности этот полимер не только не уступал натуральному каучуку, но и превосходил его. Стереорегулярному каучуку, получаемому из бутадиена-1,3, дали особое название — *дивиниловый каучук*. Вскоре был получен и полиизопрен — синтетический каучук изопреновый (СКИ) стереорегулярного строения, аналог природного каучука.

Общим недостатком углеводородных каучуков является их низкая термическая устойчивость, набухание и разрушение в нефтепродуктах (бензин, масла). Этих недостатков лишён *хлоропеновый каучук*, получаемый полимеризацией 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена):

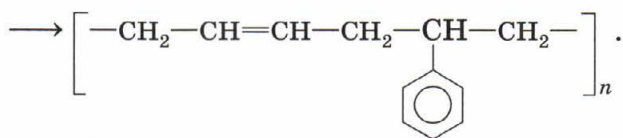


Хлоропеновый каучук используется для изготовления бензо- и маслостойкой резины, трубопроводов для перекачки нефтепродуктов.

Некоторые синтетические каучуки представляют собой сополимеры. В качестве примера приведём *бутадиенстирольный каучук*, получаемый сополимеризацией бутадиена-1,3 с винилбензолом, называемым *стиролом*:



винилбензол
(стирол)



бутадиенстирольный каучук

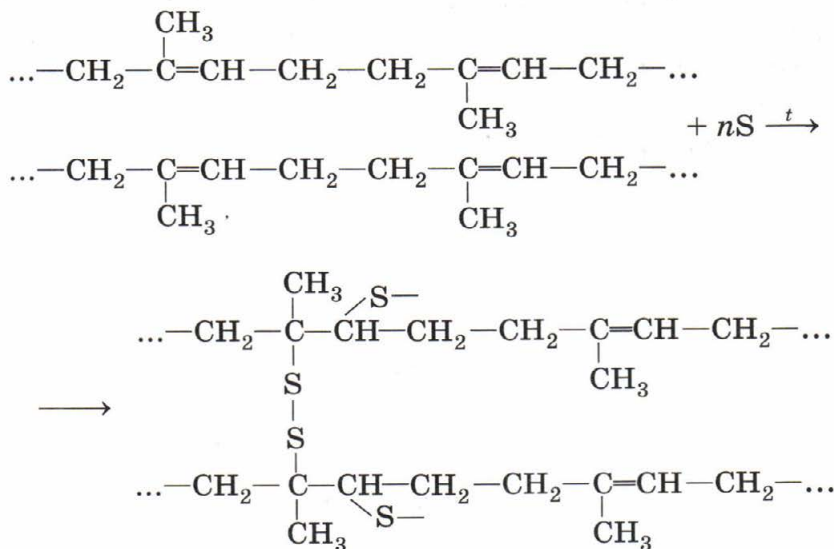
Благодаря уникальной газонепроницаемости бутадиенстирольный каучук используют для изготовления автомобильных камер, а также транспортёрных лент.

Синтетические каучуки являются одним из основных продуктов химической промышленности. Из них изготавливают около 50 тыс. различных изделий. Мировое производство каучуков приближается к 10 млн т/год.

Натуральный каучук имеет большой недостаток: он сохраняет свои полезные свойства только в узком интервале температур. На морозе он становится хрупким, а при нагревании — мягким и липким. Решить проблему удалось в 1839 г. Американский изобретатель Ч. Гудьир нагрел каучук с порошком серы и получил новый материал, по эластичности не уступавший каучуку, но механически и термически значительно более устойчивый. Спустя 4 года англичанин Т. Генкок назвал этот процесс *вулканизацией*, а новый материал — *резиной* (от лат. *resina* — смола).

Каким же образом Гудьиру удалось превратить каучук в резину? Какова химическая сущность процесса вулканизации?

При нагревании каучука с серой отдельные полимерные цепи сшиваются между собой за счёт образования дисульфидных мостиков.



Продукт частичной вулканизации каучука и называется резиной. Такой полимер имеет разветвлённую про-



Рис. 26. Применение резины в народном хозяйстве: 1 — ластики; 2 — резиновые перчатки; 3 — плащи и сапоги; 4 — шланги; 5 — автомобильные покрышки

странственную структуру и обладает значительно большей прочностью. Резина имеет самые разнообразные области применения в технике, в быту, в промышленности (рис. 26).

При увеличении количества серы продукт вулканизации приобретает сетчатую структуру, полностью теряя эластичность. Получившееся вещество называется *эбонитом*. Эбонит является хорошим диэлектриком, из него изготавливают детали электрической арматуры.

.....

- 1 Какие виды алкадиенов вы знаете? Приведите примеры.
- 2 Напишите формулы изомеров углеводорода C_6H_{10} , относящиеся к классу алкадиенов.
- 3 Какие виды изомерии характерны для алкадиенов с сопряжёнными двойными связями? Приведите примеры.
- 4 При взаимодействии бутадиена-1,3 с бромом возможно образование разных соединений. Что это за соединения? Напишите уравнения соответствующих реакций.

- 5 Напишите уравнения реакций, соответствующих схеме:
- а) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{KOH}_{\text{спирт. р-р}}} \text{A} \xrightarrow{\text{HCl (1 моль)}} \text{B} + \text{B};$
- б) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, 180^\circ\text{C}} \text{A} \xrightarrow{\text{Br}_2 \text{ (1 моль)}} \text{B} + \text{B} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{Г}.$
- Назовите соединения А, Б, В, Г.
- 6 При полном сжигании 0,1 моль ациклического углеводорода образуется 5,4 г воды и 8,96 л (н. у.) углекислого газа. При взаимодействии этого углеводорода с эквимольным количеством брома при 40 °С образуется преимущественно дибромалкен симметричного строения с атомами брома на концах цепи. Определите строение исходного углеводорода.
- Ответ: бутadiен-1,3.
- 7 В соке тропических деревьев встречается полимер, элементарным звеном которого является *транс*-изопреновый фрагмент. Он называется *гуттаперчей*. Напишите уравнение реакции полимеризации изопрена с образованием гуттаперчи.
- 8 Автомобильная крышка массой 20 кг состоит из каучука (42%), технического углерода (24%), серы (8%), ткани (5,5%), металлокорда (9%), проволоки (4%), других компонентов (7,5%). Рассчитайте массы каучука, серы, технического углерода, металла, которые можно выделить из 1000 старых крышек. Какой объём сернистого газа выделится при сгорании одной крышки?
- 9 Выполните учебно-исследовательский проект по теме «Вторая жизнь брошенной крышки». Воспользуйтесь материалами, опубликованными на сайте гильдии экологов: <http://ecoguild1.narod.ru/docs/shinybplan.htm>
- 10 Подготовьте сообщение по теме «Чарльз Гудьир. Удачливый неудачник». Воспользуйтесь информацией с сайтов <http://www.iter.org.ua/info/goodyear.html> и http://ru.wikipedia.org/wiki/Гудьир,_Чарльз.

§ 14 Циклоалканы

Циклоалканы представляют собой карбоциклические углеводороды.

Как вы уже знаете, карбоциклические соединения делятся на алициклические, циклы которых не со-

держат замкнутой системы сопряжённых двойных связей, и ароматические — соединения, содержащие такую систему.

Строение

К алициклическим углеводородам относятся вещества многих классов: циклоалканы, циклоалкены, циклоалкадиены и т. д. Предметом нашего рассмотрения будут циклоалканы.



Циклоалканы — это циклические углеводороды, не содержащие в молекуле кратных связей и соответствующие общей формуле C_nH_{2n} .

Орбитали всех атомов углерода в циклоалканах находятся в sp^3 -гибридизации. Таким образом, можно предположить, что циклоалканы должны иметь насыщенный, предельный характер, однако это справедливо не во всех случаях.

На свойства циклоалкана существенное влияние оказывает устойчивость цикла, непосредственно связанная с его размером.

Углеродная цепь органического соединения более устойчива, если валентный угол при атомах углерода близок к тетраэдрическому ($109^\circ 28'$). В цикле, состоящем из трёх атомов углерода (равносторонний треугольник), валентный угол составляет 60° . Таким образом, отклонение каждой связи от нормального положения (угловое напряжение) составляет $(109 - 60) : 2 = 24,5^\circ$! Это приводит к низкой устойчивости циклопропана (рис. 27).

Реакционная способность циклобутана несколько ниже, так как угловое напряжение (если предположить, что циклобутан — плоский квадрат) составляет $(109 - 90) : 2 = 9,5^\circ$.

Циклоалканы с бóльшим размером цикла (циклопен-

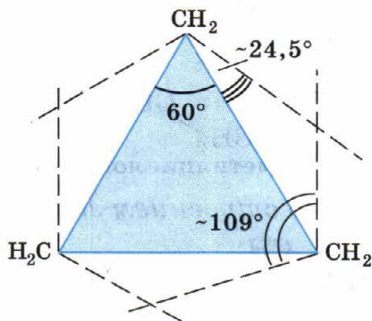


Рис. 27. Строение молекулы циклопропана

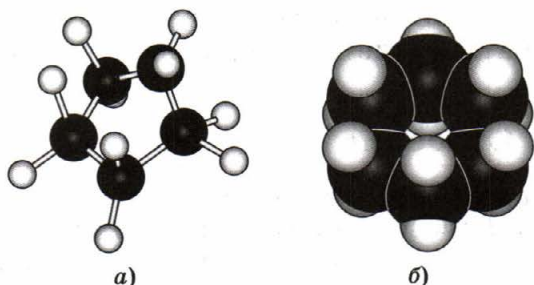


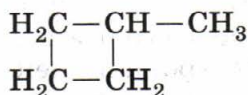
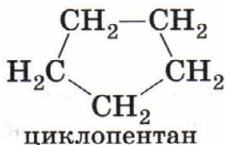
Рис. 28. Модели молекул циклоалканов: *а* — шаростержневая модель цикlopentана; *б* — масштабная модель циклогексана (видны не все атомы водорода)

тан и циклогексан) образуют нежёсткие молекулы, поэтому угловые напряжения в них отсутствуют (рис. 28).

Изомерия и номенклатура циклоалканов

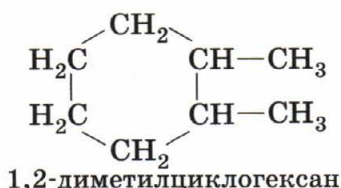
Для циклоалканов характерна структурная изомерия, связанная:

- с размером цикла

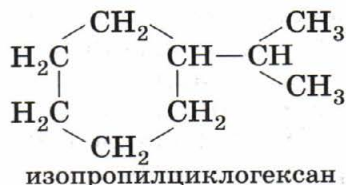
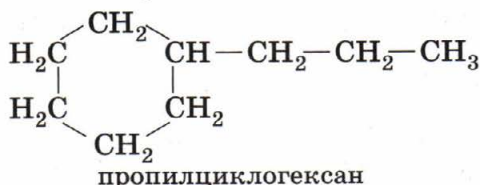


метилциклобутан

- со взаимным расположением заместителей в кольце



- со строением заместителя



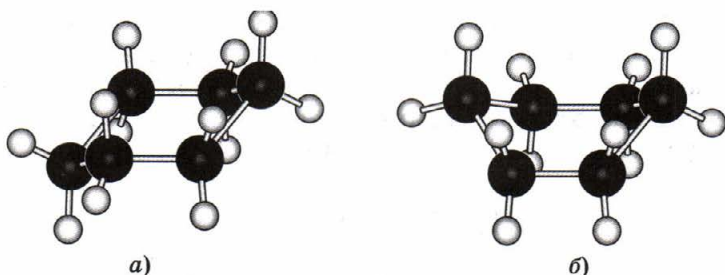
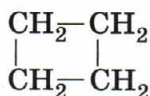
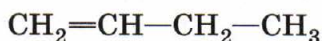


Рис. 29. Конформации циклогексана: «кресло» (а) и «ванна» (б)

Как следует из общей формулы, циклоалканы изомерны алкенам (*межклассовая изомерия*).



циклобутан



бутен-1

Для циклоалканов, содержащих два и более заместителя, возможна пространственная изомерия. Этот вид изомерии рассмотрен в § 7.

Если собрать шаростержневую модель молекулы циклогексана, то можно получить две различные структуры (рис. 29).

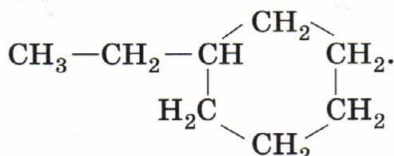
То, что они отличаются друг от друга, — очевидно. Однако можно ли назвать их изомерами? Ответ на этот вопрос не столь очевиден. С одной стороны, химическое строение (в частности, взаимное расположение атомов в пространстве) соединений различно. С другой стороны, одна форма переходит в другую без разрыва каких-либо связей, а лишь за счёт разворота атомов относительно друг друга (молекула как бы выворачивается). Такие структуры носят название *конформеры*. Их существование определяется особым видом изомерии — *конформационной изомерией*.



Различные пространственные формы одного и того же вещества, образующиеся за счёт поворота групп атомов вокруг простых связей, называются **конформерами** или **конформациями**.

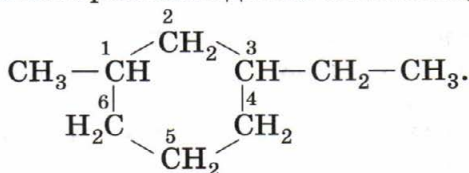
Конформации циклогексана получили удивительно меткие названия: «кресло» и «ванна» («лодка»).

Названия циклоалканов образуются добавлением к названию соответствующего алкана приставки **цикло-**. Названия заместителей перечисляются в префиксе:



этилциклогексан

Если заместителей несколько, то они перечисляются с добавлением номера атома углерода в цикле, при котором находится соответствующий заместитель. Нумерация атомов углерода в цикле начинается от атома, при котором находится старший заместитель, в сторону атома, при котором находится более младший:

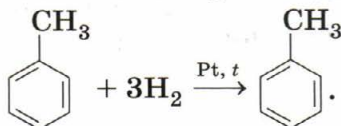


1-метил-3-этилциклогексан

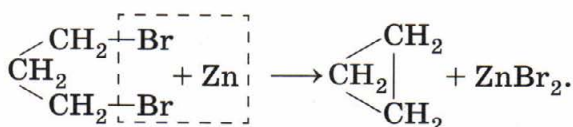
Получение

Выделение циклоалканов из нефти. В конце XIX в. химики установили, что в состав нефти входят циклопентан, циклогексан и их алкилзамещённые гомологи. Изучением строения и свойств этих соединений занимался выдающийся русский химик В. В. Марковников. Именно он назвал эти соединения нафтенами (от греч. *naphtha* — нефть). Особенно велико содержание нефтяных в бакинской нефти, откуда их можно выделить фракционной перегонкой (см. § 16).

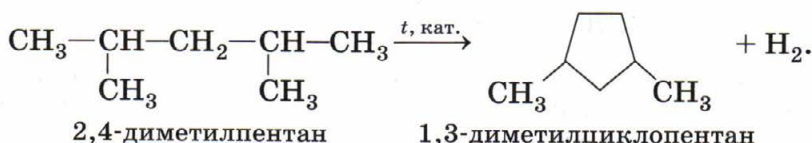
Гидрирование бензола. При каталитическом гидрировании бензола и его гомологов образуются соответственно циклогексан или его производные:



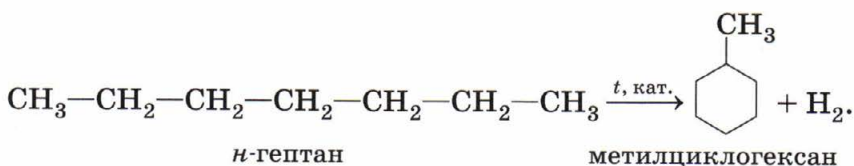
Дегалогенирование дигалогенпроизводных. Трёх- и четырёхчленные циклы получают действием цинка или магния на соответствующие дигалогенпроизводные:



Дегидроциклизация алканов. Алканы, содержащие пять и более атомов углерода в цепи, при нагревании в присутствии катализатора (платина, оксид хрома (III)) отщепляют два атома водорода с замыканием цикла. При этом из замещённых пентанов образуются соответствующие циклопентаны:



При дегидроциклизации углеводородов, содержащих шесть и более атомов углерода в главной цепи, всегда замыкается наиболее устойчивый шестичленный цикл:



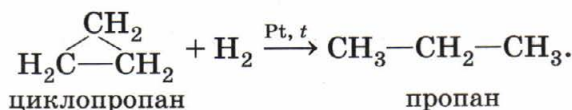
Подобные реакции протекают при проведении *риформинга* — одного из процессов переработки нефтепродуктов (см. § 16).

Химические свойства

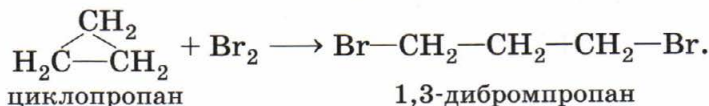
Реакции присоединения

Неустойчивостью малых циклов объясняется склонностью циклопропана и циклобутана к реакциям присоединения, которые сопровождаются раскрытием цикла.

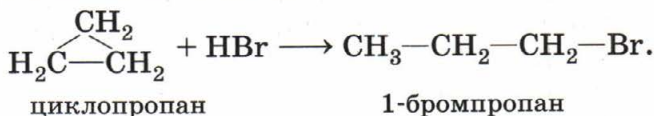
Гидрирование (при повышенной температуре):



Галогенирование (бромирование):



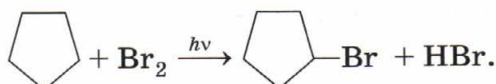
Гидрогалогенирование:



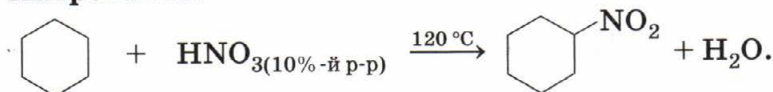
Реакции замещения

Для циклоалканов, молекулы которых содержат пять и более атомов углерода, характерны реакции замещения, которые протекают в тех же условиях, что и для алканов (по свободнорадикальному механизму).

Галогенирование (бромирование):

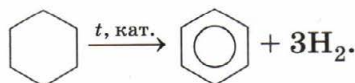


Нитрование:



Реакция дегидрирования

Характерной для циклогексана и его гомологов является способность к каталитическому дегидрированию с образованием ароматического цикла бензола (ароматизация):



Процессом ароматизации сопровождается риформинг нефтепродуктов, приводящий к получению бензина с высоким октановым числом (см. § 16).

Применение циклоалканов

Наибольшее практическое значение имеют циклопентан и циклогексан. Например, циклогексан является ценным химическим сырьём для получения циклического спирта (циклогексанола), циклического кетона (циклогексанона), двухосновной карбоновой кислоты (адипиновая, или гександикарбоновая, кислота). Из циклогексанона синтезируют капролактam — мономер для получения одного из самых известных полимеров — *капрона*. Циклогексан используется также в качестве растворителя. Циклопропан применяли в медицинской практике в качестве ингаляционного анестезирующего средства.

?

1 Напишите уравнения реакций бромирования:

а) циклопропана; б) циклогексана.

2 Напишите структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров:

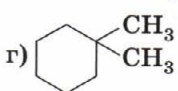
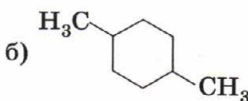
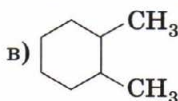
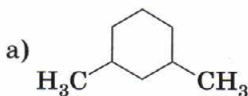
а) 1-метил-3-этилциклогексана;

б) 1,2-диметилциклобутана.

3 Напишите структурные формулы углеводородов разных классов, отвечающих формуле C_7H_{14} , и дайте их названия.

4 Определите строение углеводорода, если известно, что он в два раза тяжелее азота, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а при взаимодействии с водородом в присутствии платины образует смесь двух веществ. Ответ: метилциклопропан.

5 Укажите формулу 1,3-диметилциклогексана.



6 Какой объём раствора гидроксида калия с массовой долей КОН 11% (плотность $1,1 \text{ г/см}^3$) потребуется для нейтрализации бромоводорода, образующегося при монобромировании 8,4 г циклогексана?

- 7 Какой объём водорода (н. у.) выделится при каталитическом дегидрировании 24,5 г метилциклогексана до соответствующего ароматического углеводорода, если реакция протекает с выходом 75%?
- 8 Какая масса бромной воды с массовой долей Br_2 1,6% потребуется для взаимодействия со смесью 5,6 л этена и 1,12 л циклопропана (н. у.)?

§ 15 Ароматические углеводороды

Строение

Важнейший ароматический углеводород — бензол C_6H_6 .

Предметом нашего рассмотрения будут бензол и его гомологи — продукты замещения одного или более атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные остатки.

Бензол — первое ароматическое соединение — открыто в 1825 г. М. Фарадеем. Молекулярная формула бензола — C_6H_6 (рис. 30). Если сравнить его состав с составом предельного углеводорода, содержащего такое же количество атомов углерода, — гексаном (C_6H_{14}), то можно заметить, что бензол содержит на восемь атомов водорода меньше. Как известно, к уменьшению количества атомов водорода в молекуле углеводорода приводит появление кратных связей и циклов. В 1865 г. Кекуле предложил его структурную формулу как циклогексатриена-1,3,5.

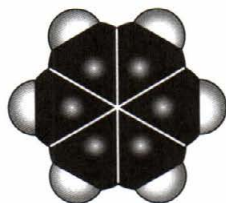


Рис. 30. Модель молекулы бензола



бензол
(циклогексатриен-1,3,5)

Как вы видите, молекула, соответствующая формуле Кекуле, содержит двойные связи, следовательно, бензол должен иметь ненасыщенный характер, т. е. легко вступать в реакции присоединения: гидрирования, бромирования, гидратации и т. д.

Однако данные многочисленных экспериментов показали, что бензол вступает в реакции присоединения только в жёстких условиях (при высоких температурах и освещении), устойчив к окислению. Наиболее характерными для него являются реакции замещения, следовательно, бензол по характеру ближе к предельным углеводородам.

Бензол обозначают или формулой Кекуле, или шестиугольником с окружностью внутри:



Так в чём же состоит особенность структуры бензола?

На основании данных исследований и расчётов сделан вывод о том, что атомные орбитали шести атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и лежат в одной плоскости. Негибридизованные p -орбитали атомов углерода, составляющие двойные связи (формула Кекуле), ориентированы перпендикулярно плоскости кольца и параллельны друг другу (рис. 31). Они перекрываются между собой, образуя единую π -систему. Таким образом, система чередующихся двойных связей, изображённых в формуле Кекуле, является циклической системой сопряжённых, перекрывающихся между собой π -связей. Эта система представляет собой две тороидальные (похожие на бублик) области электронной плотности, лежащие по обе стороны бензольного кольца. Из всего изложенного можно сделать вывод, что изображать бензол в виде правильного шестиугольника с окружностью в центре (π -система) более логично, чем в виде циклогексатриена-1,3,5.

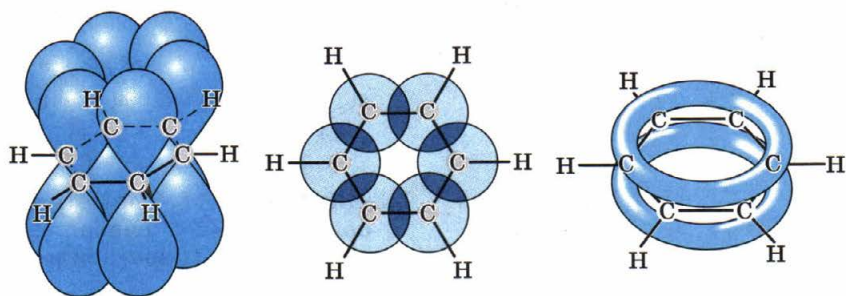
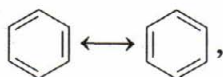


Рис. 31. Взаимоперекрывание p -орбиталей в молекуле бензола

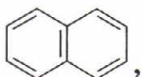
Американский учёный Л. Полинг предложил представлять бензол в виде двух граничных структур, отличающихся распределением электронной плотности и постоянно переходящих друг в друга:



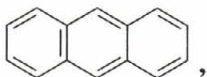
т. е. считать его промежуточным соединением, «усреднением» двух структур.

Данные измерения длин связей подтверждают эти предположения. Выяснено, что все С—С-связи в бензоле имеют одинаковую длину (0,139 нм). Они несколько короче одинарных С—С-связей (0,154 нм) и длиннее двойных (0,132 нм).

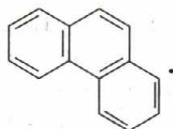
Существуют также ароматические соединения, молекулы которых содержат несколько циклических структур, например:



нафталин



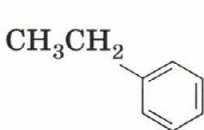
антрацен



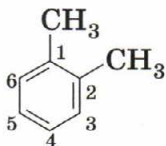
фенантрен

Изомерия и номенклатура

Для гомологов бензола характерна *изомерия положения нескольких заместителей*. Простейший гомолог бензола — толуол (метилбензол) не имеет таких изомеров, уже следующий гомолог представлен в виде четырёх изомеров.

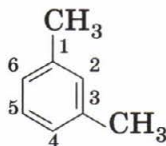


этилбензол



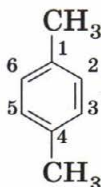
1,2-диметил-
бензол

(*орто*-ксилол)



1,3-диметил-
бензол

(*мета*-ксилол)

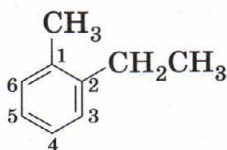


1,4-диметил-
бензол

(*пара*-ксилол)

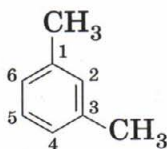
Основой названия ароматического углеводорода с небольшими заместителями является слово «бензол».

Атомы в ароматическом кольце нумеруют, начиная от старшего заместителя к младшему.



1-метил-2-этилбензол

Нумерацию проводят по самому короткому пути: например, вещество



называется 1,3-диметилбензол, а не 1,5-диметилбензол.

Для дизамещённых производных бензола изомеры различаются взаимным положением заместителей в бензольном кольце. В названии изомера с расположением заместителей у соседних атомов углерода используют приставку *орто*- (от греч. *orthos* — прямой), через один атом углерода — *мета*- (от греч. *meta* — после), для находящихся напротив друг друга — *пара*- (от греч. *para* — против). Таким образом, тривиальные названия приведённых выше диметилбензолов *орто*-ксилол, *мета*-ксилол и *пара*-ксилол.

Физические свойства

Бензол и его простейшие гомологи в обычных условиях весьма токсичные жидкости с характерным запахом. Они плохо растворяются в воде, но хорошо — в органических растворителях, и при этом сами являются прекрасными растворителями органических веществ.

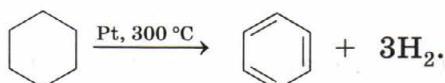
Способы получения

Основным источником промышленного получения бензола и его гомологов является нефть и каменноугольная смола — один из продуктов сухой перегонки (коксования) каменного угля.

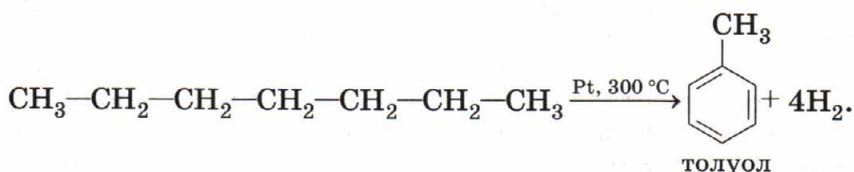
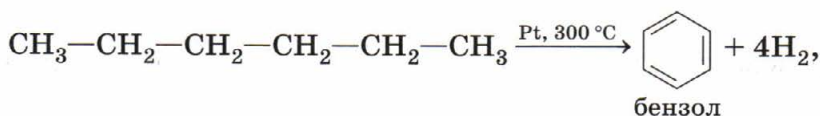
Среди синтетических способов получения аренов можно выделить две группы: получение собственно ароматического кольца и введение в кольцо углеводородного заместителя.

Для получения бензола и его гомологов можно использовать несколько реакций.

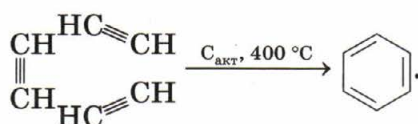
Дегидрирование циклогексана:



Ароматизация (дегидроциклизация) алканов. Алканы с шестью или более углеродными атомами в цепи в присутствии катализатора циклизуются с образованием бензола и его производных:

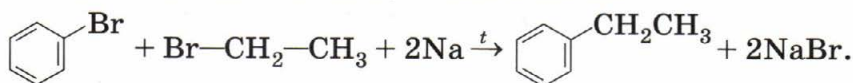


Тримеризация ацетилена:

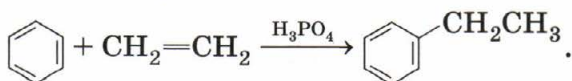


Ввести углеводородный заместитель в ароматическое кольцо (провести алкилирование) можно также несколькими способами.

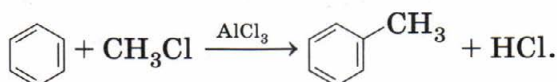
Синтез Вюрца—Фиттига. Это модификация уже известного нам способа получения алканов:



Алкилирование. Взаимодействие бензола и алкена в присутствии кислоты приведёт к образованию ароматического углеводорода:



Другой способ — реакция бензола с галогенпроизводным в присутствии хлорида алюминия:

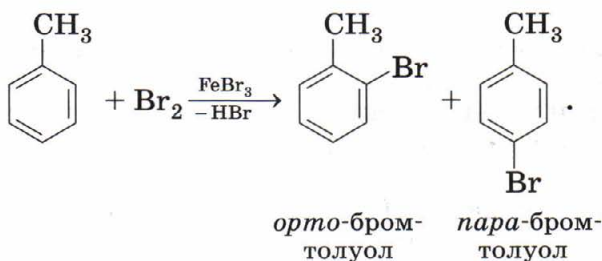


Химические свойства

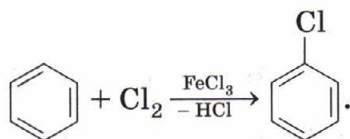
Реакции замещения

Ароматические углеводороды вступают в реакции замещения.

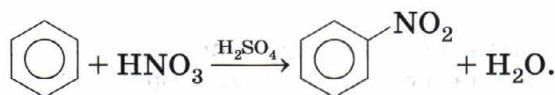
Галогенирование (бромирование и хлорирование). При реакции с бромом в присутствии катализатора (бромиды железа (III)), один из атомов водорода в бензольном кольце может замещаться на атом брома:



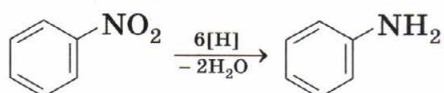
Аналогично протекает хлорирование бензола:



Нитрование. Большое промышленное значение имеет реакция нитрования бензола и его гомологов. При взаимодействии ароматического углеводорода с азотной кислотой в присутствии серной (нитрующая смесь) происходит замещение атома водорода на нитрогруппу $-\text{NO}_2$:



Восстановлением образовавшегося в этой реакции нитробензола получают анилин — вещество, которое применяется для получения анилиновых красителей.



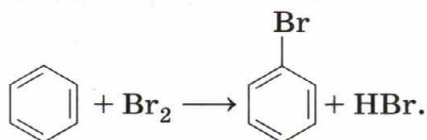
Механизм реакций электрофильного замещения

Реакции замещения (бромирование, хлорирование и нитрование) протекают под воздействием электрофильных частиц, т. е. являются реакциями электрофильного замещения.

Ароматическая структура бензола и подобных ему соединений обладает повышенной устойчивостью, и нарушение её энергетически невыгодно. Это оказывает влияние на химические свойства ароматических соединений.

Наличие π -системы, области повышенной электронной плотности, делает структуру бензола выгодной для воздействия электрофилов, но, в отличие от непредельных соединений, эти реакции протекают не как присоединение, а как замещение.

Галогенирование. Сравним механизмы реакций бромирования этена и бензола:



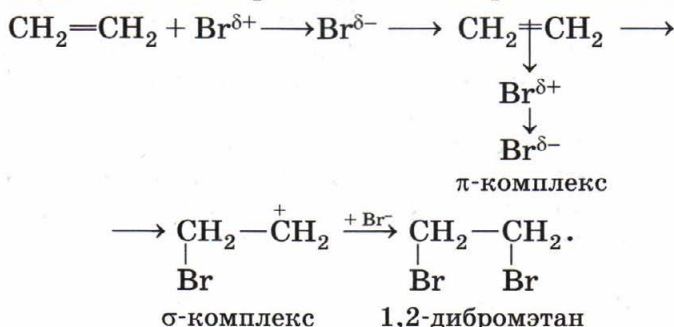
Присоединение брома к этену начинается с электрофильной атаки, которую можно представить как взаимодействие электронов π -связи с поляризованной молекулой Br_2 .

Электрофильная частица образуется при поляризации связи $\text{Br}-\text{Br}$ при приближении молекулы брома к π -связи алкена:

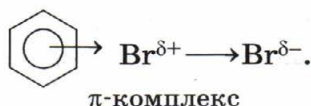


Поляризованная молекула брома взаимодействует с молекулой этена и образует π -комплекс. На следующей

стадии образуется σ -комплекс (карбокатион), стабилизирующийся за счёт присоединения брома и аниона:



При взаимодействии брома с π -системой ароматического кольца также образуется π -комплекс:

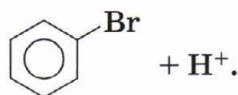


Следующей переходной частицей после π -комплекса также является σ -комплекс:



Обратите внимание, что образование этого комплекса приводит к переходу атомных орбиталей одного из атомов углерода в состояние sp^3 -гибридизации, нарушению ароматической π -системы (ароматичности) и снижению устойчивости соединения.

По этой причине, в отличие от реакции бромирования алкена, которая заканчивается присоединением бромид-аниона к карбокатиону и образованием 1,2-дибромэтана, σ -комплекс стабилизируется в результате отщепления протона и происходит восстановление ароматичности:



Таким образом, мы показали, что нарушение ароматичности, которое происходит при разрушении циклической π -системы, энергетически невыгодно. Следовательно, реакции присоединения к ароматам менее ха-

рактельны, чем реакции замещения, при которых ароматическое сопряжение сохраняется.

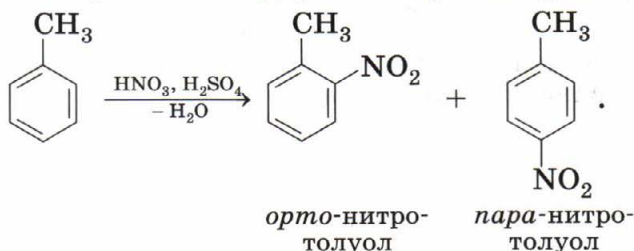
π -Система бензольного кольца является менее реакционноспособной структурой, чем π -связь в алкенах, поэтому для успешного протекания реакций необходимо применение катализаторов.

Катализатором описанной выше реакции является бромид железа (III), который, образуя комплексное соединение, сильно поляризует связь $\text{Br}-\text{Br}$, увеличивая частичный положительный заряд на одном из атомов брома:



По электрофильному механизму идут многие реакции, в которых принимает участие бензол и другие ароматические соединения.

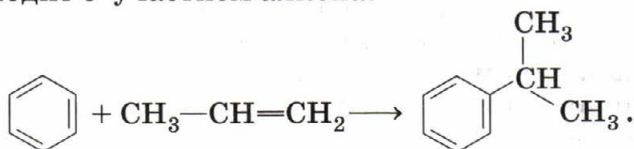
Нитрование. Реакция толуола с нитрующей смесью приводит к образованию двух изомеров нитротолуола:



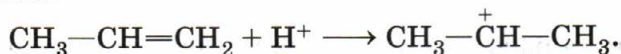
Образование электрофила протекает при взаимодействии азотной и серной кислот:



Алкилирование. Введение алкильного заместителя происходит с участием алкена:



Реакция протекает при наличии электрофила — карбокатиона:

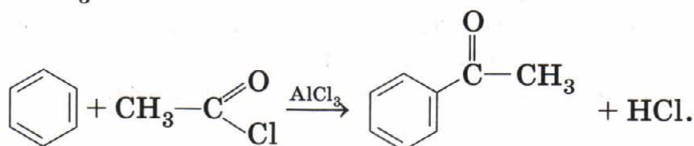


Карбокатион может быть получен и другим способом:



В данном случае карбокатион образуется при отщеплении хлора от хлорэтана под воздействием катализатора — AlCl_3 .

Ацилирование. Введение ацильной группы в молекулу бензола происходит в присутствии катализатора — AlCl_3 :



Ориентирующее действие заместителей

В молекуле бензола все атомы углерода эквивалентны. Электрофил может с равной вероятностью заместить катион водорода при любом из них. Но в случае наличия в цикле хотя бы одного заместителя реакция становится неоднозначной.

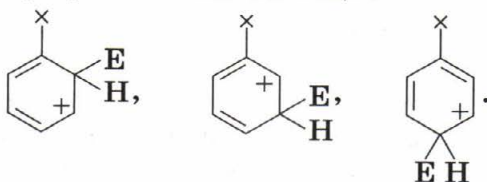
Влияние заместителей в бензольном кольце на направление реакции электрофильного замещения называют *ориентирующим действием заместителей*.

Можно сформулировать правило:

- донорные, подающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения в 2-, 4-, 6- (*орто*-, *пара*-) положения, как правило, повышают скорость реакции и называются заместителями (ориентантами) *первого (I) рода*;

- акцепторные, принимающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения в 3-, 5- (*мета*-) положения, снижают скорость реакции и называются заместителями *второго (II) рода*.

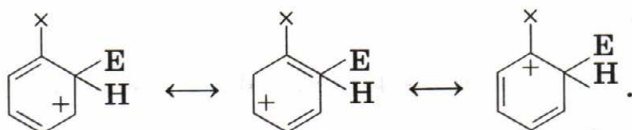
Чтобы объяснить это, рассмотрим устойчивость промежуточной частицы — σ -комплекса, который образуется на одной из стадий реакции. Электрофил может присоединиться к разным атомам углерода. При этом образуются три различные частицы:



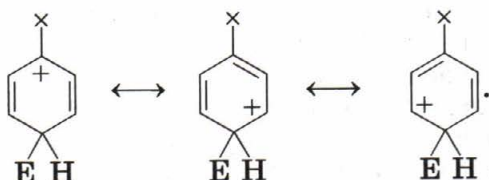
Наиболее устойчивый из образовавшихся σ -комплекс и определит направление реакции.

Для оценки устойчивости переходного состояния воспользуемся теорией резонанса. По этой теории каждая переходная частица будет описываться набором граничных (канонических) структур, образующихся при «перетекании» электронной плотности по системе сопряжённых кратных связей.

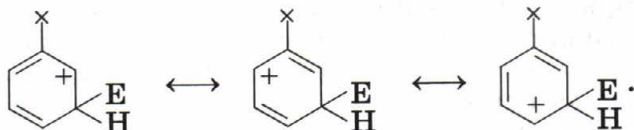
Атака по атомам 2 и 6 (*орто*-положения):



Атака по атому 4 (*пара*-положение):



Атака по атомам 3 и 5 (*мета*-положения):

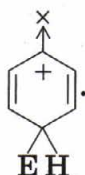
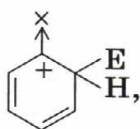


Видно, что при направлении атаки электрофила в положения 2, 4 и 6 образуется σ -комплекс, причём одна из граничных структур содержит положительный заряд на атоме углерода, при котором находится заместитель. Если заместитель донорный (обладает положительным индуктивным или мезомерным эффектом), то эти структуры будут стабилизированы за счёт частичной скомпенсированности положительного заряда.



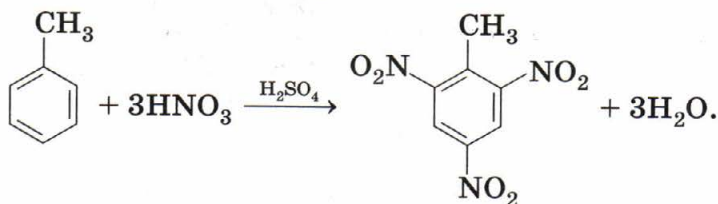
Наличие акцепторного, обладающего отрицательным индуктивным или мезомерным эффектом замести-

теля приведёт к уменьшению стабильности таких граничных структур и σ -комплекса в целом.



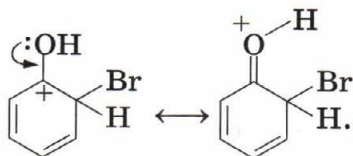
В случае атаки по направлению атомов 3 и 5 не образуется ни одной структуры с положительным зарядом на атоме углерода при заместителе. В связи с этим наличие акцепторного заместителя не приведёт к снижению устойчивости переходного состояния именно в этом случае.

Характер электронных эффектов групп атомов мы обсуждали в § 9. Одним из заместителей с положительным индуктивным эффектом мы назвали метильную группу $-\text{CH}_3$ — ориентант первого рода. Поэтому метилбензол (толуол) будет нитроваться в положения 2, 4, 6:



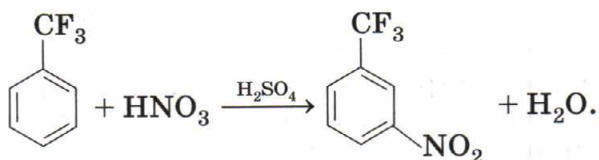
Образовавшееся соединение 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил) применяется как взрывчатое вещество.

В те же положения происходит бромирование гидроксibenзола (фенола). Гидроксильная группа — ориентант первого рода, так как обладает неподелённой парой электронов и проявляет $+M$ -эффект. Стабилизация промежуточной частицы, σ -комплекса, происходит за счёт перекрывания орбитали кислорода с неподелённой парой электронов и незаполненной орбитали углерода. При этом происходит образование дополнительной связи по донорно-акцепторному механизму:



Таким образом, неподелённая электронная пара кислорода гидроксильной группы сопрягается с π -системой бензольного кольца (p, π -сопряжение).

Акцепторная, обладающая $-I$ -эффектом группа $-\text{CF}_3$ в молекуле трифторметилбензола направляет реакции электрофильного замещения в положения 3 и 5:



Заместители, обладающие различными ориентирующими свойствами, представлены в таблице 5.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
НА АРОМАТИЧЕСКОЕ КОЛЬЦО

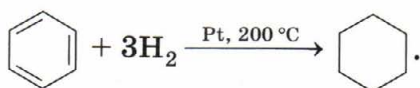
Таблица 5

Соединение	Заместитель	Электронный эффект	Род заместителя	Направление реакции замещения
Толуол	$-\text{CH}_3$, метил	$+I$	I	2-, 4-, 6-
Фенол	$-\text{OH}$, гидроксил	$-I, +M$	I	2-, 4-, 6-
Анилин	$-\text{NH}_2$, аминогруппа	$-I, +M$	I	2-, 4-, 6-
Хлорбензол	$-\text{Cl}$, хлор	$-I, +M$	I	2-, 4-, 6-
Трифторметилбензол	$-\text{CF}_3$, трифторметил	$-I$	II	3-, 5-
Бензойная кислота	$-\text{COOH}$, карбоксил	$-I, -M$	II	3-, 5-
Нитробензол	$-\text{NO}_2$, нитрогруппа	$-I, -M$	II	3-, 5-
Бензальдегид	$-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, карбонильная группа	$-I, -M$	II	3-, 5-

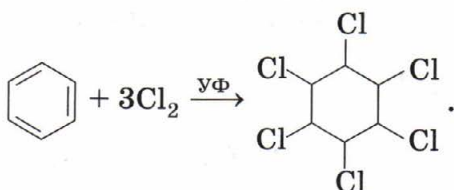
Реакции присоединения

Ароматические соединения могут вступать и в реакции присоединения к бензольному кольцу. При этом образуются циклогексан или его производные.

Гидрирование. Каталитическое гидрирование бензола протекает при более высокой температуре, чем гидрирование алкенов:



Хлорирование. Реакция идёт при ультрафиолетовом облучении и является свободнорадикальной:

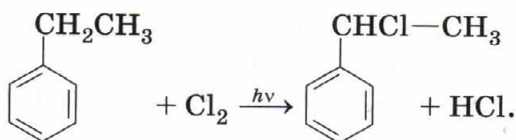


Реакции по алкильному заместителю

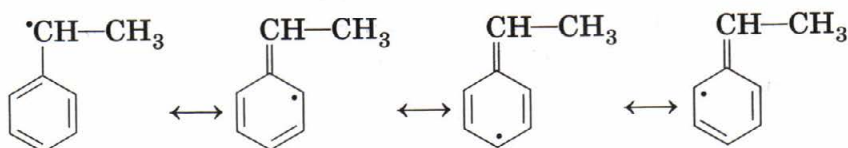
Рассмотрим эти реакции на примере гомологов бензола.

Метильная группа в толуоле проявляет положительный индуктивный эффект по отношению к бензольному кольцу. Бензольное кольцо обладает отрицательным индуктивным эффектом по отношению к метильной группе. В результате этого она становится значительно более активной по сравнению с метильной группой в алифатических соединениях.

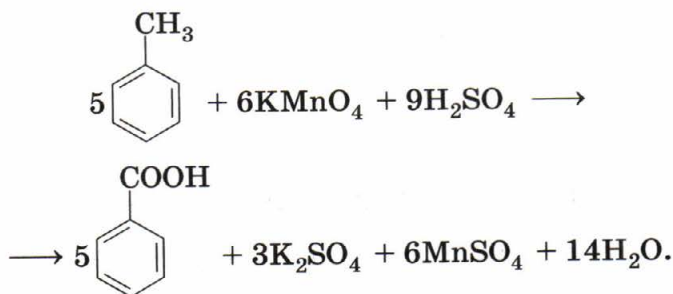
Алкильные производные бензола гораздо охотнее и при более мягких условиях вступают в реакции свободнорадикального замещения (например, хлорирования) на свету, причём замещается водород в основном при атоме, который непосредственно присоединён к бензольному кольцу:



Дело в том, что свободный радикал с неспаренным электроном у этого атома стабилизируется за счёт распределения электрона по атомам ароматической системы (делокализации).



Кроме того, толуол можно окислить водным раствором перманганата калия, подкисленного серной кислотой, с образованием бензойной кислоты. Подобная реакция совершенно нехарактерна для алканов:



Применение бензола и его гомологов

Бензол применяется как растворитель и сырьё для получения многочисленных и очень важных ароматических соединений, которые используются для производства красителей (анилин), полимеров (стирол, фенол, анилин), лекарственных препаратов (рис. 32). Нитрованием толуола получают 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил) — мощное взрывчатое вещество.

При окислении толуола, как уже было показано выше, образуется бензойная кислота, которая также является полупродуктом для получения многих органических соединений, применяется как консервант (благодаря наличию большого количества бензойной кислоты долго не портятся некоторые ягоды — брусника, клюква).

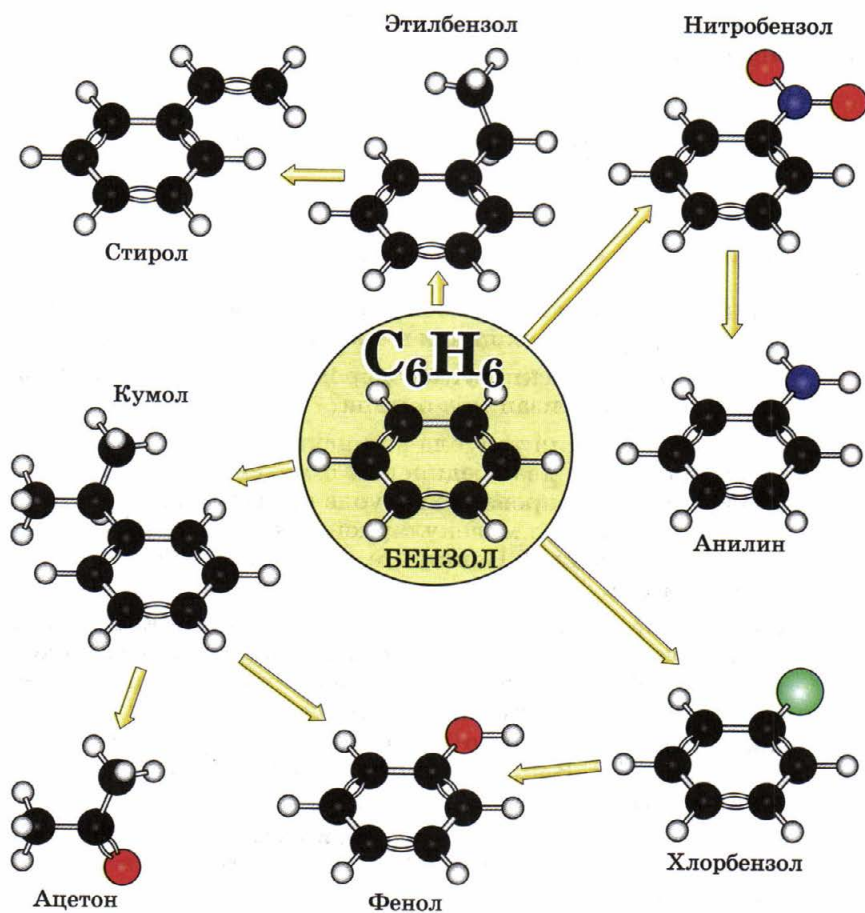
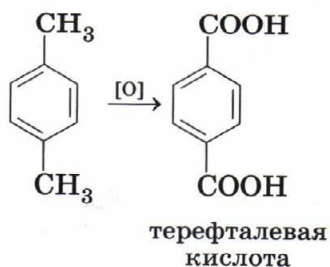
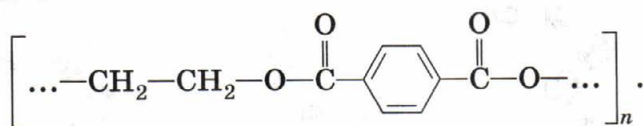


Рис. 32. Применение бензола

Продукт окисления 1,4-диметилбензола (*пара*-ксило-ла) — терефталевая кислота



применяется для получения полимерного материала — полиэфирного волокна лавсана:

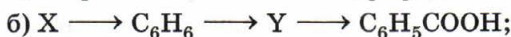
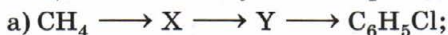


?

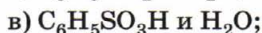
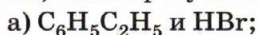
- 1 Напишите формулы возможных изомеров углеводорода состава C_9H_{12} , относящихся к ароматическому ряду.
- 2 Какие ароматические углеводороды могут образоваться при дегидроциклизации *n*-октана?
- 3 При хлорировании толуола в присутствии хлорида железа (III) получено два соединения с молекулярной формулой $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$. Хлорирование толуола на свету приводит также к соединению с молекулярной формулой $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$. Что это за соединения? Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 4 Соединение А состава C_7H_8 нитруется азотной кислотой в присутствии серной кислоты с образованием смеси соединений Б и В, имеющих общую формулу $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$. Окисление соединения А перманганатом калия в кислой среде приводит к соединению Г формулы $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Назовите соединения А, Б, В и Г, напишите уравнения соответствующих реакций.
- 5 Сколько граммов бензола прореагировало с бромом в присутствии бромида железа (III), если выделилось 224 мл бромоводорода (н. у.)?
Ответ: 0,78 г C_6H_6 .
- 6 Сколько литров водорода (н. у.) могут присоединить в присутствии катализатора 100 г смеси, состоящей из 25% бензола, 15% толуола, 25% гексена и 35% гексана?
Ответ: 61,2 л H_2 .
- 7 При нитровании 15,6 г бензола смесью концентрированных азотной и серной кислот выход мононитропроизводного составил 70%. Сколько граммов продукта получено?
Ответ: 17,22 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.
- 8 Углеводород состава C_9H_8 обесцвечивает бромную воду, при окислении образует бензойную кислоту, с аммиачным раствором оксида серебра даёт осадок. Установите строение углеводорода, приведите уравнения соответствующих реакций.

9 Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить стирол, используя только неорганические соединения.

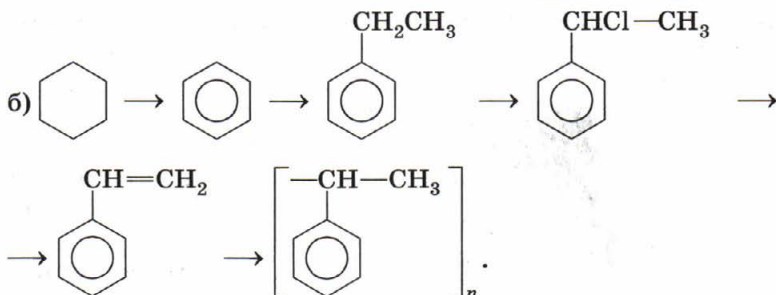
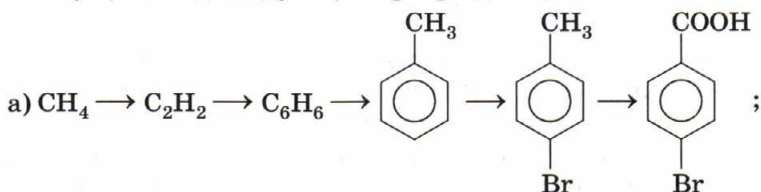
10 Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить указанные превращения. Укажите вещества X и Y и условия проведения синтезов:



11 Какие два вещества вступили в реакцию и в каких условиях, если в результате образовались следующие продукты:



12 Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



При необходимости укажите условия проведения реакций.

