

Е. А. Кайгородова
Д. В. Гавриленко
Н. А. Макарова

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кубанский государственный аграрный университет
имени И. Т. Трубилина»

Е. А. Кайгородова, Д. В. Гавриленко, Н. А. Макарова

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Учебное пособие

Краснодар
КубГАУ
2020

УДК 546 (075.8)

ББК 24.1

К15

Р е ц е н з е н т ы :

В. В. Посконин – доктор химических наук, профессор
(Кубанский государственный технологический университет);

Т. Е. Анцупова – кандидат биологических наук, профессор
(Кубанский государственный аграрный университет)

Кайгородова Е. А.

К15 Неорганическая и органическая химия: теоретические основы и практическое применение : учеб. пособие / Е. А. Кайгородова, Д. В. Гавриленко, Н. А. Макарова – Краснодар : КубГАУ, 2020. – 201 с.

ISBN 978-5-907346-38-3

В учебном пособии кратко изложен теоретический материал по основным разделам современной неорганической и органической химии, необходимый для освоения курса и сдачи зачета или экзамена. Содержит примеры решения задач, вопросы и задания для самостоятельной работы.

Предназначено для обучающихся по программам бакалавриата изучающих химию по направлениям подготовки: 35.03.04 Агротехнология (Защита растений), 35.03.04 Агротехнология (Селекция и генетика сельскохозяйственных культур, Технологии производства продукции растениеводства).

УДК 546 (075.8)

ББК 24.1

ISBN 978-5-907346-38-3

© Кайгородова Е. А.,
Гавриленко Д. В.,
Макарова Н. А., 2020
© ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный аграрный
университет имени
И. Т. Трубилина», 2020

Введение

Химия – это наука, изучающая вещества, их строение, свойства и превращения. Это дисциплина естественно-научного цикла, которую обучающиеся биологических специальностей аграрных вузов изучают на первом курсе.

Учебное пособие «Неорганическая и органическая химия: теоретические основы и практическое применение» адресовано обучающимся биологических направлений и специальностей аграрных вузов составлено по основным разделам дисциплины, включая свойства химических элементов.

В начале каждого раздела изложены теоретические основы. Объем раздела тесно увязан со сложностью темы и степенью ее трудности. Теоретический материал связан с конкретными вопросами прикладного характера, которые ориентированы на специальные дисциплины, такие как «Агрохимия», «Почвоведение» и другие, поэтому знания, получаемые по изучаемой дисциплине, обучающиеся с успехом могут применять на практике.

При изучении курса неорганической и органической химии большое значение имеет приобретение навыков в решении задач, что является одним из критериев получения прочных знаний и освоения компетенций.

В пособии авторы привели примеры решения задач различных типов с подробным объяснением хода их решения.

Для лучшего усвоения курса в конце каждого раздела приведены контрольные вопросы и задания по соответствующим темам.