13 Найдите в сети Интернет видеозапись реакции горения бензола, обратите внимание на характер горения вещества. На горение какого из веществ — метана, этилена или ацетилен — наиболее похоже пламя бензола? Почему? Выдвиньте гипотезу и попытайтесь её обосновать.

§ 16 Природные источники углеводов

Вы уже знаете, что углеводороды являются важнейшим видом сырья для химической промышленности. В свою очередь, углеводороды достаточно широко распространены в природе и могут быть выделены из различных природных источников: нефти, попутного нефтяного и природного газа, каменного угля. Рассмотрим их подробнее.



Нефть — природная сложная смесь углеводородов, в основном алканов линейного и разветвлённого строения, содержащих в молекулах от 5 до 50 атомов углерода, с другими органическими веществами.

Состав нефти существенно зависит от места её добычи (месторождения); помимо алканов она может содержать циклоалканы и ароматические углеводороды.

Газообразные и твёрдые компоненты нефти растворены в её жидких составляющих, что и определяет её агрегатное состояние. Нефть — маслянистая жидкость тёмного (от бурого до чёрного) цвета с характерным запахом, нерастворимая в воде (рис. 33). Её плотность меньше, чем у воды. Попадая в водоёмы нефть расте-

кается по поверхности водной глади, препятствуя растворению кислорода и других газов воздуха в воде и вызывая гибель микроорганизмов и животных.

Существуют бактерии, способные использовать компоненты нефти в качестве пищи, преобразуя её в безвредные продукты своей жизнедеятельности. Понятно, что именно использование культур этих бактерий — наиболее экологически безопасный



Рис. 33. Нефтяной фонтан

и перспективный путь борьбы с загрязнением окружающей среды нефтью в процессе её добычи, транспортировки и переработки.

В природе нефть и попутный нефтяной газ, речь о котором пойдёт ниже, заполняют полости земных недр. Представляя собой смесь различных веществ, нефть не имеет постоянной температуры кипения. Понятно, что каждый её компонент сохраняет в смеси свои индивидуальные физические свойства, что и позволяет разделить нефть на её составляющие. Для этого её очищают от механических примесей, серосодержащих соединений и подвергают так называемой фракционной перегонке, или ректификации.

Перегонка осуществляется в специальных установках — ректификационных колоннах, в которых повторяют циклы конденсации и испарения жидких веществ, содержащихся в нефти (рис. 34).

Пары, образующиеся при кипении смеси веществ, обогащены более легкокипящим (т. е. имеющим более низкую температуру кипения) компонентом по сравнению с составом кипящей жидкости (рис. 35). Эти пары собирают, конденсируют (охлаждают до температуры ниже температуры кипения) и снова доводят до кипения. В этом случае образуются пары, ещё более обогащённые легкокипящим веществом. Многократным повторением этих циклов можно добиться практически полного разделения веществ, содержащихся в смеси.



Рис. 34. Ректификационные колонны

➔ **Фракционная перегонка** — физический способ разделения смеси компонентов с различными температурами кипения.



Рис. 35. Схема установки (ректификационной колонны) для непрерывной перегонки нефти и области применения нефтепродуктов

В ректификационную колонну поступает нефть, нагретая в трубчатой печи до температуры 320—350 °С. Ректификационная колонна имеет горизонтальные перегородки с отверстиями — так называемые тарелки, на которых происходит конденсация фракций нефти. На более высоких тарелках скапливаются легкокипящие фракции, на нижних — высококипящие.

В процессе ректификации нефть разделяют на следующие фракции:

- *ректификационные газы* — смесь низкомолекулярных углеводородов, преимущественно пропана и бутана, с температурой кипения ниже 40 °С;

- *газолиновая фракция (бензин)* — углеводороды состава от C_5H_{12} до $C_{11}H_{24}$ (температура кипения 40—200 °С); при более тонком разделении этой фракции получают *газолин* (петролейный эфир, 40—70 °С) и *бензин* (70—120 °С);

- *лигроиновая фракция* — углеводороды состава от C_8H_{18} до $C_{14}H_{30}$ (температура кипения 150—250 °С);

- *керосиновая фракция* — углеводороды состава от $C_{12}H_{26}$ до $C_{18}H_{38}$ (температура кипения 180—300 °С);

- *дизельное топливо* — углеводороды состава от $C_{13}H_{28}$ до $C_{19}H_{40}$ (температура кипения 200—350 °С).

Остаток перегонки нефти — *мазут* — содержит углеводороды с числом атомов углерода от 18 до 50. Перегонкой при пониженном давлении из мазута получают соляровое масло ($C_{18}H_{38}$ — $C_{25}H_{52}$), смазочные масла ($C_{28}H_{58}$ — $C_{38}H_{78}$), вазелин и парафин — легкоплавкие смеси твёрдых углеводородов. Твёрдый остаток перегонки мазута — *гудрон* и продукты его переработки — *битум* и *асфальт* используют для изготовления дорожных покрытий.

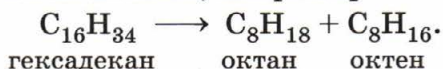
Полученные в результате ректификации нефти продукты подвергают химической переработке, включающей ряд сложных процессов. Один из них — *крекинг* нефтепродуктов. Вы уже знаете, что мазут разделяют на компоненты при пониженном давлении. Это объясняется тем, что при атмосферном давлении его составляющие начинают разлагаться, не достигнув температуры кипения. Именно процесс разложения углеводородов лежит в основе их крекинга.



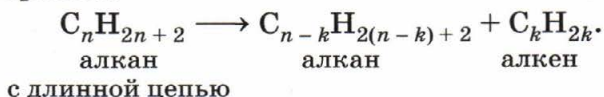
Крекинг — термическое разложение нефтепродуктов, приводящее к образованию углеводородов с меньшим числом атомов углерода в молекуле.

Различают несколько видов крекинга: термический, каталитический, восстановительный крекинг высокого давления.

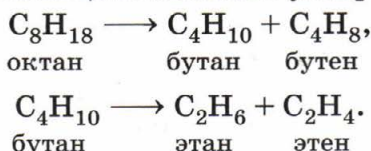
Термический крекинг заключается в расщеплении молекул углеводородов с длинной углеродной цепью на более короткие под действием высокой температуры (470—550 °C). В процессе расщепления наряду с алканами образуются алкены, например:



В общем виде эту реакцию можно записать следующим образом:



Образовавшиеся углеводороды могут снова подвергаться крекингу с образованием алканов и алкенов с ещё более короткой цепью атомов углерода в молекуле:



При термическом крекинге образуется много низкомолекулярных газообразных углеводородов, которые можно использовать как сырьё для получения спиртов, карбоновых кислот, высокомолекулярных соединений (например, полиэтилена).

Каталитический крекинг происходит в присутствии катализаторов, в качестве которых используют природные алюмосиликаты состава $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$.

Осуществление крекинга с применением катализаторов приводит к образованию углеводородов, имеющих разветвлённую или замкнутую цепь атомов углерода в молекуле. Содержание углеводородов такого строения в моторном топливе значительно повышает его

качество, в первую очередь детонационную устойчивость — октановое число бензина.

Крекинг нефтепродуктов протекает при высоких температурах, поэтому часто образуется нагар (сажа), загрязняющий поверхность катализатора, что резко снижает его активность.

Очистка поверхности катализатора от нагара (регенерация) — основное условие практического осуществления каталитического крекинга. Наиболее простым и дешёвым способом регенерации катализатора является его обжиг, при котором происходит окисление нагара кислородом воздуха. Газообразные продукты окисления (в основном углекислый и сернистый газы) удаляются с поверхности катализатора.

Каталитический крекинг — гетерогенный процесс, в котором участвуют твёрдое (катализатор) и газообразные (пары углеводородов) вещества. Очевидно, что регенерация катализатора, связанная со взаимодействием твёрдого нагара с кислородом воздуха — также гетерогенный процесс.

Гетерогенные реакции (газ — твёрдое вещество) протекают быстрее при увеличении площади поверхности твёрдого вещества. Поэтому катализатор измельчают, а его регенерацию и крекинг углеводородов ведут в «кипящем слое», знакомом вам по производству серной кислоты.

Каталитический крекинг осуществляют в специальной установке (рис. 36). Сырьё для крекинга, на-

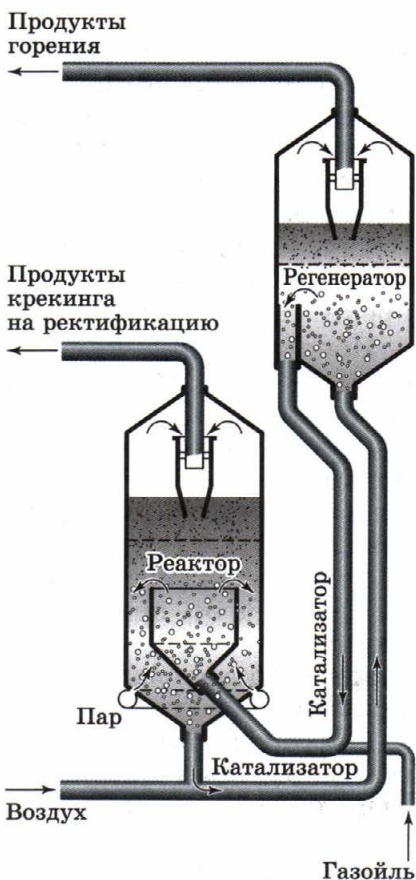


Рис. 36. Установка каталитического крекинга в «кипящем слое»

пример газойль, поступает в реактор конической формы. Так как нижняя часть реактора имеет меньший диаметр, скорость потока паров сырья весьма высока. Движущийся с большой скоростью газ захватывает частицы катализатора и уносит их в верхнюю часть реактора, где из-за увеличения его диаметра скорость потока понижается. Под действием силы тяжести частицы катализатора падают в нижнюю, более узкую часть реактора, откуда вновь выносятся вверх. Таким образом, каждая крупинка катализатора находится в постоянном движении и со всех сторон омывается газообразным реагентом.

Некоторые зёрна катализатора попадают во внешнюю, более широкую часть реактора и, не встречая сопротивления потока газа, опускаются в нижнюю часть, где подхватываются потоком газа и уносятся в регенератор. Там также в режиме «кипящего слоя» происходит обжиг катализатора и возвращение его в реактор.

Таким образом, катализатор циркулирует между реактором и регенератором, а газообразные продукты крекинга и обжига удаляются из них.

Использование катализаторов крекинга позволяет несколько увеличить скорость реакции и уменьшить её температуру, повысив качество продуктов крекинга.

Полученные углеводороды бензиновой фракции в основном имеют линейное строение, что приводит к невысокой детонационной устойчивости полученного бензина.

Углеводороды с молекулами разветвлённого строения обладают значительно большей детонационной стойкостью. Увеличить долю таких углеводородов в смеси, образующейся при крекинге, можно, добавляя в систему катализаторы изомеризации.

Месторождения нефти содержат, как правило, большие скопления так называемого попутного нефтяного газа, который собирается над нефтью и частично растворяется в ней под давлением вышележащих пород. Как и нефть, попутный нефтяной газ является ценным природным источником углеводородов. Он содержит в основном алканы, в молекулах которых от 1 до 6 атомов углерода. Очевидно, что по составу попутный неф-

тяной газ значительно беднее нефти. Однако, несмотря на это, он также широко используется и в качестве топлива, и в качестве сырья для химической промышленности. Ещё несколько десятилетий назад на большинстве месторождений нефти попутный нефтяной газ сжигали. В настоящее время, например в Сургуте, богатейшей нефтяной кладовой России, вырабатывают самую дешёвую в мире электроэнергию, используя как топливо попутный нефтяной газ.

Попутный нефтяной газ по сравнению с природным богаче по составу. При его фракционировании получают:

- *газовый бензин* — легколетучую смесь, состоящую в основном из пентана и гексана;
- *пропан-бутановую смесь*, легко переходящую в жидкое состояние при повышении давления;
- *сухой газ* — смесь, содержащую в основном метан и этан.

Газовый бензин, являясь смесью летучих компонентов с небольшой молекулярной массой, хорошо испаряется даже при низких температурах. Это позволяет использовать газовый бензин в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания на Крайнем Севере и как добавку к моторному топливу, облегчающую запуск двигателей в зимних условиях.

Пропан-бутановая смесь в виде сжиженного газа применяется как бытовое топливо (знакомые вам газовые баллоны на даче) и для заполнения зажигалок. Перевод автомобильного транспорта на сжиженный газ — один из путей преодоления глобального топливного кризиса и решения экологических проблем.

Сухой газ, близкий по составу к природному, также широко используется в качестве топлива.

Однако применение попутного нефтяного газа и его составляющих в качестве топлива далеко не самый перспективный путь его использования. Значительно более эффективно использовать компоненты попутного нефтяного газа в качестве сырья для химических производств. Из алканов, входящих в состав попутного нефтяного газа, получают водород, ацетилен, непредельные и ароматические углеводороды и их производные.

Газообразные углеводороды могут не только сопровождать нефть в земной коре, но и образовывать месторождения природного газа.



Природный газ — смесь газообразных предельных углеводородов с небольшой молекулярной массой.

Основным компонентом природного газа является метан, доля которого в зависимости от месторождения составляет от 75 до 99% по объёму. Кроме метана, в состав природного газа входят этан, пропан, бутан и изобутан, а также азот и углекислый газ.

Как и попутный нефтяной, природный газ используется и как топливо, и в качестве сырья для получения разнообразных органических и неорганических соединений.

Вы уже знаете, что из основного компонента природного газа — метана, получают водород, ацетилен и метиловый спирт, формальдегид и муравьиную кислоту, многие другие органические вещества. В качестве топлива природный газ используют на электростанциях, в котельных, в доменном и мартеновском производствах. Чиркая спичкой и зажигая газ в кухонной газовой горелке, вы запускаете цепную реакцию окисления алканов, входящих в состав природного газа.

Кроме нефти, природного и попутного нефтяного газов, природным источником углеводородов является каменный уголь.



Каменный уголь — твёрдое горючее полезное ископаемое, образовавшееся из остатков древних растений под землёй без доступа кислорода.

Каменный уголь образует мощные пласты в земных недрах. Его разведанные запасы значительно превышают запасы нефти. Как и нефть, каменный уголь содержит большое количество различных органических веществ. Одним из основных способов переработки ка-

менного угля является коксование — прокаливание без доступа воздуха. В результате коксования, которое проводят при температуре около 1000 °С, образуются:

- *коксовый газ*, в состав которого входят водород, метан, угарный и углекислый газы, примеси аммиака, азота и других газов;

- *каменноугольная смола*, содержащая несколько сотен различных органических веществ, в том числе бензол и его гомологи, фенол и ароматические спирты, нафталин и различные гетероциклические соединения;

- *надсмольная*, или *аммиачная, вода*, содержащая, как ясно из названия, растворённый аммиак, а также фенол, сероводород и другие вещества;

- *кокс* — твёрдый остаток коксования, практически чистый углерод.

Кокс используется в производстве чугуна, аммиак — в производстве азотных и комбинированных удобрений, а значение органических продуктов коксования трудно переоценить.

Таким образом, нефть, попутный нефтяной и природный газы, каменный уголь не только ценнейшие источники углеводородов, но и часть уникальной кладовой невозполнимых природных ресурсов, бережное и разумное использование которых — необходимое условие прогрессивного развития человеческого общества.

?

- 1 Перечислите основные природные источники углеводородов. Какие органические вещества входят в состав каждого из них? Что общего в их составах?
- 2 Опишите физические свойства нефти. Почему она не имеет постоянной температуры кипения?
- 3 Обобщив сообщения СМИ, опишите экологические бедствия, вызванные утечкой нефти, и способы преодоления их последствий.
- 4 Что такое ректификация? На чём основан этот процесс? Назовите получаемые в результате ректификации нефти фракции. Чем они отличаются друг от друга?
- 5 Что такое крекинг? Приведите уравнения трёх реакций, соответствующих крекингу нефтепродуктов.

- 6 Какие виды крекинга вы знаете? Что общего в этих процессах? Чем они отличаются друг от друга? В чём заключается принципиальное отличие продуктов крекинга разных видов?
- 7 Почему попутный нефтяной газ носит такое название? Каковы его основные компоненты и их применение?
- 8 Чем природный газ отличается от попутного нефтяного? Что общего в их составах? Приведите уравнения горения всех известных вам компонентов попутного нефтяного газа.
- 9 Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно получить бензол из природного газа. Укажите условия проведения этих реакций.
- 10 Что такое коксование? Каковы его продукты и их состав? Приведите уравнения реакций, характерных для известных вам продуктов коксования каменного угля.
- 11 Как вы думаете, почему сжигание нефти, каменного угля и попутного нефтяного газа далеко не самый рациональный способ их использования?
- 12 Найдите в Интернете данные по объёмам добычи природного газа и нефти в России за последние 5 лет. Постройте в Microsoft Office Excel соответствующие диаграммы в координатах год—объём добычи.
- 13 Подготовьте доклад на тему «История развития нефтяной промышленности в России». Воспользуйтесь материалами сайта <http://myrt.ru/inter/993-kreking-pererabotka-nefti.html>
- 14 По материалам сайта http://ru.wikipedia.org/wiki/Нефтеперерабатывающая_промышленность_России подготовьте сообщение на тему «Современное состояние нефтеперерабатывающей промышленности в России».
- 15 Подготовьте иллюстрированное сообщение о Московском нефтеперерабатывающем заводе по материалам, опубликованным на сайте <http://chemistry-chemists.com/forum/viewtopic.php?f=9&t=1024>

Глава четвёртая

Кислородсодержащие соединения

§ 17

Спирты

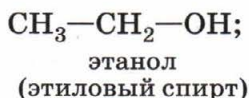
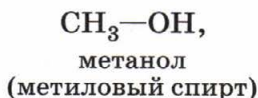
Строение



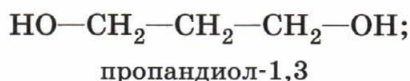
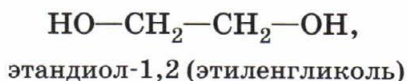
Спиртами называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп (групп —OH), соединённых с углеводородным радикалом.

По числу гидроксильных групп (атомности) спирты делятся на следующие группы:

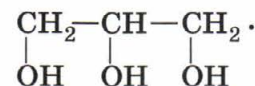
- *одноатомные*, например:



- *двухатомные (гликоли)*, например:



- *трёхатомные*, например:



пропантриол-1,2,3
(глицерин)

По характеру углеводородного радикала выделяют спирты:

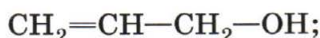
• *предельные*, содержащие в молекуле лишь предельные углеводородные радикалы, например:



этанол

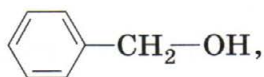
2-метилпропанол-2

• *непредельные*, содержащие в молекуле кратные (двойные и тройные) связи между атомами углерода, например:

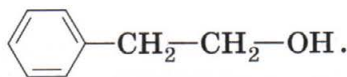


пропен-2-ол-1 (аллиловый спирт)

• *ароматические*, содержащие в молекуле бензольное кольцо и гидроксильную группу, связанные друг с другом не непосредственно, а через атомы углерода, например:

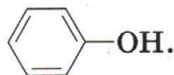


фенилметанол
(бензиловый спирт)



2-фенилэтанол

Органические вещества, содержащие в молекуле гидроксильные группы, связанные непосредственно с атомом углерода бензольного кольца, существенно отличаются по химическим свойствам от спиртов и поэтому выделяются в самостоятельный класс органических соединений — *фенолы*. Например:

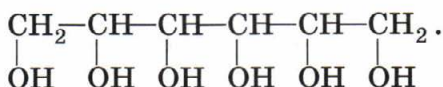


гидроксibenзол (фенол)

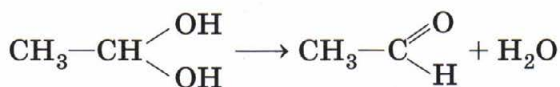
Подробнее со строением, свойствами и применением фенолов мы познакомимся в § 18.

Существуют и полиатомные (многоатомные) спирты, содержащие более трёх гидроксильных групп в молеку-

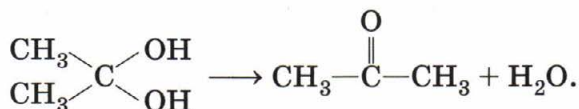
ле. Например, простейший шестиатомный спирт гексаол (сорбит):



Следует заметить, что спирты, содержащие две гидроксильные группы при одном атоме углерода, неустойчивы и самопроизвольно разлагаются (подвергаются дегидратации) с образованием альдегидов или кетон-ов:



или

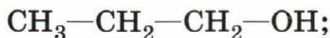


Непредельные спирты, содержащие гидроксильную группу у атома углерода, связанного двойной связью, называются *енолами*. Нетрудно догадаться, что название этого класса соединений образовано из суффиксов *-ен* и *-ол*, указывающих на присутствие в молекулах двойной связи и гидроксильной группы. Енолы, как правило, неустойчивы и самопроизвольно превращаются (изомеризируются) в карбонильные соединения — альдегиды и кетоны. Эта реакция обратима, а сам процесс, как вы уже знаете, называют *кет-енольной таутомерией*. Так, простейший енол — виниловый спирт чрезвычайно быстро изомеризируется в уксусный альдегид:



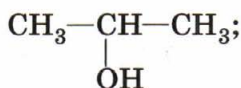
По характеру атома углерода, с которым связана гидроксильная группа, спирты делятся на три группы:

- *первичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с первичным атомом углерода, например:



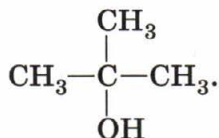
пропанол-1 (*n*-пропиловый спирт)

• *вторичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с вторичным атомом углерода, например:



пропанол-2 (изопропиловый спирт)

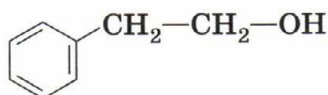
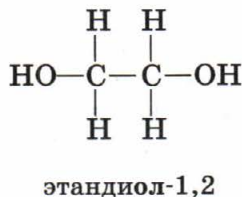
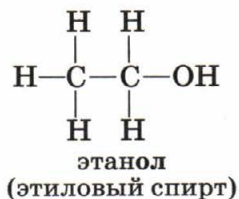
• *третичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с третичным атомом углерода, например:



2-метилпропанол-2 (*трет*-бутиловый спирт)

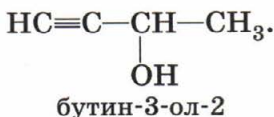
Номенклатура и изомерия

При образовании названий спиртов к названию углеводорода, соответствующего спирту, добавляют (родовой) суффикс **-ол**. Цифрами после суффикса указывают положение гидроксильной группы в главной цепи, а префиксами (*ди*-, *три*-, *тетра*- и т. д.) — их число.

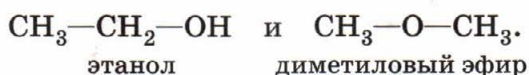


2-фенилэтанол

В нумерации атомов углерода в главной цепи положение гидроксильной группы приоритетно перед положением кратных связей:



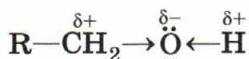
Начиная с третьего члена гомологического ряда у спиртов появляется изомерия положения функциональной группы (пропанол-1 и пропанол-2), а с четвёртого — изомерия углеродного скелета (бутанол-1; 2-метилпропанол-1). Для них характерна и межклассовая изомерия — спирты изомерны простым эфирам:



Физические свойства спиртов

Низшие и средние члены ряда предельных одноатомных спиртов, содержащие от одного до одиннадцати атомов углерода, — жидкости. Высшие спирты (начиная с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$) при комнатной температуре — твёрдые вещества. Низшие спирты имеют характерный алкогольный запах и жгучий вкус, хорошо растворимы в воде. По мере увеличения углеводородного радикала растворимость спиртов в воде понижается, например октанол уже не смешивается с водой.

Атом кислорода, входящий в гидроксильную группу молекул спиртов, отличается от атомов водорода и углерода по способности притягивать и удерживать электронные пары. Благодаря этому в молекулах спиртов имеются полярные связи $\text{C}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$.



Вследствие полярности связи $\text{O}-\text{H}$ и значительного частичного положительного заряда, локализованного (сосредоточенного) на атоме водорода, водород гидроксильной группы имеет кислотный характер. Этим он отличается от атомов водорода, входящих в углеводородный радикал.

Необходимо отметить, что атом кислорода гидроксильной группы имеет частичный отрицательный заряд и две неподелённые электронные пары, что даёт возможность спиртам образовывать особые, так называемые водородные связи между молекулами

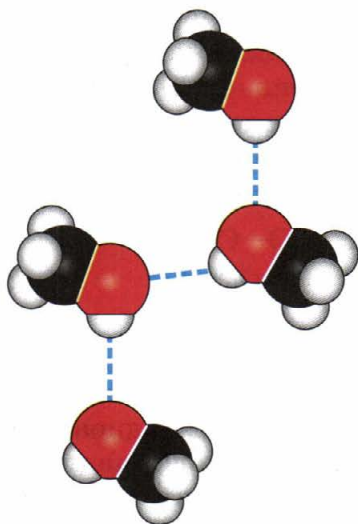


Рис. 37. Водородные связи между молекулами метанола

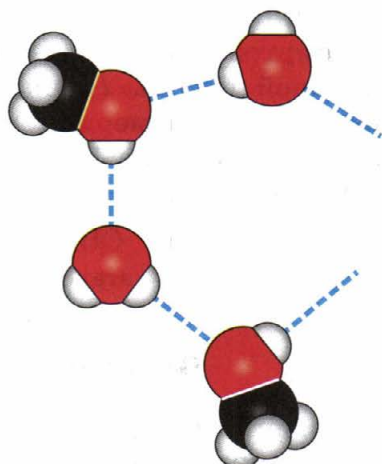
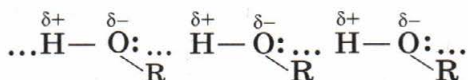


Рис. 38. Водородные связи между молекулами воды и метанола

(рис. 37, 38). Водородные связи возникают при взаимодействии частично положительно заряженного атома водорода одной молекулы спирта и частично отрицательно заряженного атома кислорода другой молекулы.



Именно благодаря водородным связям между молекулами спирты имеют anomalно высокие для своей молекулярной массы температуры кипения.

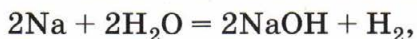
Так, пропан ($M_r(\text{C}_3\text{H}_8) = 44$) при обычных условиях является газом, а простейший из спиртов — метанол ($M_r(\text{CH}_3\text{OH}) = 32$) в обычных условиях жидкость.

Химические свойства

Свойства органических веществ определяются их составом и строением. Спирты подтверждают общее правило. Их молекулы включают в себя углеводородные и гидроксильные радикалы, поэтому химические свойства спиртов определяются взаимодействием и влиянием

друг на друга этих групп. Характерные для данного класса соединений свойства обусловлены наличием гидроксильной группы.

Взаимодействие спиртов с щелочными и щёлочно-земельными металлами. Для выявления влияния углеводородного радикала на гидроксильную группу необходимо сравнить свойства вещества, содержащего гидроксильную группу и углеводородный радикал, с одной стороны, и вещества, содержащего гидроксильную группу и не содержащего углеводородный радикал, — с другой. Такими веществами могут быть, например, этанол (или другой спирт) и вода. Водород гидроксильной группы молекул спиртов и молекул воды способен восстанавливаться щелочными и щёлочно-земельными металлами (замещаться на них):



С водой это взаимодействие идёт значительно активнее, чем со спиртом, и сопровождается большим выделением теплоты, что может приводить к взрыву. Это различие объясняется электронодонорными свойствами ближайшего к гидроксильной группе радикала. Обладая свойствами донора электронов (+I-эффектом), радикал несколько повышает электронную плотность на атоме кислорода, «насыщает» его за свой счёт, уменьшая тем самым полярность О—Н-связи и кислотный характер атома водорода гидроксильной группы в молекулах спиртов по сравнению с молекулами воды.

Алкоголяты щелочных и щёлочноземельных металлов подвергаются необратимому гидролизу при взаимодействии с водой. Например, при растворении этилата натрия в воде реакция протекает согласно уравнению:



Данная реакция подтверждает, что вода по своим кислотным свойствам (кислотному характеру водорода в гидроксильной группе) превосходит спирты. Таким образом, взаимодействие алкоголятов с водой можно рассматривать как взаимодействие соли очень слабой кис-

лоты (в данном случае в этом качестве выступает спирт, образовавший алкогольат) с более сильной кислотой (эту роль здесь играет вода).

Взаимодействие спиртов с галогеноводородами. Замещение гидроксильной группы на галоген приводит к образованию галогеналканов.

Например:



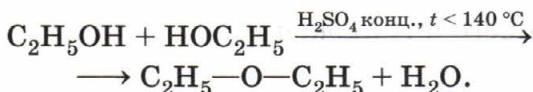
Данная реакция обратима.

Межмолекулярная дегидратация спиртов. Отщепление молекулы воды от двух молекул спирта при нагревании происходит в присутствии водоотнимающих средств:

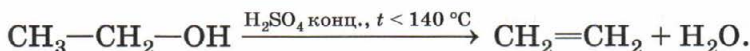


простой эфир

В результате межмолекулярной дегидратации спиртов образуются простые эфиры. Так, при нагревании этилового спирта с серной кислотой в диапазоне температур от 100 до 140 °C образуется диэтиловый (серный) эфир.

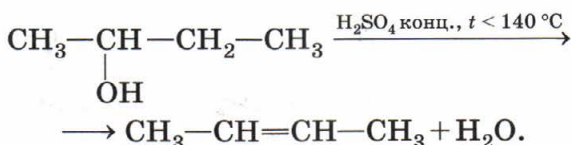


Внутримолекулярная дегидратация спиртов. При нагревании спиртов в присутствии водоотнимающих средств до более высокой температуры, чем температура межмолекулярной дегидратации, образуются алкены. Эта реакция обусловлена наличием атома водорода и гидроксильной группы при соседних атомах углерода. В качестве примера можно привести реакцию получения этена (этилена) при нагревании этанола выше 140 °C в присутствии концентрированной серной кислоты:

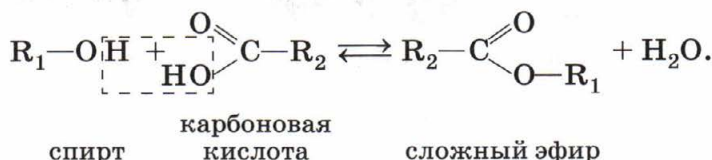


Внутримолекулярная дегидратация спиртов протекает в соответствии с *правилом Зайцева*: при отщеплении воды от вторичного или третичного спирта атом во-

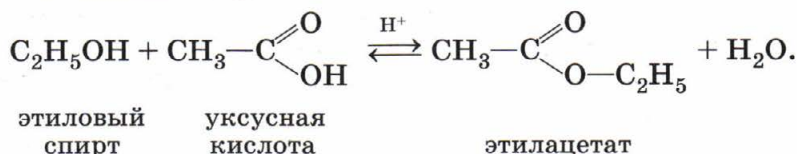
дорода отрывается от наименее гидрированного атома углерода. Так, при дегидратации бутанола-2 образуется бутен-2, а не бутен-1:



Взаимодействие спиртов с карбоновыми кислотами. В результате реакции образуются сложные эфиры (реакция этерификации):

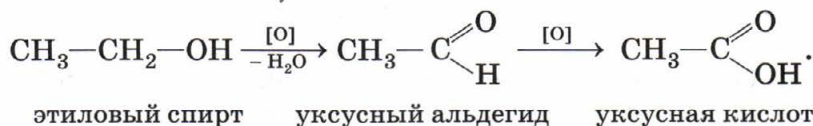


Например, при взаимодействии этилового спирта и уксусной кислоты образуется уксусно-этиловый эфир — этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты, уксусно-этиловый эфир):



Реакция этерификации катализируется сильными неорганическими кислотами.

Окисление спиртов. Обычно окисление спиртов проводят сильными окислителями, например дихроматом калия или перманганатом калия, в кислой среде. При этом действие окислителя направляется на атом углерода, связанный с гидроксильной группой. В зависимости от природы спирта и условий проведения реакции могут образовываться различные продукты. Так, первичные спирты окисляются сначала в альдегиды, а затем в карбоновые кислоты:



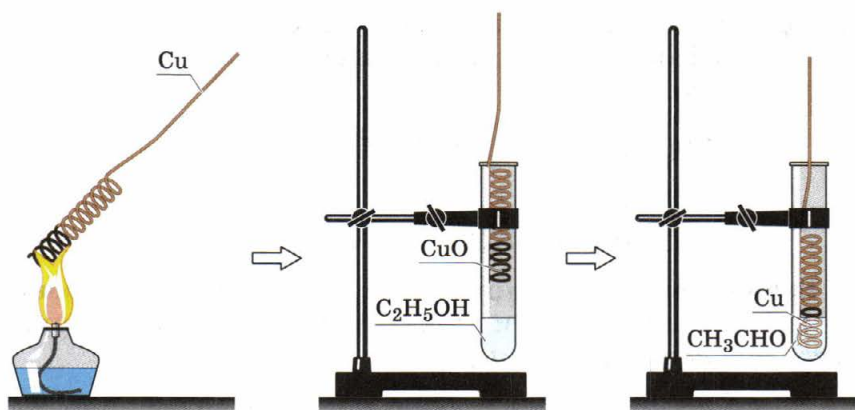
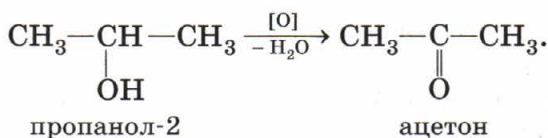


Рис. 39. Окисление этанола до этанала

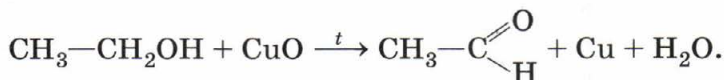
При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:



Третичные спирты достаточно устойчивы к окислению. Однако в жёстких условиях (сильный окислитель, высокая температура) возможно окисление третичных спиртов, которое происходит с разрывом углерод-углеродных связей, ближайших к гидроксильной группе.

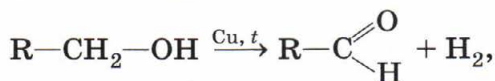
На окислении основана одна из качественных реакций на спирты. Если раскалённую в пламени спиртовки спираль из медной проволоки опустить в пробирку со спиртом, чёрный налёт оксида меди со спирали исчезает, восстанавливается характерная красноватая окраска металла (рис. 39).

Наблюдаемый аналитический эффект объясняется тем, что оксид меди (II) при нагревании окисляет гидроксильную группу первичных спиртов в альдегид-ную:

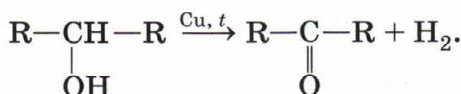


Дегидрирование спиртов. При пропускании паров спирта над металлическим катализатором, например

медью, серебром или платиной, нагретым до температуры 200—300 °С, первичные спирты превращаются в альдегиды, а вторичные — в кетоны:

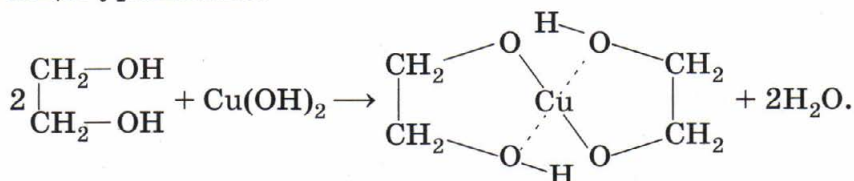


альдегид



кетон

Специфические свойства многоатомных спиртов. Присутствием в молекуле спирта одновременно нескольких гидроксильных групп обусловлены специфические свойства многоатомных спиртов, которые способны образовывать растворимые в воде ярко-синие комплексные соединения при взаимодействии со свежеполученным осадком гидроксида меди (II) (рис. 40). Например, для этиленгликоля можно записать следующее уравнение:



Одноатомные спирты не способны вступать в эту реакцию, поэтому она является качественной на многоатомные спирты.

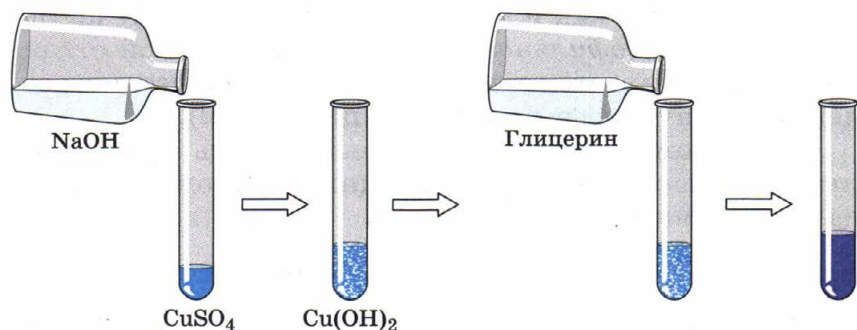


Рис. 40. Качественная реакция на многоатомные спирты

Свойства спиртов, обусловленные углеводородным радикалом. Наличие в молекулах спиртов углеводородных радикалов не может не сказаться на химических свойствах спиртов.

Химические свойства спиртов, обусловленные углеводородным радикалом, различны и зависят от характера последних. Так, все спирты горят; непредельные спирты, содержащие в молекуле двойную $C=C$ -связь, вступают в реакции присоединения, подвергаются гидрированию, реагируют с галогенами, например обесцвечивают бромную воду, и т. д.

Способы получения

Гидролиз галогеналканов. Вы уже знаете, что реакция образования галогеналканов при взаимодействии спиртов с галогеноводородами — обратима. Поэтому понятно, что спирты могут быть получены при гидролизе галогеналканов — реакции этих соединений с водой:

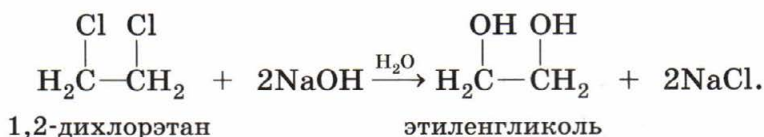


Рассмотрим получение спиртов из галогеналканов гидролизом галогенпроизводных углеводородов. Реакцию обычно проводят в щелочной среде. Выделяющаяся бромоводородная кислота нейтрализуется, поэтому реакция протекает практически до конца:

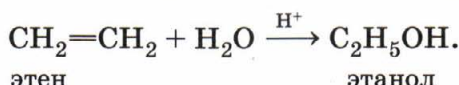


Эта реакция, как и многие другие, протекает по механизму *нуклеофильного замещения*, основной стадией которых является замещение, протекающее под воздействием нуклеофильной частицы (см. § 9).

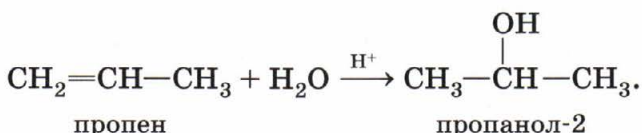
Многоатомные спирты можно получить при гидролизе галогеналканов, содержащих более одного атома галогена в молекуле. Например:



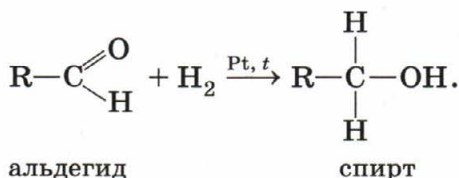
Гидратация алкенов. Присоединение воды по π -связи молекулы алкена — уже знакомая вам реакция:



Гидратация пропена приводит в соответствии с правилом Марковникова к образованию вторичного спирта — пропанола-2:



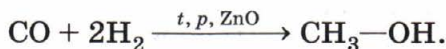
Гидрирование альдегидов и кетонов. Вы уже знаете, что окисление спиртов в мягких условиях приводит к образованию альдегидов или кетонов. Очевидно, что спирты могут быть получены при гидрировании (восстановлении водородом, присоединении водорода) альдегидов и кетонов:



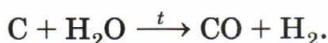
Окисление алкенов. Гликоли, как уже отмечалось (см. § 11), могут быть получены при окислении алкенов водным раствором перманганата калия. Например, этиленгликоль (этандиол-1,2) образуется при окислении этилена (этена) на холоду:



Специфические способы получения спиртов. Некоторые спирты получают характерными только для них способами. Так, метанол в промышленности получают при взаимодействии водорода с оксидом углерода (II) (угарным газом) при повышенном давлении и высокой температуре на поверхности катализатора (оксида цинка):



Необходимую для этой реакции смесь угарного газа и водорода, называемую также (подумайте почему!) «синтез-газ», получают при пропускании паров воды над раскалённым углем:



Брожение глюкозы. Этот способ получения этилового (винного) спирта известен человеку с древнейших времён:



глюкоза

Отдельные представители спиртов и их значение

Метанол (метиловый спирт CH_3OH) — бесцветная жидкость с характерным запахом и температурой кипения $64,7^\circ\text{C}$. Горит чуть голубоватым пламенем. Историческое название метанола — древесный спирт — объясняется одним из способов его получения — перегонкой твёрдых пород дерева (от греч. *methy* — вино, опьянеть; *hule* — вещество, древесина).

Метанол очень ядовит, поэтому требует осторожного обращения при работе с ним. Под действием фермента алкогольдегидрогеназы он превращается в организме в формальдегид и муравьиную кислоту, которые повреждают сетчатку глаза, вызывают гибель зрительного нерва и полную потерю зрения. Попадание в организм более 50 мл метанола вызывает смерть.

Этанол (этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) — бесцветная жидкость с характерным запахом и температурой кипения $78,3^\circ\text{C}$. Горюч. Смешивается с водой в любых соотношениях. Концентрацию (крепость) спирта обычно выражают в объёмных процентах. Медицинским спиртом называют продукт, полученный из пищевого сырья и содержащий 96% (по объёму) этанола и 4% (по объёму) воды. Для получения безводного этанола — «абсолютного спирта» этот продукт обрабатывают веществами, химически связывающими воду (оксид кальция, безводный сульфат меди (II) и др.).

Чтобы сделать спирт, используемый в технических целях, непригодным для питья, в него добавляют небольшие количества трудноотделимых ядовитых, плохо пахнущих и имеющих отвратительный вкус веществ и подкрашивают. Содержащий такие добавки спирт называют денатурированным или денатуратом.

Этанол используется в промышленности (рис. 41) для производства синтетического каучука, лекарственных препаратов, применяется как растворитель, входит в состав лаков и красок, парфюмерных средств. В медицине этиловый спирт — важнейшее дезинфицирующее средство.

Этанол используется для приготовления алкогольных напитков. Небольшие количества этилового спирта при попадании в организм человека снижают бо-



Рис. 41. Применение этанола: 1 — производство уксусной кислоты; 2 — косметика и парфюмерия; 3 — медицинские препараты; 4 — лекарственные средства; 5 — производство сложных эфиров; 6 — лаки; 7, 8 — синтетические каучуки

левую чувствительность и блокируют процессы торможения в коре головного мозга, вызывая состояние опьянения. Кроме того, этанол вызывает расширение кровеносных сосудов. Усиление потока крови в кожных капиллярах приводит к покраснению кожи и ощущению теплоты. В больших количествах этанол угнетает деятельность головного мозга (стадия торможения), вызывает нарушение координации движений. Промежуточный продукт окисления этанола в организме — ацетальдегид — крайне ядовит и вызывает тяжёлое отравление.

Систематическое употребление этилового спирта и содержащих его напитков приводит к стойкому снижению продуктивности работы головного мозга, гибели клеток печени и замене их соединительной тканью — циррозу печени.

Этандиол-1,2 (этиленгликоль) — бесцветная вязкая жидкость. Ядовит. Неограниченно растворим в воде. Водные растворы не кристаллизуются при температурах значительно ниже 0 °С, что позволяет применять его как компонент незамерзающих охлаждающих жидкостей — антифризов для двигателей внутреннего сгорания.

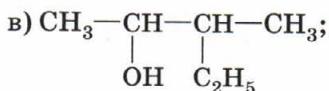
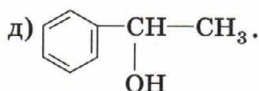
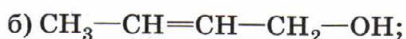
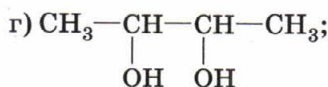
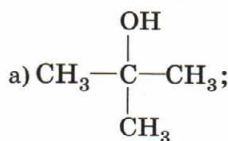
Пропантриол-1,2,3 (глицерин) — вязкая, сиропообразная жидкость, сладкая на вкус. Неограниченно растворим в воде. Нелетуч. В качестве составной части сложных эфиров входит в состав жиров и масел. Широко используется в косметике, фармацевтической и пищевой промышленности. В косметических средствах глицерин играет роль смягчающего и успокаивающего средства. Его добавляют к зубной пасте, чтобы предотвратить её высыхание. К кондитерским изделиям глицерин добавляют для предотвращения их кристаллизации. Им опрыскивают табак, в этом случае он действует как увлажнитель, предотвращающий высыхание и ломкость табачных листьев до переработки. Глицерин добавляют к клеям, чтобы предохранить их от слишком быстрого высыхания, и к пластикам, особенно к целлофану. В последнем случае он выполняет функцию пластификатора, действуя наподобие смазки между полимерными молекулами, придавая пластмассам необходимую гибкость и эластичность.

?

1 Какие вещества называются спиртами? По каким признакам классифицируют спирты? К каким спиртам следует отнести бутанол-2; бутен-3-ол-1; пентен-4-диол-1,2? Составьте структурные формулы перечисленных спиртов.

2 Сколько спиртов имеют молекулярную формулу $C_5H_{12}O$? Составьте структурные формулы этих веществ и назовите их. Только ли спиртам может соответствовать эта формула? Составьте структурные формулы двух веществ, имеющих формулу $C_5H_{12}O$ и не относящихся к спиртам.

3 Назовите вещества, структурные формулы которых приведены ниже.



4 Напишите структурную и эмпирическую формулы вещества, название которого 5-метилгексен-4-ин-1-ол-3. Сравните число атомов водорода в молекуле этого спирта с числом атомов водорода в молекуле алкана с таким же числом атомов углерода. Чем объясняется это различие?

5 Какой из спиртов — метанол или 2-метилпропанол-2 — будет активнее реагировать с натрием? Объясните свой ответ. Составьте уравнения соответствующих реакций.

6 Составьте уравнения реакций пропанола-2 (изопропилового спирта) с натрием и бромоводородом. Назовите продукты реакций и укажите условия их осуществления.

7 Смесь паров пропанола-1 и пропанола-2 пропустили над нагретым оксидом меди (II). Составьте уравнения реакции, которые могли произойти при этом. К каким классам органических соединений относятся их продукты?

8 Какие продукты могут образоваться при гидролизе 1,2-дихлорпропана? Составьте уравнения соответствующих реакций. Назовите продукты этих реакций.

- 9 Составьте уравнения реакций гидрирования, гидратации, галогенирования и гидрогалогенирования пропен-2-ола-1. Назовите продукты всех реакций.
- 10 Составьте уравнения взаимодействия глицерина с одним, двумя и тремя молями уксусной кислоты. Напишите уравнение гидролиза сложного эфира — продукта этерификации 1 моль глицерина и 3 моль уксусной кислоты.
- 11 При взаимодействии первичного предельного одноатомного спирта с натрием выделилось 8,96 л газа (н. у.). При дегидратации той же массы спирта образуется алкен массой 56 г. Установите все возможные структурные формулы спирта.
- 12 Объём углекислого газа, выделившегося при сжигании предельного одноатомного спирта, в 8 раз превосходит объём водорода, выделившегося при действии избытка натрия на то же количество спирта. Установите строение спирта, если известно, что при его окислении образуется кетон.
- 13 Найдите в Интернете видеозапись реакции дегидратации этанола в присутствии концентрированной серной кислоты. Каким образом достигается равномерное кипение реакционной смеси? Как доказать, что продуктом реакции является этилен? Почему при поджигании газа у газоотводной трубки экспериментатор делает вывод, что горит этилен, а не пары кипящего спирта?
- 14 Верны ли следующие суждения о свойствах спиртов?
 А. Алканолаы проявляют более слабые кислотные свойства по сравнению с водой.
 Б. Вторичные спирты окисляются легче, чем первичные.
 1) верно только А
 2) верно только Б
 3) верны оба суждения
 4) оба суждения неверны
- 15 Соотнесите название спирта и его молекулярную формулу.

НАЗВАНИЕ СПИРТА
 А) 2-метилпропанол-2
 Б) бутандиол-1,2
 В) бутен-2-ол-1
 Г) пропанол-2

ФОРМУЛА СПИРТА
 1) C_4H_8O
 2) $C_4H_{10}O_2$
 3) C_3H_8O
 4) $C_4H_{10}O$
 5) C_3H_6O
 6) $C_4H_8O_2$

- 16** До недавнего времени перед выходом в рейс водители проходили тест на алкоголь — так называемую пробу Раппопорта. Тест заключался в пропускании выдыхаемого воздуха через подкисленный раствор перманганата калия. Выскажите предположение, какой эффект должен был свидетельствовать о наличии в выдыхаемом воздухе паров этилового спирта. Свою гипотезу подтвердите уравнением химической реакции.

§ 18

Фенолы

Строение

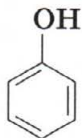
Гидроксильная группа в молекулах органических соединений может быть связана с ароматическим ядром непосредственно, а может быть отделена от него одним или несколькими атомами углерода. В зависимости от этого свойства вещества, вероятно, будут существенно отличаться друг от друга из-за взаимного влияния групп атомов (вспомните одно из положений теории А. М. Бутлерова). И действительно, органические соединения, содержащие ароматический радикал фенил C_6H_5 —, непосредственно связанный с гидроксильной группой, проявляют особые свойства, отличные от свойств спиртов. Такие соединения называют фенолами.



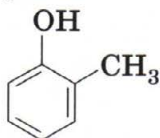
Фенолы — органические вещества, молекулы которых содержат ароматический цикл, связанный с одной или несколькими гидроксигруппами.

Так же как и спирты, фенолы классифицируют по атомности, т. е. по количеству гидроксильных групп.

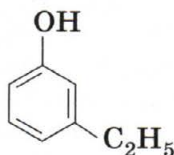
Одноатомные фенолы содержат в молекуле одну гидроксильную группу.



фенол
(гидроксibenзол)

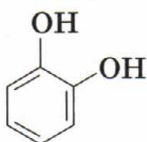


2-метилфенол
(орто-крезол)

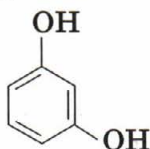


3-этилфенол

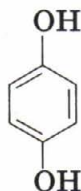
Многоатомные фенолы содержат в молекулах более одной гидроксильной группы.



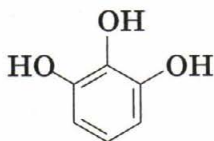
1,2-дигидрокси-
бензол
(орто-
дигидроксибензол,
пирокатехин)



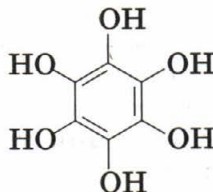
1,3-дигидрокси-
бензол
(мета-
дигидроксибензол,
резорцин)



1,4-дигидрокси-
бензол
(пара-
дигидроксибензол,
гидрохинон)



1,2,3-тригидроксибензол
(пирогаллол)



гексагидроксибензол

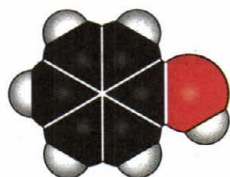


Рис. 42. Модель
молекулы
фенола

Существуют и другие многоатомные фенолы, содержащие три и более гидроксильные группы в бензольном кольце.

Познакомимся подробнее со строением и свойствами простейшего представителя этого класса — фенолом C_6H_5OH (рис. 42). Название этого вещества и легло в основу названия всего класса — фенолы.

Физические свойства

Твёрдое бесцветное кристаллическое вещество с резким характерным запахом, $t_{пл} = 43\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 181\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ядовит. Фенол при комнатной температуре незначительно растворяется в воде. Тривиальное название фенола — *карболовая кислота*. При попадании на кожу он вызывает ожоги, поэтому с фенолом необходимо обращаться осторожно.

Строение молекулы фенола

В молекуле фенола гидроксил непосредственно связан с атомом углерода бензольного ароматического ядра.



Вспомним строение групп атомов, образующих молекулу фенола.

Ароматическое кольцо состоит из шести атомов углерода, образующих правильный шестиугольник, вследствие sp^2 -гибридизации электронных орбиталей шести атомов углерода. Эти атомы связаны σ -связями. Не участвующие в образовании σ -связей p -электроны каждого атома углерода, перекрывающиеся по разные стороны плоскости σ -связей, образуют две части единого шестиэлектронного π -облака, охватывающего всё бензольное кольцо (ароматическое ядро). В молекуле бензола C_6H_6 ароматическое ядро абсолютно симметрично, единое электронное π -облако равномерно охватывает кольцо атомов углерода под и над плоскостью молекулы (рис. 43, а).

Ковалентная связь между атомами кислорода и водорода гидроксильного радикала сильно полярна. Общее электронное облако связи $O-H$ смещено в сторону атома кислорода. В результате на атоме кислорода возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме водорода — частичный положительный заряд. Кроме того, атом кислорода в гидроксильной группе имеет две неподелённые, принадлежащие только ему электронные пары: $:\ddot{O} \leftarrow H$.

В молекуле фенола гидроксильный радикал взаимодействует с ароматическим ядром, при этом неподелённые электронные пары атома кислорода взаимодействуют

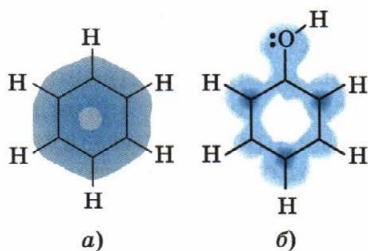
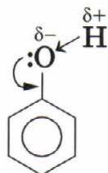


Рис. 43. Сравнительная схема распределения электронной плотности в молекулах:

а — бензола; б — фенола

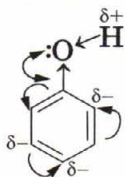
с π -облаком бензольного кольца, образуя единую электронную систему. Такое взаимодействие неподелённых электронных пар и облаков π -связей называют, как вы знаете, *p, \pi*-сопряжением (см. с. 148). В результате сопряжения неподелённой электронной пары атома кислорода гидроксигруппы с электронной системой бензольного кольца уменьшается электронная плотность на атоме кислорода. Это снижение компенсируется за счёт большей поляризации связи O—H, что, в свою очередь, приводит к увеличению положительного заряда на атоме водорода.



Следовательно, водород гидроксильной группы в молекуле фенола имеет кислотный характер.

Сопряжение электронов бензольного кольца и гидроксильной группы сказывается не только на её свойствах, но и на реакционной способности бензольного кольца.

В самом деле, как вы помните, сопряжение неподелённых пар атома кислорода с π -облаком бензольного кольца приводит к перераспределению электронной плотности в нём (рис. 43, б). Она понижается у атома углерода, связанного с OH-группой (сказывается влияние электронных пар атома кислорода), и повышается у соседних с ним атомов углерода, т. е. в положениях 2 и 6, или *орто*-положениях. Очевидно, что повышение электронной плотности у этих атомов углерода бензольного кольца приводит к локализации (сосредоточению) отрицательного заряда на них. Под влиянием этого заряда происходит дальнейшее перераспределение электронной плотности в ароматическом ядре — смещение её от 3-го и 5-го атомов (*мета*-положение) к 4-му (*орто*-положение). Эти процессы можно выразить формулой.



Таким образом, наличие гидроксильного радикала в молекуле фенола приводит к изменению π -облака бензольного кольца, увеличению электронной плотности у 2, 4 и 6-го атомов углерода (*орто*-, *пара*-положения) и уменьшению электронной плотности у 3-го и 5-го атомов углерода (*мета*-положения).

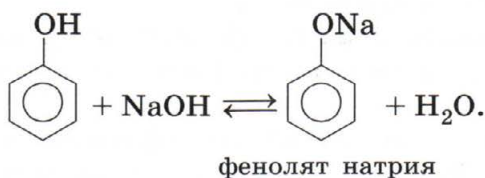
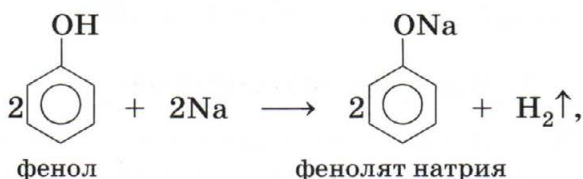
Локализация электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях делает их наиболее вероятными для атак электрофильных частиц при взаимодействии с другими веществами.

Следовательно, влияние радикалов, составляющих молекулу фенола, взаимно, и оно определяет его характерные свойства.

Химические свойства фенола

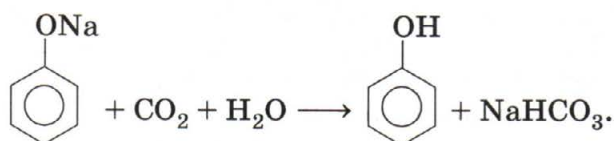
Кислотные свойства

Как уже было сказано, атом водорода гидроксильной группы фенола обладает кислотным характером. Кислотные свойства у фенола выражены сильнее, чем у воды и спиртов. В отличие от спиртов и воды фенол реагирует не только с щелочными металлами, но и с щелочами с образованием фенолятов:

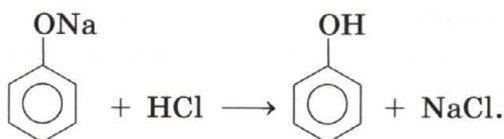


Однако кислотные свойства у фенолов выражены слабее, чем у неорганических и карбоновых кислот. Так, например, кислотные свойства фенола примерно в 3000 раз слабее, чем у угольной кислоты. Поэтому, про-

пуская через водный раствор фенолята натрия углекислый газ, можно выделить свободный фенол:



Добавление к водному раствору фенолята натрия соляной или серной кислоты также приводит к образованию фенола:



Качественная реакция на фенол

Фенол реагирует с хлоридом железа (III) с образованием окрашенного в фиолетовый цвет комплексного соединения. Эта реакция позволяет обнаруживать его даже в очень незначительных количествах. Другие фенолы, содержащие одну или несколько гидроксильных групп в бензольном кольце, также дают яркое окрашивание от сине-фиолетовых до красно-коричневых оттенков в реакции с хлоридом железа (III).

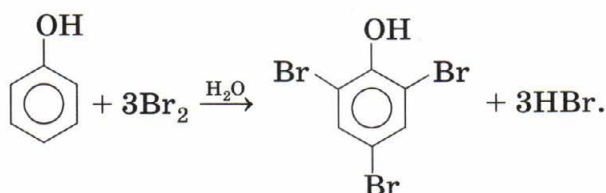
Реакции бензольного кольца

Наличие гидроксильного заместителя значительно облегчает протекание реакций электрофильного замещения в бензольном кольце.

Бромирование фенола. В отличие от бензола, для бромирования фенола не требуется добавления катализатора.

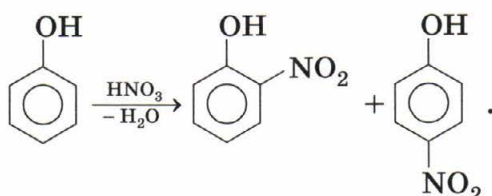
Кроме того, взаимодействие с фенолом протекает селективно (избирательно): атомы брома направляются в *орто*- и *пара*-положения, замещая находящиеся там атомы водорода. Селективность замещения объясняется рассмотренными выше особенностями электронного строения молекулы фенола.

Так, при взаимодействии фенола с бромной водой образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола:

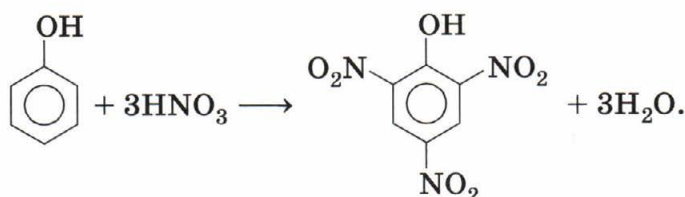


Эта реакция, как и реакция с хлоридом железа (III), служит для обнаружения фенола.

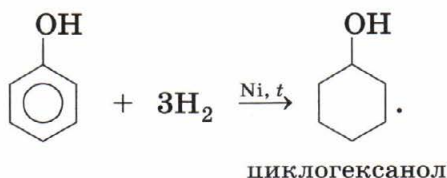
Нитрование фенола. Реакция также происходит легче, чем нитрование бензола. С разбавленной азотной кислотой она идёт при комнатной температуре. В результате образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров нитрофенола:



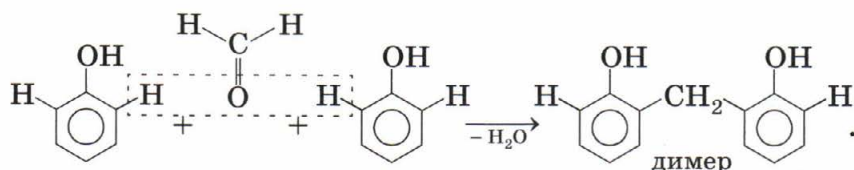
При использовании концентрированной азотной кислоты образуется 2,4,6-тринитрофенол — пикриновая кислота, взрывчатое вещество:



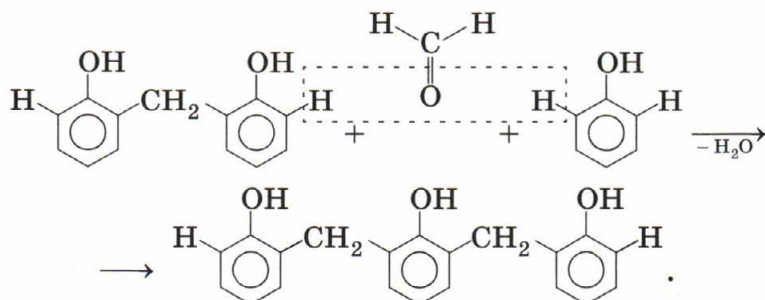
Гидрирование ароматического ядра фенола. В присутствии катализатора реакция происходит легко:



Поликонденсация фенола с альдегидами. С формальдегидом реакция происходит с образованием продуктов — фенолоформальдегидных смол и твёрдых полимеров. Взаимодействие фенола с формальдегидом можно описать схемой:



Вы, наверное, заметили, что в молекуле димера сохраняются «подвижные» атомы водорода, а значит, при достаточном количестве реагентов возможно продолжение реакции:



Реакция **поликонденсации** — получения полимера, протекающая с выделением побочного низкомолекулярного продукта (например, воды, аммиака и др.), может продолжаться и далее (до полного израсходования одного из реагентов) с образованием огромных макромолекул. Процесс можно описать суммарным уравнением

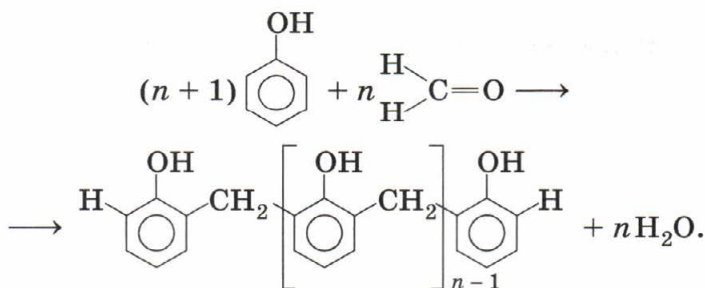




Рис. 44. Применение фенола: 1—5 — фенолоформальдегидная смола (линолеум 1, синтетическое волокно 2, ДСП 3, мебель 4, клеи 5); 6, 7 — получение органических соединений (пестициды 6, лекарственные средства 7)

Образование линейных молекул происходит при обычной температуре. При нагревании образующийся продукт приобретает разветвлённое строение. Он твёрдый и нерастворимый в воде. В результате нагревания фенолоформальдегидной смолы линейного строения с избытком альдегида получают твёрдые пластические массы с уникальными свойствами.

Фенол и продукты на его основе находят широкое применение (рис. 44). Полимеры на основе фенолоформальдегидных смол применяют для изготовления лаков и красок. Пластмассовые изделия, изготовленные на основе этих смол, устойчивы к нагреванию, охлаждению, действию воды, щелочей и кислот, также они обладают высокими диэлектрическими свойствами. Из полимеров на основе фенолоформальдегидных смол изготавливают детали электроприборов, корпуса сило-

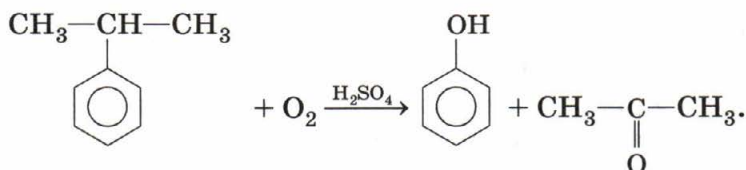
вых агрегатов и детали машин, полимерную основу печатных плат для радиоприборов.

Клеи на основе фенолоформальдегидных смол способны надёжно соединять детали самой различной природы, сохраняя высочайшую прочность соединения в очень широком диапазоне температур. Такой клей применяется для крепления металлического цоколя ламп освещения к стеклянной колбе. Теперь вам стало понятно почему.

Способы получения

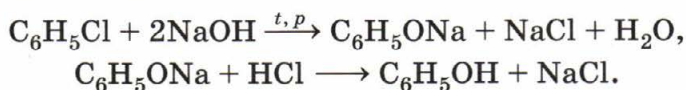
Получение фенола из каменноугольной смолы. Способ, открытый ещё в XIX в., до сих пор широко используется в промышленности (см. § 16).

Кумольный способ. В настоящее время это основной промышленный метод получения фенола. Сущность реакции заключается в окислении изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха с последующим разложением промежуточных продуктов серной кислотой. Это довольно сложный многоступенчатый процесс. В уравнении реакции мы приведём лишь исходные вещества и конечные продукты:



По данной реакции помимо самого фенола получают ещё один ценный продукт — ацетон.

Получение из галогенаренов. При нагревании хлорили бромпроизводных аренов с щелочами при повышенном давлении получают фенолят щелочного металла, который после обработки сильной кислотой превращают в фенол:



Вспомните, каким образом из бензола получают хлорбензол.



1 Назовите вещества по их структурным формулам.

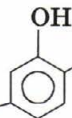
а) $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$;



б) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$;



в) $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CH}_3$.



2 Объясните, почему кислотные свойства фенола выражены сильнее, чем кислотные свойства воды и спиртов.

3 При пропускании углекислого газа через водный раствор фенолята натрия реакционная смесь помутнела и приобрела характерный запах. Объясните изменения и приведите уравнения реакций в молекулярном, полном и сокращённом ионном виде.

4 Смесь предельного одноатомного спирта и фенола массой 3,25 г реагирует с 600 г 2%-й бромной воды. Такая же смесь реагирует с избытком натрия, при этом образуется 448 мл газа (н. у.). Определите молекулярную формулу предельного одноатомного спирта и массовые доли веществ в смеси.

Ответ: $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 27,7% $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 72,3% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

5 В трёх пробирках без подписи находятся водные растворы пропанола-1, глицерина и фенола. С помощью каких реагентов можно определить каждый из растворов? Напишите уравнения соответствующих реакций.

6 Массовые доли углерода и водорода в гомологе фенола равны соответственно 77,78 и 7,41%. Определите формулу вещества. Сколько изомерных фенолов имеют такую формулу?

7 Расположите указанные вещества в порядке усиления кислотных свойств: а) фенол; б) 2-метилфенол; в) 2,4,6-триметилфенол; г) 2,4,6-тринитрофенол; д) 4-нитрофенол.

8 Напишите развёрнутые структурные формулы *орто*-нитрофенола и *пара*-нитрофенола. В каком из этих соединений возможно образование внутримолекулярной водородной связи? Между какими атомами? Возможно ли образо-

вание межмолекулярной водородной связи для другого изомера? Выскажите предположение, как образование водородных связей отражается на температуре плавления изомерных нитрофенолов. Свою гипотезу подтвердите или опровергните справочными данными по температуре плавления веществ.

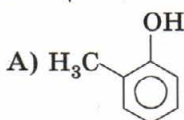
- 9 Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

бензол \longrightarrow изопропилбензол \longrightarrow фенол \longrightarrow фенолят натрия \longrightarrow 2,4,6-тринитрофенол.

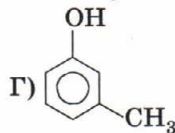
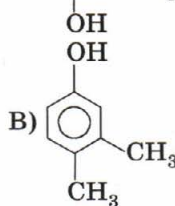
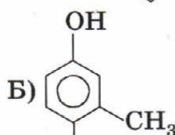
- 10 Установите соответствие между структурной формулой вещества и его названием.

ФОРМУЛА
ВЕЩЕСТВА

НАЗВАНИЕ ВЕЩЕСТВА



- 1) 2,4-диметилфенол
- 2) 1,4-дигидрокси-3-метилбензол
- 3) 2-метилфенол
- 4) 1,4-дигидрокси-2-метилбензол
- 5) 5-метилфенол
- 6) 3-метилфенол



- 11 Щелочной гидролиз галогеналканов с образованием спиртов протекает сравнительно легко. Напишите уравнение реакции хлорэтана с водным раствором гидроксида натрия.

Взаимодействие галогенаренов с щелочами протекает в очень жестких условиях — при сплавлении реагентов. Выскажите предположение относительно низкой реакционной способности хлорбензола в реакциях нуклеофильного замещения. Напишите уравнение реакции хлорбензола с гидроксидом калия.

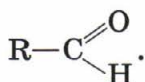
§ 19 Альдегиды и кетоны

Строение

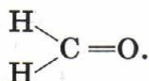


Альдегиды — органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу >C=O , соединённую с атомом водорода и углеводородным радикалом.

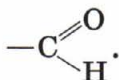
Общая формула альдегидов имеет вид



В простейшем альдегиде — формальдегиде — роль углеводородного радикала играет атом водорода:

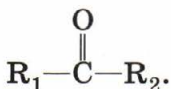


Карбонильную группу, связанную с атомом водорода, часто называют *альдегидной*:



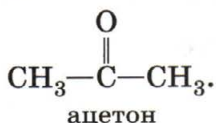
Органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами, называют **кетонами**.

Общая формула кетонов имеет вид



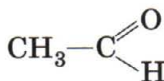
Карбонильную группу кетонов называют **кетогруппой**.

В простейшем кетоне — ацетоне — карбонильная группа связана с двумя метильными радикалами:

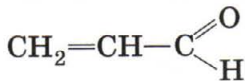


Номенклатура и изомерия

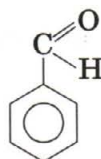
В зависимости от строения углеводородного радикала, связанного с альдегидной группой, различают предельные, непредельные, ароматические, гетероциклические и другие альдегиды.



уксусный альдегид
(этаналь)

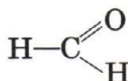


акролеин
(пропеналь)

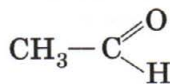


бензальдегид
(бензойный альдегид)

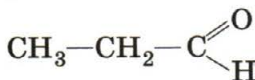
В соответствии с номенклатурой ИЮПАК названия предельных альдегидов образуются от названия алкана с тем же числом атомов углерода в молекуле с помощью суффикса **-аль**. Например:



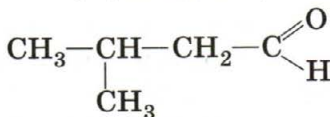
метаналь
(формальдегид, рис. 45)



этаналь
(ацетальдегид)



пропаналь



3-метилбутаналь

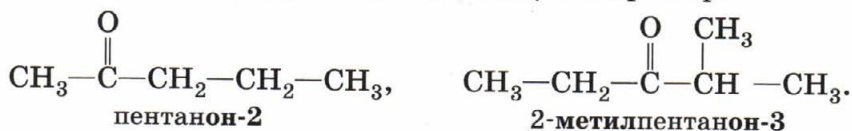


Рис. 45. Модель молекулы формальдегида

Нумерацию атомов углерода главной цепи начинают с атома углерода альдегидной группы. Поскольку эта функциональная группа всегда располагается на конце углеродной цепи, альдегидный атом углерода получает номер 1 и указывать цифрой положение этой группы в названии вещества нет необходимости.

Наряду с систематической номенклатурой используют и тривиальные названия широко применяемых альдегидов (табл. 6). Эти названия, как правило, образованы от названий карбоновых кислот, соответствующих альдегидам.

Для названия кетонов по систематической номенклатуре кетогруппу обозначают суффиксом **-он** и цифрой, которая указывает номер атома углерода карбонильной группы (нумерацию следует начинать от ближайшего к кетогруппе конца цепи). Например:



Для альдегидов характерен только один вид структурной изомерии — изомерия углеродного скелета, которая возможна с бутаналь (см. табл. 6), а для кетонов

**ТРИВИАЛЬНЫЕ НАЗВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ
КИПЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЛЬДЕГИДОВ**

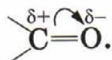
Таблица 6

Альдегид	Систематическое название (ИЮПАК)	Тривиальное название	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
HCHO	Метаналь	Муравьиный альдегид, формальдегид	-21
CH_3CHO	Этаналь	Уксусный альдегид	21
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	Пропаналь	Пропионовый альдегид	48
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	Пропеналь	Акролеин	53
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	Бутаналь	Масляный альдегид	74
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CHO}$	2-Метилпропаналь	Изомасляный альдегид	64
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	Пентаналь	Валериановый альдегид	103
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	Бензальдегид	Бензойный альдегид	179

также и изомерия положения карбонильной группы (запишите структурные формулы изомеров пентанона и назовите их). Кроме этого, для них характерна и межклассовая изомерия (пропаналь и пропанон).

Физические свойства

В молекуле альдегида или кетона вследствие большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с углеродным атомом связь $C=O$ сильно поляризована за счёт смещения электронной плотности π -связи к кислороду:



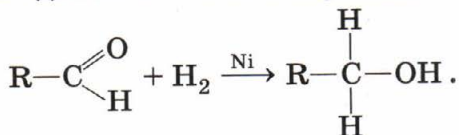
Альдегиды и кетоны — полярные вещества с избыточной электронной плотностью на атоме кислорода. Низшие члены ряда альдегидов и кетонов (формальдегид, уксусный альдегид, ацетон) растворимы в воде неограниченно. Их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов (см. табл. 6). Это связано с тем, что в молекулах альдегидов и кетонов, в отличие от спиртов, нет подвижных атомов водорода и они не образуют ассоциатов за счёт водородных связей. Низшие альдегиды имеют резкий запах. У альдегидов, содержащих от четырёх до шести атомов углерода в цепи, неприятный запах. Высшие альдегиды и кетоны обладают цветочными запахами и применяются в парфюмерии.

Химические свойства предельных альдегидов и кетонов

Наличие альдегидной группы в молекуле определяет характерные свойства альдегидов.

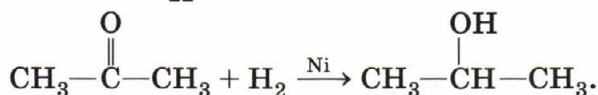
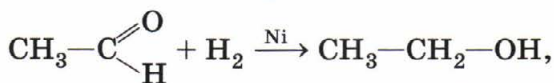
Реакции восстановления

Присоединение водорода к молекулам альдегидов происходит по двойной связи в карбонильной группе:



Продуктом гидрирования альдегидов являются первичные спирты, кетонов — вторичные спирты.

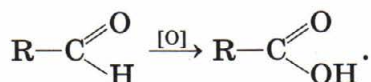
Так, при гидрировании уксусного альдегида на никелевом катализаторе образуется этиловый спирт, при гидрировании ацетона — пропанол-2:



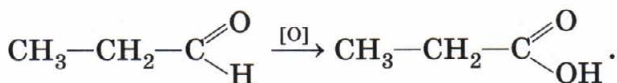
Гидрирование альдегидов — реакция восстановления, при которой понижается степень окисления атома углерода, входящего в карбонильную группу.

Реакции окисления

Альдегиды способны не только восстанавливаться, но и окисляться. При окислении альдегиды образуют карбоновые кислоты. Схематично этот процесс можно представить так:



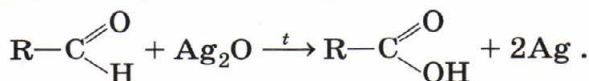
Из пропионового альдегида (пропаналь), например, образуется пропионовая кислота:



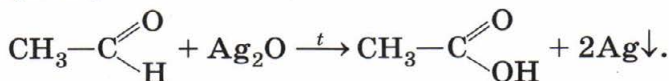
пропионовый альдегид
(пропаналь)

пропионовая кислота
(пропановая кислота)

Альдегиды окисляются даже кислородом воздуха и такими слабыми окислителями, как аммиачный раствор оксида серебра. В упрощённом виде этот процесс можно выразить уравнением реакции:



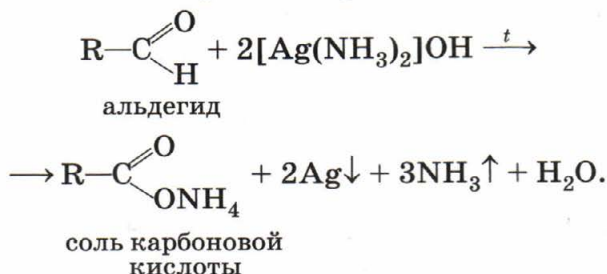
Например:



уксусный альдегид
(этаналь)

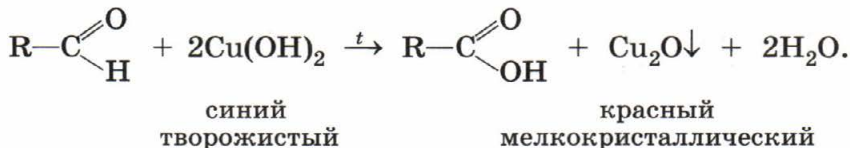
уксусная (этановая)
кислота

Более точно этот процесс отражает уравнение:



Если поверхность сосуда, в котором проводится реакция, была предварительно обезжирена, то образующееся в ходе реакции серебро покрывает её тонкой ровной плёнкой, образуя зеркальную поверхность. Поэтому эту реакцию называют *реакцией «серебряного зеркала»*. Её широко используют для изготовления зеркал, серебрения украшений и ёлочных игрушек.

Окислителем альдегидов может выступать и свежеосаждённый гидроксид меди (II). Образующийся в ходе реакции гидроксид меди (I) CuOH сразу разлагается на оксид меди (I) красного цвета и воду:



Эта реакция, так же как реакция «серебряного зеркала», используется для обнаружения альдегидов (рис. 46).

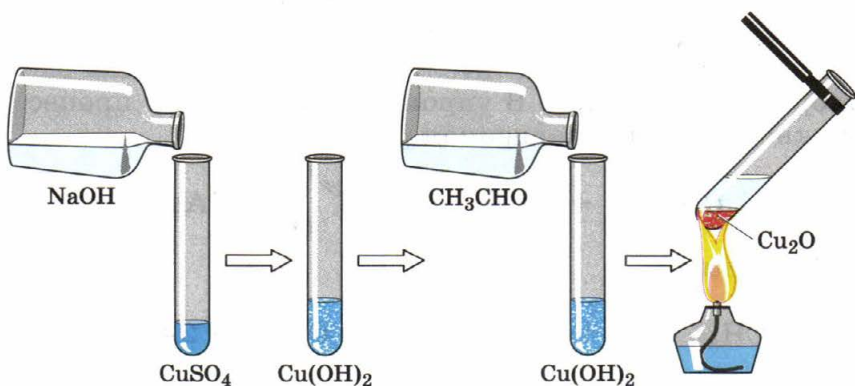


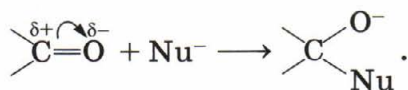
Рис. 46. Качественная реакция альдегида с гидроксидом меди (II)

Кетоны не окисляются ни кислородом воздуха, ни таким слабым окислителем, как аммиачный раствор оксида серебра.

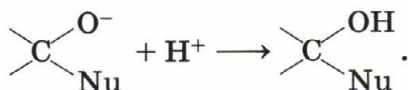
Реакции присоединения

Так как в состав карбонильной группы входит двойная связь, альдегиды и кетоны способны вступать в реакции присоединения. Связь $C=O$ полярна, на атоме углерода сосредоточен частичный положительный заряд.

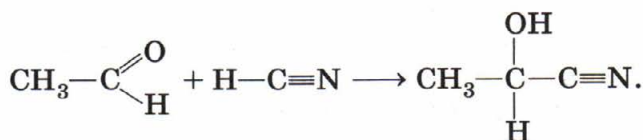
Альдегиды и кетоны вступают в реакции *нуклеофильного присоединения*. Такие реакции начинаются с взаимодействия атома углерода карбонильной группы со свободной электронной парой нуклеофильного реагента (Nu):



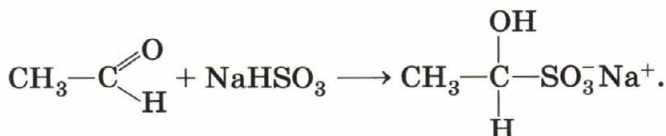
Затем образовавшийся анион присоединяет протон или другой катион:



При нуклеофильном присоединении циановодорода в присутствии следов щелочей к альдегидам и кетонам образуются гидроксинитрилы (циангидрины):

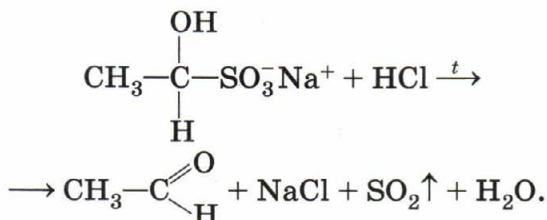


Альдегиды и метилкетоны вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с гидросульфитом натрия:

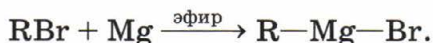


Образующиеся при этом гидросульфитные производные альдегидов и кетонов при нагревании с минераль-

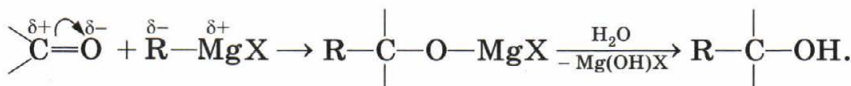
ными кислотами разлагаются с образованием первоначальных карбонильных соединений:



Альдегиды и кетоны способны присоединять магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра). Эти соединения получают взаимодействием металлического магния с галогеналканом в абсолютном (обезвоженном) диэтиловом эфире:

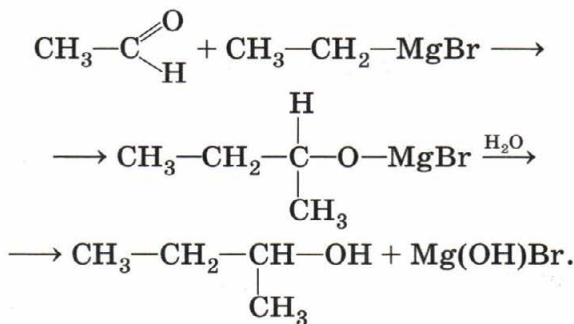


Углеводородный радикал R магнийорганического соединения, на котором сосредоточен частичный отрицательный заряд, присоединяется к атому углерода карбонильной группы, а остаток MgX — к атому кислорода:



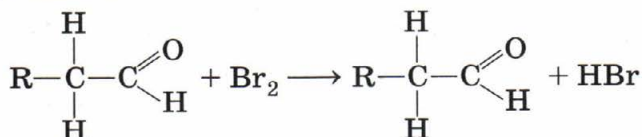
После разложения полученного продукта водным раствором кислоты образуется спирт.

Используя эту реакцию, из формальдегида можно получить первичный спирт, из любого другого альдегида — вторичный спирт, а из кетона — третичный спирт. Например, из уксусного альдегида и этилмагнийбромидом может быть получен бутанол-2:

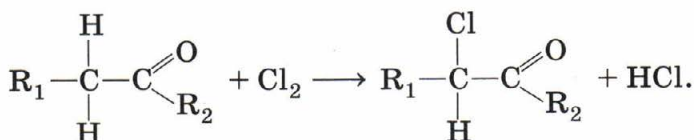


Альдегиды и кетоны реагируют с галогенами, вступая в *реакцию замещения* (α -галогенирования), даже в отсутствие освещения. При этом на галоген замещаются только атомы водорода при соседнем с карбонильной группой атоме углерода (атомы водорода при α -углеродном атоме).

Не рассматривая механизм реакции, можно записать уравнения:



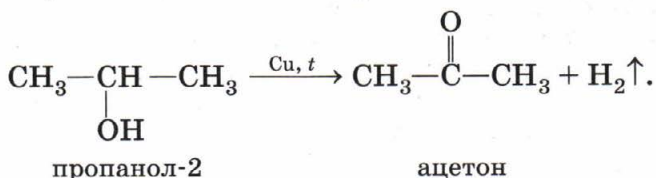
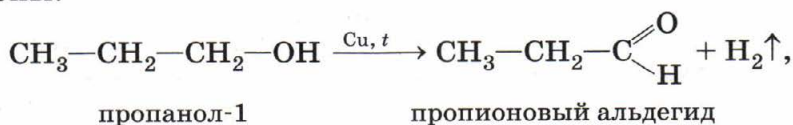
или



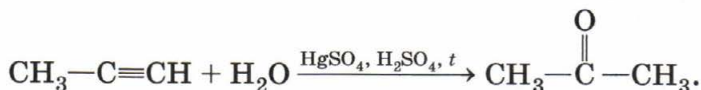
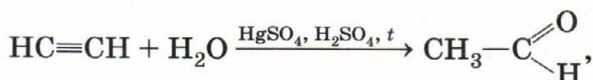
Альдегиды вступают в реакцию *поликонденсации*. Изучая фенолы, мы подробно рассмотрели взаимодействие метаналь (формальдегида) с фенолом (см. § 18), приводящее к образованию фенолоформальдегидных смол.

Способы получения

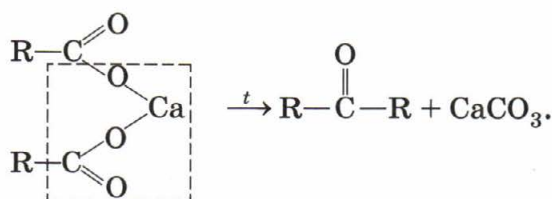
Альдегиды и кетоны могут быть получены *окислением* или *дегидрированием спиртов*. Эти реакции подробно рассмотрены в § 17. Ещё раз отметим, что при окислении или дегидрировании первичных спиртов могут быть получены альдегиды, а вторичных спиртов — кетоны:



Реакция Кучерова (гидратация алкинов) рассмотрена в § 13. Напомним, что из ацетиленов в результате реакции получается уксусный альдегид, из гомологов ацетиленов — кетоны:



При нагревании кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот образуются кетон и карбонат металла:



Отдельные представители альдегидов и их значение

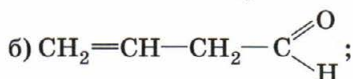
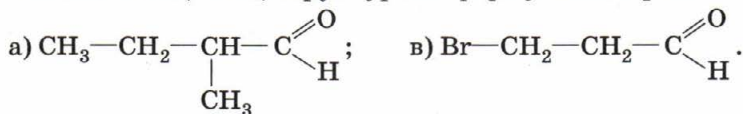
Формальдегид (метаналь, муравьиный альдегид) HCHO — бесцветный газ с резким запахом и температурой кипения -21°C , хорошо растворим в воде. Ядовит! Раствор формальдегида в воде (40%) называют формалином и применяют для дезинфекции. В сельском хозяйстве формалин используют для протравливания семян, в кожевенной промышленности — для обработки кож. Формальдегид необходим для получения уротропина — лекарственного вещества. Иногда спрессованный в виде брикетов уротропин применяют в качестве горючего (сухой спирт). Большое количество формальдегида расходуется при получении фенолоформальдегидных смол и некоторых других веществ (см. рис. 44).

Уксусный альдегид (этаналь) CH_3CHO — жидкость с резким, неприятным запахом и температурой кипения 21°C , хорошо растворим в воде. Ядовит! Из уксусного альдегида в промышленных масштабах получают уксусную кислоту и ряд других веществ, он используется для производства различных пластмасс.

?

1 Сколько атомов углерода содержится в молекулах простейшего альдегида, простейшего кетона? Назовите эти вещества. Приведите синонимы их названий.

2 Назовите вещества, структурные формулы которых:



3 Составьте структурные формулы изомеров состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, содержащих карбонильную группу. К каким классам относятся эти вещества? Назовите их. Составьте уравнения реакций гидрирования этих соединений и укажите названия продуктов реакций.

4 Какой объём формальдегида (н. у.) необходимо подвергнуть гидрированию для получения 16 г метилового спирта? Ответ: 11,2 л HCHO .

5 Составьте уравнение реакции гидрирования диметилкетона (ацетона). Какова молярная масса продукта реакции?

6 В ходе реакции «серебряного зеркала» образовалась карбоновая кислота, имеющая относительную молекулярную массу, равную 88. Какие органические вещества могли быть реагентами в этой реакции? Используя структурные формулы, составьте возможные уравнения этой реакции.

7 Какая масса ацетальдегида необходима для восстановления 0,54 г серебра из его оксида? Какое количество вещества гидроксида калия необходимо для нейтрализации образующейся при этом уксусной кислоты? Ответ: 0,11 г CH_3CHO , $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль KOH .

8 В одном из сосудов находится раствор ацетона, в другом — ацетальдегида. Предложите способы определения содержимого каждого сосуда.

9 При сгорании 4,5 г органического вещества образовалось 3,36 л (н. у.) углекислого газа и 2,7 мл воды. Определите молекулярную и структурную формулы вещества, если его плотность по воздуху равна 1,035. Объясните этимологию названий этого вещества. Каковы области его применения?

10 Составьте уравнения реакций, протекающих при бромировании пропаналя на свету. Какие продукты образуются при этом? Назовите их.

- 11 При окислении гидроксидом меди (II) 11,6 г кислородсодержащего органического соединения образовалось 14,8 г одноосновной карбоновой кислоты, при взаимодействии которой с избытком гидрокарбоната натрия выделилось 4,48 л (н. у.) газа. Определите молекулярную и структурную формулы исходного соединения.
- 12 При окислении 1,18 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 8,64 г осадка. Определите массовые доли альдегидов в смеси.
 Ответ: 25,4% HCHO , 74,6% CH_3CHO .
- 13 Выберите верные утверждения. Уксусный альдегид реагирует с:
 1) гидроксидом меди (II);
 2) оксидом меди (II);
 3) этиленом;
 4) водородом;
 5) хлороводородом;
 6) аммиачным раствором оксида серебра.
 Напишите уравнения возможных реакций.
- 14 Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:

$$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHO} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH} + \dots + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$$
 Определите окислитель и восстановитель.
- 15 Выполните учебно-исследовательский проект на тему: «Ароматные молекулы: альдегиды и кетоны в природе и в жизни человека».

§ 20 Карбоновые кислоты

Строение

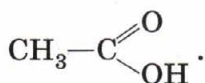


Вещества, содержащие в молекуле одну или несколько карбоксильных групп, называются **карбоновыми кислотами**.

Группа атомов $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ называется *карбоксильной группой* или *карбоксилом*.

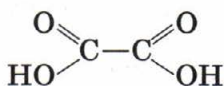
Органические кислоты, содержащие в молекулу одну карбоксильную группу, называются *одноосновными*.

Общая формула этих кислот RCOOH , например

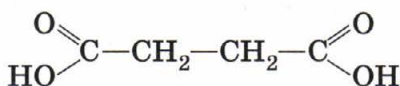


уксусная кислота

Карбоновые кислоты, содержащие две карбоксильные группы, называются *двухосновными*. К ним относятся, например, щавелевая и янтарная кислоты.

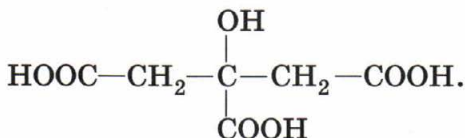


щавелевая кислота



янтарная кислота

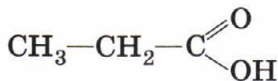
Существуют и *многоосновные* карбоновые кислоты, содержащие более двух карбоксильных групп, например лимонная кислота трёхосновная:



лимонная кислота

В зависимости от природы углеводородного радикала карбоновые кислоты делятся на *предельные*, *непредельные* и *ароматические*.

Предельными (насыщенными) являются, например, пропановая (пропионовая) кислота



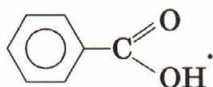
или уже знакомая нам янтарная кислота.

Очевидно, что предельные карбоновые кислоты не содержат π -связей в углеводородном радикале.

В молекулах непредельных карбоновых кислот карбоксильная группа связана с ненасыщенным, непредельным углеводородным радикалом, например в молекулах акриловой (пропеновой) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, олеи-

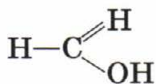
новой $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ или других кислот.

Как видно из формулы, бензойная кислота является ароматической, так как содержит в молекуле ароматическое (бензольное) кольцо:

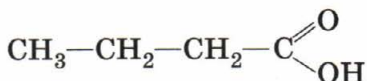


Номенклатура и изомерия

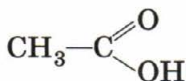
Общие принципы образования названий карбоновых кислот, как и других органических соединений, мы уже рассматривали. Остановимся подробнее на номенклатуре одно- и двухосновных карбоновых кислот. Название карбоновой кислоты образуется от названия соответствующего алкана (с тем же числом атомов углерода в молекуле) с добавлением суффикса **-ов**, окончания **-ая** и слова **кислота**. Нумерация атомов углерода начинается с карбоксильной группы.



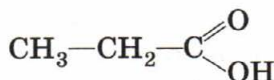
метановая (муравьиная)
кислота



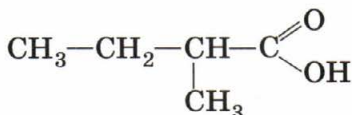
бутановая (масляная)
кислота



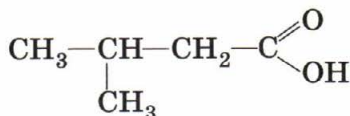
этановая (уксусная)
кислота



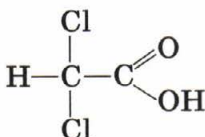
пропановая (пропионовая)
кислота



2-метилбутановая кислота

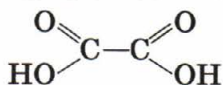


3-метилбутановая кислота

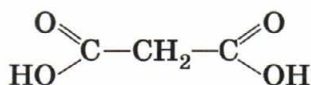


дихлорэтановая (дихлоруксусная) кислота

Количество карбоксильных групп указывается в названии префиксами **ди-** или **три-**.



этандиовая (щавелевая)
кислота



пропандиовая (малоновая)
кислота

Многие кислоты имеют исторически сложившиеся тривиальные названия (табл. 7).

НАЗВАНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Таблица 7

Химическая формула	Систематическое название кислоты	Тривиальное название кислоты
Одноосновные карбоновые кислоты		
НСООН	Метановая	Муравьиная
CH ₃ COOH	Этановая	Уксусная
CH ₃ CH ₂ COOH	Пропановая	Пропионовая
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Бутановая	Масляная
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	Пентановая	Валериановая
CH ₃ —(CH ₂) ₄ —COOH	Гексановая	Капроновая
CH ₃ —(CH ₂) ₅ —COOH	Гептановая	Энантовая
Двухосновные карбоновые кислоты		
HOOC—COOH	Этандиовая	Щавелевая
HOOC—CH ₂ —COOH	Пропандиовая	Малоновая
HOOC—CH ₂ —CH ₂ —COOH	Бутандиовая	Янтарная

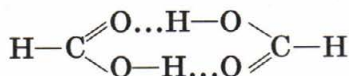
После первого знакомства с многообразным миром органических кислот рассмотрим более подробно предельные одноосновные карбоновые кислоты.

Состав этих кислот отражается общей формулой C_nH_{2n}O₂, или C_nH_{2n+1}COOH, или RCOOH.

Физические свойства предельных одноосновных карбоновых кислот

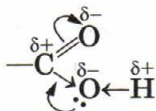
Низшие кислоты, т. е. кислоты с относительно небольшой молекулярной массой, содержащие в молекуле до четырёх атомов углерода, — жидкости с характерным резким запахом (вспомните запах уксусной кислоты). Кислоты, содержащие от 4 до 9 атомов углерода, — вязкие маслянистые жидкости с неприятным запахом. Кислоты, состоящие из 9 атомов углерода и более, — твёрдые вещества, которые не растворяются в воде. Температуры кипения предельных одноосновных карбоновых кислот увеличиваются с ростом числа атомов углерода в молекуле и, следовательно, с ростом относительной молекулярной массы. Так, например, температура кипения муравьиной кислоты равна 101 °С, уксусной — 118 °С, пропионовой — 141 °С.

Простейшая карбоновая кислота — муравьиная HCOOH , имея небольшую относительную молекулярную массу ($M_r(\text{HCOOH}) = 46$), при обычных условиях является жидкостью с температурой кипения 100,8 °С. В то же время бутан ($M_r(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 58$) в тех же условиях газ и имеет температуру кипения -0,5 °С. Это несоответствие температур кипения и относительных молекулярных масс объясняется образованием димеров карбоновых кислот, в которых две молекулы кислоты связаны двумя водородными связями.

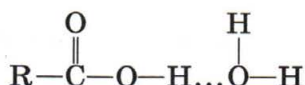


Возникновение водородных связей становится понятным при рассмотрении строения молекул карбоновых кислот.

Молекулы предельных одноосновных карбоновых кислот содержат полярную группу атомов — карбоксил



(подумайте, чем вызвана полярность этой функциональной группы) и практически неполярный углеводородный радикал. Карбоксильная группа притягивается молекулами воды, образуя с ними водородные связи.



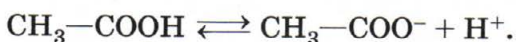
Муравьиная и уксусная кислоты растворимы в воде неограниченно. Очевидно, что с увеличением числа атомов в углеводородном радикале растворимость карбоновых кислот снижается.

Зная состав и строение молекул карбоновых кислот, нетрудно предсказать химические свойства этих веществ.

Химические свойства

Общие свойства, характерные для класса кислот (как органических, так и неорганических), обусловлены наличием в молекулах гидроксильной группы, содержащей сильно полярную связь между атомами водорода и кислорода. Эти свойства вам хорошо известны. Рассмотрим их ещё раз на примере растворимых в воде органических кислот.

1. Диссоциация с образованием катионов водорода и анионов кислотного остатка:



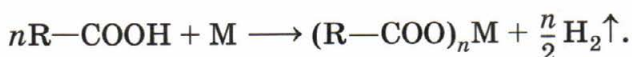
Более точно этот процесс описывает уравнение, учитывающее участие в нём молекул воды:



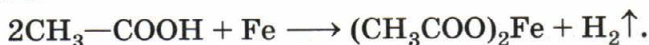
Равновесие в реакции смещено влево. Подавляющее большинство карбоновых кислот — слабые электролиты. Тем не менее кислый вкус, например, муравьиной и уксусной кислот объясняется диссоциацией на катионы водорода и анионы кислотных остатков.

Очевидно, что присутствием в молекулах «кислого» водорода (водорода карбоксильной группы) обусловлены и другие характерные свойства карбоновых кислот.

2. Взаимодействие с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода:



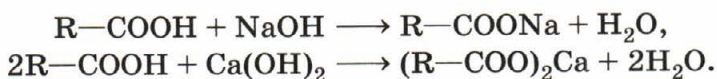
Так, железо восстанавливает водород из уксусной кислоты:



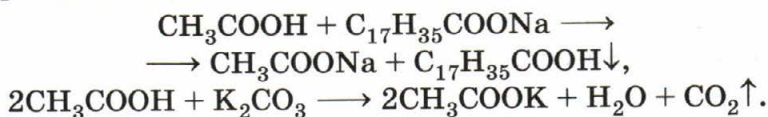
3. Взаимодействие с основными оксидами с образованием соли и воды:



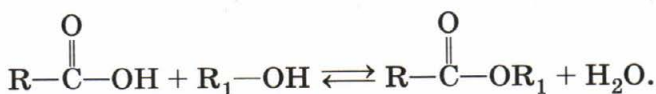
4. Взаимодействие с гидроксидами металлов с образованием соли и воды (*реакция нейтрализации*):



5. Взаимодействие с солями более слабых кислот, с образованием последних. Так, уксусная кислота вытесняет стеариновую из стеарата натрия и угольную из карбоната калия:



6. Взаимодействие карбоновых кислот со спиртами с образованием сложных эфиров — уже известная вам *реакция этерификации* (одна из наиболее важных реакций, характерных для карбоновых кислот):

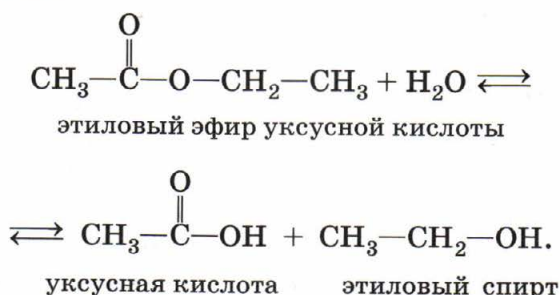


Взаимодействие карбоновых кислот со спиртами катализируется катионами водорода.

Реакция этерификации обратима. Равновесие смещается в сторону образования сложного эфира в присутствии водоотнимающих средств и при удалении воды из реакционной смеси.

В реакции, обратной этерификации, которая называется гидролизом сложного эфира (взаимодействие

сложного эфира с водой), образуются карбоновая кислота и спирт:

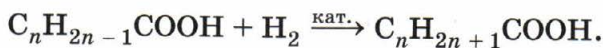


Очевидно, что реагировать с карбоновыми кислотами, т. е. вступать в реакцию этерификации, могут и многоатомные спирты, например глицерин:

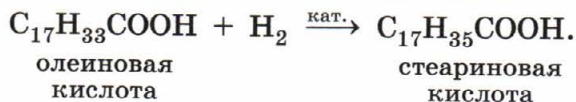


В молекулах карбоновых кислот (кроме муравьиной) наряду с карбоксильной группой содержится углеводородный остаток. Безусловно, это не может не сказаться на свойствах кислот, которые определяются характером углеводородного остатка.

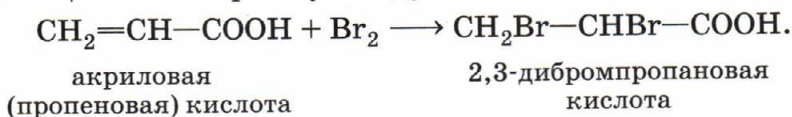
7. Реакции присоединения по кратной связи характерны для непредельных карбоновых кислот. Реакцию присоединения водорода (*гидрирование*) для кислоты, содержащей в радикале одну π -связь, можно записать в общем виде:



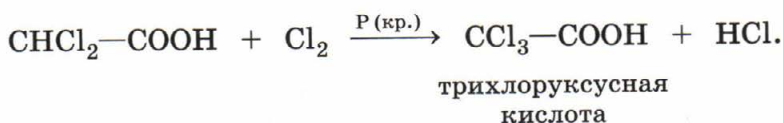
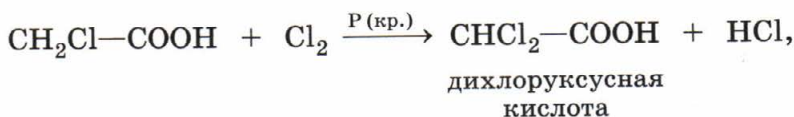
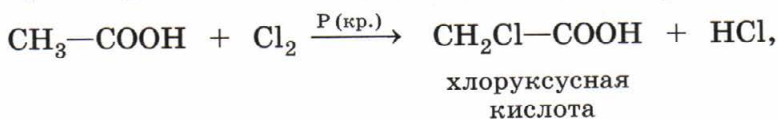
Например, при гидрировании олеиновой кислоты образуется предельная стеариновая кислота:



Непредельные карбоновые кислоты, как и другие ненасыщенные соединения, присоединяют галогены по двойной связи. Так, например, акриловая кислота обесцвечивает бромную воду:



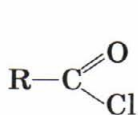
8. Реакции замещения (с галогенами) характерны для предельных карбоновых кислот. Например, при взаимодействии уксусной кислоты с хлором могут быть получены различные хлорпроизводные:



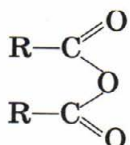
При галогенировании карбоновых кислот, содержащих более одного атома углерода в углеводородном остатке, возможно образование продуктов с различным положением галогена в молекуле. При протекании реакции по свободнорадикальному механизму могут замещаться разные атомы водорода в углеводородном остатке. Если же реакцию проводить в присутствии небольших количеств красного фосфора, то она идёт селективно и водород замещается лишь в α -положении (у ближайшего к функциональной группе атома углерода) в молекуле кислоты.