1 Классификация неорганических соединений

1.1 Классификация и номенклатура

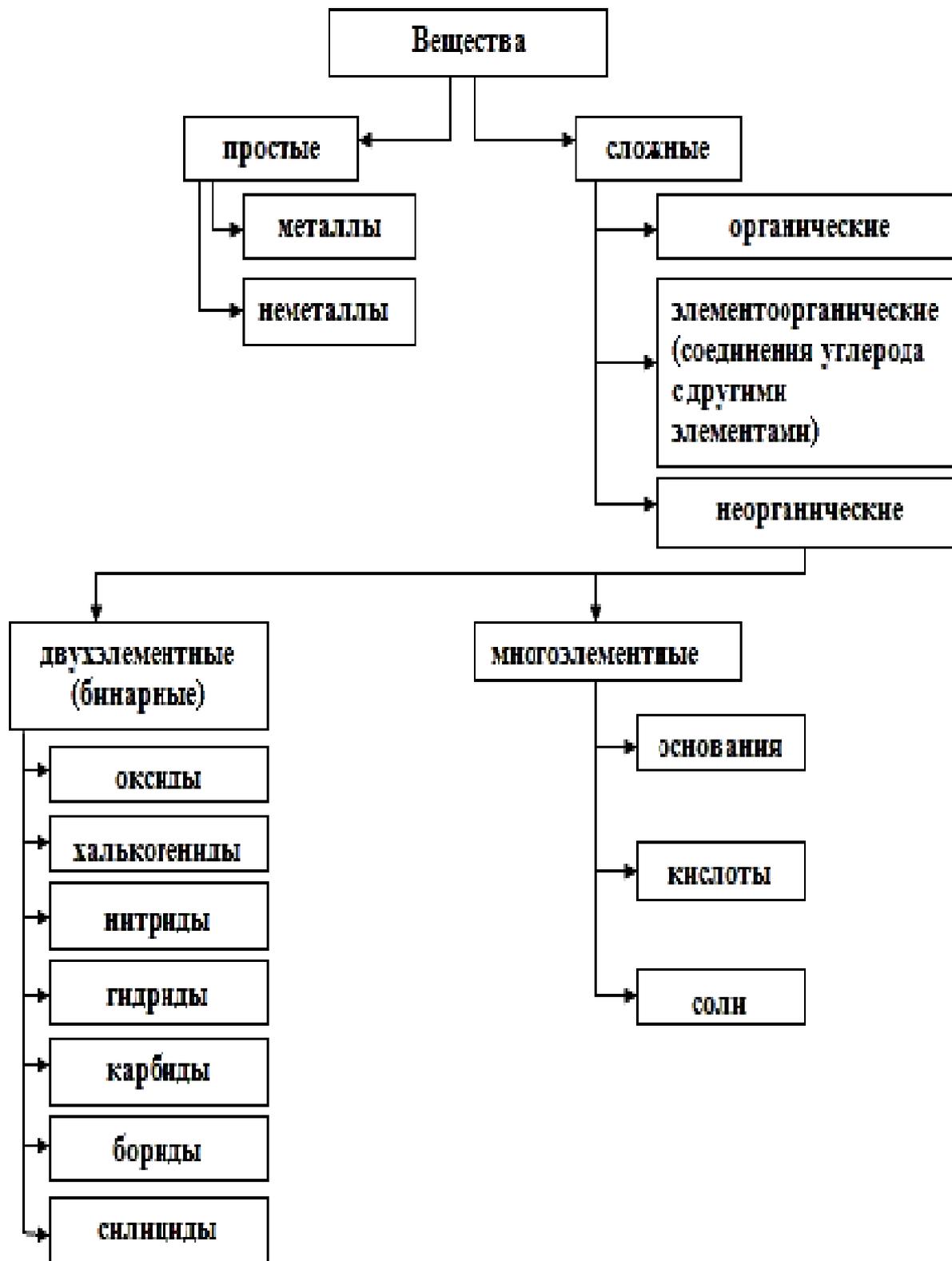


Рисунок 1 – Классификация веществ

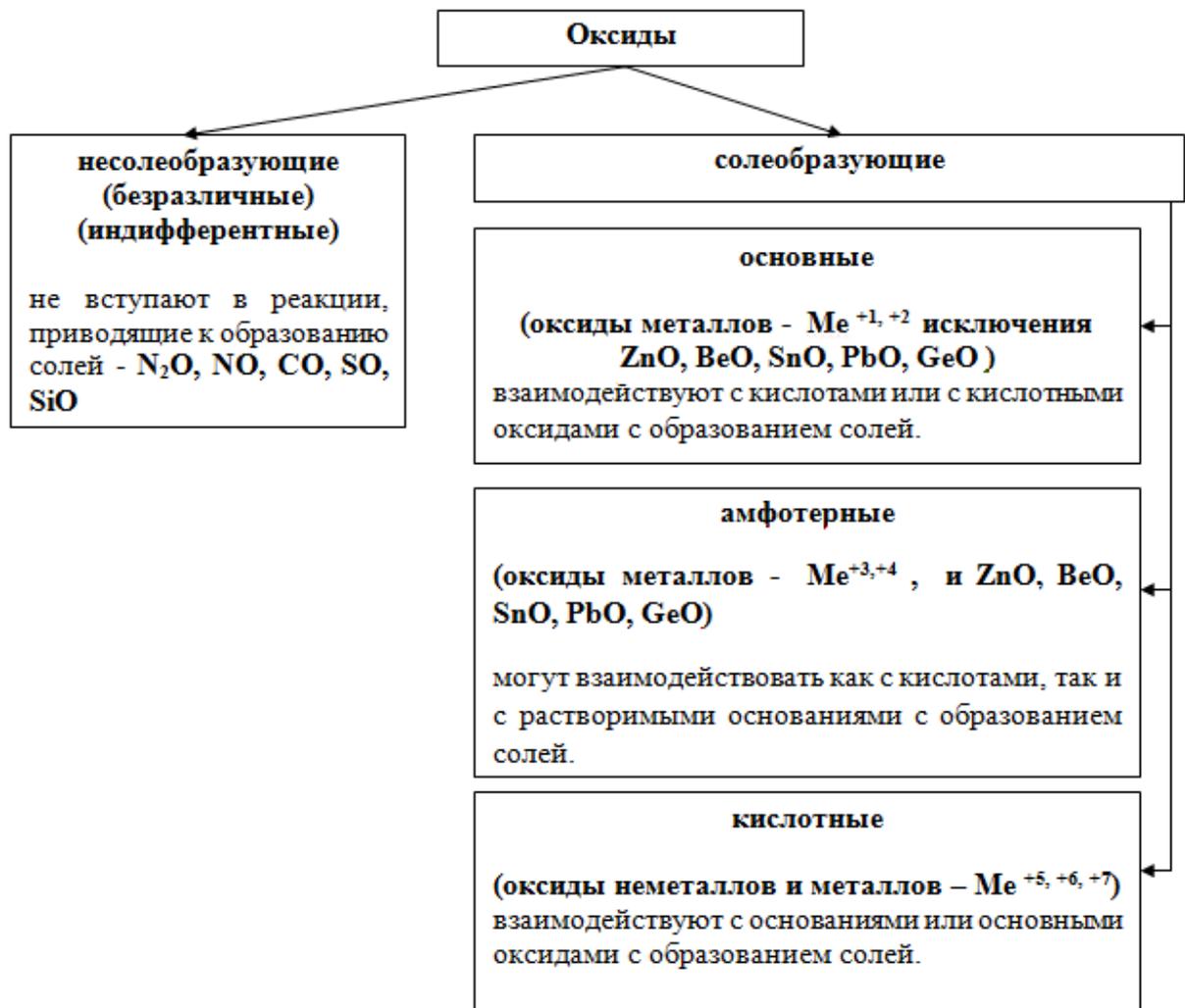


Рисунок 2 – Классификация оксидов

Кислоты – сложные вещества, состоящие из катионов водорода (H^+) связанных с кислотным остатком.

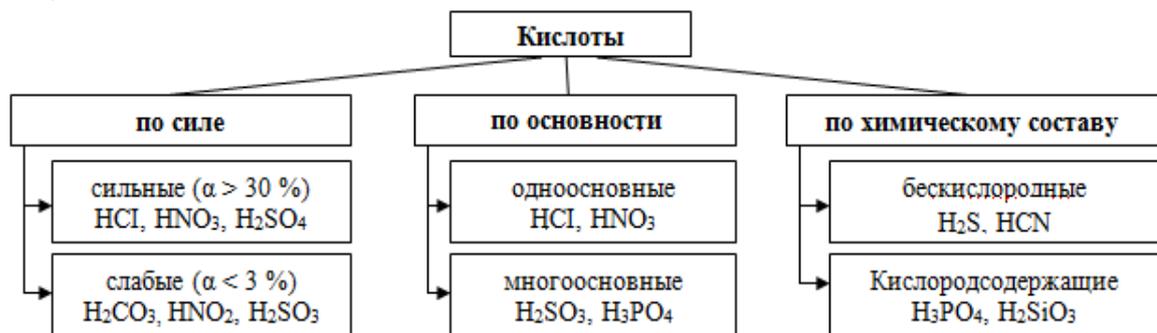


Рисунок 3 – Классификация кислот

Основания – сложные вещества, состоящие из катиона металла (Me^+) связанного с одной или несколькими гидроксильными группами.



Рисунок 4 – Классификация оснований

Соли – сложные вещества, состоящие из катионов металла (Me^+) связанных с кислотным остатком.