Производные карбоновых кислот

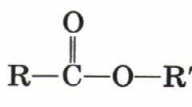
Карбоновые кислоты образуют различные функциональные производные при замещении гидроксильной группы.



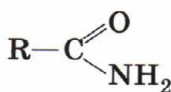
хлорангидрид



ангидрид



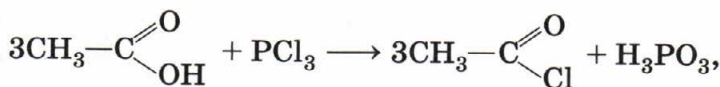
сложный эфир



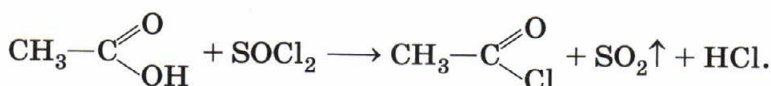
амид

При гидролизе из этих производных вновь образуется карбоновая кислота.

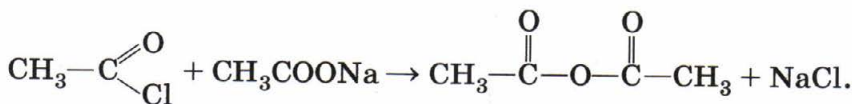
Хлорангидрид карбоновой кислоты можно получить, воздействуя на неё хлоридом фосфора (III) или тионилхлоридом (SOCl_2):



ацетилхлорид

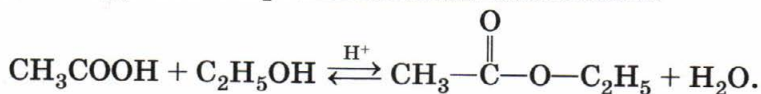


Ангидриды карбоновых кислот получают взаимодействием хлорангидридов с солями карбоновых кислот:

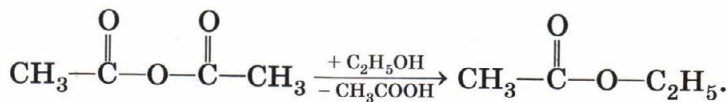
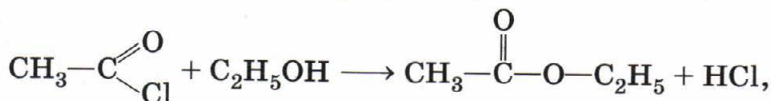


уксусный ангидрид

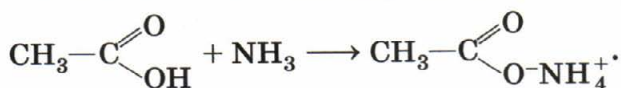
Сложные эфиры образуются в результате этерификации карбоновых кислот спиртами. Этерификация катализируется неорганическими кислотами:



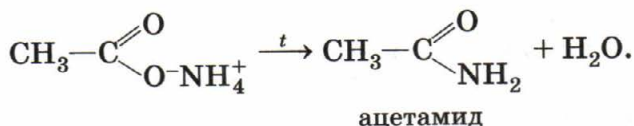
Сложные эфиры могут быть получены также из хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот:



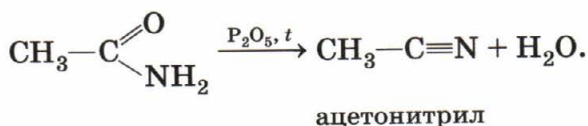
При взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком образуются аммониевые соли карбоновых кислот:



Эти соли при нагревании отщепляют воду, превращаясь в амиды:



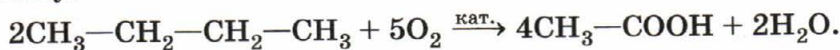
При нагревании амидов кислот с водоотнимающими средствами, например с фосфорным ангидридом, образуются нитрилы:



Способы получения

Реакции окисления

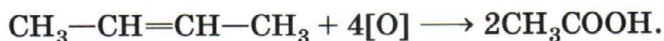
Окисление алканов. Ряд карбоновых кислот в промышленности получают окислением предельных углеводородов. Практическое значение имеет каталитическое окисление метана до муравьиной кислоты. При окислении других алканов происходит разрыв углеродной цепи (примерно посередине). Например, при каталитическом окислении бутана получают уксусную кислоту:



Практическое значение имеет окисление твёрдых алканов (парафинов). При этом углеводороды с длинной цепью ($> \text{C}_{25}$) под действием кислорода воздуха в жидкой фазе в присутствии солей тяжёлых металлов превращаются в смесь карбоновых кислот с длиной цепи $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$, которая используется для получения мыла и других поверхностно-активных соединений:



Окисление алкенов. Алкены с неразветвлённой углеродной цепочкой окисляются по месту двойной связи с образованием карбоновых кислот:



В качестве окислителя можно использовать кипящий раствор перманганата калия или кислород воздуха в присутствии катализатора.

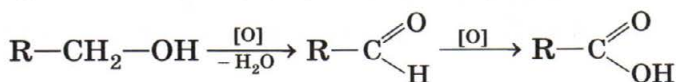
Окисление аренов. Ароматические карбоновые кислоты образуются при окислении гомологов бензола (см. § 15):



В лабораторных условиях в качестве окислителя используют перманганат калия при нагревании.

Окисление первичных спиртов и альдегидов. Первичные спирты при окислении сначала превращаются в альдегиды и далее в карбоновые кислоты. Естественно, что в качестве исходных веществ в реакцию можно брать и альдегиды.

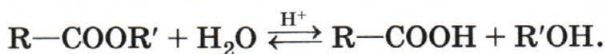
В качестве окислителей используются растворы перманганата или дихромата калия (KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), раствор оксида хрома (VI) в серной кислоте.



Реакции гидролиза

Карбоновые кислоты можно получить реакциями гидролиза их производных или тригалогеналканов.

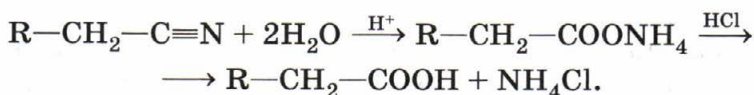
Гидролиз сложных эфиров. При гидролизе сложных эфиров образуются спирт и карбоновая кислота. Как уже отмечалось выше, реакции этерификации и гидролиза, катализируемые кислотой, обратимы:



Гидролиз сложного эфира под действием водного раствора щёлочи протекает необратимо. В этом случае из сложного эфира образуется не кислота, а соль:



Гидролиз нитрилов. Карбоновые кислоты могут быть получены гидролизом их многочисленных производных. Однако с целью синтеза карбоновых кислот используют лишь гидролиз нитрилов, поскольку остальные производные сами получаются из кислот.



Напомним, что получение нитрилов с их последующим гидролизом позволяет увеличить длину углеродной цепочки на один атом.

Гидролиз тригалогеналканов. Взаимодействие производных предельных углеводородов, содержащих три атома галогена у концевого углеродного атома, с водными растворами щелочей позволяет получить монокарбоновые кислоты. Упрощённо уравнение реакции можно записать следующим образом:



Отдельные представители карбоновых кислот и их значение

Муравьиная (метановая) кислота HCOOH (рис. 47) — жидкость с резким запахом и температурой кипения $100,8^\circ\text{C}$, хорошо растворима в воде.

Муравьиная кислота при попадании на кожу вызывает ожоги. Жалаящая жидкость, выделяемая муравьями, содержит эту кислоту. Муравьиная кислота обладает дезинфицирующим свойством и поэтому находит применение в пищевой, кожевенной и фармацевтической промышленности, медицине. Она также используется при крашении тканей и бумаги (рис. 48).



Рис. 47.
Модель
молекулы
муравьиной
кислоты

В промышленности муравьиную кислоту получают при нагревании порошкообразного гидроксида натрия с оксидом углерода (II) под давлением 6—8 атм с по-



Рис. 48. Применение муравьиной кислоты: 1 — кожевенная промышленность; 2 — крашение тканей; 3 — медицина

следующей обработкой полученного формиата натрия разбавленной серной кислотой:



Уксусная (этановая) кислота CH_3COOH (рис. 49) — бесцветная жидкость с характерным резким запахом, смешивается с водой в любых отношениях. Водные растворы уксусной кислоты поступают в продажу под названием уксуса (3—5%-й раствор) и уксусной эссенции (70—80%-й раствор) и широко используются в пищевой промышленности. Уксусная кислота — хороший растворитель многих органических веществ и поэтому используется при крашении, в кожевенном производстве, в лакокрасочной промышленности. Кроме этого, уксусная кислота —

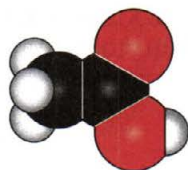


Рис. 49. Модель молекулы уксусной кислоты

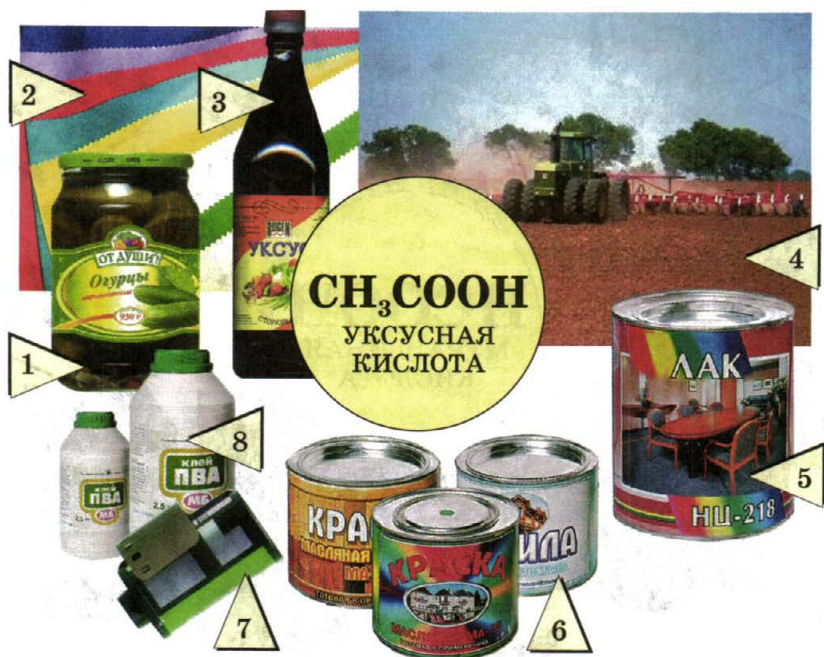
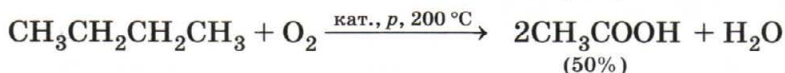
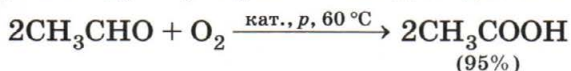


Рис. 50. Применение уксусной кислоты: 1 — консервирование; 2 — производство искусственных волокон, тканей; 3 — приправа к пище; 4—8 — производство органических соединений (пестицидов 4, лаков 5, красок 6, фотоплёнки 7, клея 8)

сырьё для получения многих важных в техническом отношении органических соединений: например, на её основе получают вещества, используемые для борьбы с сорняками, — гербициды (рис. 50).

Уксусная кислота — основной компонент *винного уксуса*, характерный запах которого обусловлен именно ей. Как продукт окисления этанола она образуется при хранении вина на воздухе. В промышленности уксусную кислоту получают каталитическим окислением кислородом воздуха уксусного альдегида или бутана.



Важнейшими представителями высших предельных одноосновных карбоновых кислот являются **пальмити-**

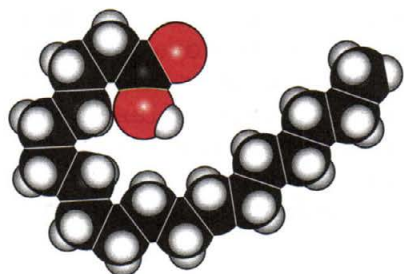


Рис. 51. Модель молекулы стеариновой кислоты

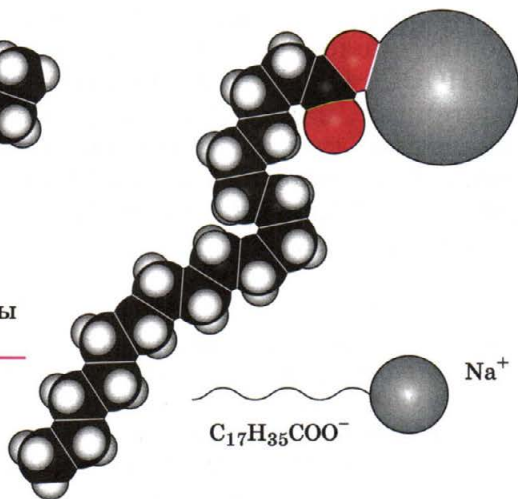


Рис. 52. Модель молекулы стеарата натрия в водной среде

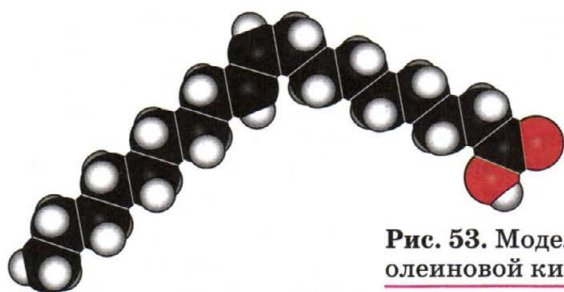
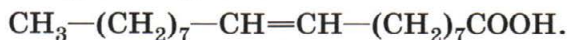


Рис. 53. Модель молекулы олеиновой кислоты

новая $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ кислоты (рис. 51). В отличие от низших предельных одноосновных карбоновых кислот, это твёрдые, плохо растворимые в воде вещества. Однако их соли — стеараты и пальмитаты — хорошо растворимы и обладают моющим действием, поэтому их ещё называют мылами (рис. 52). Эти вещества производят в больших масштабах.

Из непредельных высших одноосновных карбоновых кислот наибольшее значение имеет **олеиновая кислота** $C_{17}H_{33}COOH$ (рис. 53), или



Это маслоподобная жидкость без вкуса и запаха. Широкое применение в технике находят её соли.

Простейшим представителем двухосновных карбоновых кислот является **щавелевая** (этандиовая) **кислота** $\text{HOOC}-\text{COOH}$, соли которой встречаются во многих растениях, например в щавеле и кислице. Щавелевая кислота — кристаллическое вещество белого цвета, хорошо растворяется в воде. Она применяется при полировке металлов, в деревообрабатывающей и кожевенной промышленности.

?

- 1 Непредельная элаидиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ является *транс*-изомером олеиновой кислоты. Составьте структурную формулу этого вещества.
- 2 Составьте уравнение гидрирования олеиновой кислоты. Назовите продукт этой реакции.
- 3 Составьте уравнение реакции горения стеариновой кислоты. Какой объём кислорода и воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 568 г стеариновой кислоты?
Ответ: 761,6 л O_2 , 3627 л воздуха.
- 4 Смесь твёрдых жирных кислот — пальмитиновой и стеариновой — называют стеарином (именно из него изготавливают стеариновые свечи). Какой объём воздуха (н. у.) потребуется для сжигания двухсотграммовой стеариновой свечи, если стеарин содержит равные массы пальмитиновой и стеариновой кислот? Определите объём углекислого газа (н. у.) и массу воды образующихся при этом?
- 5 Пятна ржавчины можно удалить раствором уксусной кислоты. Составьте молекулярные и ионные уравнения происходящих при этом реакций, учитывая, что ржавчина содержит оксид и гидроксид железа (III) — Fe_2O_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Почему такие пятна не удаляются водой? Почему они исчезают при обработке раствором кислоты?
- 6 Добавляемую в бездрожжевое тесто пищевую соду NaHCO_3 «гасят» уксусной кислотой. Проведите дома эту реакцию и составьте её уравнение, зная, что угольная кислота слабее уксусной. Объясните, чем вызвано образование пены.
- 7 Расположите следующие кислоты: уксусную, пропионовую, хлоруксусную, дихлоруксусную и трихлоруксусную в порядке усиления кислотных свойств. Обоснуйте своё мнение.
- 8 Чем можно объяснить, что муравьиная кислота вступает в реакцию «серебряного зеркала»? Составьте уравнение этой реакции.

9 При взаимодействии 3 г предельной одноосновной карбоновой кислоты с избытком магния выделилось 560 мл (н. у.) водорода. Определите молекулярную формулу кислоты. Ответ: CH_3COOH .

10 Приведите уравнения реакции, с помощью которых можно описать химические свойства уксусной кислоты. Назовите продукты этих реакций.

11 Предложите несложный лабораторный способ распознавания пропионовой и акриловой кислот.

12 Составьте уравнение реакции получения метилформата — сложного эфира метанола и муравьиной кислоты. В каких условиях следует проводить эту реакцию?

13 Составьте структурные формулы веществ, имеющих состав $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. К каким классам веществ их можно отнести? Приведите уравнения реакций, характерных для каждого из них.

14 Вещество А — изомер уксусной кислоты — не растворяется в воде, однако подвергается гидролизу. Какова структурная формула вещества А? Назовите продукты его гидролиза.

15 Составьте структурные формулы следующих веществ:

а) метилацетат;

д) щавелевая кислота;

б) муравьиная кислота;

е) дихлоруксусная кислота;

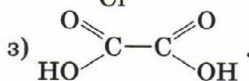
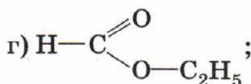
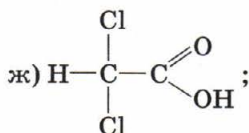
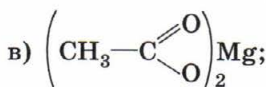
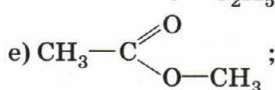
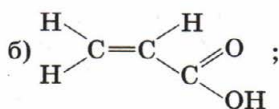
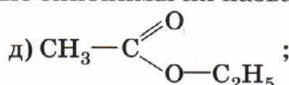
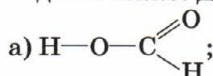
в) ацетат магния;

ж) этилацетат;

г) этилформат;

з) акриловая кислота.

16 Назовите вещества, структурные формулы которых приведены ниже. Дайте возможные синонимы их названий.



17 Образец предельной одноосновной органической кислоты массой 3,7 г нейтрализовали водным раствором гидрокарбоната натрия. При пропускании выделившегося газа через известковую воду было получено 5 г осадка. Какая кислота была взята? Вычислите объем выделившегося газа. Ответ: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$; 1,12 л CO_2 .

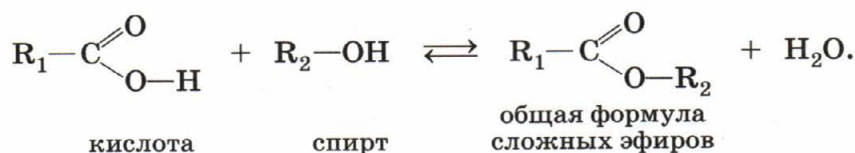
- 18 Выскажите предположение о растворимости уксусной кислоты в этиловом спирте и гексане. Какая из кислот — пропионовая или пальмитиновая — лучше растворяется в воде? Ответ обоснуйте.
- 19 Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \dots + \dots + \text{H}_2\text{O}.$$
 Определите окислитель и восстановитель.
- 20 Сравните химические свойства органических и неорганических кислот. Найдите черты сходства и различия. Ответ проиллюстрируйте уравнениями химических реакций.

§ 21 Сложные эфиры. Жиры

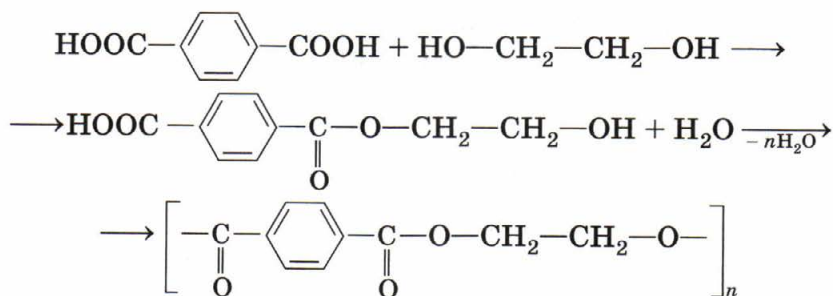
Получение и номенклатура

Получение. При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (реакция этерификации) образуются *сложные эфиры*:



Эта реакция обратима. Продукты реакции могут взаимодействовать друг с другом с образованием исходных веществ — спирта и кислоты. Таким образом, реакция сложных эфиров с водой — гидролиз сложного эфира — обратна реакции этерификации. Химическое равновесие, устанавливающееся при равенстве скоростей прямой (этерификация) и обратной (гидролиз) реакций, может быть смещено в сторону образования эфира добавлением водоотнимающих средств.

Вам известно, что карбоновые кислоты бывают двухосновные, а спирты — двухатомные. Как в этом случае будет протекать реакция этерификации? Рассмотрим взаимодействие терефталевой (1,4-бензолдикарбоновой) кислоты с этиленгликолем. Сложный эфир, полученный из одной молекулы кислоты и одной молекулы спирта, содержит как гидроксильную, так и карбоксильную группу, следовательно, он может вступать в реакцию дальше.



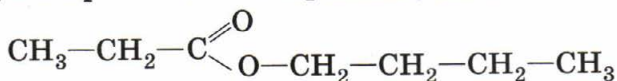
Как вы знаете, такие процессы называют реакцией **поликонденсации**. В данном случае образуется полимер, который называется **полиэтилентерефталат**, он относится к группе **сложных полиэфиров**.

Полиэтилентерефталат — это очень распространённый синтетический полимер. Из него изготавливают прозрачные плёнки, предметы быта, а также всем известные пластиковые бутылки для лимонада или минеральной воды.

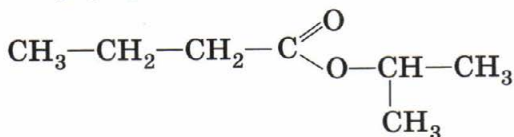
Полиэтилентерефталат — это термопластичный полимер, при температуре около 170°C переходит в вязкотекучее состояние. Если расплавленный полимер продавливать через мельчайшие отверстия, образуются тонкие прочные нити, быстро твердеющие при охлаждении. Из таких нитей в промышленности получают **синтетическое волокно**, называемое **лавсан**. Обычно при производстве ткани лавсановую нить сочетают с хлопком, льном или шерстью. Изделия из полиэфирных тканей не выгорают, стойки к истиранию и смятию, быстро высыхают, их почти не нужно гладить.

Широко используются по крайней мере четыре типа названий сложных эфиров. Самые длинные состоят из четырёх слов и происходят от названия соответствующей кислоты с указанием углеводородного заместителя, например бутиловый эфир уксусной кислоты, изопропиловый эфир масляной кислоты. В русском языке приняты названия, состоящие из двух слов: уксуснобутиловый эфир, масляноизопропиловый эфир. Ещё более кратко химики называют сложные эфиры подобно солям кислот, только вместо металла в названии указывают углеводородный радикал. Те же эфиры можно назвать бутилацетат и изопропилбутират. Названия по

номенклатуре ИЮПАК не очень удобны в русском языке: 1-бутилпропаноат и 2-пропилбутаноат.



бутиловый эфир пропионовой кислоты, бутилпропионат



изопропиловый эфир масляной кислоты, изопропилбутират

Сложные эфиры в природе и технике

Сложные эфиры широко распространены в природе. Они находят применение в технике и различных отраслях промышленности (рис. 54) как хорошие раство-

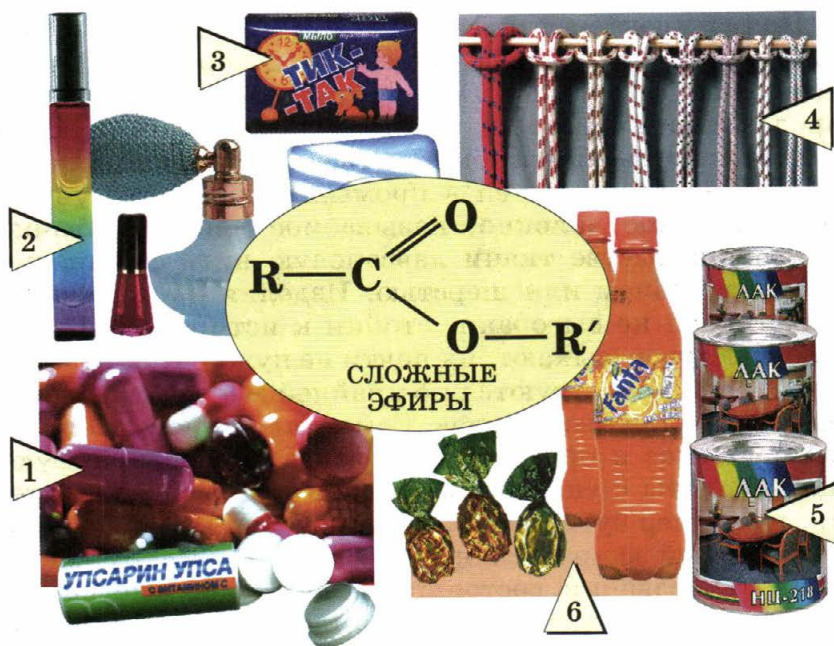


Рис. 54. Применение сложных эфиров: 1 — лекарственные средства; 2, 3 — парфюмерия и косметика; 4 — синтетические и искусственные волокна; 5 — лаки; 6 — производство напитков и кондитерских изделий

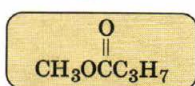
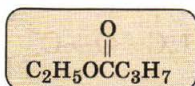
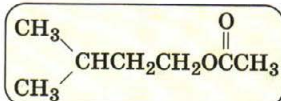
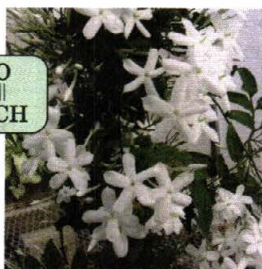
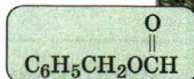
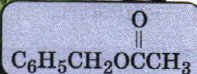


Рис. 55. Сложные эфиры в природе

рители органических веществ, их плотность меньше плотности воды, и они практически не растворяются в ней.

Сложные эфиры с относительно небольшой молекулярной массой представляют собой легко воспламеняющиеся жидкости с невысокими температурами кипения, имеют запахи различных фруктов. Их применяют как растворители лаков и красок, ароматизаторы изделий пищевой промышленности. Например, метиловый эфир масляной кислоты имеет запах яблок, этиловый эфир этой кислоты — ананасов, изобутиловый эфир уксусной кислоты — бананов (рис. 55).

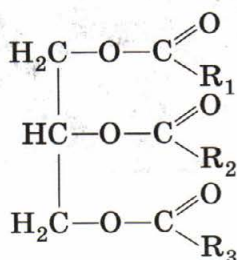
Сложные эфиры высших карбоновых кислот и высших одноосновных спиртов называют восками. Так, пчелиный воск состоит главным образом из эфира пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{31}\text{H}_{63}$, кашалотовый воск — спермацет — сложный эфир пальмитиновой кислоты и цетилового спирта $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$.

Важнейшими представителями сложных эфиров являются жиры.



Жиры — природные соединения, которые представляют собой сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот.

Состав и строение жиров могут быть отражены общей формулой:



В качестве примера, иллюстрирующего сложное строение жиров, на рисунке 56 приведена модель молекулы *тристеарата*.

Большинство жиров образовано тремя карбоновыми кислотами — олеиновой, пальмитиновой и стеариновой. Две последние — предельные (насыщенные), а олеиновая кислота содержит двойную связь между атомами углерода в молекуле. Таким образом, в состав жиров могут входить остатки как предельных, так и непредельных карбоновых кислот в различных сочетаниях.

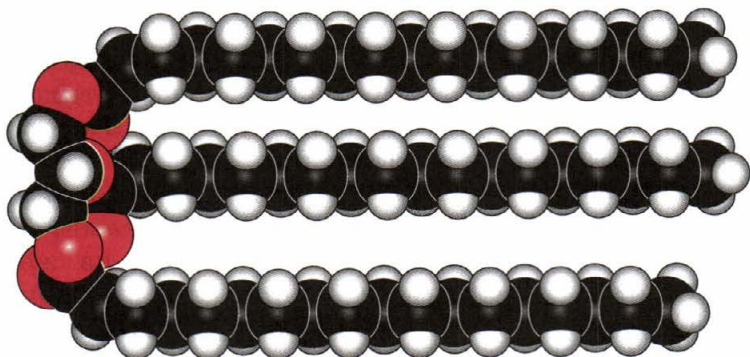
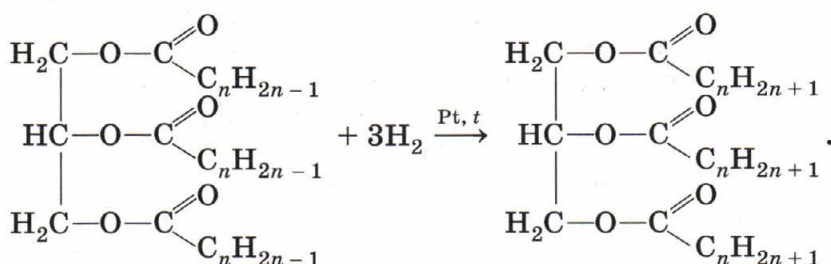


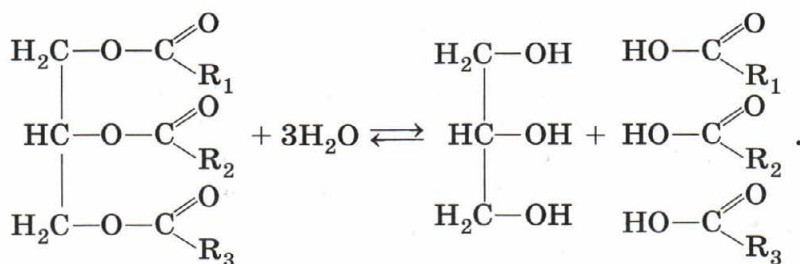
Рис. 56. Модель молекулы тристеарата

В обычных условиях жиры, в состав которых входят остатки непредельных кислот, чаще всего бывают жидкими и называются *маслами*. В основном это жиры растительного происхождения — льняное, конопляное, подсолнечное и др. Жидкие жиры животного происхождения встречаются реже, например рыбий жир. Большинство природных жиров животного происхождения при обычных условиях — твёрдые (легкоплавкие) вещества и содержат в основном остатки предельных карбоновых кислот. Известны исключения и из этого правила. Так, пальмовое масло в обычных условиях твёрдое.

Состав жиров определяет их физические и химические свойства. Понятно, что для жиров, содержащих остатки ненасыщенных карбоновых кислот, характерны реакции непредельных соединений. Они обесцвечивают бромную воду, вступают в другие реакции присоединения. Наиболее важная в практическом отношении реакция — гидрирование жиров используется для получения твёрдых сложных эфиров. Именно эта реакция лежит в основе получения маргарина — твёрдого жира из растительных масел. Условно (подумайте, почему условно) этот процесс можно описать уравнением реакции:

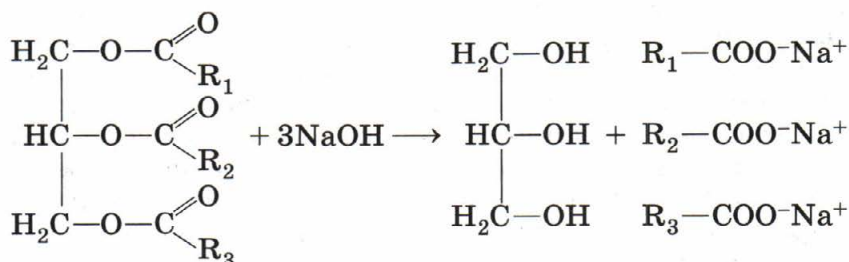


Все жиры, как и другие сложные эфиры, подвергаются гидролизу:



Напомним, что гидролиз сложных эфиров — обратимая реакция. Для смещения равновесия в сторону образования продуктов гидролиза его проводят в щелочной среде (в присутствии щелочей или карбонатов щелочных металлов, например кальцинированной соды Na_2CO_3). В этих условиях гидролиз жиров протекает необратимо и приводит в результате к образованию не карбоновых кислот, а их солей, которые называются *мы́лами*. Поэтому гидролиз жиров в щелочной среде называют *омылением* жиров.

При омылении жиров образуются глицерин и мы́ла — натриевые или калиевые соли высших карбоновых кислот.

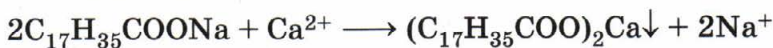


Мыло, которое мы используем, представляет собой смесь солей, поскольку жир, из которого его синтезируют, содержит остатки различных кислот. Натриевые соли высших кислот имеют твёрдое агрегатное состояние, а калиевые — жидкое (жидкое мыло). При изготовлении мыла в него добавляют душистые вещества, глицерин, красители, антисептики.

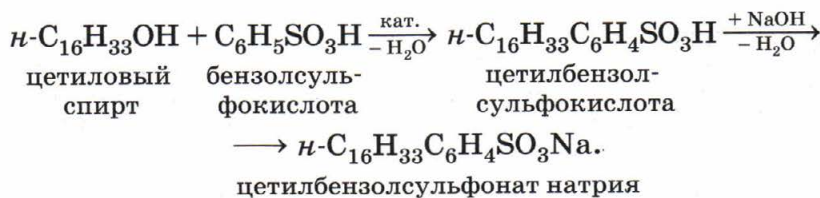
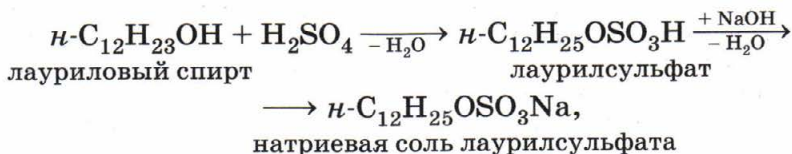
Очищающее действие мыла — сложный процесс. Молекула соли высшей карбоновой кислоты имеет полярную ионную часть ($-\text{COO}-\text{Na}^+$) и неполярный углеводородный радикал, содержащий 12—18 углеродных атомов. Полярная часть молекулы растворима в воде (**гидрофильна**), а неполярная — в жирах и других малополярных веществах (**гидрофобна**). В обычных условиях частицы жира или масла слипаются между собой, образуя в водной среде отдельную фазу. В присутствии мыла картина резко меняется. Неполярные концы молекулы мыла растворяются в каплях масла, полярные карбоксилат-анионы остаются в водном растворе. В результате отталкивания одноимённых зарядов на по-

верхности масла оно разбивается на мельчайшие частицы, каждая из которых имеет ионную оболочку из анионов —COO^- . Наличие этой оболочки предохраняет частицы от слияния, в результате чего образуется устойчивая эмульсия масла в воде. Эмульгирование жира и сала, содержащих грязь, и обуславливает очищающее действие мыла.

В жёсткой воде, содержащей ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , мыло теряет свою моющую способность. Это происходит в результате того, что кальциевые и магниевые соли высших карбоновых кислот нерастворимы в воде. Вместо пены в воде образуются хлопья осадка, и мыло расходуется бесполезно.



Этого недостатка нет у **синтетических моющих средств (СМС)**, называемых **детергентами**. Они представляют собой натриевые соли высших сульфокислот или алкилбензолсульфокислот. Алкилсульфаты получают сульфированием высших спиртов серной кислотой, а алкилбензолсульфонаты — алкилированием бензолсульфокислоты с последующей нейтрализацией щёлочью:



Принцип действия синтетических моющих средств точно такой же, как и у мыла, однако они имеют некоторые преимущества. Во-первых, сульфокислоты являются кислотами сильными, поэтому их натриевые соли не подвергаются гидролизу, и растворы имеют нейтральную, а не щелочную реакцию. Во-вторых, синтетические моющие средства сохраняют своё действие

в жёсткой и даже морской воде, поскольку их кальциевые и магниевые соли растворимы. Вместе с тем остатки детергентов в сточных водах очень медленно разлагаются биологическим путём и вызывают загрязнение окружающей среды.

?

- 1 Сравните общие формулы простых и сложных эфиров. Что общего в их строении и что отличает их друг от друга?
- 2 Каково минимальное количество атомов углерода в молекуле сложного эфира? Составьте структурную формулу этого эфира и назовите его. Определите массовые доли химических элементов в нём. При взаимодействии каких веществ может быть получен этот эфир? Приведите уравнение соответствующей реакции, а также уравнения горения и гидролиза этого эфира.
- 3 Натуральное сливочное масло содержит жиры смешанного характера, содержащие остатки как предельных, так и непредельных карбоновых кислот. Как, используя раствор перманганата калия, отличить маргарин от сливочного масла? Можно ли этим способом отличить растительное масло от машинного (минерального)? Как?
- 4 Сколько изомеров жиров образуют при омылении глицерин и смеси стеарата и пальмитата натрия? Составьте структурные формулы, отвечающие возможным вариантам состава и строения жира. Составьте уравнение реакции омыления одного из них. Могли ли образоваться равные количества пальмитата и стеарата, если бы жир представлял собой чистое (индивидуальное) вещество, а не смесь?
- 5 Неприятный запах горелого масла и любых перегретых жиров объясняется образованием акролеина (пропеналя), который является продуктом дегидратации глицерина. Какие реакции, протекающие при жарке пищи, приводят к образованию акролеина из жиров?
- 6 Какой объём воздуха (н. у.) потребуется для полного окисления 1 моль спермацета? Вычислите массы углекислого газа и воды, образующиеся при этом.
Ответ: 1600 л воздуха, 704 г CO_2 , 576 г H_2O .
- 7 При сгорании 1 моль сложного эфира образуется 3 моль углекислого газа, а один из продуктов гидролиза этого эфира восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. Назовите эфир и составьте уравнения упомянутых реакций. Как называют последнюю из них?

- 8 Сколько граммов кислоты и спирта необходимо взять для получения 1 г изобутилацетата при выходе эфира 60% от теоретически возможного?
Ответ: 0,6 г кислоты, 0,74 г спирта.

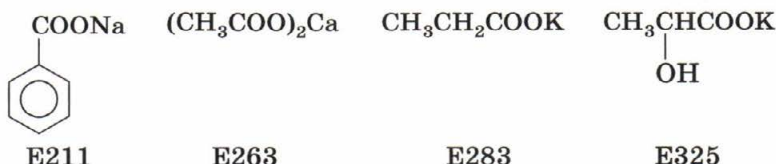
- 9 По данным анализа, вещество содержит 48,649% углерода, 43,243% кислорода и 8,108% водорода. Сколько сложных эфиров имеет такой состав? Составьте структурные формулы этих эфиров и назовите их. Составьте уравнения реакций получения и гидролиза этих соединений.
Ответ: 2.

- 10 Для полного гидролиза 22,2 г смеси двух изомерных сложных эфиров потребовалось 168 г 10%-го раствора гидроксида калия. При добавлении к такому же количеству смеси избытка аммиачного раствора оксида серебра выделилось 21,6 г осадка. Определите строение сложных эфиров и их содержание в исходной смеси в % (по массе).
Ответ: 7,4 г этилформиата, 14,8 г метилацетата.

- 11 На сайте Федерального центра цифровых образовательных ресурсов <http://fcior.ru> найдите тестовое задание «Свойства сложных эфиров» (углублённый уровень) и выполните его. Распечатайте изображение итоговой таблицы тестирования и сдайте учителю.

- 12 Органическое стекло (плексиглас) получают полимеризацией метилового эфира метакриловой (2-метилпропеновой) кислоты. Напишите уравнение реакции полимеризации, определите элементарное звено полимера.
Найдите в сети Интернет предприятия, производящие и реализующие органическое стекло. Какой ассортимент товара они предлагают? По каким ценам?

- 13 Соли карбоновых кислот широко используются в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок. Они выполняют роль консервантов, стабилизаторов, регуляторов кислотности. Назовите соли, формулы и коды которых представлены ниже.



По составу напитков и продуктов, представленному на этикетках, определите, какие из них содержат перечисленные пищевые добавки.

§ 22 Углеводы, их классификация и значение



Углеводы — органические вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода, водорода и кислорода, причём водород и кислород находятся в них, как правило, в таком же соотношении, как и в молекуле воды (2 : 1).

Общая формула углеводов — $C_n(H_2O)_m$, т. е. они как бы состоят из углерода и воды, отсюда и название класса. Название имеет исторические корни и появилось на основе анализа первых известных углеводов. В дальнейшем было установлено, что имеются углеводы, в молекулах которых не соблюдается указанное соотношение (2 : 1), например дезоксирибоза — $C_5H_{10}O_4$. Известны также органические соединения, состав которых соответствует приведённой общей формуле, но не принадлежащие к классу углеводов. К ним относятся, например, уже известные вам формальдегид CH_2O и уксусная кислота $C_2H_4O_2$.

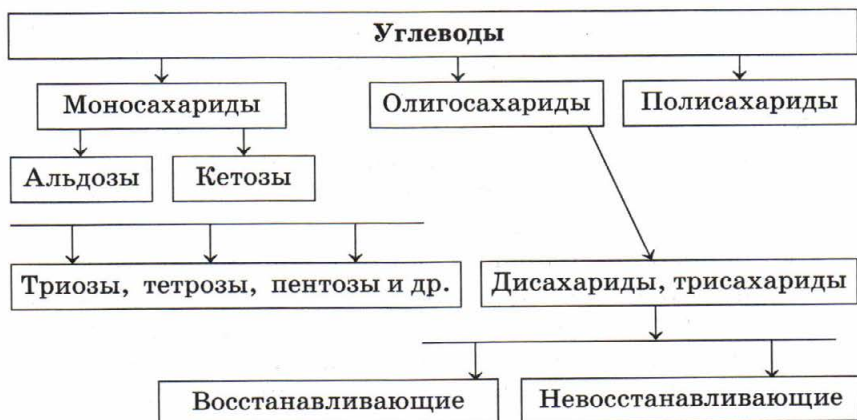
Однако название «углеводы» укоренилось и в настоящее время является общепризнанным для этих веществ.

Классификация углеводов сложна и многопланова, поскольку проводится по большому числу признаков. На схеме 4 приведена классификация углеводов по числу остатков моносахаридов в молекуле, по числу угле-

родных атомов в моносахариде и природе карбонильной группы в нём, а также по отношению к окислителям.

КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОВ

Схема 4



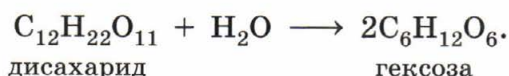
Углеводы по их способности гидролизоваться можно разделить на три основные группы: моно-, ди- и полисахариды.

Моносахариды — углеводы, которые не гидролизуются (не разлагаются водой). В свою очередь, в зависимости от числа атомов углерода моносахариды подразделяются на *триозы* (молекулы которых содержат три углеродных атома), *тетрозы* (четыре углеродных атома), *пентозы* (пять), *гексозы* (шесть) и т. д.

В природе моносахариды представлены преимущественно пентозами и гексозами. К пентозам относятся, например, *рибоза* $C_5H_{10}O_5$ и *дезоксирибоза* $C_5H_{10}O_4$. Они входят в состав РНК и ДНК и определяют первую часть названий нуклеиновых кислот. К гексозам, имеющим общую молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$, относятся, например, *глюкоза*, *фруктоза*, *галактоза*.

Дисахариды — углеводы, которые гидролизуются с образованием двух молекул моносахаридов, например гексоз. Общую формулу подавляющего большинства дисахаридов вывести несложно: нужно «сложить» две формулы гексоз и «вычесть» из получившейся фор-

мулы молекулу воды. Общее уравнение гидролиза дисахарида выглядит так:



К дисахаридам относятся:

- *сахароза* (обычный пищевой сахар), которая при гидролизе образует по одной молекуле глюкозы и фруктозы. Она содержится в большом количестве в сахарной свёкле, сахарном тростнике (отсюда и названия — свекловичный или тростниковый сахар), клёне (канадские первопроходцы добывали кленовый сахар), сахарной пальме, кукурузе и т. д.;

- *мальтоза* (солодовый сахар), которая гидролизует-ся с образованием двух молекул глюкозы. Мальтозу можно получить при гидролизе крахмала под действием ферментов, содержащихся в солоде, — пророщенных, высушенных и размолотых зёрнах ячменя;

- *лактоза* (молочный сахар), которая гидролизуется с образованием молекулы глюкозы и галактозы. Она содержится в молоке млекопитающих (до 4—6%) и используется как наполнитель в драже и аптечных таблетках.

Моно- и дисахариды обладают сладким вкусом. Так, самый сладкий моносахарид — фруктоза — в полтора раза слаще глюкозы, которую принимают за эталон. Сахароза (дисахарид), в свою очередь, в 2 раза слаще глюкозы и в 4—5 раз — лактозы, которая почти безвкусна.

Полисахариды (крахмал, гликоген, декстрины, целлюлоза и т. д.) — углеводы, которые гидролизуются с образованием множества молекул моносахаридов, чаще всего глюкозы.

Чтобы вывести формулу полисахарида, нужно от молекулы глюкозы «отнять» молекулу воды и записать выражение с индексом n : $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ — ведь именно за счёт отщепления молекул воды в природе образуются ди- и полисахариды.

Роль углеводов в природе и их значение для жизни человека чрезвычайно велики (рис. 57). Образуюсь в клетках растений в результате фотосинтеза, они высту-



Рис. 57. Углеводы в жизни человека: 1—3 — продукты питания; 4, 5 — волокна и ткани (хлопчатобумажные 4, льняные 5); 6 — изделия из древесины; 7, 8 — бумага и изделия из неё

пают источником энергии для клеток животных. В первую очередь это относится к глюкозе.

Многие углеводы (крахмал, гликоген, сахароза) выполняют запасующую функцию, роль резерва питательных веществ.

Кислоты РНК и ДНК, в состав которых входят пентозы — рибоза и дезоксирибоза, выполняют функцию передачи наследственной информации.

Целлюлоза — строительный материал растительных клеток — играет роль каркаса для оболочек этих клеток. Другой полисахарид — хитин — выполняет аналогичную роль в клетках некоторых животных — образует наружный скелет членистоногих (ракообразных), насекомых, паукообразных.

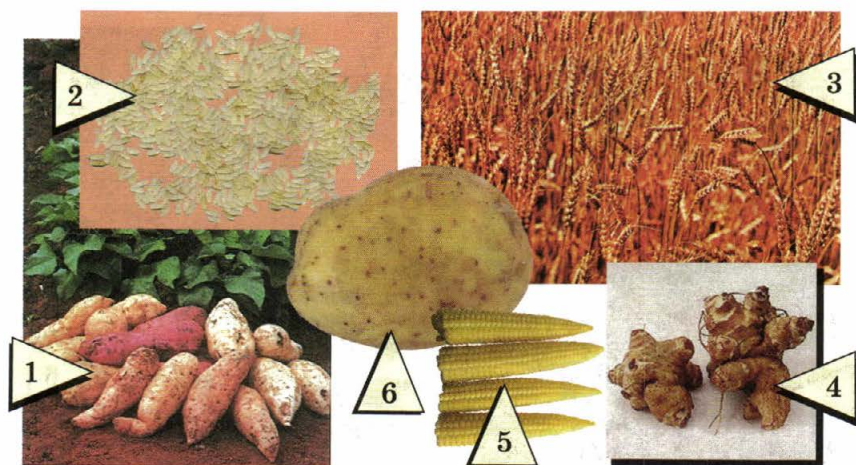


Рис. 58. Растения-крахмалоносы: 1 — батат; 2 — рис; 3 — пшеница; 4 — земляная груша (топинамбур); 5 — кукуруза; 6 — картофель

Углеводы служат в конечном счёте источником нашего питания: мы потребляем зерно, содержащее крахмал, или скармливаем его животным, в организме которых крахмал превращается в белки и жиры (рис. 58). Самая гигиеничная наша одежда сделана из целлюлозы или волокон на её основе: хлопка и льна, вискозного волокна, ацетатного шёлка. Деревянные дома и мебель построены из той же целлюлозы, образующей древесину. Книги, газеты, письма, денежные банкноты — всё это продукция целлюлозно-бумажной промышленности. Значит, углеводы обеспечивают нас всем необходимым для жизни: пищей, одеждой, кровом.

Кроме того, углеводы участвуют в построении сложных органических соединений. Углеводом является такое жизненно необходимое вещество, как гепарин (предотвращает свёртывание крови), агар-агар получают из морских водорослей и применяют в микробиологической и кондитерской промышленности.

Необходимо подчеркнуть, что главным источником энергии на Земле является энергия Солнца, а единственным способом его аккумулирования для обеспечения жизнедеятельности всех живых организмов слу-

жит процесс фотосинтеза, протекающий в клетках живых растений и приводящий к синтезу углеводов из воды и углекислого газа (рис. 59). Кстати, именно при этом превращении образуется кислород, без которого жизнь на нашей планете была бы невозможна:

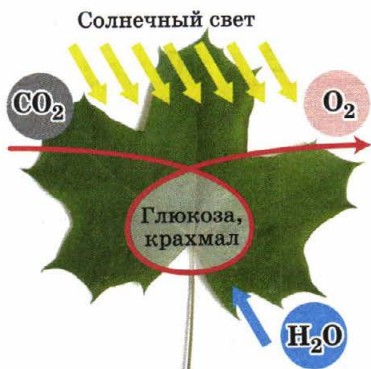
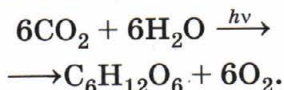


Рис. 59. Фотосинтез

?

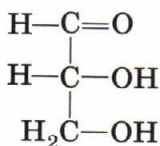
- 1 Дайте определение углеводов. Объясните этимологию этого слова.
- 2 Какие углеводы называют моносахаридами, полисахаридами? Почему их так называют.
- 3 Выполните учебно-исследовательский проект «Углеводы в природе и жизни человека».
- 4 С какими веществами класса углеводов вы сталкивались в своей жизни?
- 5 В процессе фотосинтеза растение поглотило 168 л (н. у.) углекислого газа. Какая масса глюкозы образовалась при этом? Сколько литров кислорода выделилось в результате реакции?
Ответ: 225 г $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 168 л O_2 .
- 6 Определите массу сахарозы, которую подвергли гидролизу, если в результате реакции было получено 64,8 г смеси гексоз. (Выход продуктов реакции составляет 90% от теоретически возможного.)
Ответ: 68,4 г.
- 7 Плотность водных растворов сахарозы в небольших диапазонах концентрации прямо пропорциональна массовой доле растворённого вещества. Это свойство широко используется в аналитических целях. Рассчитайте массовую долю раствора сахарозы с плотностью 1,024 г/мл, если плотности 5 и 10%-го равны соответственно 1,020 и 1,040 г/мл.
- 8 Подготовьте сообщение на тему «История исследования строения углеводов» с использованием ресурсов Интернета.

§ 23

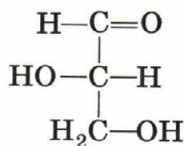
Моносахариды. Гексозы. Глюкоза. Фруктоза

Строение и оптическая изомерия моносахаридов

Простейшим моносахаридом является *глицериновый альдегид*, имеющий формулу $\text{HOCH}_2\text{—CHOH—CHO}$. Центральный углеродный атом глицеринового альдегида связан с четырьмя различными заместителями и, следовательно, является асимметрическим центром. Как вы помните, для таких веществ возможно существование двух оптических изомеров. Как же их изобразить на плоскости? Это удобно делать с помощью *проекционных формул Фишера*. Углеродную цепочку моносахарида мысленно располагают вдоль листа бумаги альдегидной (карбонильной) группой вверх и проецируют на плоскость листа. Получают плоское изображение объёмной молекулы, для удобства приняв валентные углы равными 90° . Для различных оптических изомеров гидроксильные группы при асимметрическом центре будут располагаться по разные стороны углеродной цепи. Углеродная цепочка нумеруется, начиная с верхнего атома. Проекционные формулы Фишера двух оптических изомеров глицеринового альдегида выглядят следующим образом:



D-глицериновый альдегид

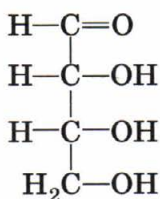


L-глицериновый альдегид

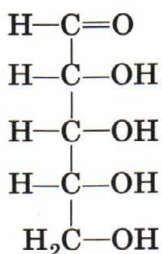
Изомер, у которого гидроксильная группа на проекции расположена справа от основной цепи, называют D-глицериновым альдегидом (от лат. *dexter* — правый), а если гидроксильная группа расположена слева — L-глицериновым альдегидом (от лат. *laevus* — левый).

Кроме глицеринового альдегида, других сахаров триоз нет. Далее в ряду углеводов следуют тетразы. У них появляется ещё один фрагмент H—C—OH и новый

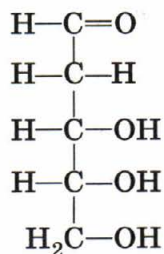
асимметрический центр. Формулы Фишера наглядно показывают взаимное расположение атомов водорода и гидроксильных групп при таких центрах. По положению заместителей при наиболее удалённом от карбонильной группы асимметрическом углероде все моносахариды относят к D- или L-ряду (в соответствии с конфигурацией D- и L-глицеринового альдегида). Изменение конфигурации у любого иного асимметрического центра соответствует уже другому углеводу. Следует отметить, что в природе обнаружены моносахариды только D-ряда. Проекционные формулы некоторых из них представлены ниже.



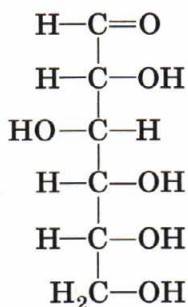
D-эритроза



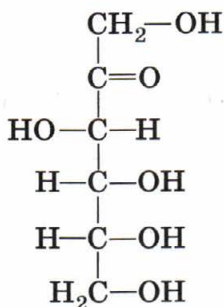
D-рибоза



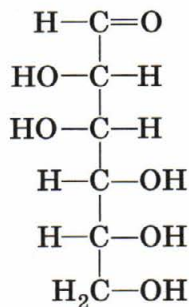
2-дезоксид-D-рибоза



D-глюкоза



D-фруктоза



D-манноза

В соответствии с классификацией, рассмотренной в предыдущем параграфе, эритроза является тетрозой. Рибоза и дезоксирибоза — пентозы, глюкоза, фруктоза и манноза — гексозы. Фруктоза представляет собой кетозу. Остальные изображённые углеводы относят к альдозам.

Если при написании уравнения реакции не требуется детальной расшифровки структуры углевода, его формулу изображают в упрощённом виде.

Физические свойства и нахождение в природе

Глюкоза и фруктоза — твёрдые бесцветные кристаллические вещества. Глюкоза содержится в соке винограда (отсюда название «виноградный сахар») вместе с фруктозой, которая содержится в некоторых фруктах и плодах (отсюда название «фруктовый сахар») и составляет значительную часть мёда. В крови человека и животных постоянно содержится около 0,1% глюкозы. Нормальное содержание глюкозы в крови натошак составляет 3,3—5,5 ммоль/л. Большая её часть (около 70%) подвергается в тканях медленному окислению с выделением энергии и образованием конечных продуктов — углекислого газа и воды (процесс гликолиза):



Энергия, выделяемая при гликолизе, в значительной степени обеспечивает потребность живых организмов в энергии.

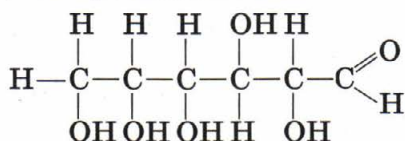
Содержание глюкозы в крови, превышающее 11,1 моль/л, свидетельствует о нарушении углеводного обмена и развитии опасного заболевания — сахарного диабета.

Строение молекулы глюкозы

О строении молекулы глюкозы можно судить на основании опытных данных. Глюкоза реагирует с карбоновыми кислотами, образуя сложные эфиры, содержащие от 1 до 5 остатков кислоты. Если раствор глюкозы прилить к свежеполученному гидроксиду меди (II), то осадок растворяется и образуется ярко-синий раствор соединения меди, т. е. происходит качественная реакция на многоатомные спирты. Следовательно, глюкоза — *многоатомный спирт*. Если же подогреть полученный раствор, то вновь выпадет осадок, но уже красноватого цвета, т. е. произойдёт качественная реакция на *альдегиды*. Аналогично если раствор глюкозы нагреть с аммиачным раствором оксида серебра, то произойдёт реакция «серебряного зеркала». Следовательно, глюкоза — одновременно многоатомный спирт и альдегид — *альдегидоспирт*.

Попробуем вывести структурную формулу глюкозы. Всего в молекуле глюкозы шесть атомов углерода. Один атом входит в состав альдегидной группы: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$. Остальные пять атомов связываются с пятью гидроксигруппами.

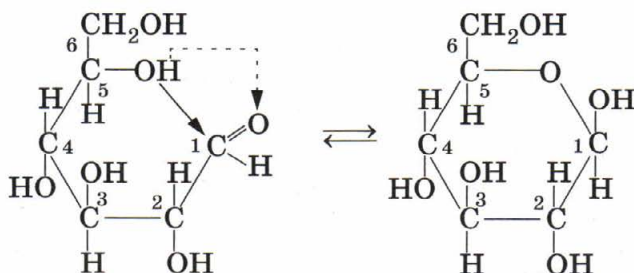
Распределим атомы водорода в молекуле с учётом того, что углерод четырёхвалентен:



или



Установлено, что в растворе глюкозы, помимо линейных (альдегидных) молекул, существуют молекулы циклического строения, из которых состоит кристаллическая глюкоза. Превращение молекул линейной формы в циклическую можно объяснить, если вспомнить, что атомы углерода могут свободно вращаться вокруг σ -связей, расположенных под углом $109^\circ 28'$. При этом альдегидная группа (1-й атом углерода) может приблизиться к гидроксильной группе пятого атома углерода. Под её влиянием π -связь в альдегидной группе разрывается и к атому кислорода присоединяется атом водорода, а «потерявший» этот атом кислород гидроксигруппы замыкает цикл.



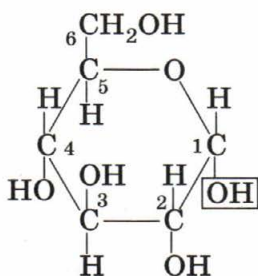
В результате такого перестроения атомов образуется циклическая молекула. Циклическая формула отража-

ет не только порядок связи атомов, но и их пространственное расположение.

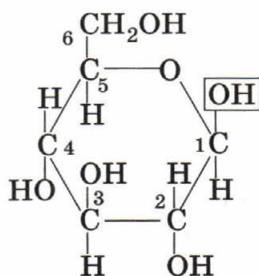
В результате взаимодействия альдегидной группы и гидроксила при C_5 появляется новая гидроксигруппа у первого атома углерода. Этот гидроксил называют *гликозидным*. Гликозидный гидроксил может занять в пространстве два положения — над и под циклом, а потому возможны две циклические формы глюкозы:

а) α -форма глюкозы — гидроксильные группы при первом и втором атомах углерода расположены по одну сторону кольца молекулы;

б) β -форма глюкозы — гидроксильные группы находятся по разные стороны кольца молекулы.

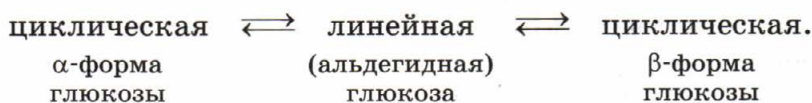


α -форма глюкозы



β -форма глюкозы

В водном растворе глюкозы в динамическом равновесии находится несколько изомерных форм, в том числе циклическая β -форма:



В установившемся динамическом равновесии преобладает β -форма (около 63%), так как она энергетически предпочтительнее. Доля же линейной формы в равновесии очень мала (всего около 0,0026%).

Динамическое равновесие можно сместить. Например, при действии на глюкозу аммиачного раствора оксида серебра (при нагревании) количество её линейной (альдегидной) формы, которой в растворе очень мало, все время пополняется за счёт циклических форм, и глюкоза полностью подвергается окислению до глюконовой кислоты.

Химические свойства глюкозы

Химические свойства глюкозы, как и любого другого органического вещества, определяются её строением. Так как глюкоза является одновременно и альдегидом, и многоатомным спиртом, для неё характерны свойства и многоатомных спиртов, и альдегидов.

Реакции глюкозы как многоатомного спирта

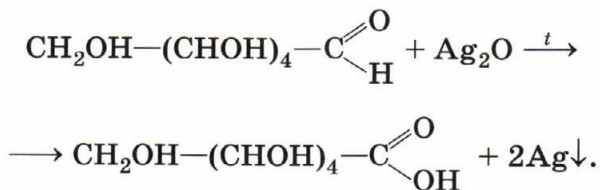
Глюкоза даёт качественную реакцию многоатомных спиртов (вспомните глицерин) со свежеполученным гидроксидом меди (II), образуя ярко-синий раствор соединения меди (II).

Глюкоза, подобно спиртам, может образовывать сложные эфиры.

Реакции глюкозы как альдегида

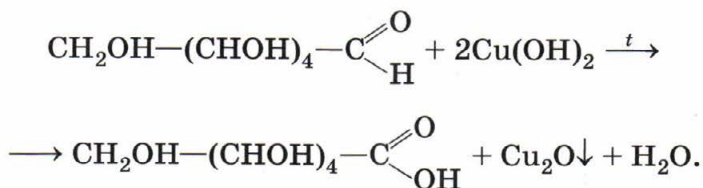
Окисление альдегидной группы. Глюкоза способна окисляться в соответствующую (глюконовую) кислоту и давать качественные реакции альдегидов:

Реакция «серебряного зеркала»:

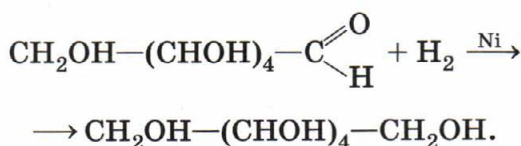


глюконовая кислота

Реакция со свежеполученным гидроксидом меди (II) происходит при нагревании:



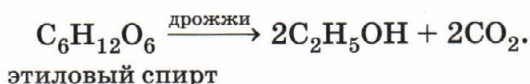
Восстановление альдегидной группы. Глюкоза может восстанавливаться в соответствующий спирт (сорбит):



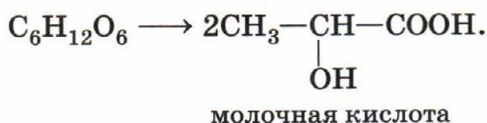
Реакции брожения

Эти реакции протекают под действием особых биологических катализаторов белковой природы — ферментов.

Спиртовое брожение. Оно издавна применялось человеком для получения этилового спирта и алкогольных напитков:



Молочнокислое брожение. Этот вид брожения составляет основу жизнедеятельности молочнокислых бактерий и происходит при скисании молока, квашении капусты и огурцов, силосовании зелёных кормов:



Применение глюкозы

Глюкоза — основной источник энергии в живой клетке, поэтому она широко применяется в медицине при лечении самых различных заболеваний, особенно при общем истощении организма. Полученный восстановлением глюкозы сорбит используется при диабете в качестве заменителя сахара (рис. 60).

В микробиологической промышленности растворы глюкозы применяют как питательную среду для размножения кормовых дрожжей. Спиртовым брожением глюкозы получают пищевой этиловый спирт.



Рис. 60. Применение глюкозы: 1 — производство витамина С (аскорбиновой кислоты); 2, 3 — пищевая промышленность; 4 — получение сорбита

В кондитерской промышленности глюкоза в составе патоки используется при изготовлении мармелада, карамели, пряников и т. п.

Реакция «серебряного зеркала» глюкозы применяется при изготовлении зеркал и ёлочных украшений.

В текстильной промышленности глюкоза используется для отделки тканей.

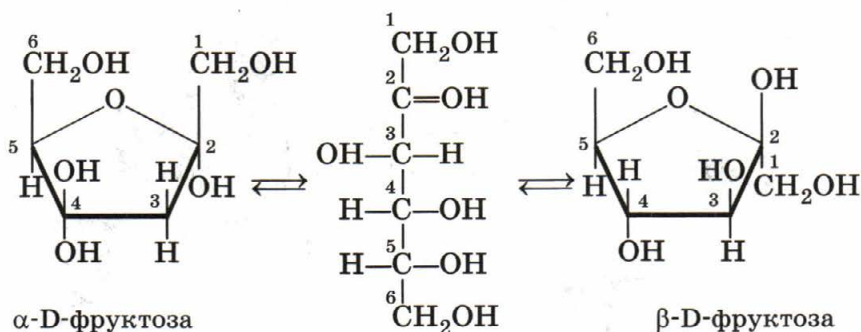
Для всех этих целей глюкозу получают из крахмала, подвергая его гидролизу в присутствии минеральных кислот.

Строение молекулы фруктозы

Наиболее важная из кетоз — **D-фруктоза**. Она широко распространена в растительном мире: содержится во фруктах, в пчелином мёде, входит в состав дисахарида сахарозы.

Фруктоза изомерна глюкозе и имеет молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$. Она представляет собой кетогексозу с карбонильной группой у второго углеродного атома цепи. Фруктоза, как и глюкоза, способна существовать в открытой и двух циклических формах. Особенностью

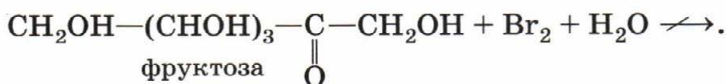
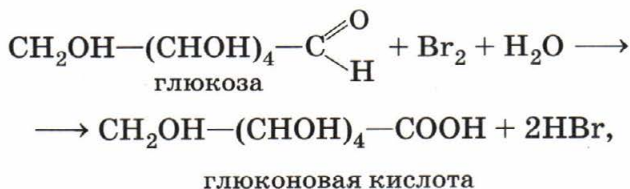
её циклических форм является меньший размер цикла, содержащего не шесть, а пять атомов.



Фруктоза, как и глюкоза, хорошо растворима в воде. По сравнению с глюкозой она имеет более сладкий вкус.

Химические свойства фруктозы

Фруктоза вступает во все реакции многоатомных спиртов: образует сахараты с нерастворимыми в воде гидроксидами, простые и сложные эфиры. Однако наличие в молекуле вместо альдегидной группы кетонного фрагмента затрудняет реакции окисления фруктозы. Например, глюкоза окисляется бромной водой до глюконовой кислоты, а фруктоза к подобному превращению не способна:



Эта реакция позволяет отличить альдозы от кетоз.

Как и все моносахариды, фруктоза не подвергается гидролизу.

?

- 1 Какие свойства глюкозы позволяют делать выводы о строении её молекулы?
- 2 Используя структурную формулу глюкозы (в линейной форме), составьте уравнения реакций с аммиачным раствором оксида серебра, гидроксидом меди (II) без нагревания и при нагревании.
- 3 Составьте уравнение реакции гидрирования глюкозы. В какой форме молекула глюкозы может принимать участие в этой реакции? Назовите продукт присоединения и класс органических веществ, к которому он относится.
- 4 Можно ли считать линейную и циклическую формы глюкозы изомерами? Ответ обоснуйте.
- 5 Какие особенности строения молекулы фруктозы позволяют назвать её кетоноспиртом?
- 6 В шести пронумерованных пробирках находятся водные растворы этанола, уксусной кислоты, формалина, фенола, глицерина и глюкозы. Как определить содержимое пробирок при помощи растворов: гидроксида натрия, сульфата меди (II) и хлорида железа (III)?
- 7 Составьте уравнения спиртового и молочнокислого брожения глюкозы с использованием структурных формул. Назовите продукты реакций.
- 8 Выполните учебно-исследовательский проект на тему «Биологическая роль глюкозы».
- 9 При молочнокислом брожении 144 кг глюкозы получили 120 кг молочной кислоты. Какова массовая доля выхода молочной кислоты от теоретически возможного?
Ответ: 83,3%.
- 10 В процессе фотосинтеза зелёные растения нашей планеты ежегодно поглощают 200 млрд т углекислого газа. Какой объём кислорода выделяется при этом в атмосферу?
- 11 Сколько глюкозы (в мг) можно окислить аммиачным раствором оксида серебра, если он содержит: а) 20,88 мг Ag_2O ; б) 1,5 ммоль Ag_2O ?
Ответ: а) 16,2 мг $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; б) 270 мг $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
- 12 Составьте мини-конспект по теме «Рибоза и дезоксирибоза», используя материалы сайтов <http://chemistry.ssu.samara.ru>, <http://xumuk.ru> и др.

§ 24

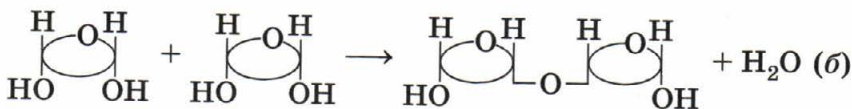
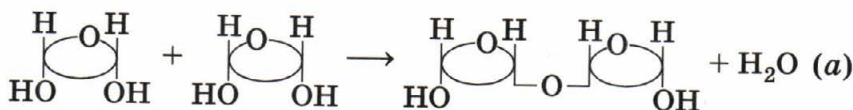
Дисахариды. Сахароза. Полисахариды. Крахмал и целлюлоза

Строение дисахаридов

Наряду с моносахаридами в природе широко распространены *дисахариды*. Это всем хорошо известная **сахароза** (*тростниковый* или *свекловичный сахар*), **лактоза** (*молочный сахар*), **мальтоза** (*солодовый сахар*). Сам термин «дисахарид» красноречиво говорит о том, что в молекулах этих веществ между собой связаны два остатка моносахаридов, которые можно получить гидролизом молекулы дисахарида. Связывание двух моносахаридов в дисахарид может осуществляться либо за счёт гликозидных гидроксильных групп обоих моносахаридов (схема 5, а), либо с участием гликозидной гидроксильной группы одного и спиртовой гидроксильной группы другого моносахарида (схема 5, б).

ОБРАЗОВАНИЕ НЕВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГО
И ВОССТАНАВЛИВАЮЩЕГО ДИСАХАРИДОВ

Схема 5

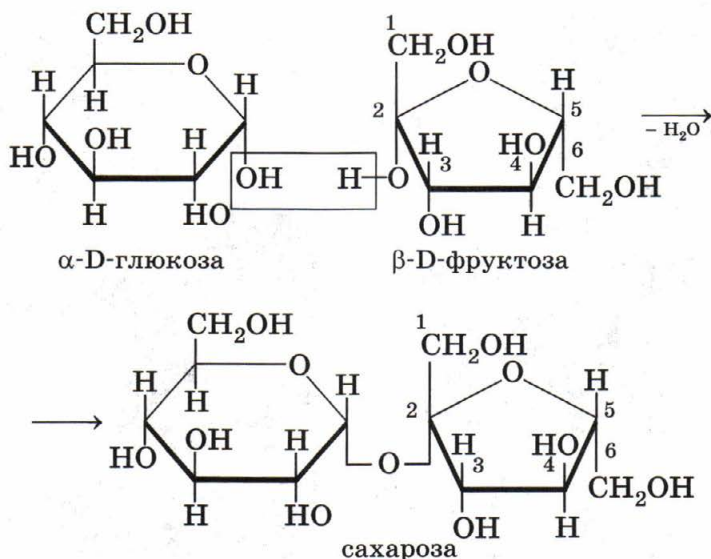


В отличие от дисахаридов первого типа (а), вторые (б) обладают восстановительными свойствами.

Строение сахарозы и нахождение её в природе

Сахароза представляет собой дисахарид, образованный двумя молекулами гексоз: α-D-глюкозой и β-D-фруктозой. В клетках растений сахароза образует-

ся под действием ферментов за счёт отщепления молекулы воды от гликозидных гидроксильных групп двух моносахаридов.



Какова молекулярная формула сахарозы? Для этого совсем необязательно считать число атомов каждого элемента в приведённой выше структурной формуле, можно поступить проще на основании элементарных рассуждений. Глюкоза и фруктоза являются изомерами, их молекулярные формулы $C_6H_{12}O_6$. При образовании молекулы сахарозы происходит отщепление одной молекулы воды. Остаётся вычесть из удвоенной формулы гексозы два атома водорода и атом кислорода — молекулярная формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$:



Как вы уже знаете, образование сахарозы происходит в клетках растений под действием ферментов. Однако химики научились в пробирках осуществлять многие реакции, которые являются частью процессов, происходящих в живой природе. В 1953 г. французским химиком Р. Лемье впервые в лабораторных условиях был осуществлён синтез сахарозы, который современ-



Рис. 61. Растения-сахароносы: 1 — земляная груша (топинам-бур); 2 — сахарный тростник; 3 — канадский клён; 4 — сахарная свёкла

ники назвали «покорением Эвереста органической химии».

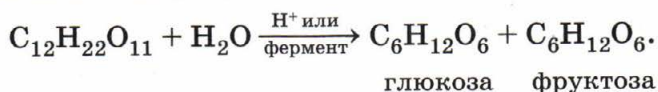
Конечно, подобные синтезы имеют чисто теоретическое значение, показывающее, как глубоко проникает человеческая мысль в тайны живой природы. В промышленности же сахарозу получают из сока сахарного тростника (содержание 14—16%), сахарной свёклы (16—21%) и некоторых других растений (рис. 61).

Сахароза представляет собой хорошо растворимое в воде белое кристаллическое вещество и имеет сладкий вкус.

Химические свойства сахарозы

Поскольку связь между остатками моносахаридов в сахарозе образована за счёт обоих гликозидных гидроксильных групп, она *не обладает восстановительными свойствами* и не даёт реакции «серебряного зеркала». У сахарозы сохраняются свойства многоатомных спиртов: она образует растворимые в воде сахараты с гидроксидами металлов, в частности, с гидроксидом кальция. Эта реакция используется для выделения и очистки сахарозы на сахарных заводах, о чём мы будем говорить чуть позже.

При нагревании водного раствора сахарозы в присутствии сильных кислот или под действием фермента *инвертазы* происходит *гидролиз* этого дисахарида с образованием смеси равных количеств глюкозы и фруктозы. Эта реакция обратна процессу образования сахарозы из моносахаридов:



Полученная смесь называется **инвертным сахаром** и используется для производства карамели, подслащивания пищевых продуктов, для предотвращения кристаллизации сахарозы, получения искусственного мёда, производства многоатомных спиртов.

Производство сахарозы

Первые экспериментальные предприятия по производству сахарозы из сахарной свёклы появились в Германии и в России в 1802 г. Сложность технологии заключается в очистке сахарозы от многочисленных примесей органических веществ, присутствующих в соке растения. На помощь технологам пришли химики, предложившие использовать для этих целей замечательное свойство сахарозы — образовывать растворимый в воде сахарат кальция. Такой способ очистки получил название «известково-углекислотный метод» и широко используется на современных сахарных заводах.

На первом этапе вымытые корнеплоды измельчают в тонкую стружку и обрабатывают горячей водой. При этом в раствор помимо сахарозы переходят и другие органические вещества, главным образом, карбоновые кислоты.

Для удаления органических примесей к полученному раствору добавляют «известковое молоко» — суспензию гидроксида кальция в воде. Большинство кальциевых солей органических кислот малорастворимы и выпадают в осадок. Сахароза же образует растворимый в воде сахарат кальция и остаётся в растворе. Происходящие процессы можно условно выразить уравнениями:



Раствор сахарата кальция отделяют от осадка. Теперь необходимо вновь выделить сахарозу из сахарата. Для этого через раствор пропускают углекислый газ. Сахарат кальция разлагается на сахарозу и нерастворимый в воде карбонат кальция:



Полученный после осаждения карбоната кальция раствор сахарозы упаривают в вакуумных аппаратах, выпадающие кристаллы сахарозы отделяют и высушивают. Однако полностью извлечь продукт не удаётся, часть его остаётся в растворе, который называется *меласса*. Этот раствор используется для получения лимонной и щавелевой кислот.

Полученная после известково-углекислотной очистки сахароза имеет желтоватый оттенок и называется сахар-сырец. Но на наш стол сахар попадает ослепительно белым. Для этого его ещё раз растворяют и нагревают с активированным углем. Красящие вещества удерживаются на поверхности угля, раствор обесцвечивается. Финалом производства является повторная кристаллизация упаренного раствора чистой сахарозы.

Вы никогда не задавались вопросом, как удаётся получить кристаллики сахарозы одного размера? Для этого в горячий концентрированный раствор вносят затравку — суспензию мелко измельчённой сахарозы в изопропиловом спирте. Каждая пылинка становится центром кристаллизации и одновременно начинает увеличиваться в размере. Задача технолога — точно рассчитать количество вносимой затравки, чтобы получились кристаллики нужного размера.

Физические свойства и нахождение в природе полисахаридов

Крахмал — белый аморфный порошок, не растворяется в холодной воде. В горячей воде он разбухает и образует коллоидный раствор — крахмальный клейстер.

Крахмал содержится в цитоплазме растительных клеток в виде зёрен запасного питательного вещества. В картофельных клубнях содержится около 20% крахмала, в пшеничных и кукурузных зёрнах — около 70%, а в рисовых — почти 80%.

Целлюлоза (от лат. cellula — клетка), выделенная из природных материалов, представляет собой твёрдое волокнистое вещество, нерастворимое в воде.

Хотя оба полисахарида имеют растительное происхождение, однако играют в клетках растений разную роль: целлюлоза — строительный, конструкционный материал. Поэтому целлюлоза — обязательный элемент клеточной оболочки растений.

Волокна хлопка содержат до 95% целлюлозы, волокна льна и конопли — до 80%, а в древесине её содержится около 50%.

Строение крахмала и целлюлозы

Состав этих полисахаридов, как вы уже знаете, можно выразить общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Число повторяющихся звеньев в макромолекуле крахмала может колебаться от нескольких сотен до нескольких тысяч. Целлюлоза же отличается значительно большим чис-

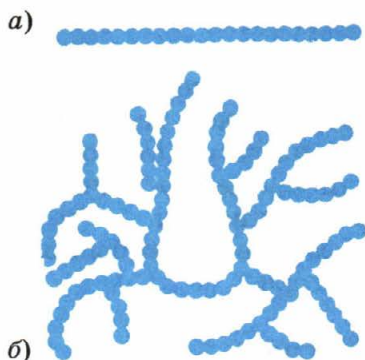


Рис. 62. Строение молекул крахмала:

а — амилоза;

б — амилопектин



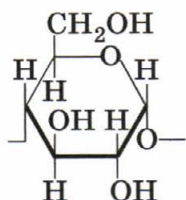
Рис. 63. Ориентированное расположение макромолекул целлюлозы в природных волокнах

лом звеньев и, следовательно, молекулярной массой, которая достигает нескольких миллионов.

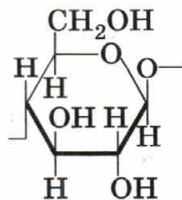
Однако эти углеводы различаются не только молекулярной массой, но и структурой. Для макромолекул крахмала характерны два вида структуры: линейная и разветвлённая. Линейную структуру имеют более мелкие макромолекулы той части крахмала, которую называют *амилозой*, а разветвлённую структуру имеют молекулы другой составной части крахмала — *амилопектина* (рис. 62).

В крахмале на долю амилозы приходится 10—20%, а на долю амилопектина — 80—90%. Амилоза крахмала в горячей воде растворяется, а амилопектин только набухает.

Структурные звенья крахмала и целлюлозы построены по-разному. Если звено крахмала включает остатки α -глюкозы, то целлюлоза — остатки β -глюкозы, ориентированные в природные волокна (рис. 63).



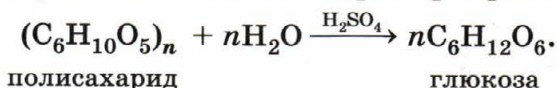
структурное звено крахмала



структурное звено целлюлозы

Химические свойства

Образование глюкозы. Крахмал и целлюлоза подвергаются гидролизу с образованием глюкозы в присутствии минеральных кислот, например серной:



В пищеварительном тракте животных крахмал подвергается сложному ступенчатому гидролизу:

крахмал \longrightarrow декстрины \longrightarrow мальтоза \longrightarrow глюкоза.

Организм человека не приспособлен к перевариванию целлюлозы, так как не имеет ферментов, необходимых для разрыва связей между остатками β -глюкозы в её макромолекуле.

Лишь у термитов и жвачных животных (например, коров) в пищеварительной системе живут микроорганизмы, вырабатывающие необходимые для этого ферменты.

Образование сложных эфиров. Крахмал может образовывать эфиры за счёт гидроксигрупп, однако эти эфиры не нашли практического применения.

Другое дело целлюлоза. Проанализируйте состав структурного звена целлюлозы, и вы увидите, что каждое звено содержит три свободные спиртовые гидроксигруппы. Поэтому общую формулу целлюлозы можно записать и таким образом: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

За счёт этих спиртовых гидроксигрупп целлюлоза и может образовывать сложные эфиры, которые широко применяются.

При обработке целлюлозы смесью азотной и серной кислот получают в зависимости от условий моно-, ди- и тринитраты целлюлозы:

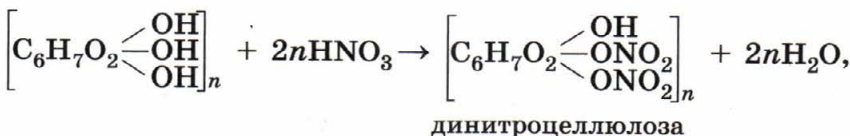
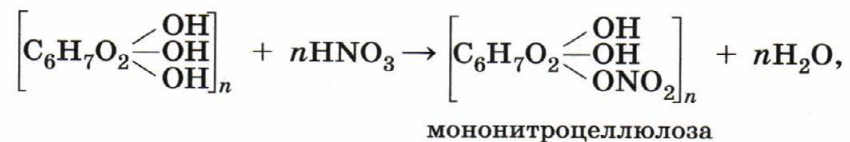




Рис. 64. Качественная реакция на крахмал



В отличие от целлюлозы, крахмал даёт синее окрашивание при взаимодействии с иодом (рис. 64). Это качественная реакция на крахмал.

Применение

Смесь моно- и динитратов целлюлозы называют *коллоксилином*. Раствор коллоксилина в смеси спирта и диэтилового эфира — *коллодий* — применяют в медицине для заклеивания небольших ран и для приклеивания повязок к коже.

При высыхании раствора коллоксилина и камфары в спирте получается *целлулоид* — одна из пластмасс, которая впервые стала широко использоваться в повседневной жизни человека (из неё делали фото- и киноплёнку, а также различные предметы широкого потребления). Растворы коллоксилина в органических растворителях применяются в качестве нитролаков. А при добавлении к ним красителей получают прочные и эстетичные нитрокраски, широко используемые в быту и технике (рис. 65).

Как и другие органические вещества, содержащие в составе молекул нитрогруппы, все виды нитратов целлюлозы огнеопасны. Особенно опасен в этом отношении

тринитрат целлюлозы — сильнейшее взрывчатое вещество. Под названием «пироксилин» он широко применяется для производства оружейных снарядов и проведения взрывных работ, а также для получения бездымного пороха.



Рис. 65. Применение целлюлозы: 1 — вата, марля и бинты; 2 — пластмасса (целлулоид); 3 — фотоплёнка; 4 — искусственные волокна и ткани; 5 — клей; 6 — порох; 7 — эмали и лаки; 8 — бумага и изделия из неё

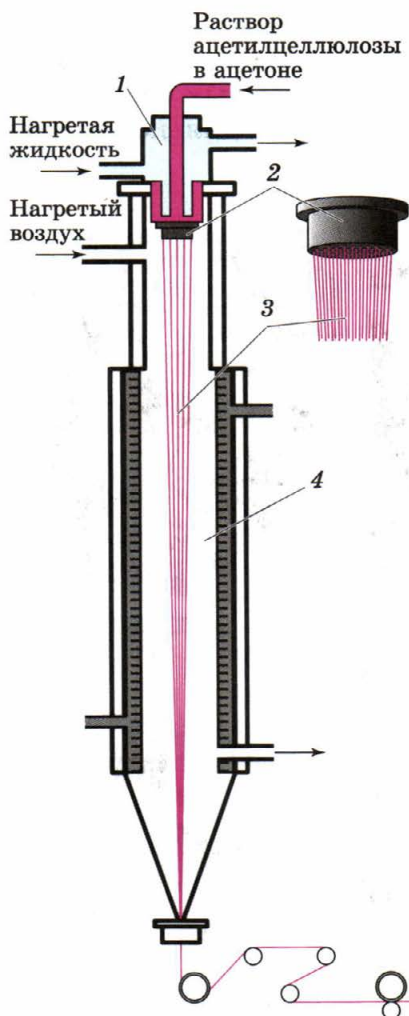
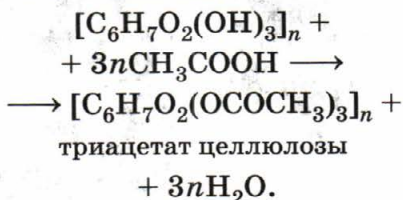


Рис. 66. Схема формирования ацетатного волокна:
1 — прядильная головка;
2 — фильера; 3 — образующиеся волокна; 4 — шахта

волокна называют ацетатным шёлком. Из ацетилцеллюлозы изготавливают также негорючую рентгеновскую и киноплёнку.

Крахмал в значительных количествах перерабатывается на декстрины, патоку и глюкозу, используемые

С уксусной кислотой (в промышленности для этих целей используют более мощное этерифицирующее вещество — уксусный ангидрид) получают аналогичные (ди- и три-) сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты, которые называются ацетатами целлюлозы:



Ацетат целлюлозы используют для получения лаков и красок, он служит также сырьём для изготовления искусственного шёлка. Для этого его растворяют в ацетоне, а затем этот раствор продавливают через фильеры — металлические колпачки с многочисленными отверстиями. Вытекающие струйки раствора обдувают тёплым воздухом. При этом ацетон быстро испаряется, а высыхающая ацетилцеллюлоза образует тонкие блестящие нити, которые идут на изготовление пряжи (рис. 66). Ткань из такого



Рис. 67. Применение крахмала: 1 — получение патоки; 2 — подкрахмаливание белья; 3 — приготовление киселей; 4 — производство этанола; 5 — выпечка кондитерских изделий

в пищевой промышленности. Из продуктов гидролиза получают пищевой спирт, молочную кислоту и другие ценные продукты. Крахмал используют как клеящее средство, применяют для отделки тканей. В медицине на основе крахмала готовят некоторые мази и присыпки (рис. 67).

?

- 1 Из 200 кг древесных опилок, массовая доля целлюлозы в которых равна 60%, в результате гидролиза было получено 72 кг глюкозы. Сколько процентов это составляет от теоретически возможного?

Ответ: 54%.

- 2 Сколько целлюлозы и азотной кислоты (в кг) нужно для производства 8 т тринитрата целлюлозы, если выход её составляет 88% от теоретически возможного?

Ответ: 4,96 т целлюлозы, 5,79 т HNO_3 .

- 3 Какую массу целлюлозы за сутки подвергли гидролизу, если при этом на гидролизном заводе из древесных опилок получили 150 т 96%-го гидролизного этилового спирта?

Ответ: 254 т.

- 4 Каков выход этилового спирта в процентах от теоретически возможного, если из 5 т картофеля, содержащего 20% крахмала, было получено 450 л 95% -го этилового спирта с плотностью 0,8 кг/л?
Ответ: 60,2%.

- 5 Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) крахмал \longrightarrow мальтоза \longrightarrow глюкоза \longrightarrow этиловый спирт \longrightarrow уксусноэтиловый эфир \longrightarrow ацетат натрия;

б) целлюлоза \longrightarrow глюкоза \longrightarrow этиловый спирт \longrightarrow бутадиен-1,3 \longrightarrow бутадиеновый каучук;

в) углекислый газ \longrightarrow крахмал \longrightarrow глюкоза \longrightarrow этиловый спирт \longrightarrow уксусный альдегид \longrightarrow уксусная кислота \longrightarrow тринитрат целлюлозы.

- 6 Сравните крахмал и целлюлозу по различным признакам: строению макромолекул, физическим и химическим свойствам, биологической роли, применению и др. Ответ оформите в виде таблицы.

- 7 Целлюлоза используется в пищевой промышленности как добавка, препятствующая слеживанию и комкованию порошкообразных продуктов (код Е460). Под действием соляной кислоты в желудке примерно 5% её гидролизуются. Какая масса глюкозы получится при этом из 16,2 г целлюлозы?
Ответ: 0,9 г.

- 8 В единой коллекции цифровых образовательных ресурсов на сайте <http://school-collection.edu.ru> найдите и просмотрите видеофрагмент «Изучение физических свойств крахмала». Какие нарушения техники безопасности допустил экспериментатор при проведении эксперимента?

- 9 Составьте химический кроссворд, содержащий не менее 10 химических терминов, встречающихся в тексте параграфа. Обменяйтесь работами с одноклассником и попробуйте решить его кроссворд. Проведите мини-конкурс на лучший кроссворд в классе, учитывая число слов, симметрию, корректность вопросов, число пересечений слов и другие параметры.

Азотсодержащие соединения

Амины

Строение



Соответственно выделяют три типа аминов:

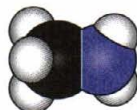
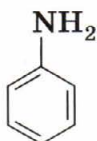


Рис. 68. Модель молекулы метиламина



Амины, в которых аминогруппа связана непосредственно с ароматическим кольцом, называются **ароматическими аминами**.

Простейшим представителем этих соединений является аминобензол, или анилин.



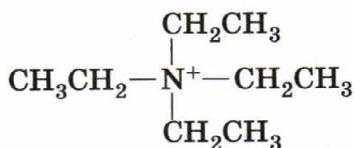
анилин (фениламин)

Основной отличительной чертой электронного строения аминов является наличие у атома азота, входящего в функциональную группу, неподелённой электронной пары. Это приводит к тому, что амины проявляют свойства оснований.

Существуют ионы, которые являются продуктом формального замещения на углеводородный радикал всех атомов водорода в ионе аммония.



ион аммония



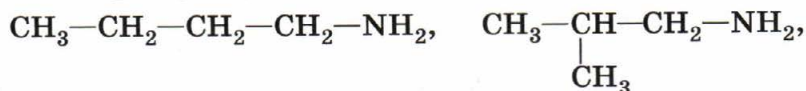
ион тетраэтиламмония

Эти ионы входят в состав солей, похожих на соли аммония. Они называются четвертичными аммонийными солями.

Изомерия и номенклатура

Для аминов характерна структурная изомерия:

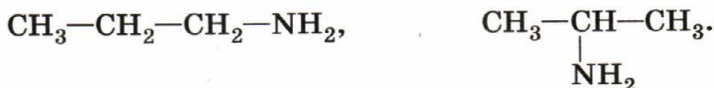
- *изомерия углеродного скелета*



бутиламин

изобутиламин

- *изомерия положения функциональной группы*



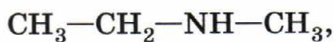
пропиламин

изопропиламин

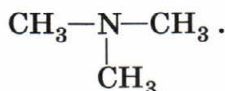
Первичные, вторичные и третичные амины изомерны друг другу:



первичный амин,
пропиламин



вторичный амин,
метилэтиламин



третичный амин, триметиламин

Как видно из приведённых примеров, чтобы назвать амин, перечисляют заместители, связанные с атомом азота (по порядку старшинства), и добавляют суффикс -амин.

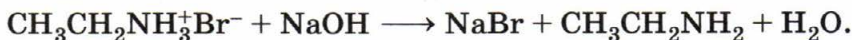
Получение

Получение аминов из галогенопроизводных:



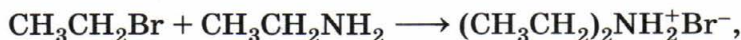
бромид этиламмония

В результате этой реакции образуется соль амина (бромид этиламмония), из которой действием щёлочи или избытка аммиака можно выделить первичный амин (этиламин):



этиламин

При взаимодействии полученного первичного амина с галогенопроизводным и последующей обработке щёлочью получают вторичный амин (диэтиламин):



диэтиламин

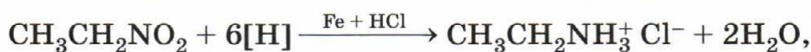
Повторение процедуры приводит к образованию третичного амина:



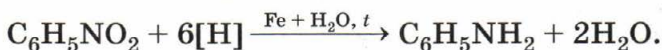
Третичный амин может ещё раз вступить в реакцию с бромэтаном. При этом образуется четвертичная аммонийная соль, образованная бромид-ионом и катионом тетраэтиламмония:



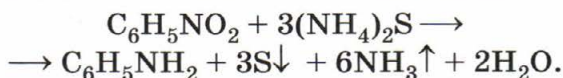
Получение первичных аминов восстановлением нитросоединений (алифатических и ароматических). Восстановитель — водород «в момент выделения», который образуется при взаимодействии, например, цинка со щёлочью или железа с соляной кислотой:



В промышленности анилин (аминобензол) — важнейшее соединение, которое применяют для получения красителей, лекарств, пластмасс, также получают восстановлением нитробензола, нагревая в присутствии железа с водяным паром:



Способ получения анилина из нитробензола был предложен русским химиком Н. Н. Зининым:



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.

Физические свойства аминов

Простейшие амины (метиламин, диметиламин, три-метиламин) — газообразные вещества. Остальные низшие амины — жидкости, которые хорошо растворяются в воде. Они имеют характерный запах, напоминающий запах аммиака.

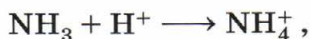
Первичные и вторичные амины способны образовывать водородные связи. Это приводит к заметному повышению их температур кипения по сравнению с третичными аминами, имеющими ту же молекулярную массу, но неспособными образовывать водородные связи.

Анилин — маслянистая жидкость, ограниченно растворимая в воде, кипящая при температуре 184 °С.

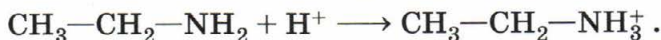
Химические свойства

Химические свойства аминов определяются в основном наличием у атома азота неподелённой электронной пары.

Амины как основания. Атом азота аминогруппы, подобно атому азота в молекуле аммиака, за счёт неподелённой пары электронов может образовывать ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора. В связи с этим амины, как и аммиак, способны присоединять катион водорода, т. е. выступать в роли основания:

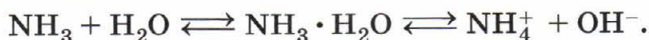


ион аммония



ион этиламмония

Как вы уже знаете из курса неорганической химии, реакция аммиака с водой приводит к образованию гидроксид-ионов:

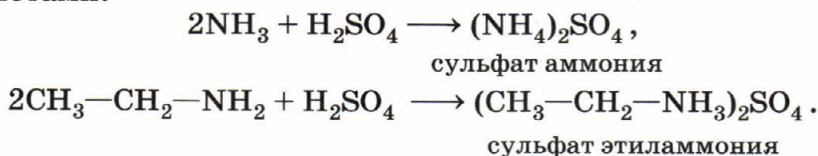


Раствор аммиака в воде имеет щелочную реакцию.

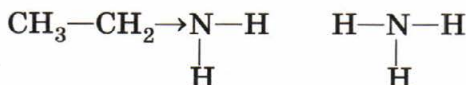
Растворы аминов в воде также имеют щелочную реакцию:



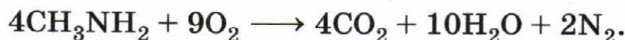
Аммиак, реагируя с кислотами, образует соли аммония. Амины также способны вступать в реакцию с кислотами:



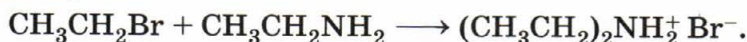
Основные свойства алифатических аминов выражены сильнее, чем у аммиака. Это связано с наличием одного и более донорных алкильных заместителей, положительный индуктивный эффект которых повышает электронную плотность на атоме азота. Повышение электронной плотности превращает азот в более сильного донора пары электронов, что повышает основные свойства амина.



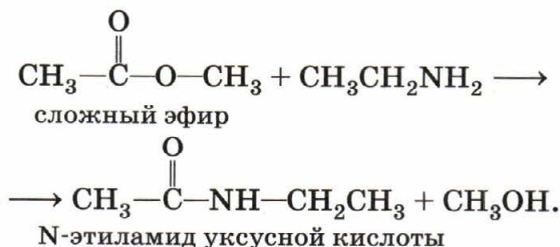
Окисление. Амины горят на воздухе с образованием углекислого газа, воды и азота:



Реакции нуклеофильного замещения. В реакциях нуклеофильного замещения амины вступают в роли нуклеофилов:

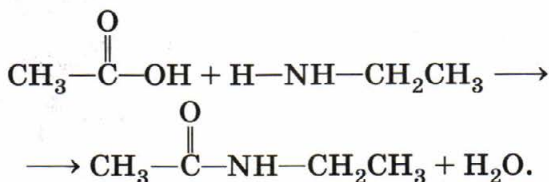


Взаимодействие с карбоновыми кислотами. С производными карбоновых кислот (сложными эфирами, хлорангидридами, ангидридами) амины образуют амиды — важнейший класс органических соединений:

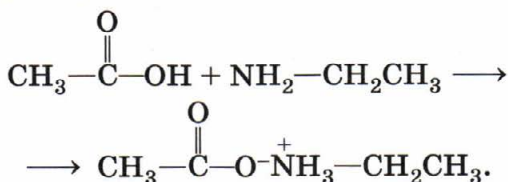


Амид — продукт замещения гидроксила карбоксильной группы на остаток амина. Можно написать

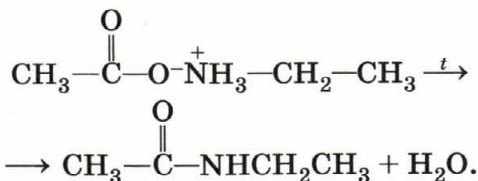
формальную реакцию между карбоновой кислотой и амином, которая в результате потери этими веществами воды даёт амид:



Реально при взаимодействии карбоновой кислоты с амином образуется соль алкиламмония (эта реакция является примером основных свойств амина):

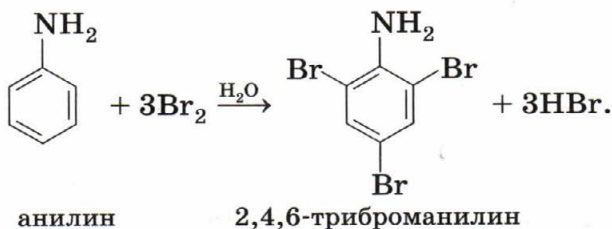


При нагревании аммониевой соли карбоновой кислоты происходит дегидратация и образуется амид:



В случае *ароматических аминов* аминогруппа и бензольное кольцо оказывают существенное влияние друг на друга.

Аминогруппа — ориентант I рода. Аминогруппа обладает отрицательным индуктивным эффектом и выраженным положительным мезомерным эффектом (см. § 9 и 14). Таким образом, реакции электрофильного замещения (бромирование, нитрование) будут приводить к *орто*- и *пара*-замещённым продуктам:



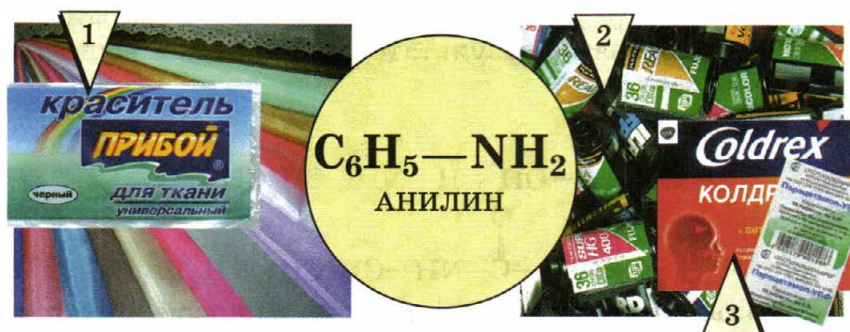
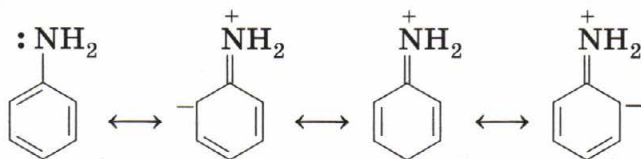


Рис. 69. Анилин применяется в производстве: 1 — анилиновых красителей; 2 — фотоматериалов; 3 — лекарственных средств

Обратим внимание, что, в отличие от бензола, который бромруется только в присутствии катализатора — бромида железа (III), анилин способен реагировать с бромной водой. Это объясняется тем, что аминогруппа, повышая электронную плотность в бензольном кольце (вспомните аналогичное влияние заместителей в молекулах толуола и фенола), активизирует ароматическую систему в реакциях электрофильного замещения. Кроме того, анилин, в отличие от бензола, немного растворим в воде.

Сопряжение π -системы бензольного кольца с неподелённой электронной парой аминогруппы приводит к тому, что анилин является существенно более слабым основанием, чем алифатические амины.



Применение

Амины широко применяются для получения лекарств, полимерных материалов. Анилин — важнейшее соединение данного класса (рис. 69), которое используют для производства анилиновых красителей, лекарств (сульфаниламидных препаратов), полимерных материалов (анилиноформальдегидных смол).



- 1 Приведите по три структурные формулы первичных, вторичных и третичных аминов. Назовите их.
- 2 Составьте структурные формулы изомеров пропилэтиламина. К каким типам органических соединений относятся эти вещества? Дайте их названия.
- 3 Как влияет способность образовывать водородные связи на физические свойства аминов?
- 4 Найдите массу 19,6%-го раствора серной кислоты, способного прореагировать с 11,2 л метиламина (н. у.) с образованием средней соли.
Ответ: 125 г.
- 5 Составьте схему получения диэтиламина из этена и неорганических веществ. Запишите уравнения реакций.
- 6 Объясните, почему основные свойства анилина выражены слабее, чем у аммиака и алифатических аминов.
- 7 При добавлении к бромной воде анилина выпадает белый осадок. Объясните изменения и приведите уравнения реакций.
- 8 Через смесь анилина, бензола и фенола массой 100 г пропустили сухой хлороводород. При этом образовалось 51,8 г осадка, который отфильтровали. Фильтрат обработали бромной водой, при этом получили 19,9 г осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.
Ответ: 37,2% $C_6H_5NH_2$, 57,1% C_6H_6 , 5,7% C_6H_5OH .
- 9 К 7 л смеси, состоящей из углекислого газа и метиламина, добавили 5 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала 1,942. Вычислите объёмные доли газов в исходной смеси.
Ответ: 54% CO_2 , 46% CH_3NH_2 .
- 10 Приведите пример реакции нуклеофильного замещения с участием первичного и вторичного аминов.
- 11 Найдите в Интернете и перенесите на свой компьютер бесплатную программу создания 3D-моделей молекул. Постройте объёмные модели молекул метиламина и анилина. Изучите пространственное расположение атомов и функциональных групп. На основании геометрии молекул сделайте предположение о типе гибридизации орбиталей атома азота в алифатических и ароматических аминах.
- 12 Подготовьте сообщение о жизни и научной деятельности Н. Н. Зинина, используя ресурсы Интернета.

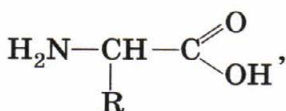
§ 26

Аминокислоты



Аминокислоты — соединения, которые содержат две функциональные группы: аминогруппу $-\text{NH}_2$ и карбоксильную группу $-\text{COOH}$, связанные с углеводородным радикалом.

Общую формулу α -аминокислот можно записать так:

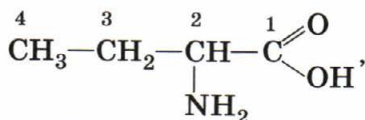


где R, например, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{SH}$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$,
 $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$,
 $-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ и др.

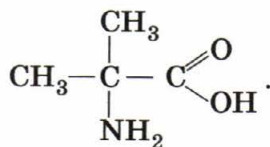
Так как аминокислоты содержат две различные функциональные группы, которые оказывают влияние друг на друга, их свойства отличаются от характерных свойств карбоновых кислот и аминов.

Изомерия и номенклатура

Изомерия аминокислот определяется различным строением углеродной цепи и положением аминогруппы, например:



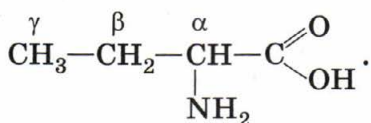
2-аминобутановая
кислота



2-амино-2-метилпропановая
кислота

Широко распространены также названия аминокислот, в которых положения аминогруппы обозначаются буквами греческого алфавита: α , β , γ и т. д. Так, 2-ами-

нобутановую кислоту можно назвать также α -аминомасляной кислотой:



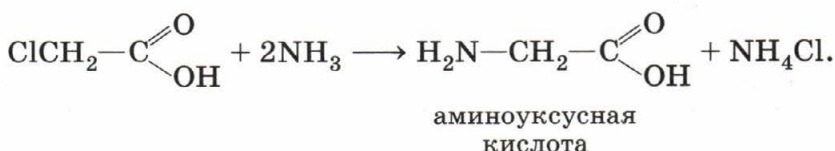
В живых организмах в биосинтезе белка участвуют 20 аминокислот, для которых применяют чаще исторические названия. Эти названия и принятые для них русские и латинские буквенные обозначения приведены в таблице 8.

НАЗВАНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ
ПРИРОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ

Таблица 8

Аминокислота	Обозначения		
	рус- ское	латинское	
		трёхбуквен- ное	однобуквен- ное
Аланин	Ала	Ala	A
Аргинин	Арг	Arg	R
Аспарагиновая кислота	Асп	Asp	D
Аспарагин	Асн	Asn	N
Валин	Вал	Val	V
Гистидин	Гис	His	H
Глицин	Гли	Gly	G
Глутаминовая кислота	Глу	Glu	E
Глутамин	Глн	Gln	Q
Изолейцин	Иле	Ile	I
Лейцин	Лей	Leu	L
Лизин	Лиз	Lys	K
Метионин	Мет	Met	M
Пролин	Про	Pro	P
Серин	Сер	Ser	S
Тирозин	Тир	Tyr	Y
Треонин	Тре	Thr	T
Триптофан	Три	Trp	W
Фенилаланин	Фен	Phr	F
Цистеин	Цис	Cys	C

0 0



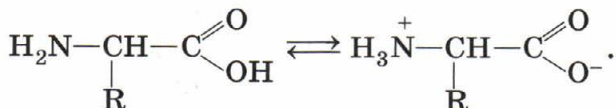
Карбоксильная группа $-\text{COOH}$ определяет кислот-

С щелочами они реагируют как кислоты:

0



Кроме того, аминогруппа в молекуле аминокислоты вступает во взаимодействие с входящей в её состав карбоксильной группой, образуя внутреннюю соль:



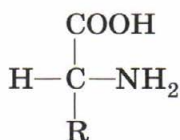
Ионизация молекул аминокислот зависит от характера среды:



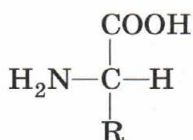
Так как аминокислоты в водных растворах ведут себя как типичные амфотерные соединения, то в живых организмах они играют роль буферных веществ, поддерживающих определённую концентрацию ионов водорода.

Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при температуре выше 200 °С. Они растворимы в воде и нерастворимы в эфире. В зависимости от состава радикала R— они могут быть сладкими, горькими или безвкусными.

У всех α-аминокислот, кроме глицина, α-углеродный атом имеет четыре различных заместителя, т. е. является асимметрическим. Следовательно, для каждой аминокислоты возможно существование двух оптических изомеров. Удивительно, что в природе встречаются (и входят в состав белков) только L-аминокислоты, имеющие такое же взаимное расположение заместителей и функциональных групп при асимметрическом центре, как у L-глицеринового альдегида. Строение оптических изомеров удобно изображать с помощью проекционных формул Фишера, знакомых вам по теме «Углеводы».



D-аминокислота



L-аминокислота

Различают D-аминокислоты и L-аминокислоты. Расположение аминогруппы NH_2 в проекционной формуле слева соответствует L-конфигурации, а справа — D-конфигурации. Знак вращения не связан с принадлежностью соединения к L- или D-ряду. Так, L-серин имеет знак вращения «-», а L-аланин — «+».

Аминокислоты подразделяют на природные (обнаруженные в живых организмах) и синтетические. Среди природных аминокислот (около 150) выделяют протеиногенные аминокислоты (около 20), которые входят в состав белков. Они представляют собой L-формы. Примерно половина из этих аминокислот относится к *незаменимым*, так как они не синтезируются в организме человека. Незаменимыми являются такие аминокислоты, как валин, лейцин, изолейцин, фенилаланин, лизин, треонин, цистеин, метионин, гистидин, триптофан. В организм человека данные вещества поступают с пищей (табл. 9). Если их количество в пище будет недостаточным, нормальное развитие и функционирование организма человека нарушаются. При отдельных заболеваниях организм не в состоянии синтезировать и некоторые другие аминокислоты. Например, при фенилкетонурии не синтезируется тирозин.

СУТОЧНАЯ ПОТРЕБНОСТЬ

ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА В АМИНОКИСЛОТАХ

Таблица 9

Аминокислота	Потребность, г	Аминокислота	Потребность, г
Глицин	3	Серин	3
Аланин	3	Треонин	3
Валин	4	Цистеин	3
Лейцин	5	Метионин	3
Изолейцин	4	Тирозин	4
Фенилаланин	3	Пролин	5
Аспарагиновая	6	Триптофан	1
Глутаминовая	5	Гистидин	2
Лизин	4	Аргинин	6

Неверно было бы полагать, что физиологические функции выполняют только α -аминокислоты. Функционирование нервной системы, например, связано с участием γ -аминомасляной кислоты (ГАМК) (рис. 70).

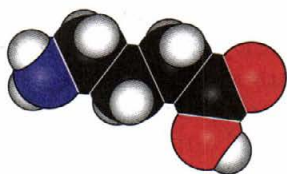
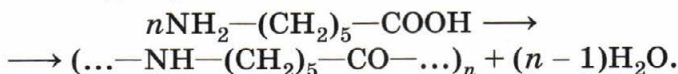
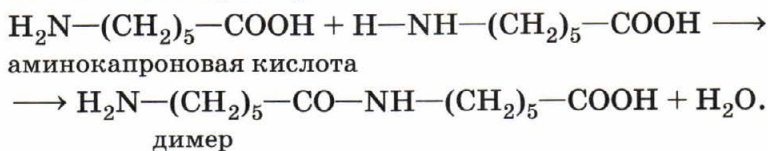


Рис. 70. Модель молекулы γ -аминомасляной кислоты (ГАМК)

При поступлении нервного импульса к нервной клетке она возбуждается, пропуская вовнутрь через каналы клеточной мембраны ионы натрия. Внутри клетки возникает избыточный положительный заряд. Для того чтобы «выключить» действие нервной клетки, необходимо компенсировать этот заряд ионами хлора. Но каналы мембраны клетки для таких ионов закрыты. Тогда на помощь приходит *нейромедиатор* — ГАМК. Каждый ионный канал окружён молекулами белка, встроенными в мембрану клетки. Молекулы ГАМК присоединяются к рецепторным точкам этих белковых молекул, молекулы белка изменяют свою форму и открывают ионный канал. Ионы хлора устремляются внутрь клетки, происходит торможение нервного импульса. Одним из эффектов, связанных с употреблением алкоголя, является торможение нервной активности за счёт активирования действия ГАМК. Тот же принцип лежит в основе действия успокоительных лекарственных препаратов — транквилизаторов. Употребление алкоголя опасно само по себе, а в сочетании с некоторыми лекарствами (теми же транквилизаторами) особенно. Торможение нервной системы может оказаться настолько сильным, что может привести к летальному исходу.

Важнейшим свойством аминокислот является способность вступать в реакцию конденсации с выделением воды и образованием амидной группировки $-\text{NH}-\text{CO}-$, например:



Получаемые в результате такой реакции высокомолекулярные соединения содержат большое число амидных фрагментов и поэтому получили название полиамидов.

К ним, например, кроме капрона, относится также энант, образующийся при поликонденсации аминокислотной кислоты. Для получения синтетических волокон пригодны аминокислоты с расположением амино- и карбоксильной групп на концах молекул (почему?).

Продукты конденсации α -аминокислот носят общее название *пептиды*, а образующаяся между аминокислотными остатками связь —NH—CO— называется *пептидной*. В зависимости от числа аминокислотных остатков различают *простые пептиды* (до 10 остатков аминокислот), *олигопептиды* (до 50 остатков аминокислот) и *полипептиды* (более 50 остатков аминокислот). Полипептиды называют также белками или протеинами. С этими биополимерами вы познакомитесь в следующем параграфе.

Полиамиды α -аминокислот называются *пептидами*. В зависимости от числа остатков аминокислот различают *ди-, три-, ..., полипептиды*. В таких соединениях группы —NH—CO— называют *пептидными*.

?

- 1 Запишите уравнения реакций α -аминопропионовой кислоты с серной кислотой и гидроксидом натрия, а также с метиловым спиртом.
- 2 Почему аминокислоты относят к гетерофункциональным соединениям? Какие ещё гетерофункциональные вещества вы знаете?
- 3 Какими особенностями строения должны обладать аминокислоты, используемые для синтеза волокон, и аминокислоты, участвующие в биосинтезе белков в клетках живых организмов?
- 4 Чем отличаются реакции поликонденсации от реакций полимеризации? В чём их сходство?
- 5 Как получают аминокислоты? Запишите уравнения получения α -аминопропионовой кислоты из пропанола-1.
- 6 Назовите α -аминокислоту, если известно, что она содержит 15,73% азота.
Ответ: α -аминопропионовая кислота.

- 7 Смесь массой 25,2 г, содержащая аминокислотную и уксусную кислоты, для солеобразования требует 10,08 г оксида кальция. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.
Ответ: 71,4% $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 28,6% CH_3COOH .
- 8 Самостоятельно составьте три задачи на расчёт по химическим уравнениям по теме «Аминокислоты». На отдельном листе решите собственные задачи. Обменяйтесь задачами с соседом по парте и решите составленные им задачи. Проведите взаимопроверку.
- 9 Найдите в Интернете области применения глицина, лейцина, глутаминовой кислоты и её солей. Как в промышленности получают эти вещества?
- 10 Предложите способ получения полиамидного полимера не из аминокислоты, а из двух различных мономеров, каждый из которых содержит по две одинаковые функциональные группы. Напишите уравнение реакции поликонденсации. Как вы думаете, будут ли отличаться свойства этого полимера от свойств полиамидов типа капрона или энанта?

§ 27 Белки



Белками (белковыми веществами) называют высокомолекулярные (молекулярная масса варьирует от 5—10 тыс. до 1 млн и более) природные полимеры, молекулы которых построены из остатков α -аминокислот, соединённых пептидной связью.

Белки также называют *протеинами* (от греч. «протос» — первый, важный). Число остатков аминокислот в молекуле белка очень сильно колеблется и иногда достигает нескольких тысяч. Каждый белок обладает своей, присущей только ему последовательностью расположения аминокислотных остатков.

Белки выполняют разнообразные биологические функции: каталитические (ферменты), регуляторные (гормоны), структурные (коллаген, фиброин), двигательные (миозин), транспортные (гемоглобин, миоглобин), защитные (иммуноглобулины, интерферон), запасные (казеин, альбумин, глиадин) и др. Среди белков встречаются антибиотики и вещества, оказывающие токсическое действие.

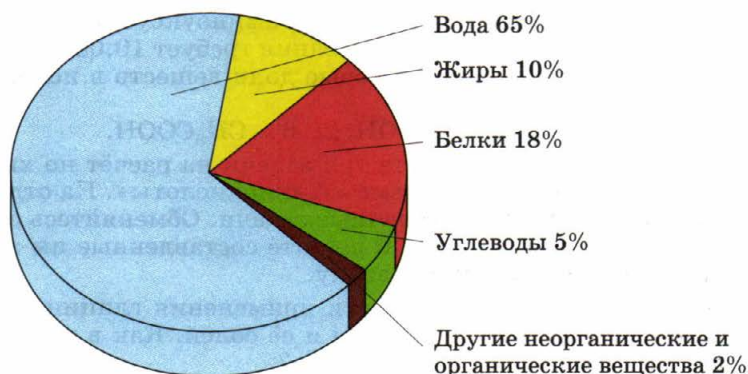


Рис. 71. Химический состав организма человека

Белки — основа биомембран, важнейшей составной части клетки и клеточных компонентов. Они играют ключевую роль в жизни клетки.

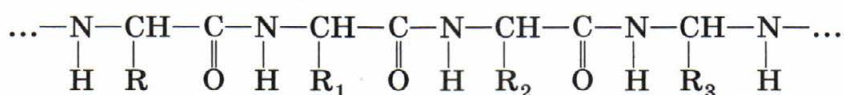
Исключительное свойство белка — *самоорганизация структуры*, т. е. его способность самопроизвольно создавать определённую, свойственную только данному белку пространственную структуру. По существу, вся деятельность организма (развитие, движение, выполнение им различных функций и др.) связана с белковыми веществами (рис. 71). Без белков невозможно представить себе жизнь.

Белки — важнейшая составная часть пищи человека и животных, поставщик необходимых им аминокислот.

Строение

В пространственном строении белков большое значение имеет характер радикалов (остатков) R — в молекулах аминокислот. Неполлярные радикалы аминокислот обычно располагаются внутри макромолекулы белка и обуславливают гидрофобные (см. ниже) взаимодействия. Полярные радикалы, содержащие ионогенные (образующие ионы) группы, обычно находятся на поверхности макромолекулы белка и характеризуют электростатические (ионные) взаимодействия. Полярные неионогенные радикалы (например, содержащие спиртовые OH-группы, амидные группы) могут располагаться как на поверхности, так и внутри белковой молекулы. Они участвуют в образовании водородных связей.

В молекулах белка α -аминокислоты связаны между собой пептидными ($-\text{CO}-\text{NH}-$) связями.



Построенные таким образом полипептидные цепи или отдельные участки внутри полипептидной цепи могут быть в отдельных случаях дополнительно связаны между собой дисульфидными ($-\text{S}-\text{S}-$) связями, или, как их часто называют, дисульфидными мостиками.

Большую роль в создании структуры белков играют ионные (солевые) и водородные связи, а также гидрофобное взаимодействие — особый вид контактов между гидрофобными компонентами молекул белков в водной среде. Все эти связи имеют различную прочность и обеспечивают образование большой и сложной молекулы белка.

Несмотря на различие в строении и функциях белковых веществ, их элементный состав колеблется незначительно (в % на сухую массу): углерод — 51—53; кислород — 21,5—23,5; азот — 16,8—18,4; водород — 6,5—7,3; сера — 0,3—2,5. Некоторые белки содержат в небольших количествах фосфор, селен и другие элементы.

Для белков, строение которых отличается исключительной сложностью, различают первичную и более высокие уровни структурной организации: вторичную, третичную, а иногда и четвертичную структуру.

Последовательность соединения аминокислотных остатков в полипептидной цепи получила название *первичной структуры белка* (рис. 72).

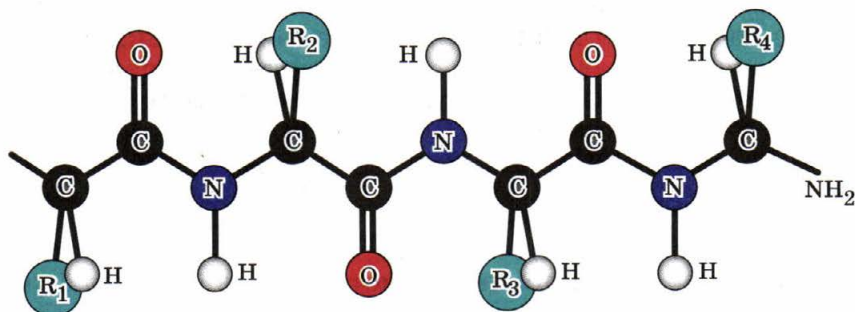


Рис. 72. Первичная структура белков

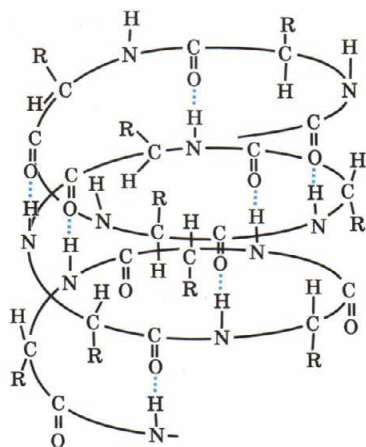


Рис. 73. Вторичная структура белков

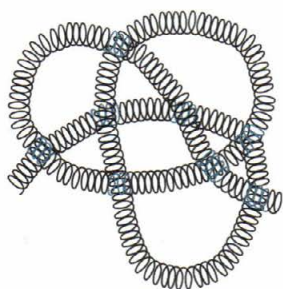


Рис. 74. Третичная структура белков

венное расположение получило название *третичной структуры* (рис. 74).

В формировании третичной структуры большую роль играют дисульфидные ионные связи, а также гидрофобное взаимодействие. По характеру «упаковки» белковой молекулы различают *глобулярные* (шаровидные) и *фибриллярные* (нитевидные) белки.

Для глобулярных белков более характерна α -спиральная структура, спирали изогнуты и свёрнуты. Макромолекула имеет сферическую форму. Глобулярные белки растворяются в воде и в солевых растворах с образованием коллоидных систем. Большинство белков животных, растений и микроорганизмов относится к глобулярным.

Белковая молекула может состоять из одной или нескольких полипептидных цепей, каждая из которых содержит различное число аминокислотных остатков. Учитывая число их возможных комбинаций, можно сказать, что разнообразие белков почти безгранично, но не все из них существуют в природе. Общее число различных типов белков у всех видов живых организмов составляет 10^{10} — 10^{12} .

Вторичной структурой (рис. 73) обладает большая часть белков, правда, не всегда на всём протяжении полипептидной цепи. Закручивание линейной полипептидной цепи в спиралевидную структуру обеспечивают внутримолекулярные водородные связи.

Полипептидные цепочки с определённой вторичной структурой могут быть по-разному расположены в пространстве. Это простран-

Для фибриллярных белков более характерна нитевидная структура. Они, как правило, не растворяются в воде. Фибриллярные белки обычно выполняют структурообразующие функции. Их свойства зависят от способа упаковки полипептидных цепочек. Примеры фибриллярных белков — миозин (мышечная ткань), кератин (роговая ткань).

В ряде случаев отдельные субъединицы белка с помощью водородных связей, электростатического и других взаимодействий образуют сложные ансамбли, характеризующие *четвертичную структуру белков* (рис. 75).

Однако следует ещё раз отметить, что в организации более высоких структур белка исключительная роль принадлежит первичной структуре.

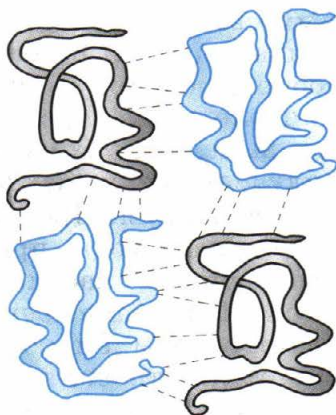


Рис. 75. Четвертичная структура белков

Классификация

Существует несколько классификаций белков, в основе которых лежат разные признаки:

- степень сложности (простые и сложные);
- форма молекул (глобулярные и фибриллярные белки);
- растворимость в отдельных растворителях (водорастворимые, растворимые в разбавленных солевых растворах — альбумины, спирторастворимые — проламины, растворимые в разбавленных щелочах и кислотах — глутелины);
- выполняемая функция (запасные, скелетные и т. п.).

Свойства

Белки — амфотерные электролиты. При определённом значении pH среды (она называется *изоэлектрической точкой*) число положительных и отрицательных зарядов в молекуле белка одинаково. Это одно из основ-

ных свойств белка. В этой точке белки электронеутральны, а их растворимость в воде наименьшая. Способность белков снижать растворимость при достижении электронеutralности их молекул используется для выделения их из растворов, например в технологии получения белковых продуктов.

Гидратация. Процесс гидратации означает связывание белками воды, при этом они проявляют гидрофильные свойства: набухают, их масса и объём увеличиваются. Набухание белка сопровождается его частичным растворением. Гидрофильность отдельных белков зависит от их строения. Имеющиеся в составе и расположенные на поверхности белковой макромолекулы гидрофильные амидные ($-\text{CO}-\text{NH}-$, пептидная связь), аминные ($-\text{NH}_2$) и карбоксильные ($-\text{COOH}$) группы притягивают к себе молекулы воды, строго ориентируя их на поверхности молекулы. Окружающая белковые глобулы гидратная (водная) оболочка препятствует агрегации и осаждению, а следовательно, способствует устойчивости растворов белка. В изoeлектрической точке, когда белки обладают наименьшей способностью связывать воду, происходит разрушение гидратной оболочки белковых молекул, поэтому они соединяются, образуя крупные агрегаты. Агрегация белковых молекул происходит и при их обезвоживании с помощью некоторых органических растворителей, например этилового спирта. Это приводит к выпадению белков в осадок. При изменении pH среды макромолекула белка приобретает заряд и его гидратационная способность меняется.

При ограниченном набухании концентрированные белковые растворы образуют сложные системы, называемые *студнями*. Студни не текучи, упруги, обладают пластичностью, определённой механической прочностью, способны сохранять свою форму. Глобулярные белки могут полностью гидратироваться, растворяясь в воде (например, белки молока), образуя растворы с невысокой концентрацией.

Гидрофильные свойства белков, т. е. их способность набухать, образовывать студни, стабилизировать суспензии, эмульсии и пены, имеют большое значение в биологии и пищевой промышленности. Очень подвиж-

ным студнем, состоящим в основном из молекул белка, является цитоплазма — полужидкое содержимое клетки. Сильно гидратированный студень — сырая клейковина, выделенная из пшеничного теста (содержит до 65% воды). Различная гидрофильность клейковинных белков — один из признаков, характеризующих качество зерна пшеницы и получаемой из него муки (так называемые сильные и слабые пшеницы). Гидрофильность белков зерна и муки играет большую роль при хранении и переработке зерна, в хлебопечении. Тесто, которое получают в хлебопекарном производстве, — это набухший в воде белок, концентрированный студень, содержащий зёрна крахмала.

Денатурация. При денатурации под влиянием внешних факторов (температуры, механического воздействия, действия химических реагентов и ряда других факторов) происходит изменение вторичной, третичной и четвертичной структур белковой макромолекулы, т. е. её нативной пространственной структуры. Первичная структура, а следовательно, и химический состав белка при этом не изменяются, но снижаются растворимость и способность к гидратации, теряется биологическая активность. В результате изменения формы белковой макромолекулы происходит её укрупнение. В то же время увеличивается активность некоторых химических групп, что облегчает протеолиз — ферментативный гидролиз белков, катализирующийся протеолитическими ферментами (протеазами), т. е. белок легче гидролизуется.

В пищевой технологии особое практическое значение имеет тепловая денатурация белков, степень которой зависит от температуры, продолжительности нагрева и влажности. Это необходимо помнить при разработке режимов термообработки пищевого сырья, полуфабрикатов, а иногда и готовых продуктов. Особую роль процессы тепловой денатурации играют при бланшировании растительного сырья, сушке зерна, выпечке хлеба, производстве макаронных изделий. Денатурация белков может вызываться и механическим воздействием (давлением, растиранием, встряхиванием), действием ультразвука. Наконец, к денатурации белков приводит добавление химических реагентов

(кислот, щелочей, спирта, ацетона). Все эти приёмы широко используют в пищевой промышленности и биотехнологии.

Пенообразование. Это способность белков образовывать высококонцентрированные системы «жидкость — газ», называемые пенами. Устойчивость пены, в которой белок является пенообразователем, зависит не только от его природы и от концентрации, но и от температуры. Белки в качестве пенообразователей широко используются в кондитерской промышленности при изготовлении пастилы, зефира, суфле. Структуру пены имеет хлеб, а это влияет на его вкусовые свойства.

Гидролиз. Молекулы белков под влиянием ряда факторов могут разрушаться или вступать во взаимодействие с другими веществами с образованием новых продуктов. Для пищевой промышленности можно выделить два очень важных процесса: 1) гидролиз белков под действием ферментов; 2) взаимодействие аминок групп белков или аминокислот с карбонильными группами восстанавливающих сахаров. Под влиянием протеаз — ферментов, катализирующих гидролитическое расщепление белков, последние распадаются на более простые продукты (поли- и дипептиды) и в конечном счёте на аминокислоты. Скорость гидролиза белка зависит от его состава, молекулярной структуры, активности фермента и условий.

Уравнение гидролиза с образованием аминокислот в общем виде можно записать так:



Горение. Белки горят с образованием азота, углекислого газа и воды, а также некоторых других веществ.

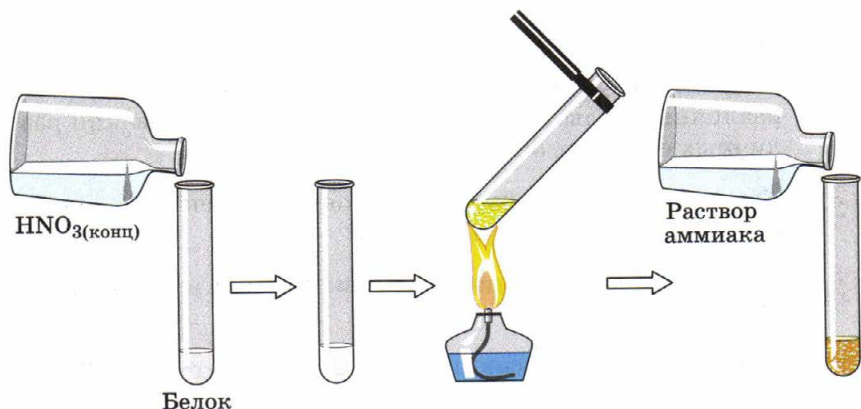


Рис. 76. Ксантопротеиновая реакция

Горение сопровождается характерным запахом жжёных перьев.

Цветные реакции. Для определения содержания белков в растворе используют следующие реакции:

- **ксантопротеиновую**, при которой происходит взаимодействие ароматических и гетероатомных циклов в молекуле белка с концентрированной азотной кислотой, сопровождающееся появлением жёлтой окраски (рис. 76);

- **биуретовую**, при которой происходит взаимодействие слабощелочных растворов белков с раствором сульфата меди (II) с образованием комплексных соединений между ионами Cu^{2+} и полипептидами. Реакция сопровождается появлением фиолетово-синей окраски (рис. 77).

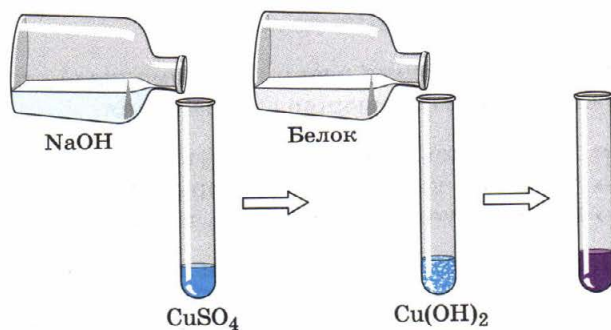


Рис. 77. Биуретовая реакция



- 1 Охарактеризуйте строение белков. Какую роль играют различные виды химических связей в формировании различных структур белковых молекул?
- 2 Как соотносятся между собой понятия «пептид», «полипептид», «полиамид» и «белок»?
- 3 Охарактеризуйте важнейшие физические и химические свойства белков.
- 4 С помощью каких реакций можно распознать белки?
- 5 В семи группах подготовьте сообщения о различных функциях белков в организме: ферментативной, регуляторной, структурной, двигательной, транспортной, запасющей, защитной. Проведите классную мини-конференцию «Функции белков в организме».
- 6 Вспомните из курса общей биологии, какие белки определяют иммунные свойства организмов.
- 7 Расскажите о СПИДе и профилактике этого страшного заболевания.
- 8 Как распознать изделие из натуральной шерсти и искусственного волокна?
- 9 Напишите уравнение гидролиза белков, имеющих общую формулу
$$\left[\begin{array}{c} \text{—NH—CH—CO—} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_n$$

Какое значение имеет этот процесс в биологии и как он используется в промышленности?

- 10 Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

этан \longrightarrow этиловый спирт \longrightarrow уксусный альдегид \longrightarrow
 \longrightarrow уксусная кислота \longrightarrow хлоруксусная кислота \longrightarrow
 \longrightarrow аминоксусная кислота \longrightarrow полипептид.

- 11 Подготовьте сообщение о жизни и научных исследованиях английского биохимика Ф. Сенгера. За какое открытие учёный получил Нобелевскую премию?

§ 28

Нуклеиновые кислоты

Название этих веществ происходит от латинского слова *nucleus* — «ядро» и указывает, что нуклеиновые кислоты являются составной частью клеточных ядер.

Нуклеиновые кислоты — высокомолекулярные соединения с молекулярными массами от ста тысяч до десятков миллиардов. Они были открыты в 1869 г. швейцарским химиком Ф. Мишером в ядрах лейкоцитов, входящих в состав гноя. Впоследствии нуклеиновые кислоты были обнаружены во всех растительных и животных клетках, вирусах, бактериях и грибах.

Строение

Различают два вида нуклеиновых кислот — дезоксирибонуклеиновые (сокращённо ДНК) и рибонуклеиновые (РНК). Различие в названиях объясняется тем, что молекула ДНК содержит моносахарид дезоксирибозу, а РНК — рибозу. В настоящее время известно большое число разновидностей ДНК и РНК, отличающихся друг от друга по строению и значению в жизнедеятельности организма. Нуклеиновые кислоты — исключительно важные элементы клетки, обеспечивающие хранение и передачу генетической (наследственной) информации в живых организмах. ДНК находится преимущественно в хромосомах клеточного ядра (99% всей ДНК клетки), а также в митохондриях и хлоропластах. РНК входит в состав ядрышек, рибосом, митохондрий, пластид и цитоплазмы.

Молекула ДНК состоит из двух полинуклеотидных цепочек, спирально закрученных одна относительно другой (рис. 78).

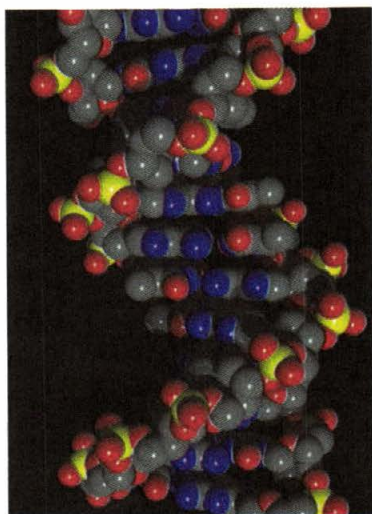
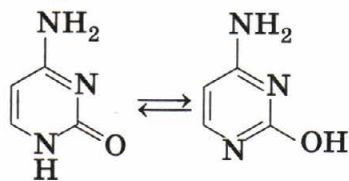


Рис. 78. Структура молекулы ДНК

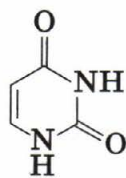
Структурными компонентами (мономерами) каждой такой цепочки служат **нуклеотиды**, количество которых в молекулах нуклеиновых кислот бывает разным — от 80 в молекулах РНК до нескольких десятков тысяч в ДНК. В состав любого нуклеотида входит одно из азотистых оснований — аденин, гуанин, цитозин и тимин (урацил в РНК), углевод пентоза (у ДНК — дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$, у РНК — рибоза $C_5H_{10}O_5$) и остаток фосфорной кислоты. Азотистые основания цитозин и тимин (урацил) называются *пириридиновыми*, а аденин и гуанин — *пуриновыми*. Поэтому вполне логично предположить, что при полном гидролизе нуклеиновых кислот образуются смесь пириридиновых и пуриновых оснований, моносахарид — пентоза (рибоза или дезоксирибоза) и фосфорная кислота.

Строение каждой составляющей нуклеотида можно отразить с помощью формул.

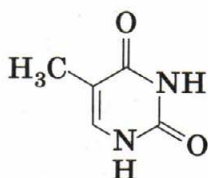
Пириридиновые основания:



цитозин (Ц)



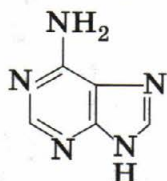
урацил (У)



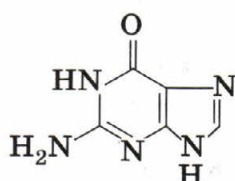
тимин (Т)

Пириридиновые основания способны к таутомерии, которая показана выше на примере цитозина.

Пуриновые основания:

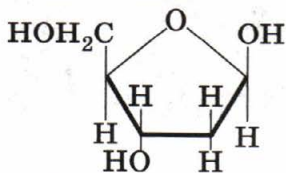


аденин (А)

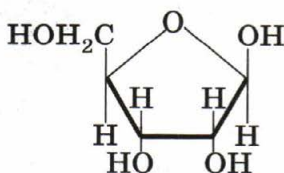


гуанин (Г)

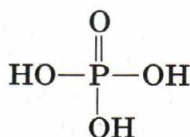
Пентозы:



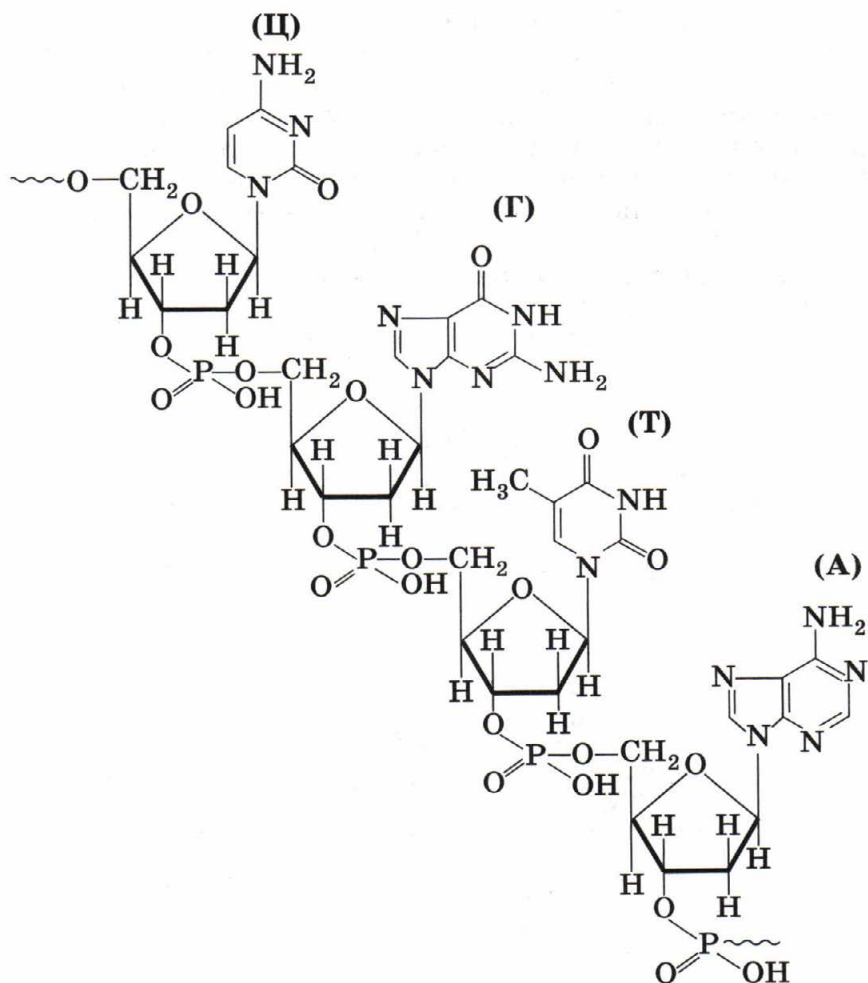
β -2-дезоксирибоза



β -рибоза



фосфорная кислота



Нуклеиновые кислоты, как и простые белки, имеют первичную, вторичную и третичную структуру. Чередование мононуклеотидов в полинуклеотидной цепи образует *первичную структуру* нуклеиновой кислоты точно так, как из аминокислот образуется белок. Ниже показан фрагмент ДНК как пример первичной структуры нуклеиновой кислоты.

Вторичная структура ДНК представляет собой двойную спираль, состоящую из двух переплетённых полинуклеотидных цепей. Одна цепь изогнута в виде спирали и удерживает около себя вторую полинуклео-

тидную цепь. Образовавшаяся двойная спираль закручена вокруг общей оси, и азотистые основания обеих цепей обращены внутрь спирали. Благодаря такому взаимодействию оснований обеспечивается достаточная прочность двойной спирали ДНК. Здесь адениновые остатки одной цепи за счёт водородных связей связаны с тиминовыми остатками второй цепи, а гуаниновые — с цитозиновыми (рис. 79).

Пары азотистых оснований, между которыми формируются водородные связи (А...Т; Г...Ц), называются комплементарными, т. е. взаимодополняющими друг друга.

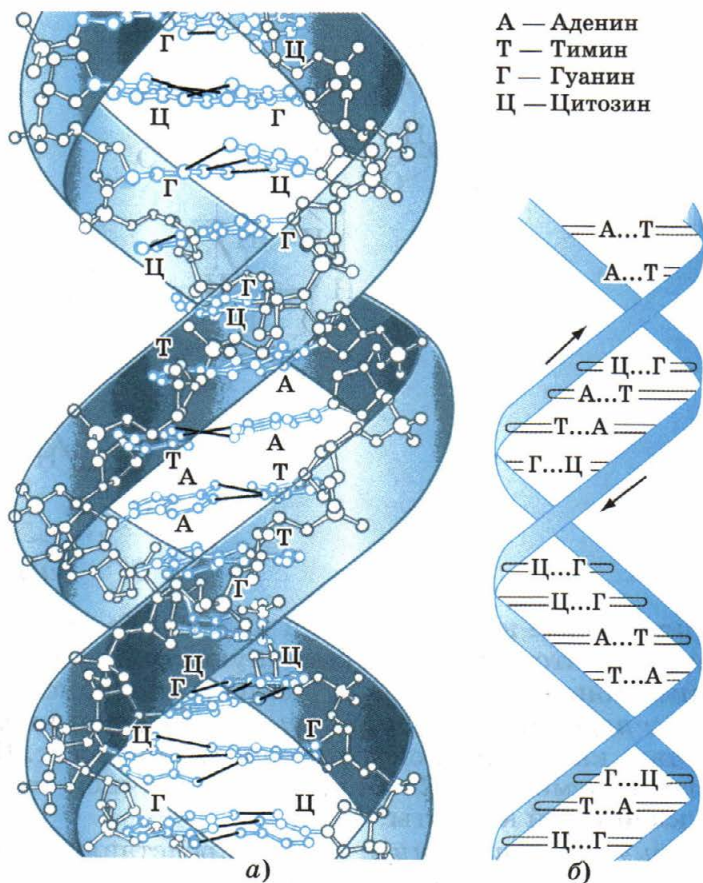


Рис. 79. Вторичная структура ДНК (а) и комплементарность между двумя цепями ДНК (б)

Третичная структура нуклеиновых кислот — это пространственное расположение ДНК и РНК (в виде компактной палочки, клубка и т. д.).

ДНК и РНК локализуются в различных частях клетки, с этим и связаны их функциональные особенности.

Биологическое значение

ДНК — основной строительный материал генов, в которых хранится наследственная информация организма. РНК выполняет различные функции, так как существует в виде трёх разновидностей: рибосомальная (рРНК), транспортная (тРНК) и информационная (иРНК). Последняя копирует наследственную информацию с участка молекулы ДНК-гена и переносит её к месту сборки белковой молекулы, тРНК присоединяет аминокислоты, рРНК входит в состав рибосом.

Биологическая роль нуклеиновых кислот начала выясняться ещё в 40-х — начале 50-х гг. XX в., когда впервые было установлено, что ДНК, взятая у одной разновидности бактерий и введённая в другую разновидность, заставляет последнюю производить потомство с признаками, имеющимися у первой разновидности. Отсюда вытекало, что вместе с ДНК была перенесена наследственная информация — приказ строить белковые молекулы определённого типа. Эти работы стали исходной точкой быстрого прогресса в области молекулярной генетики.

В общих чертах роль ДНК и РНК выглядит следующим образом. Молекулы ДНК, находящиеся в клеточных ядрах, хранят наследственную информацию, «записанную» в виде различной последовательности нуклеотидов. ДНК играет роль «матрицы», с которой «отпечатываются копии» молекул РНК, непосредственно участвующих в синтезе белка.

Роль РНК в процессе синтеза белка была подтверждена опытами, выполненными в начале 60-х гг. XX в. Из клеток бактерий получили бесклеточную жидкость, содержащую все необходимые для синтеза белка ферменты, ранее находившиеся в клетке. Эта система была способна в течение некоторого времени осуществлять синтез белка, однако затем он замедлялся. В этот мо-

мент добавляли РНК и наблюдали возобновление синтеза белка. Можно было добавить и не природную, а синтетическую РНК: синтез белка продолжался и в этом случае. Когда добавка состояла из синтетической РНК, содержащей только один нуклеотид — урацил, образовывался полипептид, состоящий только из фенилаланина. Дальнейшее развитие подобных опытов позволило расшифровать «генетический код»: установить, что каждая аминокислота имеет свои «шифры», записанные в виде последовательности трёх нуклеотидов.

Биотехнология и генная инженерия



Биотехнология — это интеграция естественных и технических наук с целью использования живых организмов и биологических процессов в производстве, энергетике и охране окружающей среды.

В современной биотехнологии выделяют три раздела, три относительно самостоятельных направления:

- генная (или генетическая) инженерия;
- клеточная инженерия;
- биологическая инженерия.



Генная инженерия — это раздел биотехнологии, связанный с целенаправленным конструированием новых, не существующих в природе сочетаний генов, внедрённых в живые клетки и способных синтезировать определённый продукт.

Напомним, что в ядрах клеток живых организмов содержатся **хромосомы**. Основу любой хромосомы составляет макромолекула (ДНК) очень большой длины. Помимо ДНК в состав хромосомы входят молекулы белков. Гены — это участки ДНК хромосомы (несколько последовательно соединённых нуклеотидов), несущие

информацию о строении одной молекулы белка или молекулы РНК, характерных для данного живого организма. Совокупность всех генов организма, содержащихся в хромосомах, называется **геномом**.

Вы знаете, что под влиянием факторов внешней среды у всех видов живых организмов происходят мутации.

Можно ли провести мутацию искусственным путём, т. е. внедрить в ДНК новый, несвойственный данному организму ген? Ведь таким образом можно «привить» живому организму полезное качество, которого у него не было. В 1973 г. американские учёные С. Коэн и Э. Чанг встроили в ДНК бактерии участок ДНК лягушки. Свершилось небывалое: бактерия стала вырабатывать белок, характерный для лягушки, и даже передавать «лягушечью ДНК» потомкам! Так была показана принципиальная возможность встраивать чужие гены в геном определённого организма.

Растения и животные, в геном которых введены синтезированные гены или гены других организмов, называются *генетически модифицированными организмами (ГМО)*, а продукты их переработки — *трансгенными продуктами*.

Последние десятилетия генная инженерия поистине творит чудеса. Японским учёным удалось ввести в ДНК свиней ген шпината, в результате чего их мясо стало менее жирным. Генетически модифицированные растения произрастают уже на миллионах гектаров сельскохозяйственных угодий. Они отличаются от своих «собратьев» большей урожайностью, устойчивостью к вредителям, болезням и засухе, большим содержанием полезных питательных веществ.

Трансгенная кукуруза добавляется в кондитерские и хлебобулочные изделия, безалкогольные напитки; модифицированная соя входит в состав рафинированных масел, маргаринов, жиров для выпечки, соусов для салатов, майонезов, макаронных изделий, варёных колбас, кондитерских изделий, белковых биодобавок, кормов для животных и даже детского питания.

Создание генетически модифицированных растений, устойчивых к сорнякам и вредителям, в несколько раз уменьшает расход гербицидов и ослабляет тем самым химическую нагрузку на окружающую среду.



Рис. 80. Кубические арбузы — чудеса генной инженерии

В сельскохозяйственную практику входят трансгенные сорта с повышенными потребительскими свойствами, например гороха, сои, злаков с улучшенным составом белков. Созданы трансгенные помидоры без зёрнышек, на подходе бескосточковые черешня, цитрусовые. Выведен даже сорт кубических арбузов, которые экономически выгодно транспортировать и складировать за счёт более плотной укладки (рис. 80)!

В фармакологии методы генной инженерии дали возможность получить высокоэффективные вакцины против герпеса, туберкулёза, холеры; в нефтехимической промышленности — новые формы дрожжей и бактерий, способных уничтожать разливы нефти.



Клеточная инженерия — это метод конструирования клеток нового типа.

Суть метода клеточной инженерии схематически можно изобразить так.

От живого организма, например растения, берётся небольшой кусочек ткани, скажем, листовой пластинки. Напомним, что каждая клетка хранит в себе полный набор генов (геном) этого растения, но функции клеток дифференцированы, т. е. клетки листа отличаются от клеток стебля, корня или цветка. Следовательно, первый этап клеточной инженерии — дедифференциация — превращение ткани в набор клеток безотносительно их роли в растении. Полученная масса клеток делится, размножается, растёт их число, образуется целая клеточная колония, называемая *каллусной тканью*. Её можно разделить на несколько частей. Третий шаг — превращение каллусной ткани в клетки нужного органа растения: корня, листа или верхушеч-

ной почки (дифференциация). Достигается это введением в питательную среду особых химических веществ — фитогормонов. Каждый отдельный кусочек каллусной ткани при этом приобретает вид маленького растения, способного к самостоятельному росту и развитию. Таким образом, из небольшого кусочка листа можно получить десяток новых растений — точных копий родительского организма.

Вершиной достижений клеточной инженерии можно считать **клонирование** организмов — создание точной копии живого существа. Выведенные академиком В. А. Струнниковым клоны шелкопряда известны на весь мир.

Наиболее известный феномен клеточной инженерии — клонирование домашних животных. Весь мир облетела весть о рождении овечки Долли — клона своей матери, появившейся на свет благодаря генной инженерии (рис. 81).



Рис. 81. Клонированная овечка Долли — точная копия материнского организма

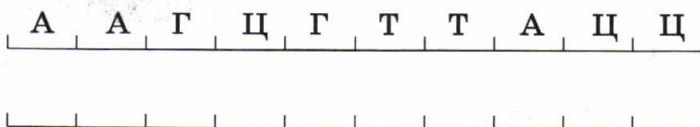


Биологическая инженерия — это методы использования микроорганизмов в качестве биореакторов для получения промышленной продукции.

В биотехнологическом производстве клоны клеток используют как своеобразные химические фабрики для промышленного получения биологически активных веществ, например гормона эритропоэтина, стимулирующего образование красных кровяных телец, а также используемого для предотвращения образования тромбов в кровеносных сосудах. Методами клеточной инженерии получены факторы свёртываемости крови для лечения страшного заболевания — гемофилии, инсулин для лечения диабета.

?

- 1 Сравните РНК и ДНК:
 - а) по строению нуклеотидов;
 - б) по строению полинуклеотидной цепи;
 - в) по локализации в клетке;
 - г) по выполняемой функции в процессе биосинтеза белка.
- 2 Используя принцип комплементарности, запишите буквенное обозначение второй половинки фрагмента двойной спирали ДНК:



- 3 Сравните три структуры белковых молекул с соответствующими структурами молекул ДНК. Какую роль играют водородные связи в строении этих биополимеров?
- 4 Почему в молекуле ДНК число пуриновых и пиримидиновых звеньев одинаково?
- 5 Какие виды РНК вы знаете? Какова их роль в жизнедеятельности клетки?
- 6 Установите соответствие между типом нуклеиновой кислоты и её функцией в организме.

ТИП НУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ	ФУНКЦИЯ КИСЛОТЫ
А) мРНК	1) хранит наследственную информацию
Б) рРНК	2) доставляет аминокислоты к месту синтеза молекулы белка
В) тРНК	3) копирует информацию фрагмента ДНК и участвует в синтезе белка
Г) ДНК	4) входит в состав рибосом

- 7 На сайте <http://biology.ru> изучите § 8.1.6 «Нуклеиновые кислоты». С помощью интерактивной анимации уясните, какие пары оснований называют комплементарными.
- 8 Выполните учебно-исследовательский проект на тему: «За» и «против» генномодифицированных продуктов питания».
- 9 Подготовьте сообщение «Генная инженерия на современном этапе: успехи и перспективы», используя ресурсы Интернета.

Глава седьмая

Биологически активные соединения

§ 29

Витамины



Витамины — низкомолекулярные органические соединения различной химической природы, необходимые для осуществления важнейших процессов, протекающих в живом организме.

Для нормальной жизнедеятельности человека необходимы витамины, но так как в организме они не синтезируются в достаточном количестве, то должны поступать с пищей в качестве необходимого её компонента. Их отсутствие или недостаток в организме вызывает гиповитаминозы (болезни в результате длительного недостатка) и авитаминозы (болезни в результате отсутствия витаминов). При приёме витаминов в количествах, значительно превышающих физиологические нормы, могут развиваться гипervитаминозы.

Людам ещё в глубокой древности было известно, что отсутствие некоторых продуктов в пищевом рационе может быть причиной тяжёлых заболеваний (бери-бери, «куриной слепоты», цинги, рахита), но только в 1880 г. русским учёным Н. И. Луниным (1853—1937) была экспериментально доказана необходимость неизвестных в то время компонентов пищи для нормального функционирования организма. Своё название (витамины) они получили по предложению польского биохимика К. Функа (от лат. *vita* — жизнь). В настоящее время известно свыше тридцати соединений, относящихся к витаминам.

Так как химическая природа витаминов была открыта после установления их биологической роли, их условно обозначили буквами латинского алфавита (А, В, С, D и т. д.), что сохранилось и до настоящего времени (рис. 82).

В качестве единицы измерения витаминов пользуются миллиграммами ($1 \text{ мг} = 10^{-3} \text{ г}$), микрограммами ($1 \text{ мкг} = 0,001 \text{ мг} = 10^{-6} \text{ г}$), мг% (миллиграммы витаминов на 100 г продукта) или мкг% (микрограммы витаминов на 100 г продукта). Потребность человека в витаминах зависит от его возраста, состояния здоровья, условий жизни, характера его деятельности, времени года, содержания в пище основных компонен-



С



А



В₁



D



В₂

Рис. 82. Витамины в продуктах питания

тов питания. Сведения о потребности взрослого человека в витаминах приведены в таблице 10.

По растворимости в воде или жирах все витамины делят на две группы:

- водорастворимые (В₁, В₂, В₆, РР, С и др.);
- жирорастворимые (А, Е, D, К).

СУТОЧНАЯ ПОТРЕБНОСТЬ ЧЕЛОВЕКА

В ВИТАМИНАХ И ИХ ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИИ *Таблица 10*

Витамин	Суточная потребность	Функции
Водорастворимые витамины		
Аскорбиновая кислота (витамин С)	50—100 мг (в среднем 70)	Участвует в окислительно-восстановительных реакциях, повышает сопротивляемость организма к экстремальным воздействиям
Тиамин (аневрин, витамин В ₁)	1,4—2,4 мг (в среднем 1,7)	Необходим для нормальной деятельности центральной и периферической нервной системы. Регулятор жирового и углеводного обмена
Рибофлавин (витамин В ₂)	1,5—3,0 мг (в среднем 2,0)	Участвует в окислительно-восстановительных реакциях
Пиридоксин (витамин В ₆)	2,0—2,2 мг (в среднем 2,0)	Участвует в синтезе и метаболизме аминокислот, метаболизме жирных кислот и ненасыщенных липидов
Ниацин (витамин РР)	15,0—25,0 мг (в среднем 19,0)	Участвует в окислительно-восстановительных реакциях в клетках. Недостаток вызывает пеллагру
Фолиевая кислота (фолатин) (витамин В ₉)	200 мкг	Кроветворный фактор, переносчик одноуглеродных радикалов, участвует в синтезе аминокислот, нуклеиновых кислот, холина

Витамин	Суточная потребность	Функции
Цианокобаламин (витамин B ₁₂)	2—5 мкг (в среднем 3)	Участвует в биосинтезе нуклеиновых кислот, холина, лецитина. Фактор кроветворения
Биотин (витамин Н)	50—300 мкг (в среднем 150)	Участвует в реакциях карбоксилирования, обмена аминокислот, липидов, углеводов, нуклеиновых кислот
Пантотеновая кислота (витамин В ₃)	5—10 мг	Участвует в реакциях биохимического ацилирования, обмена белков, липидов, углеводов
Холин (холинхлорид)	250—600 мкг	Участвует в синтезе биологически важных соединений
Жирорастворимые витамины		
Ретинол (витамин А)	0,5—2,5 мг (в среднем 1,0)	Участвует в деятельности мембран клеток. Необходим для роста и развития организма, для функционирования слизистых оболочек. Участвует в процессе фоторецепции (восприятии света)
Кальциферол (витамин D)	2,5—10 мкг	Регуляция содержания кальция и фосфора в крови, минерализация костей, зубов
Токоферол (витамин Е)	8—15 мг (в среднем 10)	Предотвращает окисление липидов, влияет на синтез ферментов. Антиоксидант

Водорастворимые витамины

Все витамины жизненно важны. Однако остановимся особо на профилактике авитаминозов, причиняющих наибольший ущерб здоровью миллионов людей.

Витамин С (аскорбиновая кислота). Этот витамин связан напрямую с белковым обменом. Мало аскорби-

новой кислоты — нужно много белка. Напротив, при хорошей обеспеченности аскорбиновой кислотой можно обойтись минимальным количеством белка.

Для предупреждения С-авитаминоза не требуется больших доз аскорбиновой кислоты, достаточно 20 мг в сутки. Это количество аскорбиновой кислоты вводилось для профилактики в солдатский рацион уже в начале Великой Отечественной войны. Во всех прошлых войнах пострадавших от цинги было больше, чем раненых.

Однако нормы, принятые сейчас во многих странах, превышают эту дозу в 3—5 раз, поскольку витамин С служит и для других целей. Чтобы создать в организме оптимальную внутреннюю среду, способную противостоять многочисленным неблагоприятным воздействиям, его необходимо постепенно обеспечивать витамином С.

Заметим, что в профилактическое питание рабочих на вредных химических производствах обязательно входит витамин С как защитное средство от токсикозов — он блокирует образование опасных продуктов обмена.

Что же можно рекомендовать сейчас как главную и действенную меру профилактики С-витаминной недостаточности? Нет, не просто аскорбиновую кислоту, даже в большой дозе, а комплекс, состоящий из витамина С, витамина Р и каротина.

По-видимому, они действуют синергически, т. е. их биологическое воздействие взаимоусиливается. Кроме того, витамин Р во многом подобен витамину С, но потребность в нём примерно вдвое меньше.

Витамин С, витамин Р и каротин наиболее полно представлены в овощах, ягодах, зелени и пряных травах, во многих дикорастущих растениях.

Приведём несколько примеров: в чёрной смородине (100 г) содержится 200 мг витамина С и 1000 мг витамина Р, в шиповнике — 1200 мг витамина С и 680 мг витамина Р, в клубнике соответственно 60 мг и 150 мг, в яблоках — 13 мг и 10—70 мг, в апельсинах — 60 мг и 500 мг.

Чтобы бороться с витаминной недостаточностью, необходимо увеличить содержание свежих овощей и фруктов в пищевом рационе.

Однако овощи и фрукты не только поставщики витаминов С, Р и каротина, но и непревзойдённое средство для нормализации жизнедеятельности полезной кишечной микрофлоры, особенно её синтетической функции (некоторые витамины синтезируются микроорганизмами кишечника, но без овощей и фруктов этот процесс затормаживается). Овощи и фрукты нормализуют также обмен веществ, особенно жировой и углеводный, и предупреждают развитие ожирения.

Витамин В₁. Технический прогресс, возрастающий объём информации, резкое снижение мышечной нагрузки — всё это и многое другое способствует развитию таких болезней, как неврозы, тучность и ожирение, ранний атеросклероз, гипертоническая болезнь, ишемическая болезнь сердца. Их часто называют болезнями цивилизации. Причины в том или ином случае могут быть разными, но часто возникновению этих болезней существенно способствует недостаток витаминов группы В, а особенно В₁.

Совершенствование технологических процессов, всё более высокая очистка пищевого сырья привели к тому, что в конечном продукте остаётся всё меньше (а иногда и вовсе не остаётся) витамина В₁. Как правило, он находится именно в тех частях сырья, которые при обработке удаляются. Мы едим всё больше хлеба и булок из муки высших сортов, тортов, пирожных, печенья, наше питание становится более рафинированным, и всё реже мы имеем дело с природными продуктами, не подвергавшимися никакой технологической обработке.

Увеличить поступление витаминов группы В с пищей можно, в частности, потребляя больше хлеба грубых сортов (или хлеба, выпеченного из витаминизированной муки). Для сопоставления рассмотрим данные таблицы 11.

В хлебе, выпеченном из бедной витаминами, но затем витаминизированной муки высшего сорта, содержание витамина В₁ достаточно велико.

Витамин РР (ниацин, витамин В₅). Под этим названием понимают два вещества, обладающие витаминной активностью: никотиновую кислоту и её амид (никотинамид). Ниацин активизирует «работу» большой группы

Хлеб	Содержание витамина, мг%		
	В ₁	В ₂	РР
Пшеничный из муки I сорта	0,16	0,08	1,54
То же из витаминизированной муки	0,41	0,34	2,89
Пшеничный из муки высшего сорта	0,11	0,06	0,92
То же из витаминизированной муки	0,37	0,33	2,31

ферментов (дегидрогеназ), участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, которые протекают в клетках. Никотинамидные коферменты играют важную роль в тканевом дыхании. При недостатке в организме витамина РР наблюдается вялость, быстрая утомляемость, бессонница, сердцебиение, пониженная сопротивляемость инфекционным заболеваниям.

Источники витамина РР (мг%) — мясные продукты, особенно печень и почки: говядина — 4,7; свинина — 2,6; баранина — 3,8; субпродукты — 3,0—12,0. Богата ниацином и рыба: 0,7—4,0 мг%. Молоко и молочные продукты, яйца бедны витамином РР. Содержание ниацина в овощах и бобовых также невелико.

Витамин РР хорошо сохраняется в продуктах питания, не разрушается под действием света, кислорода воздуха, в щелочных растворах. Кулинарная обработка не приводит к значительным потерям ниацина, однако часть его (до 25%) может переходить при варке мяса и овощей в воду.

Фолиевая кислота (витамин В₉, фолацин; от лат. folium — лист). Фолацин участвует в процессах кроветворения — переносит одноуглеродные радикалы, — а также в синтезе аминокислот и нуклеиновых кислот, холина, пуриновых и пиримидиновых оснований.

Много фолиевой кислоты содержится в зелени и овощах (мкг%): петрушке — 110, салате — 48, фасоли — 36, шпинате — 80, а также в печени — 240, почках — 56, твороге — 35—40, хлебе — 16—27. Мало его в молоке — 5 мкг%. Витамин В₉ вырабатывается микрофлорой кишечника.

При недостатке фолиевой кислоты наблюдаются нарушения кроветворения, работы пищеварительной системы, снижение сопротивляемости организма заболеваниям.

Жирорастворимые витамины

Витамин А (ретинол). Он участвует в биохимических процессах, связанных с деятельностью мембран клеток. При недостатке витамина А ухудшается зрение (ксерофтальмия — сухость роговых оболочек; «куриная слепота»), замедляется рост молодого организма (особенно костей), наблюдается повреждение слизистых оболочек дыхательных путей и пищеварительной системы.

Обнаружен витамин А только в продуктах животного происхождения, особенно много его в печени морских животных и рыб. В рыбьем жире — 15 мг%, печени трески — 4, сливочном масле — 0,5, молоке — 0,025 мг%.

Потребность человека в витамине А может быть удовлетворена и за счёт растительной пищи, в которой содержатся его провитамины — каротины. Из молекулы β -каротина образуются две молекулы витамина А. β -Каротин больше всего в моркови — 9 мг%, красном перце — 2, помидорах — 1, сливочном масле — 0,2—0,4 мг%. Витамин А разрушается под действием света, кислорода воздуха, при термической обработке (до 30%).

Кальциферол (витамин D). Под этим термином понимают два соединения: эргокальциферол (D_2) и холекальциферол (D_3). Витамин D регулирует содержание кальция и фосфора в крови, участвует в минерализации костей. Его отсутствие приводит к развитию рахита у детей и размягчению костей (остеопороз) у взрослых. Следствие последнего — переломы костей.

Кальциферол содержится в продуктах животного происхождения: рыбьем жире — 125 мкг%, печени трески — 100, говяжьей печени — 2,5, яйцах — 2,2, молоке — 0,05, сливочном масле — 1,3—1,5 мкг%.

Потребность частично удовлетворяется за счёт его образования в коже под влиянием ультрафиолетовых

лучей из провитамина 7-дигидрохолестерина. Витамин D почти не разрушается при кулинарной обработке.

Токоферолы (витамин E). Токоферолы влияют на биосинтез ферментов. При авитаминозе нарушаются функции размножения, сосудистая и нервная системы.

Содержится витамин E в растительной пище, в первую очередь в маслах: соевом — 115 мг%, хлопковом — 99, подсолнечном — 42, а также в хлебе — 2—4, крупах — 2—15 мг%.

Витамин E относительно устойчив к нагреванию, разрушается под влиянием ультрафиолетовых лучей.



- 1 Как соотносится термин «витамины» с функциями веществ, которые он обозначает?
- 2 Что такое гиповитаминозы, авитаминозы, гипervитаминозы?
- 3 Как классифицируют витамины?
- 4 Охарактеризуйте авитаминозы витаминов A, B, C, D и предложите способы их лечения.
- 5 Расскажите о роли витамина C и его взаимосвязи с витамином P и каротином (витамином A).
- 6 Как взаимосвязаны кулинарная обработка плодов и овощей и сохранность витаминов в них?
- 7 Какие витаминные препараты вы знаете и как их применяют? Проконсультируйтесь с медицинскими работниками при подготовке ответа на этот вопрос.

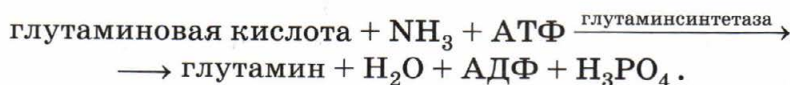
§ 30 Ферменты

С этим классом биологически активных веществ вы встречались не раз: и в курсе химии 8 класса, когда знакомились с ферментативным катализом, и в курсе биологии 9 класса, изучая пищеварительные ферменты.

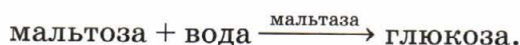


Ферменты, или энзимы, — это органические катализаторы белковой природы, которые ускоряют реакции, необходимые для функционирования живых организмов.

Так как реакции обмена веществ, протекающие в живом организме, можно разделить на два типа процессов: *синтез* (анаболический) и *распад* (катаболический), то соответственно можно выделить и два типа ферментов. Примером анаболического фермента может служить глутаминсинтетаза:



Примером катаболического фермента может служить мальтаза:



Сейчас химикам известно более 2000 ферментов. Все они обладают рядом специфических свойств, отличающих их от неорганических катализаторов.

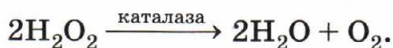
Свойства

Понятно, что, будучи по своей природе белками, ферменты должны иметь большие значения молекулярной массы. Действительно, она может колебаться в пределах от 10^5 до 10^7 , а это значит, что по своему размеру молекулы ферментов попадают в разряд коллоидных частиц. Это не позволяет отнести их ни к гомогенным, ни к гетерогенным катализаторам. Остаётся отнести их к особому классу катализаторов.

Каждый фермент ускоряет либо одну реакцию, либо группу однотипных реакций. Эту особенность называют *селективностью* (избирательностью) действия. Она позволяет организму быстро и точно выполнить чёткую программу синтеза нужных ему соединений на основе молекул пищевых веществ или продуктов их превращения. Располагая богатым набором ферментов, клетка разлагает молекулы белков, жиров и углеводов до небольших фрагментов-мономеров (аминокислот, глицерина и жирных кислот, моносахаридов соответственно) и заново строит из них белковые и иные молекулы, которые будут точно соответствовать потребностям данного организма. Недаром великий русский физиолог И. П. Павлов назвал ферменты носителями жизни.

Большинство ферментов обладает очень высокой эффективностью. Скорость некоторых ферментативных реакций может быть в 10^{15} раз выше скорости реакций, протекающих в их отсутствие. Высокая эффективность ферментов объясняется быстрым восстановлением (регенерацией) молекул в процессе «работы». Типичная молекула фермента может регенерировать миллионы раз за минуту. Например, широко используемый в сыроделии фермент реннин способен вызывать коагуляцию (свёртывание) белков молока в количествах, в миллионы раз превышающих его собственную массу. Этот фермент вырабатывается слизистой оболочкой особого отдела желудка жвачных животных — сычуга.

А вот ещё один пример высокой эффективности «работы» фермента, хорошо знакомого вам из курса химии 8 класса, — каталазы. За одну секунду при температуре, близкой к точке замерзания воды, одна молекула этого вещества разлагает около 50 000 молекул пероксида водорода:



Каталаза понижает энергию активации в этой реакции от 75 до 21 кДж/моль. Для сравнения укажем, что применяемая для ускорения этой реакции платина в коллоидном состоянии понижает энергию активации только до 50 кДж/моль.

Что же такое *энергия активации*? Представим себе смесь бензина и кислорода. Реакция между этими веществами возможна, но она не пойдёт без затраты некоторого количества энергии, поступившей, например, в форме простой искры. Энергия, которая необходима для того, чтобы вещества начали взаимодействовать между собой, и называется энергией активации. Чем выше энергия активации, тем ниже скорость реакции при данной температуре. Ферменты, действуя как катализаторы, снижают энергию активации. Они повышают общую скорость реакции, не изменяя в значительной степени температуру, при которой эта реакция протекает. Аналогично «работают» и неорганические катализаторы, но они уступают ферментам в эффективности.

Многие ферменты обладают наибольшей эффективностью при температуре человеческого тела, т. е. приблизительно при 37 °С. Неорганические катализаторы сохраняют активность в более широком интервале температур. Например, синтез аммиака проводят при температуре 450—500 °С (катализатор — железо).

Ферменты наиболее эффективно действуют на субстрат при строго определённой среде раствора, при определённых значениях так называемого рН (водородный показатель). Величина рН характеризует кислотность и основность растворов и может принимать значения от 1,0 до 14,0.

Более подробно с водородным показателем рН вы будете знакомиться в курсе химии 11 класса.

Кислотность или основность среды физиологических жидкостей определяет биологическую активность клеток организма, которая, в свою очередь, определяется «работой» действующих в них ферментов. Каждая из физиологических жидкостей имеет определённое значение рН (табл. 12), и отклонение от нормы может быть причиной тяжёлых заболеваний.

ЗНАЧЕНИЯ рН ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Таблица 12

Среда	Значение рН	Возможные отклонения
Желудочный сок	1,7	0,9—2,0
Желчь печёночная	7,4	6,2—8,5
Желчь пузырная	6,8	5,6—8,0
Кровь (плазма)	7,4	7,25—7,44
Моча	5,8	5,0—6,5
Пот	7,4	4,2—7,8
Слёзная жидкость	7,7	7,6—7,8
Слюна	6,8	5,6—7,9
Спинномозговая жидкость	7,6	7,4—7,8
Сок верхнего отдела толстого кишечника	6,1	—
Сок поджелудочной железы	8,8	8,6—9
Сок тонкого кишечника	6,5	5,1—7,1

В простейшем случае уравнение реакции с участием фермента имеет вид:



где E — фермент, S — субстрат, ES — фермент-субстратный комплекс (комплекс Михаэлиса), P — продукт реакции.

Преобразование субстрата в продукт происходит в комплексе Михаэлиса. В контакт с субстратом вступает лишь очень небольшая часть молекулы фермента, так называемый *активный центр*. Он включает обычно от 3 до 15 аминокислотных остатков полипептидной молекулы фермента. Высокая специфичность фермента обусловлена особой формой его активного центра, которая точно соответствует форме молекулы вещества катализируемой реакции (субстрата). Их можно сравнить с ключом и замком: катализируемое вещество выступает в роли «ключа», который точно подходит к «замку», т. е. к ферменту.

Часто субстрат образует ковалентные связи с функциональными группами активного центра.

Многие ферменты для проявления активности нуждаются в веществах небелковой природы — так называемых *кофакторах*. В роли последних могут выступать ионы металлов (цинка, марганца, кальция и др.) или молекулы органических соединений; в последнем случае их называют *коферментами*.

Иногда для действия фермента бывает необходимо присутствие как ионов металла, так и коферментов. В некоторых случаях кофермент очень прочно соединён с белком, как, например, у каталазы, где кофермент представляет собой комплексное соединение железа с белком — гемоглобин.

В других ферментах коферменты представляют собой вещества, близкие к витаминам, которые являются предшественниками коферментов. Например, из витамина B_1 (*тиамина*) в клетках образуется тиаминпирофосфат — кофермент важного фермента, входящего в группу *декарбоксилаз*; из витамина B_{12} образуются коферменты, необходимые для усвоения жирных кислот с нечётным числом атомов углерода.

Номенклатура

Как же классифицируют ферменты?

В 1961 г. специальной комиссией Международного биохимического союза была предложена систематическая номенклатура ферментов. Согласно ей ферменты были поделены на шесть групп в соответствии с общим типом реакции, которую они катализируют. Каждый фермент при этом получил систематическое название, точно описывающее катализируемую им реакцию. Однако, поскольку многие из этих систематических названий оказались очень длинными и сложными, каждому ферменту было также присвоено и тривиальное, рабочее название, предназначенное для повседневного употребления. В большинстве случаев оно состоит из названия вещества, на которое действует фермент, указания на тип катализируемой реакции и окончания **-аза** (табл. 13).

КЛАССИФИКАЦИЯ ФЕРМЕНТОВ

Таблица 13

Классы ферментов	Катализируемая реакция	Примеры ферментов или их групп (даны тривиальные названия)
Оксидоредуктазы	Перенос атомов водорода или электронов от одного вещества к другому	Дегидрогеназа, оксидаза
Трансферазы	Перенос определённой группы атомов — метильной, ацильной, фосфатной или аминокислотной — от одного вещества к другому	Трансаминаза, киназа
Гидролазы	Реакции гидролиза	Липаза, амилаза, пептидаза
Лиазы	Негидролитическое присоединение к субстрату или отщепление от него группы атомов. При этом могут разрываться связи C—C, C—N, C—O или C—S	Декарбоксилаза, фумараза, альдолаза

Классы ферментов	Катализируемая реакция	Примеры ферментов или их групп (даны тривиальные названия)
Изомеразы	Внутримолекулярная перестройка	Изомераза, мутаза
Лигазы	Соединение двух молекул в результате образования новых связей C—C, C—N, C—O или C—S, сопряжённое с распадом АТФ	Синтетаза

Отдельные представители и их значение

Значение ферментов невозможно переоценить. Только в организме человека каждую секунду происходят тысячи и тысячи ферментативных химических реакций. Вспомним хотя бы те, с которыми вы знакомились на уроках биологии в теме «Пищеварение». Например, фермент *амилаза*, который содержится в слюне (его ещё называют *птиалином*) и в соке тонкого кишечника, помогает превращению крахмала в мальтозу. Затем мальтоза превращается в глюкозу в тонком кишечнике с помощью другого фермента — *мальтазы*. В желудке и тонком кишечнике такие ферменты, как *пепсин* и *трипсин*, превращают белки в более простые соединения — пептиды. Затем эти пептиды превращаются в тонком кишечнике в аминокислоты под действием ферментов, которые называются *пептидазами*. А вот на жиры (липиды) в тонком кишечнике действует фермент *липаза*, расщепляющий их до глицерина и жирных кислот.

Применение

Ферменты играют немаловажную роль и в проведении многих технологических процессов. Они используются, например, в процессах приготовления пищи,

в производстве пищевых продуктов и напитков, фармацевтических препаратов, моющих средств, текстиля, кожи и бумаги (табл. 14).

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕРМЕНТОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Таблица 14

Фермент		Промышленность	Использование
Амилазы (расщепляют крахмал)		Пивоваренная	Осахаривание содержащегося в солоде крахмала
		Текстильная	Удаление крахмала, наносимого на нити во время шпиктования
		Хлебопекарная	Крахмал \rightarrow глюкоза. Дрожжевые клетки, сбраживая глюкозу, образуют углекислый газ, пузырьки которого разрыхляют тесто и придают хлебу пористую структуру. Хлеб лучше подрумянивается и дольше не черствеет
Протеазы (расщепляют белки)	Папаин	Пивоваренная	Этапы процесса пивоварения, регулирующие качество пены
		Мясная	Умягчение мяса. Этот фермент довольно устойчив к повышению температуры и при нагревании мяса какое-то время продолжает действовать. Потом он, конечно, инактивируется
		Фармацевтическая	Добавки к зубным пастам для удаления зубного налёта
	Фицин	Фотография	Смывание желатина с использованной плёнки для того, чтобы извлечь находящееся в нём серебро
	Пепсин	Пищевая	Производство «готовых» каш
		Фармацевтическая	Препараты, способствующие пищеварению (в дополнение к обычному действию пепсина в желудке)

Фермент		Промышленность	Использование
	Пепсин	Пищевая	Производство «готовых» каш
		Фармацевтическая	Препараты, способствующие пищеварению (в дополнение к обычному действию пепсина в желудке)
	Трипсин	Пищевая	Производство продуктов для детского питания
	Реннин	Сыроделие	Свёртывание молока (получение сгустка казеина)
	Бактериальные протеазы	Стирка белья	Стиральные порошки с ферментными добавками
		Кожевенная	Отделение волоса — способ, при котором не повреждаются ни волос, ни шкура
		Текстильная	Извлечение шерсти из обрывков овечьих шкур
		Пищевая	Получение белковых гидролизатов (в частности, для производства кормов)
Глюкозооксидаза		Пищевая	Удаление глюкозы или кислорода
Каталаза		Пищевая	Удаление пероксида водорода
		Резиновая	Получение (из пероксида водорода) кислорода, необходимого для превращения латекса в губчатую резину
Целлюлазы		Пищевая	Осветление фруктовых соков
Пектиназы			



- 1 Что такое ферменты? Какова их химическая природа?
- 2 Чем отличается действие ферментов от действия неорганических катализаторов?
- 3 Перечислите факторы, которые влияют на скорость ферментативной реакции.
- 4 При какой температуре ферменты проявляют наибольшую активность: 26 °С, 36 °С, 56 °С?
- 5 Как классифицируют ферменты и как образуются их тривиальные названия?
- 6 Назовите области применения ферментов в промышленности.
- 7 Лимонную кислоту ($C_6H_8O_7$) в промышленности получают при микробиологическом (ферментативном) брожении раствора глюкозы согласно уравнению



Сколько килограммов лимонной кислоты при выходе 62% от теоретически возможного можно получить из 520 кг 15% -го раствора глюкозы?

Ответ: 51,8 кг.

- 8 Для производства молочной кислоты путём ферментативного брожения в промышленности используют кормовую патоку. Сколько килограммов молочной кислоты при выходе продукта реакции на каждой стадии 75% от теоретически возможного можно получить из 640 кг кормовой патоки, если массовая доля сухих веществ в ней составляет 80%, из которых на долю сахарозы приходится 45%?

Ответ: 70,2 кг.

- 9 Скорость ферментативного гидролиза сахарозы не зависит от её концентрации и прямо пропорциональна концентрации ферментов. Для экспериментального определения этой скорости 5 мл раствора сахарозы смешали с равным объёмом раствора фермента и выдерживали при 25 °С в течение 30 мин, затем добавили избыток аммиачного раствора оксида серебра и нагрели. Выпало 0,27 г осадка. Определите время, необходимое для гидролиза при той же температуре 50% сахарозы, содержащейся в 4,68 кг её раствора с плотностью 1,04 г/мл и массовой долей 17,1% после добавления 500 мл такого же раствора фермента.

Ответ: 2340 ч.

§31 Гормоны

Не менее важная группа органических веществ, имеющих огромное биологическое значение, — это гормоны.

У людей, знакомых с биологией, функция гормонов в живых организмах ассоциируется с ролью дирижёра-виртуоза в большом симфоническом оркестре. Дирижёр координирует работу оркестровых групп, всего большого коллектива музыкантов, каждый из которых хорошо знает свою партию, мастерски владеет инструментом. Однако очевидно, что без дирижёра исполнение музыкального произведения очень быстро превратится в бессмысленное чередование звуков, а гениальная музыка — в ужасную какофонию.

Любой живой организм — сложнейшая и уникальная система органов и тканей, каждая из которых выполняет свою специфическую функцию. Как же осуществляются координация и согласование работы всех органов и систем живого организма? Что выполняет роль той самой дирижёрской палочки, которая подчиняет единой цели и синхронизирует ювелирную биологическую работу каждого органа и их систем? Эту важнейшую функцию и выполняют гормоны (от греч. *hormáo* — приводить в движение, побуждать) — вещества, вырабатываемые железами внутренней секреции.



Гормоны — биологически активные органические вещества, которые вырабатываются железами внутренней секреции и регулируют деятельность органов и тканей живого организма.

Как вы уже знаете из курса анатомии и физиологии, гормоны осуществляют гуморальную регуляцию деятельности органов, систем органов и всего организма в целом. Это не менее важный вид регуляции, чем хорошо известная вам нервная регуляция.

Свойства

Понятно, что, выполняя столь многочисленные и разнообразные функции, гормоны обладают и соответствующим набором характерных свойств, среди которых важнейшими являются:

- *чрезвычайно высокая физиологическая активность* — очень малые количества гормонов вызывают весьма значительные изменения в работе органов и тканей;

- *дистанционное действие* — способность регулировать работу органов, удалённых от железы, вырабатывающей гормон, что становится возможным, потому что гормоны доставляются к этим органам с током крови;

- *быстрое разрушение в тканях*, так как, оказывая очень сильное влияние на работу органов и тканей, гормоны не должны накапливаться в них;

- *непрерывное продуцирование и регулируемая секреция* вызваны необходимостью постоянного регулирования работы соответствующего органа в каждый момент времени.

Из анализа характерных свойств гормонов, как мощного средства гуморальной регуляции, ясно, что их образование эндокринными железами (железами внутренней секреции) должно в каждый момент времени точно соответствовать состоянию организма. Обеспечение этого соответствия осуществляется по *принципу обратной связи*: не только гормон влияет на контролируемую систему органов и процессы в ней, но и состояние самой системы определяет производительность соответствующей железы, скорость образования и количество вырабатываемого гормона. Например, снижение концентрации глюкозы в крови тормозит секрецию инсулина (гормона, вызывающего уменьшение содержания глюкозы) и ускоряет секрецию глюкагона (гормона, стимулирующего рост концентрации глюкозы в крови). Таким образом, благодаря принципу обратной связи именно гормоны обеспечивают **гомеостаз** — постоянство состава внутренней среды организма, контроль и регулирование содержания воды, углеводов, электролитов в нём.

Номенклатура

Очевидно, что, оказывая влияние на работу различных органов и тканей, регулируя производство ими различных по составу химических соединений, гормоны и сами должны быть разнообразны по своему строению и представлять разные классы органических веществ. По химическому строению гормоны делят на следующие группы:

- стероидные (стероиды);
- гормоны — производные аминокислот;
- пептидные;
- белковые.

Классификация гормонов отражена в таблице 15.

КЛАССИФИКАЦИЯ ГОРМОНОВ

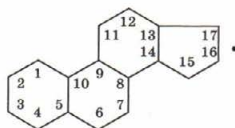
Таблица 15

Группы гормонов	Представители гормонов	Эндокринные железы, вырабатывающие гормон
1. Стероидные гормоны (стероиды)	Кортикостерон Гидрокортизон Кортизол Альдостерон	Кора надпочечников
	Андростандиол Тестостерон	Семенники
	Эстрадиол Прогестерон	Яичники
2. Производные аминокислот	Тироксин Триодтиронин	Щитовидная железа
	Адреналин Норадреналин	Мозговое вещество надпочечников
3. Пептидные гормоны	Окситоцин Вазопрессин	Гипофиз
	Глюкагон	Поджелудочная железа
	Тиреокальцитонин	Щитовидная железа
4. Белковые гормоны	Инсулин	Поджелудочная железа
	Соматотропный гормон (гормон роста, соматотропин)	Гипофиз

Строение

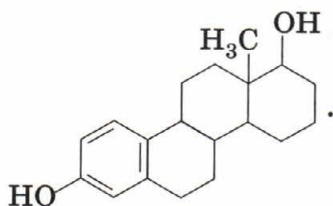
Познакомившись с функцией гормонов в организме, остановимся подробнее на их химическом строении. Рассматривая формулы гормонов, не старайтесь их запомнить, а просто получите общее представление о химической природе этой группы биологически активных веществ.

Стероидные гормоны (стероиды). Гормоны этой группы формально можно рассматривать как производные гипотетического углеводорода стерана:

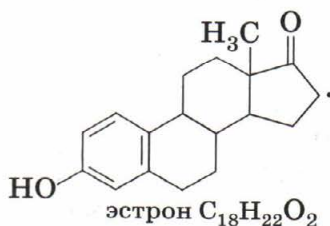
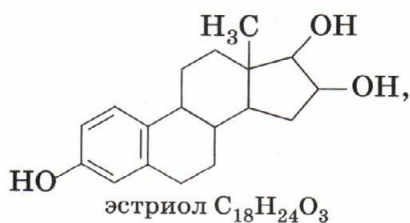


Стероиды можно разделить на две группы: стероидные половые гормоны и гормоны коры надпочечников. Группа половых гормонов включает эстрогены, андрогены и прогестерон.

Эстрогены — женские половые гормоны содержат в молекуле 18 атомов углерода (так называемые C_{18} -соединения). К ним относится, например, эстрадиол $C_{18}H_{24}O_2$:

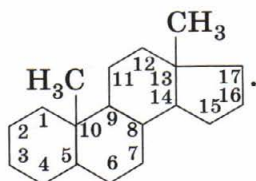


Название этого гормона отражает наличие в молекуле двух гидроксильных групп. Очевидно, что строение молекулы эстрадиола позволяет отнести его и к спиртам, и к фенолам. К эстрогенам относятся также:



Наличие карбонильной группы отражается в названии эстрона суффиксом **-он**. Название эстриола явно подчёркивает присутствие трёх гидроксильных групп в его молекуле.

Андрогены — мужские половые гормоны, или C_{19} -стероиды, в основе молекулы которых лежит скелет молекулы углеводорода сложного строения — андростана:



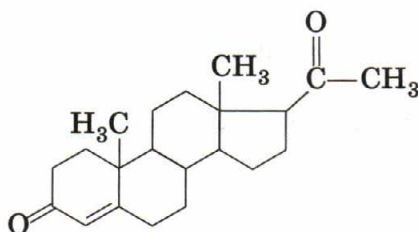
Наиболее важными андрогенами являются тестостерон, дигидротестостерон и андростандиол.



Химическое название тестостерона — 17-гидрокси-4-андростен-3-он, дигидротестостерона — 17-гидроксиандростан-3-он.

Очевидно, что тестостерон — ненасыщенный кетоспирт, дигидротестостерон и андростандиол можно рассматривать как продукты его гидрирования, а принадлежность андростандиола к многоатомным спиртам и его насыщенный характер отражаются в названии.

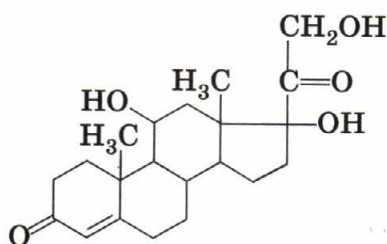
Прогестерон и его производные, как и эстрогены, являются женскими половыми гормонами и относятся к C_{21} -стероидам.



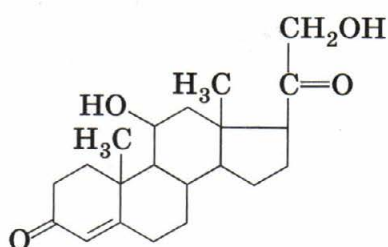
прогестерон

Из анализа строения молекулы прогестерона понятно, что он является кетоном и содержит в молекуле две карбонильные группы.

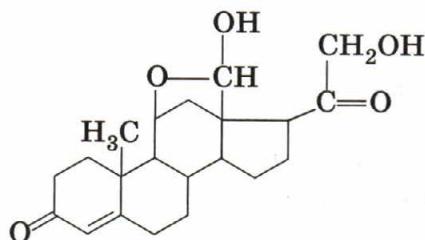
Помимо половых гормонов, к стероидам относятся и гормоны коры надпочечников, такие, например, как кортизол, кортикостерон и альдостерон.



кортизол



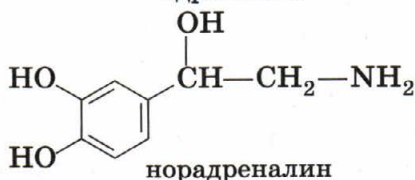
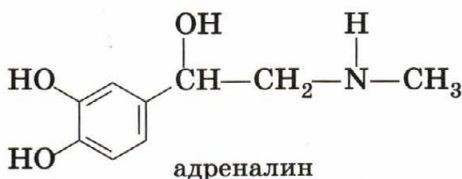
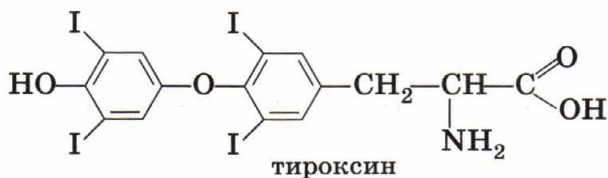
кортикостерон



альдостерон

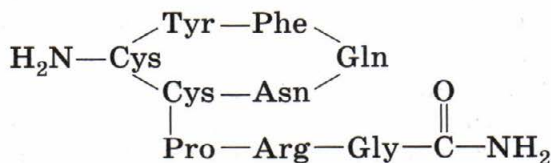
Сравнив структурные формулы всех этих гормонов, нетрудно заметить, что они имеют много общего, в первую очередь «стероидное ядро» молекулы — четыре сочленённых карбоцикла: три шестиатомных и один пятиатомный.

Производные аминокислот. Теперь, имея представление о стероидах, познакомимся с гормонами — производными аминокислот. К ним относятся, например, тироксин, адреналин и норадреналин.



Молекулы этих гормонов содержат аминогруппу или её производные, а молекула тироксина также содержит и карбоксильную группу, т. е. является α-аминокислотой и проявляет все характерные для аминокислот свойства.

Пептидные гормоны. Более сложное строение имеют пептидные гормоны, например вазопрессин (условные обозначения аминокислот приведены в табл. 8).



Вазопрессин — пептидный гормон гипофиза, имеющий относительную молекулярную массу $M_r = 1084$ и содержащий в молекуле девять аминокислотных остатков. Ещё большую относительную молекулярную массу (около 3485) имеет пептидный гормон поджелудочной железы **глюкагон**. Это и понятно, ведь его молеку-

ла содержит 29 аминокислотных звеньев. Обозначив остаток аминокислоты символом Am, формулу глюкагона можно записать так: $\text{H}_2\text{N}-(\text{Am})_{29}-\text{COOH}$.

Очевидно, что молекула глюкагона содержит 28 пептидных групп $\begin{array}{c} \text{—N—C—} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$.

Заметим, что структуры глюкагона у всех позвоночных близки или идентичны. Это позволяет получать медицинские препараты глюкагона из поджелудочных желёз животных. А расшифровка структуры глюкагона человека позволила наладить его синтез в лабораторных условиях.

Белковые гормоны. Эти гормоны содержат в молекулах ещё большее количество аминокислотных звеньев, объединённых в одну или несколько полипептидных цепей. Так, молекула *инсулина* содержит в двух полипептидных цепях 51 аминокислотный остаток, а сами цепи соединены двумя дисульфидными мостиками. Относительная молекулярная масса инсулина человека составляет 5807. Установление химической структуры этого белка позволило осуществить полный его синтез в лабораторных условиях, разработать способы трансформации инсулина животных в инсулин человека и осуществить получение этого важного гормона методами генной инженерии.

Другой белковый гормон — *соматотропин* (гормон роста) имеет относительную молекулярную массу около 21 500, полипептидная цепь его молекулы содержит 191 аминокислотный остаток и два дисульфидных мостика. В настоящее время уже установлена первичная структура соматотропина человека, овцы, быка.

Необходимо отметить, что молекулы инсулина крупных млекопитающих отличаются аминокислотными остатками всего в четырёх положениях из 51, в то время как строение соматотропина в ходе эволюции животных и человека претерпевало значительные изменения и этот гормон приобрёл видовую специфичность.

Теперь, зная состав и химическое строение важнейших гормонов, рассмотрим их специфическое влияние на различные физиологические процессы. При этом ло-

гично будет сгруппировать гормоны по эндокринным железам, их производящим.

Гормоны поджелудочной железы. Инсулин — уже знакомый вам гормон полипептидной природы (первый гормон, который удалось синтезировать химическим путём).

Инсулин резко увеличивает проницаемость стенок мышечных и жировых клеток для глюкозы и не влияет на проницаемость стенок нервных клеток — нейронов. Все процессы усвоения глюкозы происходят внутри клеток, а инсулин способствует транспорту глюкозы в них, следовательно, он обеспечивает усвоение глюкозы организмом, синтез гликогена и накопление его в мышечных волокнах.

При недостаточном образовании инсулина в организме развивается одно из тяжелейших эндокринных заболеваний — сахарный диабет, при котором печень и мышцы резко снижают способность усваивать углеводы, в первую очередь глюкозу.

Недостаток углеводов в клетках вызывает острый клеточный голод, сопровождается избыточным количеством глюкозы в крови (гипергликемия) и её выделением с мочой. Клетки гибнут от энергетического голода, а ценнейший источник энергии — глюкоза безвозвратно теряется организмом.

Сахарный диабет может приводить к нарушению зрения (в результате поражения сосудов сетчатки) и функции почек, развитию атеросклероза — поражению артерий и нарушению кровообращения.

Увеличивая поступление глюкозы в клетки жировой ткани, инсулин способствует образованию жира в организме.

Этот гормон увеличивает проницаемость клеточных стенок и для аминокислот, а значит, стимулирует синтез белка в клетке.

Другим гормоном поджелудочной железы является глюкагон, который стимулирует расщепление (гидролиз) гликогена в клетках до глюкозы и таким образом повышает её содержание в крови. Кроме того, он стимулирует и расщепление жиров в клетках жировой ткани. Очевидно, что по своему действию глюкагон —

антагонист инсулина (вещество с противоположным действием).

Гормоны щитовидной железы. Щитовидная железа вырабатывает такие важные гормоны, как трийодтиронин, тетраiodтиронин (тироксин) и тиреокальцитонин. Первые два гормона регулируют энергетический обмен в организме. Так, при введении в кровь всего лишь 1 мг *тироксина* суточный расход энергии человеком увеличивается более чем на 1000 ккал. *Трийодтиронин* физиологически ещё более активен, поэтому его среднее содержание в крови в 20—25 раз меньше, он значительно быстрее разрушается в тканях. Стимулируя резкое увеличение производства энергии, эти гормоны ускоряют расходование клетками всех питательных веществ — жиров, углеводов, белков, увеличивают потребление тканями глюкозы, что, в свою очередь, компенсируется ростом скорости гидролиза гликогена в печени. Трийодтиронин и тироксин регулируют не только энергетические процессы в организме, но и пластические, т. е. ускоряют рост организма. Кроме того, эти гормоны стимулируют и центральную нервную систему, ускоряют и делают более выраженными рефлексы, в том числе сухожильный. Гиперфункция щитовидной железы и связанное с ней избыточное производство гормонов приводит к непроизвольному дрожанию (тремору) конечностей, а недостаток в пище иода, необходимого для синтеза трийодтиронина и тироксина, вызывает разрастание ткани щитовидной железы и образование зоба.

Кроме иодсодержащих гормонов, щитовидная железа синтезирует и ещё один важный гормон — *тиреокальцитонин*. Этот гормон регулирует и контролирует усвоение и обмен кальция в организме. Таким образом, именно тиреокальцитонин «отвечает» за формирование и прочность скелета, а также зубов.

Гормоны надпочечников. Мозговое вещество надпочечников вырабатывает *адреналин*, который регулирует многие функции организма, в том числе и важнейшую — обмен веществ. Присутствие этого гормона ускоряет расщепление гликогена в печени и мышцах, повышая количество глюкозы в крови, что увеличивает работоспособность скелетных мышц при их утомлении,

активизирует возбудимость зрительных и слуховых рецепторов. Следовательно, адреналин способен стимулировать быстрое повышение работоспособности и сопротивляемости организма в чрезвычайных условиях.

Кора надпочечников вырабатывает несколько видов гормонов: *минералокортикоиды*, такие как альдостерон и кортикостерон, регулирующие минеральный (солевой) обмен; *глюкокортикоиды* (кортизон, гидрокортизон), регулирующие белковый, углеводный и жировой обмен; *половые гормоны* (андрогены, эстрогены, прогестерон), которые регулируют развитие половых органов в детском возрасте, когда секреция половых желёз ещё незначительна (до периода полового созревания).

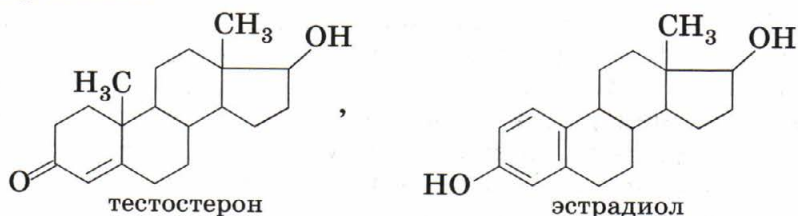
Из минералокортикоидов наиболее активен *альдостерон*. Этот гормон регулирует количество и баланс ионов Na^+ и K^+ в крови. Недостаток альдостерона снижает концентрацию хлорида натрия в крови и тканевых жидкостях, приводя к резкому снижению кровяного давления, обезвоживанию и гибели организма. Поэтому минералокортикоиды часто называют гормонами жизни. Очевидно, их избыток вызывает задержку жидкости в организме и устойчивое повышение артериального давления — гипертонию.

Наиболее активный из глюкокортикоидов — *гидрокортизон* стимулирует синтез глюкозы в печени, повышая её уровень в крови. Содержание гликогена в печени при этом не снижается, а может даже расти. Этим действие гидрокортизона принципиально отличается от действия адреналина. Кроме того, глюкокортикоиды ускоряют извлечение жиров из жировой клетчатки и их окисление («сгорание») с выделением необходимой организму энергии. Недостаток этих гормонов истощает силы организма, его сопротивляемость неблагоприятным внешним воздействиям и болезням.

С гормонами половых желёз мы уже немного знакомы. До достижения половой зрелости в необходимых количествах они синтезируются корой надпочечников. В зрелом возрасте, когда половая функция организма приобретает большее значение, синтез андрогенов и эстрогенов начинают осуществлять специальные мужские и женские половые железы внутренней секреции.

Андрогены, например *тестостерон*, регулируют формирование и развитие вторичных мужских половых признаков — особенностей скелета, голоса, распределение волосяного покрова на теле, поведение и конечно же развитие и функционирование мужских половых органов. Тестостерон, кроме того, стимулирует связывание азота в организме, тем самым ускоряя синтез белков и развитие мускулатуры. Поэтому тестостерон, его препараты и родственные соединения — анаболические стероиды (анаболики; от греч. *anabole* — подъём) — применяются, например, для развития мышц у спортсменов.

При сравнении строения молекул тестостерона и эстрадиола

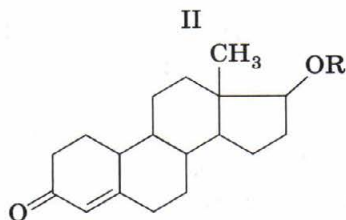
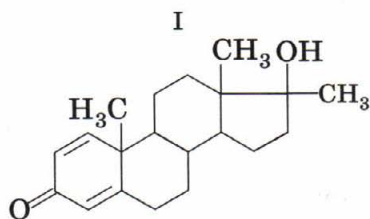


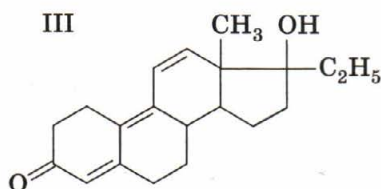
можно отметить, что они отличаются лишь на одну метильную группу и несколько атомов водорода. Но как огромны последствия этих различий! Эстрадиол, как и другие эстрогены — женские половые гормоны, направляет развитие организма по женскому типу — отвечает за формирование вторичных женских половых признаков, особенностей строения скелета, поведения и характера.

Гормоны гипофиза. Гипофиз (нижний мозговой придаток) является эндокринной железой, функции которой регулируются нейрогормонами гипоталамуса. Выработка и секреция гормонов железами внутренней секреции (щитовидной, надпочечниками, половыми железами) координируется единым регуляторным центром — гипофизом. В гипофизе большинства позвоночных и человека вырабатывается семь гормонов пептидной природы, четыре из которых действуют на периферические эндокринные железы и называются тропными, а три влияют непосредственно на органы и ткани-мишени. К последним как раз и относится рассмотренный ранее соматотропин.



- 1 Предварительно проконсультировавшись у своего учителя биологии и школьного врача, подготовьте небольшое сообщение об основных средствах и методах профилактики сахарного диабета. Перескажите основные идеи своего сообщения родным и близким.
- 2 Каким физиологическим процессам соответствует возникновение адреналиновой гипергликемии? В каких органах и тканях протекают эти процессы? Составьте уравнение гидролиза гликогена и объясните связь этой реакции с адреналиновой гипергликемией.
- 3 Опишите процессы, на которые оказывают влияние инсулин и адреналин. Можно ли считать эти гормоны антагонистами?
- 4 Назовите железы внутренней секреции и вырабатываемые ими гормоны.
- 5 Какие процессы регулирует гидрокортизон? Что общего в физиологическом действии этого гормона и адреналина? В чём отличия их влияния на организм? Приведите уравнения реакций, соответствующих биохимическим процессам, на которые влияют эти гормоны.
- 6 К каким негативным последствиям может привести непрерывное продолжительное повышенное содержание адреналина в крови?
- 7 К каким классам веществ можно отнести тестостерон и эстрадиол? Почему отличаются суффиксы их названий?
- 8 Анаболики — синтетические лекарственные препараты, которые стимулируют синтез белка и кальцификацию костной ткани. Их действие проявляется в увеличении массы скелета и скелетной мускулатуры. Сравните состав и строение метандростенолона — дианабола (формула I), феноболина — дураболина (II, $R-C(O)CH_2CH_2Ph$), ретаболила (II, $R-CO(CH_2)_8(CH_3)$) и трианабола (III).





К каким классам органических соединений их можно отнести? Почему? Какой характер (предельный, непредельный, ароматический) имеет каждое из них? Составьте эмпирические формулы этих соединений.

- 9 Адреналин образует ярко окрашенное (зелёное) соединение с раствором хлорида железа (III) FeCl_3 . Какими особенностями строения молекулы адреналина это можно объяснить?
- 10 Адреналин плохо растворим в холодной воде и значительно лучше — в соляной кислоте. Чем это вызвано?

§ 32 Лекарства

Лекарства известны человеку с глубокой древности. В одном из египетских папирусов (XVII в. до н. э.) описываются лекарственные средства растительного происхождения, некоторые из которых, например касторовое масло, используются и в наши дни.

Великий древнегреческий врач Гиппократ (460—377 до н. э.) искал причины болезней уже не в злых духах, а в окружающей среде, климате, образе жизни и питания. Именно он «приземлил» медицину, призывая лечить не болезнь, а больного. Он создал учение о четырёх жизненных жидкостях — крови, слизи, чёрной и жёлтой желчи, преобладание одной из которых в организме и определяет, по Гиппократу, темперамент человека. Так, *сангвиник* (от лат. *sanguinis* — кровь) — человек общительный, быстрый, легко меняющийся, подвижный, «текучий», с богатой мимикой и жестами; *флегматик* (от лат. *phlegma* — слизь) — медлительный, «вязкий», невозмутимый, спокойный, не проявляющий чувств; *холерик* (от лат. *chole* — желчь) — неуравновешенный, вспыльчивый, несдержанный; *меланхолик* (от лат. *melanos* — чёрные, сторевшие и *chole* —

желчь) — сдержанный и медлительный, быстро утомляющийся и ранимый, замкнутый в себе.

Кроме профилактических мер, причин болезней и их диагностики, Гиппократ описал более двухсот лекарственных растений и способов их употребления. Недаром его называют отцом медицины.

Кроме Гиппократа, огромное влияние на развитие медицины оказал римский врач Клавдий Гален (129—201), положивший основу «аптекарской науке» — фармакологии. Он широко применял различные извлечения (вытяжки) из лекарственных растений, настаивая их на воде, вине или уксусе. Спиртовые вытяжки — экстракты и настойки находят широкое применение и в современной медицине. До сих пор фармацевты называют их «галеновыми препаратами».

Большое количество лекарственных препаратов растительного и минерального происхождения и способов их приготовления описано в сочинениях великого среднеазиатского медика эпохи средневековья Абу Али Ибн Сины — Авиценны (980—1037). Многие из этих средств (камфора, препараты белены, ревения и др.) с успехом используются до сих пор.

Труды Авиценны заложили основу возникновения ятрохимии (от греч. *iatros* — врач) — врачебной, медицинской химии, основоположником которой является швейцарский естествоиспытатель Теофраст Парацельс (1493—1541), удивительным образом сочетавший в себе талантливого врача и алхимика.

Всецело полагаясь на знания химии, Парацельс отказался от классических взглядов на медицину Галена и Авиценны. Он считал, что в основе жизни лежат химические процессы, а заболевания — это результат нарушения их в организме, который Парацельс сравнивал с большой ретортой. Считая организм химическим «реактором», он начал использовать для лечения болезней минеральные воды и многочисленные химические препараты: соединения сурьмы, мышьяка, меди, свинца, ртути и др.

Парацельс заложил основы медицинской химии, открыл новое направление в науке. Актуально до сих пор утверждение Парацельса об огромной важности количества применяемого препарата: «Всё есть яд, ничто не

лишено ядовитости, и всё есть лекарство. Лишь только доза делает вещество ядом или лекарством».

А что у нас, в России? Из древних рукописей известно, что в 1547 г. царь Иван Грозный направляет посла в «немецкую землю» для привоза «мастера для изготовления квасцов», применявшихся для лечения огнестрельных ран, различных болезней и опухолей. При царе Михаиле Фёдоровиче (1613—1645) врачебный персонал царского двора состоял из семи докторов, 13 лекарей, 4 аптекарей и 3 алхимистов. Доктора и лекари определяли болезнь и способ её лечения, аптекари продавали простые лекарства и по указанию лекарей изготавливали сложные. Алхимики готовили обычные лекарства в химической лаборатории по указанию аптекарей, принимали участие в «надкушивании» — своеобразной экспертизе и проверке новых лекарств. Через 100 лет название «алхимист» заменили на «химик».

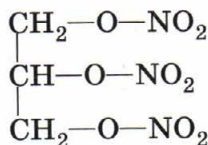
К XIX в. значительно усовершенствовались методы получения, очистки и анализа химических веществ. Всё новыми фактами подтверждались идеи Парацельса о химической природе биологических процессов. Так, Гэмфри Дэви (1778—1829), изучая оксид азота (I) N_2O , обнаружил, что вдыхание небольших количеств этого газа вызывает опьянение, беспричинное веселье и судорожный смех, а вдыхание больших количеств (вспомните идеи Парацельса о важности дозы!) снимает зубную боль. Ещё бóльшие количества оксида азота (I) вводят человека в состояние *наркоза* — полной потери чувствительности и сознания. Открытие Дэви анестезирующих, т. е. обезболивающих, свойств этого вещества позволило применить его в хирургической практике, где он получил название «веселящий газ».

Развитие идей Галена и поиск «действующих начал» — активных компонентов лекарственных растений, отвечающих за их целебные свойства, увенчались успехом. В начале XIX в. были открыты первые *алкалоиды* (от лат. *alkali* — щёлочь и греч. *eidos* — вид) — биологически активные азотсодержащие органические соединения растительного происхождения.

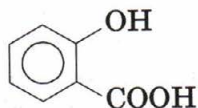
Алкалоиды — органические основания, что и определило название этой группы веществ. В 1803 г. были

открыты алкалоиды опия (лат. *opium*, греч. *opion* — маковый сон) — высохшего млечного сока опийного мака. Из этой смеси алкалоидов в 1806 г. был выделен в чистом виде один из них — *морфин*, названный так по имени бога сна Морфея. По своему болеутоляющему и снотворному действию на организм он сходен с опиумом. Немногом позднее из листьев чайного дерева был выделен алкалоид, обладающий стимулирующим действием, — *кофеин*, который содержится также в плодах (бобах) кофейного дерева и в семенах дерева кола, а в 1820 г. из коры хинного дерева был выделен алкалоид *хинин* — эффективное средство для борьбы с малярией. Из листьев дерева (куста) кока был получен *кокаин*, проявляющий анестезирующие свойства, а из корня красавки — *атропин*, купирующий (т. е. прекращающий) приступы бронхиальной астмы.

Выделенные алкалоиды стали всё шире применяться в качестве лекарственных, в основном обезболивающих, средств. Работы химиков-органиков позволили установить строение алкалоидов и разработать способы их получения. Были синтезированы и применены во врачебной практике хлороформ (трихлорметан) CHCl_3 , серный (диэтиловый) эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, нитроглицерин (тринитрат глицерина), облегчающий страдания при «грудной жабе» — стенокардии, и салициловая (о-гидроксibenзойная) кислота, обладающая противовоспалительным действием.



тринитрат глицерина



салициловая кислота

Во второй половине XIX в. в работах выдающегося французского учёного Луи Пастера (1822—1895) нашли блестящее подтверждение идеи Авиценны о «мельчайших животных», вызывающих и переносящих заболевания. В наши дни даже ребёнку знакомы слова «бактерия», «микроб», «вирус».

Учитель химии и физики по образованию, Пастер существенно продвинул вперёд науку — он изучал

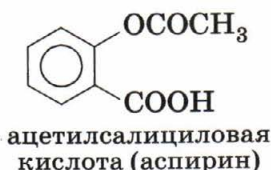
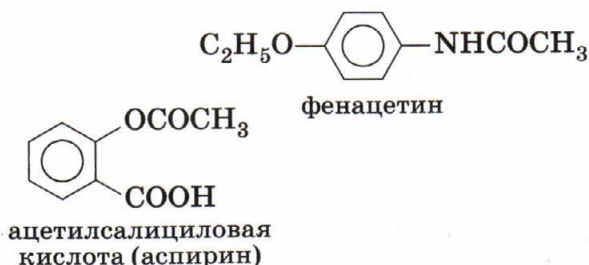
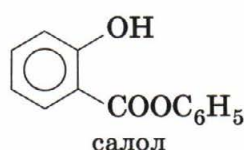
симметрию молекул органических веществ (мы бы сказали, пространственную изомерию и стереохимию) и брожение, открыл анаэробные (не нуждающиеся в кислороде) бактерии и способ обеззараживания и сохранения пищевых продуктов, названный в его честь пастеризацией, разработал пути формирования *иммунитета*, создал необходимые для этого лекарственные средства — *вакцины*.

Французские врачи пренебрежительно относились к открытиям «какого-то химика Пастера», пока он на практике не доказал, что заражение неизлечимой в то время сибирской язвой и смерть от неё могут быть предотвращены с помощью созданной человеком вакцины. Триумфом вакцинации как способа предупреждения заболеваний и их последствий стало спасение в марте 1885 г. мальчика, искусанного бешеной собакой. Других способов избежать смерти при заражении бешенством медицина не знает до сих пор. Вакцинация позволяет избежать кори, оспы, полиомиелита, других болезней и их осложнений. Однако, к сожалению, далеко не всегда организм способен самостоятельно справиться с заболеванием или инфекцией даже с помощью вакцин. Медицина нуждалась не только в средствах, мобилизующих защитные силы организма, но и в препаратах, способных самостоятельно справиться с болезнью.

Руководствуясь теорией химического строения и знаниями о целительном действии известных препаратов, химики приступили к «конструированию» лекарств с заданными лечебными свойствами. В 1886 г. был синтезирован «гибрид» салициловой кислоты и фенола (сложный эфир — фенилсалицилат) — *салол*, который, проходя через желудок и распадаясь в щелочной среде кишечника (гидролиз сложного эфира), оказывает *антисептическое* — обеззараживающее противомикробное (фенол) и противовоспалительное (салициловая кислота) действие.

Параллельно с «конструированием» новых лекарственных препаратов химики разрабатывали лабораторные и промышленные способы получения создаваемых лекарств. Так, уже в 1888 г. одна из немецких фирм наладила выпуск обезболивающего (*анальгетика*) и жа-

ропонижающего средства — фенацетина, а в 1899 г. — аспирина (ацетилсалициловой кислоты) — анальгетика с противовоспалительным и жаропонижающим действием.



В 1909 г. немецкий учёный Пауль Эрлих (1854—1915) получил соединение мышьяка — сальварсан, первое эффективное средство против сифилиса. Работы Эрлиха заложили основы *химиотерапии* (хемотерапия, от греч. *therapeia* — забота, уход, лечение) — лечения инфекционных, паразитарных заболеваний и опухолей лекарствами, подавляющими жизнедеятельность возбудителя болезни или опухолевых клеток.

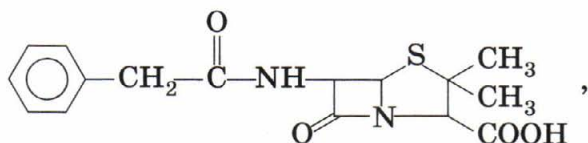
В отличие от *фармакотерапии* — лечения препаратами, влияющими на функции организма или симптомы болезней, химиотерапия является причинной терапией, т. е. её воздействие направлено на причину возбудителя болезни. Поэтому химиотерапевтические препараты характеризуются направленностью, специфичностью и избирательностью своего действия.

Идеи Эрлиха получили развитие в работах крупного химика-органика Алексея Евгеньевича Чичибабина (1871—1945) и английского бактериолога Александра Флеминга (1881—1955).

А. Е. Чичибабин в годы Первой мировой войны, когда в госпиталях тысячи людей страдали от отсутствия или нехватки болеутоляющих, антисептических и противовоспалительных препаратов, разработал методы получения атропина, кодеина, кофеина, опия и морфина из отечественного сырья, создал в России технологии производства аспирина, фенацетина и салола.

Открытие А. Флемингом в 1928 г. *пенициллина* — группы антибиотиков грибка *Penicillium* стало триумфом учения об *антибиозе* — явлении антагонизма и

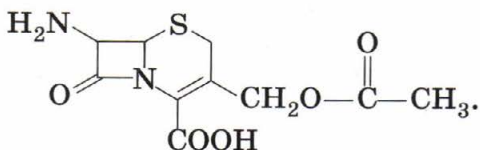
смертельной борьбы микроорганизмов друг с другом. Наиболее известным антибиотиком этой группы является бензилпенициллин:



противомикробное действие препаратов которого (чаще всего натриевая и калиевая соли) до сих пор эффективно используется для борьбы с возбудителями опасных заболеваний.

В настоящее время широко применяются полусинтетические пенициллины — оксациллин и ампициллин.

В 1960 г. появились первые представители новой группы антибиотиков — цефалоспоринов. В основе структуры их молекул лежит 7-аминоцефалоспориновая кислота:



Широкое применение в лечении инфекционных заболеваний нашли не только пенициллины и цефалоспорины, но и другие антибиотики: левомецетин, тетрациклины, полимиксины, макролиды, аминогликозиды, фторхинолоны и др.

По характеру противомикробного действия антибиотики делятся на бактерицидные (вызывающие уничтожение микроорганизмов) и бактериостатические (задерживающие их рост и размножение).

Антибиотики — мощное оружие для борьбы с инфекциями, однако они уничтожают не только патогенные, но и полезные микроорганизмы, например микрофлору кишечника. Кроме того, болезнетворные микробы, в свою очередь, приобретают устойчивость к «знакомым» им антибиотикам.

Очевидно, что нельзя заниматься самолечением антибиотиками!

Тем не менее антибиотики — большая группа высокоэффективных химиотерапевтических препаратов, совершивших революцию в лечении самых различных инфекционных заболеваний. Помимо антибиотиков, существуют и создаются новые противомикробные средства.

Однако лекарственные средства не ограничиваются противомикробными средствами. Вам уже знакомы некоторые обезболивающие препараты. Познакомимся подробнее с этой группой лекарственных средств.

Избавиться от боли или снизить её можно несколькими способами: уменьшить чувствительность нервных окончаний — рецепторов; повлиять на передачу нервных импульсов от рецепторов в мозг или воздействовать непосредственно на центральную нервную систему (ЦНС) и её отделы — головной, спинной или продолговатый мозг.

Анестезирующие (от греч. *anaesthesia*; *an* — отрицательная частица, *aisthesis* — чувство) вещества временно блокируют нервные окончания — рецепторы и поэтому применяются для местной анестезии — обезболивания. К ним относятся такие наверняка известные вам вещества, как *новокаин*, *дикаин* и *лидокаин* (последний превосходит новокаин как по активности, так и по длительности действия). Лидокаин широко применяется для всех видов анестезии.

Если анестезирующие вещества блокируют рецепторы, то *вяжущие* и *обволакивающие* средства (танин, отвары коры дуба и семени льна) снижают их чувствительность.

В некоторых случаях необходимо не блокировать, а, наоборот, стимулировать, раздражать определённые группы рецепторов. Так, *горечи* стимулируют вкусовые рецепторы, а *рвотные* и *слабительные* средства — соответственно рецепторы желудка и кишечника.

Аммиак рефлекторно возбуждает ЦНС, и особенно дыхательный центр, *ментол* раздражает рецепторы слизистой оболочки рта и вызывает рефлекторное расширение сосудов сердца, купируя приступы стенокардии. Именно поэтому ментол входит в состав такого известного лекарства, как *валидол*. Кроме аммиака, дыхательный центр возбуждают такие препараты, как

цититон и лобелин, которые снимают тяжёлые «явления лишения» — абстинентный синдром, облегчая отказ, например, от курения.

Рецепторы в органах и тканях блокируются небольшими количествами *атропина* — уже знакомого вам алкалоида красавки (белладонны). В больших количествах он стимулирует и возбуждает ЦНС.

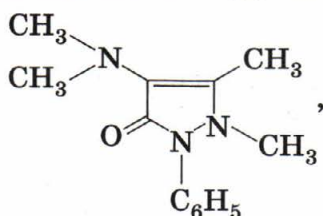
В качестве лекарств могут использоваться и гормоны. На передачу нервных импульсов большое влияние оказывает гормон *норадреналин*, применение которого в качестве лекарственного средства вызывает резкое сужение сосудов и, следовательно, повышение кровяного давления.

Как лекарственный препарат используют и другой, также хорошо известный вам гормон *адреналин*. В отличие от предшественника, он вызывает сужение лишь периферийных сосудов — кожи и слизистых оболочек (человек бледнеет), но расширяет сосуды сердца и мышц, усиливает и учащает сердечные сокращения (пульс). Его влияние на гликогенолиз и содержание глюкозы в крови известно вам из § 31 «Гормоны».

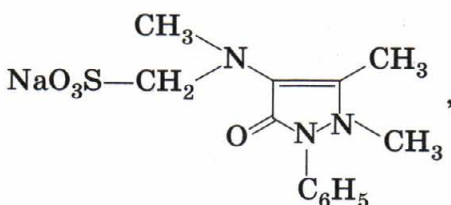
По своему действию на организм с адреналином схож алкалоид эфедры — *эфедрин*, стимулирующий дыхательный и сосудодвигательный центры, расслабляющий мускулатуру бронхов и поэтому снимающий приступы бронхиальной астмы.

Как уже отмечалось, снять боль можно не только блокируя нервные окончания — болевые рецепторы или передачу нервных импульсов в мозг. Лекарственные препараты, устраняющие болевые ощущения, называются *анальгетическими* (от греч. *analges* — обезболенный) средствами или *анальгетиками*. Анальгетики делятся на две группы. К первой из них относятся известная вам салициловая кислота и её производные (в том числе *аспирин*), производные пиразолона: *амидопирин* (пирамидон), обладающий большими, чем салициловая кислота, *анальгетическими* и *противовоспалительными* свойствами, и *анальгин*, близкий по действию к амидопирину, превосходящий его по активности и скорости действия, проявляющий также жаро-

понижающее действие, но уступающий амидопирину по длительности лечебного эффекта:

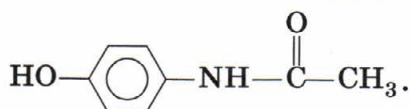


амидопирин



анальгин

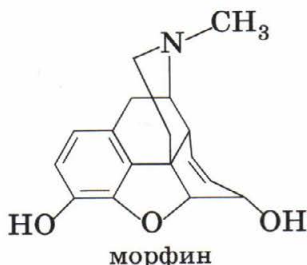
и производное анилина — парацетамол:



Эти анальгетики ослабляют или снимают чувство боли, не оказывая влияния на работу отделов ЦНС (дыхательного, кашлевого центров и т. п.), их называют *ненаркотическими*. Понятно, что имеются и *наркотические анальгетики*, которые, в отличие от первых, не только ослабляют или снимают чувство боли, но и вызывают приятное чувство эйфории (от греч. eu — хорошо, pherō — приносить) — отсутствие неприятных ощущений и переживаний, боли, недомогания, страха, тревоги, голода и жажды и состояние *наркоза* (от греч. narkōsis — оцепенение, оглушение) — утрату чувствительности и потерю сознания. Вызывая состояние наркоза, наркотические анальгетики создают уникальные условия для хирургических операций, снимают болевые шоки, облегчают страдания безнадежных больных. О некоторых лекарственных препаратах этой группы вы уже знаете: это оксид азота (I) — «веселящий газ» (вспомните опыты Г. Дэви) и серный (диэтиловый) эфир. Эти анальгетики вводятся в организм ингаляци-

онно — через дыхательные пути и лёгкие. Для ингаляционного наркоза применяют также и *фторотан* (1,1,1-трифтор-2-бром-2-хлорэтан) $\text{CF}_3\text{—CHBrCl}$. К слабодействующим наркотическим анальгетикам относится и известный вам этиловый спирт.

Как вы уже знаете, выделенный из опия в 1806 г. алкалоид *морфин* обладает анальгетическим действием. Кроме того, он обладает и наркотическим действием: вызывает эйфорию, снимает чувство боли, тревоги и страха. Наркотик вызывает формирование *лекарственной зависимости* — болезненного пристрастия к препарату, делающего невозможным существование человека без приёма все больших доз наркотика.



Знакомство человека с морфином подробно описал М. Булгаков в рассказе «Морфий». Он не нуждается в комментариях. Попадая в организм, наркотик быстро разрушает все установившиеся связи органов и систем, блокируя своим мощным анальгетическим действием болевые сигналы. Прекращение употребления наркотика или снижение дозы вызывает *абстинентный синдром* (ломку) — болевой шок, сопровождающийся тяжёлыми психическими нарушениями и патологическими явлениями со стороны различных органов и тканей. Изменяется артериальное давление, появляются потливость и тошнота, сильные боли в суставах и мышцах, тремор конечностей. Человек полностью теряет контроль над собой и своими действиями, единственной целью существования становится добыча новой порции наркотика любым путём, любой ценой и любыми средствами.

В последнее время всё чаще внедряют в сознание заблуждение о существовании «лёгких» наркотиков. Лю-

бой (!) наркотик формирует физиологическую и психическую зависимость от него. «Лёгкие» наркотики лишь более коварны, они медленнее и незаметнее (но также необратимо!) подчиняют себе сознание человека.

Познакомившись с историей развития науки о лекарственных средствах, некоторыми антибиотиками, наркотическими и ненаркотическими анальгетиками, противовоспалительными, антисептическими и жаропонижающими средствами, вы уже знаете, что способы применения, а значит, и лечебный эффект лекарственного средства зависят от многих факторов. К ним относится *доза*, терапевтический диапазон которой индивидуален для каждого лечебного средства. Меньшая доза не вызывает лечебного действия, слишком большая повлечёт побочные эффекты и отравление организма (вспомните идеи Парацельса). Обычно дети и пожилые люди более чувствительны к лекарствам, поэтому им назначают меньшие терапевтические дозы. Крайне важны *режим приёма* и *способы применения* лекарственных препаратов. Режим (частота) приёма определяется длительностью действия и особенностями циркуляции, накопления и выведения лекарства из организма. Кроме того, необходимо учитывать возможное *взаимное влияние* назначаемых препаратов друг на друга и их действие. Немаловажную роль при приёме лекарств играет *состояние организма*. Так, например, нарушение функций печени и почек может вызывать токсичность безвредного в других случаях препарата. Некоторые лекарства резко усиливают *токсичное действие алкоголя*, вызывая отравление даже небольшим количеством спиртного. Иногда при этом они теряют своё лечебное действие. Особой осторожности требует назначение лекарств беременным женщинам и кормящим матерям, так как лекарство может оказаться токсичным для плода или новорождённого.

Очевидно, что химиотерапевтические средства эффективны только по отношению к определённым микроорганизмам и требуют проведения микробиологического анализа перед их назначением. Назначая то или иное лекарство, врач учитывает и специфику работы

пациента: некоторые препараты (например, успокоительные) замедляют ответные реакции ЦНС. Понятно, чем грозит применение таких лекарств во время работы водителя или машиниста электропоезда...

Как вы уже знаете, действие лекарства зависит и от способа его применения. Облегчить и оптимизировать приём позволяют так называемые *лекарственные формы*, придаваемые лекарственным средствам для удобства их применения. В таблице 16 приведены основные и наиболее часто используемые лекарственные формы.

Очевидно, что невозможно в одном параграфе рассмотреть всё многообразие лекарственных средств, их действие на организм, особенности применения и лекарственные формы этих препаратов, являющихся обычными химическими веществами. Более подробное знакомство с миром лекарств ждёт тех, кто в дальнейшем будет заниматься фармакологией и медициной. Однако уже теперь вам понятно, что даже первичное знакомство с этим миром невозможно без знания и понимания химии.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ФОРМЫ

Т а б л и ц а 16

Жидкие	Твёрдые	Мягкие
<ol style="list-style-type: none"> 1. Растворы (водные, в том числе для инъекций; спиртовые, глицериновые, масляные) 2. Настои 3. Отвары 4. Настойки 5. Экстракты 6. Микстуры 7. Слизи 8. Эмульсии 9. Суспензии 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Порошки 2. Гранулы 3. Таблетки 4. Драже 5. Пилюли 6. Капсулы 7. Смеси нарезанного или крупноизмельчённого растительного сырья (иногда с примесью солей, эфирных масел и т. д.) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Мази 2. Линименты (жидкие мази) 3. Пасты 4. Суппозитории (свечи) 5. Стерильные порошки и таблетки для инъекций, растворимые непосредственно перед введением



- 1 Расскажите об «историческом пути» лекарственных средств. Назовите людей, оказавших наибольшее влияние на становление лекарственной медицины.
- 2 Что такое галеновые препараты? Как получали их в старину? Как получают сейчас? Приведите примеры галеновых препаратов из вашей домашней аптечки.
- 3 Объясните термины «наркоз», «анестезия», «алкалоид». Что значит купировать приступ болезни?
- 4 К какому классу органических веществ может быть отнесён нитроглицерин? Запишите уравнение гидролиза нитроглицерина и уравнение получения его из глицерина.
- 5 Составьте уравнения возможных реакций салициловой кислоты с раствором гидроксида натрия.
- 6 Составьте уравнение реакции хлороформа с хлором на свету. Каков механизм этой реакции?
- 7 Объясните термины «иммунитет», «вакцина», «антибиоз», «антибиотики», «абстинентный синдром», «анальгетики».
- 8 Составьте уравнение гидролиза салолла. Укажите и объясните условия проведения этой реакции.
- 9 В чём отличие химиотерапии от фармакотерапии? Подтвердите свой ответ примерами.
- 10 На какие группы делят антибиотики по их противомикробному действию?
- 11 На чём основано лечебное действие антибиотиков? Каковы возможные побочные эффекты неграмотного применения этих препаратов?
- 12 Какие известные вам гормоны используют в качестве лечебных препаратов? С какой целью?
- 13 В чём заключается принципиальная разница действия наркотических и ненаркотических анальгетиков?
- 14 Перечислите факторы, влияющие на лечебное действие лекарств. В чём причины этого влияния?
- 15 В чём смысл деления антибиотиков на основные и резервные?
- 16 Прочитайте рассказ М. Булгакова «Морфий». Каково ваше мнение о судьбе его главного героя?

Глава восьмая

Химический практикум

Практическая работа № 1

Качественный анализ органических соединений

Обнаружение углерода и водорода

Определение углерода и водорода в органическом соединении (парафин)

Одним из методов обнаружения углерода и водорода в веществе является сожжение его в смеси с мелким порошком оксида меди (II). Углерод образует с кислородом оксида меди (II) углекислый газ, а водород — воду. При этом оксид меди (II) восстанавливается до металлической меди, например:



Смесь 1—2 г оксида меди (II) и ~0,2 г парафина хорошо перемешайте и поместите на дно пробирки. Сверху

насыпьте ещё немного оксида меди (II). Заткните верхнюю часть пробирки небольшим кусочком ваты и насыпьте на него тонкий слой белого порошка безводного сульфата меди (II). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в комочек ваты с сульфатом меди (II). Укрепите пробирку в лапке штатива, как показано на рисунке 83. Нижний конец газоотвод-

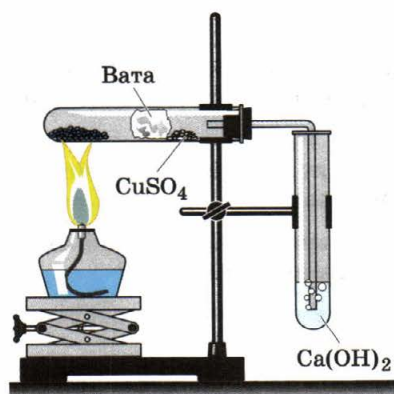


Рис. 83. Определение состава продуктов окисления органического вещества

ной трубки должен быть погружён в пробирку с известковой водой (раствор гидроксида кальция). Нагрейте пробирку в пламени горелки. Если пробка плотно закрывает пробирку, то через несколько секунд из газоотводной трубки начнут выходить пузырьки газа. Как только известковая вода помутнеет, пробирку с ней следует удалить и продолжать нагревание, пока пары воды не достигнут белого порошка сульфата меди (II) и не вызовут его посинение.

После изменения окраски сульфата меди (II) следует прекратить нагревание.

Вопросы

1. Почему помутнел раствор известковой воды? Напишите уравнение реакции.

2. Почему белый порошок сульфата меди (II) стал голубым? Напишите уравнение реакции.

Выводы: обнаружив образовавшиеся в результате реакции углекислый газ и воду, вы установили наличие в исследованном веществе углерода и водорода. Так как эти элементы не содержались в добавленном оксиде меди (II), то они могли находиться только во взятом для анализа органическом веществе.

В последующих опытах и практических работах выводы делайте самостоятельно.

Обнаружение галогенов (проба Бейльштейна)

Галогены можно обнаружить при помощи реакции окрашивания пламени, предложенной русским химиком Ф. Ф. Бейльштейном.

Для проведения опыта требуется медная проволока длиной около 10 см, загнутая на конце петлей и вставленная другим концом в небольшую пробку (рис. 84).

Держась за пробку, прокалите петлю проволоки до исчезновения посторонней окраски пламени. Остывшую петлю, покрышуюся чёрным налётом оксида меди (II), опустите в пробирку

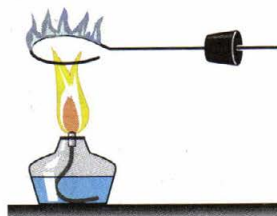


Рис. 84.
Определение
галогена
в хлороформе

с хлороформом, затем смоченную веществом петлю вновь внесите в пламя горелки. Немедленно появляется характерная зеленовато-голубая окраска пламени, так как образующиеся при сгорании летучие галогениды меди окрашивают пламя горелки.

Практическая работа № 2

Углеводороды

Получение и свойства метана

В пробирку поместите выданную учителем смесь безводного ацетата натрия и натронной извести 1 : 2. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и закрепите наклонно вверх в лапке штатива. Содержимое пробирки нагрейте в пламени спиртовки. Напишите уравнение протекающей реакции.

Выделяющийся газ пропустите через подкисленный раствор перманганата калия и бромную воду (если она отсутствует, то можно воспользоваться аналогом — иодной водой, которую готовят, приливая 2—3 капли спиртовой настойки иода к 1—2 мл воды). Что наблюдаете?

Выделяющийся газ подожгите. Обратите внимание на характер горения. Напишите уравнение реакции горения метана.

Вопросы

1. Почему не наблюдается изменения окраски раствора перманганата калия и бромной воды при пропускании через них метана?
2. О чём свидетельствует характер пламени метана?

Получение и свойства этилена (этена)

Пробирку на $\frac{1}{4}$ заполните гранулами технического полиэтилена (содержащего следы катализатора Циглера—Натта), закройте пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в лапке штатива горизонтально с небольшим наклоном (рис. 85). Содержимое нагрейте на пламени спиртовки. Напишите уравнение реакции деполимеризации полиэтилена.

Выделяющийся этилен пропустите через подкисленный раствор перманганата калия и бромную (иодную) воду. Что наблюдаете? Напишите уравнения протекающих реакций.

Переверните пробку в пробирке газоотводной трубкой вверх (осторожно, горячая пробирка!) и подожгите выделяющийся этилен. Обратите внимание на характер пламени этилена, сравните его с пламенем метана. Напишите уравнение реакции горения этилена.

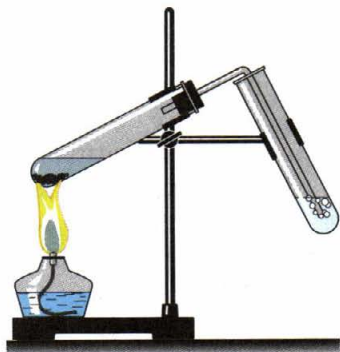


Рис. 85. Получение этилена

Вопросы

1. Чем обусловлен различный характер горения метана и этилена?
2. Какими способами получают этилен в лаборатории и в промышленности? Напишите уравнения реакций.
3. Почему этилен обесцвечивает растворы бромной воды и перманганата калия?

Получение и свойства ацетилена

В сухой прибор для получения газов поместите 2 кусочка карбида кальция, завернутые в фильтровальную бумагу. С помощью пипетки добавьте в пробирку несколько капель насыщенного раствора хлорида натрия (с водой реакция протекает слишком бурно). Закройте прибор пробкой с газоотводной трубкой. Напишите уравнение реакции карбида кальция с водой.

Выделяющийся газ пропустите через подкисленный раствор перманганата калия и бромную воду. Что наблюдаете?

Подожгите газ у конца газоотводной трубочки. Отметьте характер горения ацетилена.

По окончании опыта после того, как перестал выделяться ацетилен, выньте из пробирки пробку с газоотводной трубкой и добавьте в пробирку каплю раствора фенолфталеина. Что наблюдаете?

Вопросы

1. Зачем кусочки карбида кальция заворачивают в фильтровальную бумагу?
2. Почему ацетилен обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия?
3. Почему ацетилен горит коптящим пламенем?
4. Почему фенолфталеин изменяет окраску при добавлении к продуктам реакции гидролиза карбида кальция?

Практическая работа № 3

Спирты

Растворимость спиртов в воде

В отдельные пробирки налейте по 1—2 мл этилового и изоамилового (изопентилового) спиртов. Добавьте к ним по 2—3 мл воды и взболтайте. Отметьте, что этиловый спирт полностью растворился в воде, а изоамиловый спирт отделяется при отстаивании в виде маслянистого слоя над водой.

Вопросы

1. В чём причина различного поведения спиртов в воде?
2. Почему изоамиловый спирт отслаивается над водой, а не наоборот?
3. Какие жидкие органические вещества при смешивании с водой будут образовывать слой над водой?

Окисление этилового спирта оксидом меди (II)

На конце медной проволоки сделайте 5—6 витков спирали (можно обернуть её вокруг авторучки или карандаша). В пробирку налейте 5 мл этилового спирта. Накалите медную спираль в пламени спиртовки, чтобы медь покрылась чёрным налётом оксида, а затем быстро опустите её в пробирку со спиртом. Напишите уравнение протекающей реакции.

Данную операцию повторите десять раз. Обратите внимание на появление запаха образующегося ацетальдегида и на изменения, происходящие со спиралью.

Вопросы

1. Протекает ли данная реакция при комнатной температуре?
2. Возможно ли дальнейшее окисление уксусного альдегида оксидом меди (II) до уксусной кислоты?

Окисление этилового спирта дихроматом калия

В пробирке смешайте 2 мл 5% -го раствора дихромата калия и 1 мл 20% -го раствора серной кислоты. Отметьте цвет раствора. Добавьте к окислительной смеси 0,5 мл этилового спирта. Отметьте изменение цвета раствора. Почувствуйте появление характерного запаха образующегося уксусного альдегида.

Вопросы

1. Почему изменяется цвет окислительной смеси после добавления этилового спирта? Напишите уравнение протекающей реакции.
2. Можно ли заменить серную кислоту в данной реакции на соляную?
3. Окисляются ли в аналогичных условиях третичные спирты?

Получение глицерата меди

В пробирку налейте около 1 мл 10% -го раствора сульфата меди (II) и добавьте немного 10% -го раствора гидроксида натрия до образования голубого осадка гидроксида меди (II).

К полученному осадку добавьте по каплям глицерин. Взболтайте смесь. Отметьте превращение голубого осадка в раствор тёмно-синего цвета.

Вопросы

1. Какая реакция лежит в основе получения гидроксида меди (II)? Напишите уравнение этой реакции.
2. Почему при добавлении глицерина к осадку гидроксида меди (II) осадок растворяется? С чем связано интенсивное окрашивание раствора? Напишите уравнение реакции глицерина с гидроксидом меди (II).
3. Будут ли этиловый и изоамиловый спирты реагировать с гидроксидом меди (II)?

Альдегиды и кетоны

Реакция «серебряного зеркала»

В пробирку, содержащую 1 мл формалина (10% -й водный раствор формальдегида), прибавьте несколько капель аммиачного раствора оксида серебра. Пробирку слегка нагрейте на спиртовке.

Вопросы

1. Что наблюдается в пробирке?
2. Почему поверхность стекла становится зеркальной?
3. Напишите уравнение реакции.

Окисление формальдегида гидроксидом меди (II)

В пробирку налейте 4—5 мл раствора формальдегида, 3—4 мл раствора гидроксида натрия и при встряхивании по каплям добавляйте раствор сульфата меди (II) до появления нерастворяющегося осадка. Верхнюю часть смеси осторожно нагрейте в пламени спиртовки до кипения. Наблюдайте изменение окраски осадка.

Вопросы

1. Почему изменилась окраска осадка? Напишите уравнение протекающих реакций.
2. Какое соединение образуется в результате окисления формальдегида гидроксидом меди (II)?

Окисление бензальдегида кислородом воздуха

Каплю бензальдегида поместите на часовое стекло и оставьте на воздухе. Через 15—30 мин отметьте образование белых кристаллов по краям капли.

Вопрос

Какое соединение образуется в результате взаимодействия бензальдегида с кислородом воздуха? Напишите уравнение реакции.

Получение ацетона из ацетата натрия

В сухую пробирку, снабжённую газоотводной трубкой, поместите около 0,1 г безводного ацетата натрия и закрепите её в штативе горизонтально. Нижний конец газоотводной трубки опустите в пробирку с водой. Сначала наблюдается плавление ацетата натрия, затем вспучивание соли и выделение паров ацетона, который концентрируется в пробирке с водой. Через несколько секунд реакция прекращается. В пробирке с водой ощущается характерный запах ацетона. После того как пробирка с ацетатом натрия остынет, добавьте в неё 1 каплю концентрированной соляной кислоты. Отметьте наблюдаемое явление.

Вопросы

1. С помощью какой реакции вы получили ацетон? Запишите её уравнение.

2. Что наблюдается при добавлении соляной кислоты в колбу с реакционной смесью? Какой газ образуется? Напишите уравнение реакции.

Практическая работа № 5

Карбоновые кислоты

Растворимость карбоновых кислот в воде

В одну пробирку налейте 1—2 мл воды и добавьте 2—3 капли уксусной кислоты. Взболтайте. В другую пробирку также налейте 1—2 мл воды и добавьте 0,1—0,2 г бензойной кислоты. Взболтайте. Отметьте различие в поведении уксусной и бензойной кислот. Пробирку с бензойной кислотой нагрейте на пламени спиртовки до растворения. Охладите пробирку. Добавьте к выпавшему осадку немного раствора гидроксида натрия.

Вопросы

1. В чём причина различной растворимости органических кислот в воде?

2. Что наблюдается при добавлении гидроксида натрия к бензойной кислоте? Напишите уравнение реакции.

Химические свойства карбоновых кислот

В первую пробирку налейте 2—3 мл раствора уксусной кислоты и добавьте немного раствора лакмуса. Наблюдайте изменение окраски индикатора. Запишите уравнение электролитической диссоциации уксусной кислоты как слабого электролита.

Во вторую пробирку налейте 4—5 мл раствора уксусной кислоты и добавьте немного стружки или порошка магния. Что происходит? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

В третью пробирку налейте 4—5 мл раствора уксусной кислоты, насыпьте немного порошка оксида меди (II). Закрепите пробирку в пробиркодержателе и нагрейте на пламени спиртовки. Что происходит? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

В четвёртую пробирку налейте 2—3 мл раствора сульфата меди (II), добавьте немного раствора щёлочи до появления голубого студневидного осадка. Затем прилейте раствор уксусной кислоты до полного растворения осадка. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

В пятую пробирку налейте 2—3 мл разбавленного раствора гидроксида натрия, добавьте 2—3 капли фенолфталеина и прилейте раствор уксусной кислоты. Что происходит? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

В шестую пробирку поместите кусочек мрамора и прилейте 3—4 мл раствора уксусной кислоты. Что происходит? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

В седьмую пробирку налейте 4—5 мл раствора уксусной кислоты и добавьте 2—3 мл раствора силиката натрия. Что происходит? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Вопросы

1. Какие металлы будут реагировать с уксусной кислотой, а какие нет?

2. В каком случае протекают реакции ионного обмена между растворами электролитов? Сформулируйте правило Бертолле и проиллюстрируйте его примерами проведённых опытов.

Получение сложного эфира

В пробирку налейте 2 мл изоамилового (изопентилового) спирта, 2 мл уксусной кислоты и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, нагрейте пробирку на водяной бане в течение нескольких минут (рис. 86). После охлаждения добавьте в пробирку несколько миллилитров воды. При этом образуется слой изоамилового эфира уксусной кислоты (изоамилацетата) с характерным запахом грушевой эссенции.

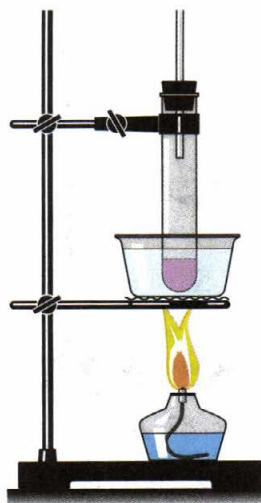


Рис. 86.
Получение
сложного эфира

Вопросы

1. Как называется взаимодействие кислот со спиртами? Напишите уравнения реакций этилового спирта и изоамилового спирта с уксусной кислотой.

2. Для чего в реакционную смесь, содержащую спирт и карбоновую кислоту, добавляют концентрированную серную кислоту?

Практическая работа № 6

Углеводы

Действие аммиачного раствора оксида серебра на глюкозу

В пробирку, содержащую 1—2 мл раствора глюкозы, прилейте 1—2 мл аммиачного раствора оксида серебра и нагрейте пробирку на кипящей водяной бане. Что наблюдаете?

Вопрос

Какая форма глюкозы (открытая или циклическая) даёт реакцию «серебряного зеркала»? Напишите уравнение реакции.

Действие гидроксида меди (II) на глюкозу



Рис. 87. Действие гидроксида меди (II) на глюкозу

а) В пробирку прилейте 0,5 мл раствора глюкозы и 2 мл раствора гидроксида натрия. К полученной смеси добавьте 1 мл раствора сульфата меди (II). Что наблюдаете?

б) К полученному раствору аккуратно добавьте 1 мл воды и нагрейте на пламени спиртовки пробирку, укрепив её наклонно так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора (рис. 87). Прекратите нагревание, как только начнётся изменение цвета.

Вопросы

1. Почему образовавшийся вначале осадок гидроксида меди (II) растворяется с образованием прозрачного синего раствора? Наличием каких функциональных групп в глюкозе обусловлена эта реакция? Напишите уравнение реакции.

2. Почему при нагревании происходит изменение цвета реакционной смеси с синего на оранжево-жёлтый? Что представляет собой жёлто-красный осадок? Наличие какой функциональной группы в глюкозе является причиной данной реакции? Напишите уравнение реакции.

Действие аммиачного раствора оксида серебра на сахарозу

а) В пробирку, содержащую 1—2 мл раствора сахарозы в воде, прилейте 1—2 мл аммиачного раствора оксида серебра и нагрейте пробирку на кипящей водяной бане. Что наблюдаете?

б) В пробирку, содержащую 1—2 мл раствора сахарозы в воде, добавьте несколько капель разбавленной серной кислоты и нагрейте на кипящей водяной бане в течение 5—10 мин. Затем охлаждённый раствор доведите до слабощелочной реакции (проба на лакмус) раствором щёлочи. К полученному раствору добавьте 1—2 мл аммиачного раствора оксида серебра и нагрейте пробирку на кипящей водяной бане.

Вопросы

1. Почему сахароза не даёт реакцию «серебряного зеркала»?

2. Какие процессы происходят с сахарозой при нагревании её раствора с кислотой? Почему после нагревания проба с аммиачным раствором оксида серебра даёт положительный результат? Напишите уравнение гидролиза сахарозы.

Действие иода на крахмал

Приготовьте крахмальный клейстер по следующей методике: в стакан с 20 мл воды, нагретой до кипения, добавьте 2 г крахмала, хорошо размешайте образовавшуюся суспензию до образования прозрачного коллоидного раствора — крахмального клейстера. Налейте в пробирку 2—3 мл охлаждённого клейстера и добавьте несколько капель спиртового раствора иода. Отметьте изменение цвета. Нагрейте смесь в пробирке. Какие изменения наблюдаются? Данная реакция является качественной реакцией на крахмал.

Практическая работа № 7

Амины. Аминокислоты. Белки

Образование солей анилина

В пробирку налейте 0,5 мл анилина и 3 мл дистиллированной воды. Взболтайте. Что наблюдаете? В пробирку добавьте соляной кислоты до полного растворения анилина в воде. Добавьте в пробирку 1—2 мл раствора щёлочи. Что наблюдаете?

Вопросы

1. Почему при добавлении соляной кислоты происходит растворение анилина? Напишите соответствующее уравнение реакции.

2. Почему при добавлении щёлочи анилин выделяется из водного раствора? Напишите уравнение реакции.

Бромирование анилина

В пробирку налейте 0,5 мл анилина и 0,5 мл дистиллированной воды. Прибавьте по каплям бромной воды до появления осадка.

Вопросы

1. Почему обесцвечивается бромная вода?
2. Каково строение образующегося осадка? Напишите уравнение реакции.

Амфотерные свойства аминокислот

В пробирку налейте 2—3 мл раствора карбоната натрия и всыпьте щепотку глицина. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Поместите в пробирку немного кристалликов глицина, смочите их несколькими каплями соляной кислоты и нагрейте. Что наблюдаете? Вылейте несколько капель образовавшегося раствора на часовое стекло. Наблюдайте образование при охлаждении кристаллов соли глицина. Напишите уравнение реакции.

Вопросы

1. Какие свойства глицина проявляются в каждой из этих реакций?
2. Сравните форму кристаллов глицина и гидрохлорида глицина. Чем они отличаются?

Получение медной соли глицина

В пробирку, содержащую 2 мл раствора глицина, добавьте 1 г порошка оксида меди (II) и нагрейте до кипения.

Вопросы

1. Чем обусловлено появление голубой окраски раствора?
2. Каково строение образующейся соли?

Денатурация белка

Приготовьте раствор белка. Для этого белок куриного яйца растворите в 150 мл воды. В пробирку налейте 4—5 мл раствора белка и нагрейте на спиртовке до ки-

пения. Отметьте помутнение раствора. Охладите содержимое пробирки и разбавьте водой в 2 раза.

Вопросы

1. Почему раствор белка при нагревании мутнеет?
2. Почему образующийся при нагревании осадок не растворяется при охлаждении и разбавлении водой?

Осаждение белка солями тяжёлых металлов

Данный опыт иллюстрирует применение белка как противоядия при отравлении солями тяжёлых металлов.

В две пробирки налейте по 1—2 мл раствора белка и медленно, при встряхивании, по каплям добавьте в одну пробирку насыщенный раствор сульфата меди (II), а в другую — раствор ацетата свинца. Отметьте образование труднорастворимых солеобразных соединений белка.

Цветные реакции белков

Ксантопротеиновая реакция. В пробирку налейте 2—3 мл раствора белка и прибавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты. Нагрейте содержимое пробирки, при этом образуется жёлтый осадок. Охладите смесь и добавьте раствор аммиака до щелочной реакции (проба на лакмус). Окраска переходит в оранжевую.

Биуретовая реакция. В пробирку налейте 2—3 мл раствора белка и 2—3 мл раствора гидроксида натрия, затем 1—2 мл раствора сульфата меди (II). Появляется фиолетовое окрашивание.

Практическая работа № 8

Идентификация органических соединений

В вашем распоряжении имеется газовая горелка и набор реактивов:

- 1) водный раствор NaOH;
- 2) H_2SO_4 разбавленная;

- 3) водный раствор Na_2CO_3 ;
- 4) водный раствор KMnO_4 ;
- 5) бромная вода;
- 6) водный раствор CuSO_4 ;
- 7) аммиачный раствор оксида серебра;
- 8) вода.

В двух пробирках содержатся следующие вещества:

I вариант

- а) бензойная кислота,
- б) анилин;

II вариант

- а) глюкоза,
- б) бензойная кислота;

III вариант

- а) формалин,
- б) этиловый спирт;

IV вариант

- а) глюкоза,
- б) сахароза;

V вариант

- а) уксусная кислота,
- б) этиловый спирт;

VI вариант

- а) глюкоза,
- б) глицерин.

С помощью минимального числа реагентов (указанных в начале работы) определите содержимое каждой из пробирок. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Практическая работа № 9

Действие ферментов на различные вещества

Действие амилазы слюны на крахмал

Тщательно прополощите рот водой. Наберите 2—4 мл слюны в маленький мерный цилиндр. Добавьте в цилиндр воды до объема в 10 мл.

Полученный раствор содержит фермент амилазу, который вы и будете изучать.

Смешайте 5 мл раствора крахмала и 1 мл раствора фермента в маленькой мензурке или пробирке. Через 30 с после перемешивания возьмите каплю полученного раствора и проверьте её на содержание крахмала, перемешав её с каплей раствора иода на предметном стекле. Спустя ещё 30 с проверьте следующую каплю смеси на содержание крахмала. Если крахмал ещё присутст-

вует, то повторяйте тест каждые 30 с до тех пор, пока больше не обнаружите крахмала в смеси.

Запишите общее время, необходимое для того, чтобы исчез весь крахмал.

Две новые порции смеси растворов фермента и крахмала (2,5 мл раствора крахмала и 0,5 мл раствора фермента) в двух пробирках поместите в стаканчики с водой: в одном вода охлаждена с помощью льда или снега до температуры 10 °С, а другой — с тёплой водой при 35—40 °С (приблизительно). Каждые 30 с отбирайте по 1 капле смеси растворов крахмала и фермента и смешивайте с каплей раствора иода на предметном стекле. Повторяйте это, пока не обнаружите, что в растворе исчез крахмал.

Запишите затраченное время, сделайте вывод о влиянии температуры на работу фермента.

Действие дегидрогеназы на метиленовый синий (стиральная синька)

Аптечный формалин разбавьте водой до получения 0,5%-го раствора формальдегида (с учётом его первоначальной концентрации).

В две пробирки налейте по 5 мл некипячёного молока (лучше свежего), добавьте с помощью пипетки по 15 капель 0,5%-го раствора формальдегида и по 5 капель (с помощью другой пипетки) раствора метиленового синего (можно и просто разбавленных синих чернил). Краситель постепенно бледнеет, обесцвечивается. Это происходит потому, что к его молекуле присоединяется водород, «отобранный» у формальдегида при участии фермента дегидрогеназы (объясните этимологию названия фермента), который содержится в коровьем молоке.

Налейте в обе пробирки немного подсолнечного масла, чтобы изолировать реакционную смесь от воздуха и таким образом предотвратить окисление обесцвеченного красителя кислородом воздуха.

Первую пробирку поставьте в пустой стаканчик, а вторую поместите в стаканчик с тёплой водой (35—40 °С).

Отметьте, что особенно быстро краситель будет обесцвечиваться во второй пробирке, температура которой близка к температуре тела млекопитающих. Это «работает» дегидрогеназа: она переносит атомы водорода от формальдегида к метиленовому синему.

Продуйте с помощью стеклянной трубки и резиновой груши через реакционную смесь воздух — краситель снова восстановит свой цвет.

Действие каталазы на пероксид водорода

Каталаза — это фермент, катализирующий разложение пероксида водорода:



Пероксид водорода образуется в некоторых растительных и животных клетках в качестве побочного продукта обмена веществ. Соединение это токсично для клеток, и каталаза обеспечивает эффективное его удаление. Это один из наиболее быстро работающих ферментов: при 0 °С одна молекула каталазы разлагает в 1 с до 50 000 молекул пероксида водорода.

Налейте в пробирки по 2 мл раствора перекиси водорода (имеющегося в каждой аптечке).

В первую пробирку опустите с помощью пинцета кусочек сырого мяса. Что наблюдаете? Поднесите к отверстию пробирки тлеющую лучинку. Что наблюдаете?

Во вторую пробирку опустите кусочек сырого картофеля и поднесите к отверстию тлеющую лучинку. Что наблюдаете?

Возьмите кусочек сырого картофеля, приблизительно такой же, какой использовали в предыдущем опыте, положите его в ступку с небольшим количеством мелкого чистого песка. Измельчите пестиком песок с картофелем и перенесите полученный материал в третью пробирку. Можно измельчить картофель и на крупной тёрке.

Обратите внимание на большую активность размельчённой ткани картофеля по сравнению с его целым кусочком. Почему?

В четвёртую и пятую пробирки опустите по кусочку варёного мяса и варёного картофеля. Что наблюдаете? Почему?

Практическая работа № 10

Анализ лекарственных препаратов

Анализ лекарственных препаратов — производных салициловой кислоты

Для исследования возьмём:

- 1) салициловую кислоту (*o*-гидроксibenзойная кислота);
- 2) аспирин, ацетилсалициловую кислоту (салициловый эфир уксусной кислоты);
- 3) салол (фениловый эфир салициловой кислоты).

Напишите структурные формулы указанных соединений. Укажите, в чём состоит различие в строении этих соединений, какие функциональные группы входят в состав каждого из соединений (карбоксильная, фенольный гидроксил, сложноэфирная группа). Опишите лекарственное действие этих соединений.

Разотрите в ступке таблетки каждого из этих лекарств. Перенесите в пробирки по 0,1 г каждого лекарства (приблизительно одна пятая часть таблетки). Для сравнения свойств можно взять аспирин различного производства, например английский, немецкий, российский. Добавьте в каждую пробирку 2—3 мл дистиллированной воды и отметьте растворимость лекарств в воде. Нагрейте на спиртовке пробирки с веществами до кипения. Что наблюдаете?

Внесите в пробирки приблизительно по 0,1 г лекарственных препаратов и добавьте по 2—3 мл этанола. Что наблюдаете? Нагрейте на спиртовке пробирки до полного растворения осадков.

Сравните растворимость лекарственных препаратов в воде и этаноле.

Взболтайте по 0,1 г препарата с 2—3 мл воды и добавьте по 2—3 мл разбавленного раствора щёлочи (NaOH). Изменилась ли растворимость веществ? Объяс-

ните наблюдаемые явления, напишите уравнения соответствующих реакций.

Взболтайте по 0,1 г каждого препарата с 2—3 мл воды и добавьте несколько капель раствора хлорида железа (III). Что наблюдаете? В каких пробирках произошло изменение окраски? Объясните наблюдаемое явление.

Анализ лекарственных препаратов — производных *n*-аминофенола

Для исследования возьмём:

- 1) парацетамол (*n*-N-ацетиламинофенол);
- 2) фенацетин (1-этокси-4-ацетаминобензол).

Напишите структурные формулы указанных соединений. Укажите, в чём состоит различие в строении этих соединений, какие функциональные группы входят в состав каждого из соединений (фенольный гидроксил, амид, простой эфир). Опишите лекарственное действие этих соединений.

Разотрите в ступке таблетки каждого из этих лекарств. Перенесите в пробирки по 0,1 г каждого лекарства (приблизительно одна пятая часть таблетки). Для сравнения свойств можно взять лекарства различного производства. Добавьте в каждую пробирку 2—3 мл воды и отметьте растворимость лекарств в воде. Нагрейте на спиртовке пробирки с веществами до кипения. Меняется ли растворимость лекарств в воде в зависимости от температуры?

Внесите в пробирки по 0,1 г лекарственного препарата и добавьте в каждую по 2—3 мл этанола. Отметьте растворимость веществ в этаноле. Нагрейте пробирки до кипения. Что наблюдаете?

Взболтайте по 0,1 г каждого препарата с 2—3 мл воды и добавьте несколько капель хлорида железа (III). Что наблюдаете? В какой пробирке произошло изменение окраски? Объясните наблюдаемое явление.

Приложения

1. Тепловые эффекты реакций горения некоторых органических соединений

Вещество	Формула	Теплота сгорания, кДж/моль
Метан	CH_4	891
Этан	C_2H_6	1561
Пропан	C_3H_8	2222
<i>n</i> -Бутан	C_4H_{10}	2880
<i>n</i> -Пентан	C_5H_{12}	3539
<i>n</i> -Гексан	C_6H_{14}	4198
<i>n</i> -Гептан	C_7H_{16}	4857
<i>n</i> -Октан	C_8H_{18}	5516
Этен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1412
Пропен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	2060
Бутен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2720
Пентен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3378
Гексен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	4037
Метанол	CH_3OH	764
Этанол	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	1410
Пропанол-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	2065
Бутанол-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	2721
Пентанол-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3378

2. Относительные молекулярные массы органических соединений

	—	—H	—OH	—Cl	—Br	—NO ₂	—NH ₂	—CH ₃	—CHO	—COOH
H	1	2	18	36,5	81	47	17	16	30	46
CH ₃ —	15	16	32	50,5	95	61	31	30	44	60
C ₂ H ₅ —	29	30	46	64,5	109	75	45	44	58	74
C ₃ H ₇ —	43	44	60	78,5	123	89	59	58	72	88
C ₄ H ₉ —	57	58	74	92,5	137	103	73	72	86	102
C ₅ H ₁₁ —	71	72	88	106,5	151	117	87	86	100	116
C ₁₅ H ₃₁ —	211	212	228	246,5	291	257	227	226	240	256
C ₁₇ H ₃₅ —	239	240	256	274,5	319	285	255	254	268	284
CH ₂ =CH—	27	28	—	62,5	107	73	43	42	56	72
C ₆ H ₅ —	77	78	94	112,5	157	123	93	92	106	122

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ

§ 1.	Предмет органической химии. Органические вещества	3
§ 2.	Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова	9
§ 3.	Строение атома углерода	17
§ 4.	Валентные состояния атома углерода.	23

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Строение органических соединений

§ 5.	Классификация органических соединений	29
§ 6.	Основы номенклатуры органических соединений	39
§ 7.	Изомерия и её виды	45

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Реакции органических соединений

§ 8.	Типы химических реакций в органической химии	52
§ 9.	Типы реакционноспособных частиц и механизмы реакций в органической химии. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений	57

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Углеводороды

§ 10.	Алканы	69
§ 11.	Алкены	87
§ 12.	Алкины	106
§ 13.	Алкадиены	117
§ 14.	Циклоалканы	128
§ 15.	Ароматические углеводороды	136
§ 16.	Природные источники углеводородов	154

ГЛАВА ЧЕТВЁРТАЯ.

Кислородсодержащие соединения

§ 17.	Спирты	165
§ 18.	Фенолы	183
§ 19.	Альдегиды и кетоны	195
§ 20.	Карбоновые кислоты	206
§ 21.	Сложные эфиры. Жиры.	224

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Углеводы

§ 22. Углеводы, их классификация и значение	234
§ 23. Моносахариды. Гексозы. Глюкоза. Фруктоза.	240
§ 24. Дисахариды. Сахароза. Полисахариды. Крахмал и целлюлоза	250

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

Азотсодержащие соединения

§ 25. Амины	263
§ 26. Аминокислоты.	272
§ 27. Белки	279
§ 28. Нуклеиновые кислоты	289

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

Биологически активные соединения

§ 29. Витамины.	299
§ 30. Ферменты.	307
§ 31. Гормоны	317
§ 32. Лекарства	330

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

Химический практикум

Практическая работа № 1. Качественный анализ органических соединений.	344
Практическая работа № 2. Углеводороды.	346
Практическая работа № 3. Спирты	348
Практическая работа № 4. Альдегиды и кетоны	350
Практическая работа № 5. Карбоновые кислоты	351
Практическая работа № 6. Углеводы	353
Практическая работа № 7. Амины. Аминокислоты. Белки	355
Практическая работа № 8. Идентификация органических соединений.	357
Практическая работа № 9. Действие ферментов на различные вещества	358
Практическая работа № 10. Анализ лекарственных препаратов	361

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Тепловые эффекты реакций горения некоторых органических соединений	363
2. Относительные молекулярные массы органических соединений	364

Учебное издание

**Габриелян Олег Сергеевич
Остроумов Игорь Геннадьевич
Пономарев Сергей Юрьевич**

ХИМИЯ

10 класс

Углубленный уровень

Учебник

Зав. редакцией *Т. Д. Гамбурцева*
Ответственный редактор *Т. Д. Гамбурцева*
Художественный редактор *О. А. Новотоцких*
Художественное оформление *Ю. В. Христин*
Технический редактор *И. В. Грибкова*
Компьютерная верстка *С. Л. Мамедова*
Корректор *Е. Е. Никулина*

В соответствии с Федеральным законом от 29.12.2010 г. № 436-ФЗ
знак информационной продукции на данное издание не ставится

Сертификат соответствия
№ РОСС RU. АЕ51. Н 16508.



Подписано к печати 25.03.14. Формат 60 × 90¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура «Школьная». Печать офсетная.
Усл. печ. л. 23,0. Тираж 20 000 экз. Заказ А-975.

ООО «ДРОФА». 127018, Москва, Суцевский вал, 49.

**Предложения и замечания по содержанию и оформлению книги
просим направлять в редакцию общего образования издательства «Дрофа»:
127018, Москва, а/я 79. Тел.: (495) 795-05-41. E-mail: chief@drofa.ru**

**По вопросам приобретения продукции издательства «Дрофа»
обращаться по адресу: 127254, г. Москва, Огородный проезд, д. 5, стр. 2.
Тел.: (495) 795-05-50, 795-05-51. Факс: (495) 795-05-52.**

Сайт ООО «ДРОФА»: www.drofa.ru

Электронная почта: sales@drofa.ru

Тел.: 8-800-200-05-50 (звонок по России бесплатный)

Отпечатано в типографии филиала ОАО «ТАТМЕДИА» «ПИК «Идел-Пресс».
420066, г. Казань, ул. Декабристов, 2.