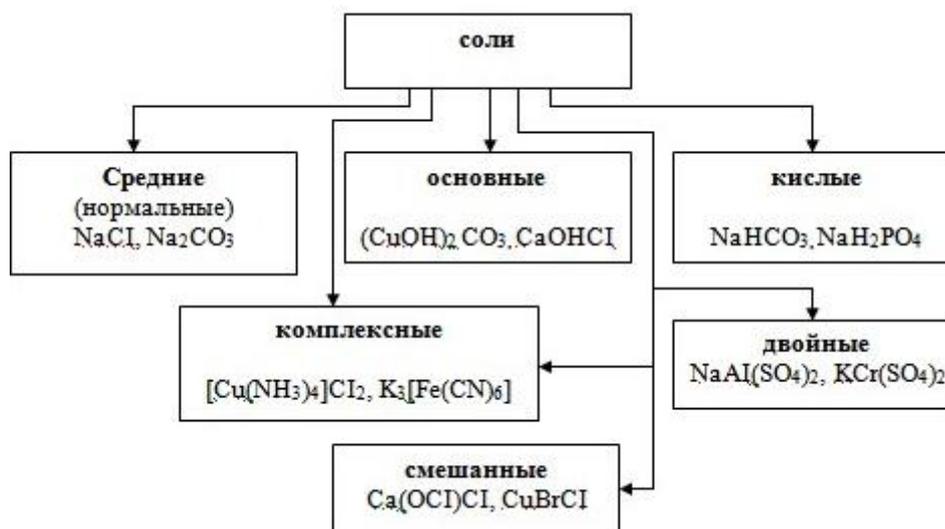


Рисунок 5 – Классификация солей

1.2 Номенклатура неорганических соединений

Названия двухэлементных (бинарных) соединений образуют называя по-русски более электроотрицательный элемент с окончанием **-ид**. Далее по-русски название менее электроотрицательного элемента (чаще всего металла), например: KCl – хлорид калия, Al_3C_4 – карбид алюминия.

Названия оснований составляют из слов «гидроксид» и названия элемента в родительном падеже на русском языке. Если элемент имеет переменную валентность, то ее указывают в скобках римскими цифрами, например: $Mn(OH)_3$ – гидроксид марганца (III), $Mn(OH)_4$ – гидроксид марганца (IV).

Бескислородные кислоты, называют добавляя к корню русского названия кислотообразователя или к названию группы атомов, например SCN^- – тиоциан) суффикс «**О**» и окончание

«водородная кислота»: HF – фтороводородная кислота, HSCN – тиоциановодородная кислота.

Названия кислородсодержащих кислот составляют из русского названия соответствующего кислотообразующего элемента с добавлением слова «**кислота**». Если кислотообразователь имеет высшую степень окисления, то в названии используют окончания **-ная** или **-овая**, например: H₂SO₄ – **серная** кислота, H₃AsO₄ – **мышьяковая** кислота. С понижением степени окисления элемента – кислотообразователя окончание изменяют в последовательности: **-новатая, -истая, -оватистая**.

Если один и тот же кислотный оксид образует несколько кислот, то к названию кислоты, имеющей в составе наименьшее количество атомов кислорода, добавляется приставка **-мета**, а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода, приставка **-орто** HPO₃ – **метафосфорная** кислота, H₃PO₄ – **ортофосфорная** кислота.

Названия солей образуют из названий кислотного остатка (аниона) в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже:

– средней соли: кислотный остаток + название катиона, например: SnSO₄ – **сульфат олова (II)**;

– основной соли: кислотный остаток + гидроксо + название катиона, например: (CaOH)₂ SO₄ – **сульфат гидроксокальция**;

– кислой соли: гидро + кислотный остаток + название катиона, например: Cu(HSO₄)₂ – **гидросульфат меди (II)**.

Контрольные вопросы и задания

1. Составьте формулы всех возможных солей, которые могут образоваться при взаимодействии кислот и оснований, приведенных ниже. Уравнение реакции получения одной из солей составьте в молекулярной, ионно-молекулярной и сокращенной ионно-молекулярной форме, все продукты реакций назовите:

1.1	RbOH	Fe(OH) ₃	HClO ₄	H ₂ SiO ₃
1.2	FrOH	Al(OH) ₃	HI	H ₂ TeO ₄
1.3	NaOH	Zn(OH) ₂	HClO ₃	H ₃ BO ₃
1.4	KOH	Ba(OH) ₂	H ₂ SO ₄	H ₃ AsO ₄
1.5	NH ₄ OH	Ni(OH) ₂	H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₄
1.6	Ba(OH) ₂	Fe(OH) ₂	HF	H ₂ SiO ₃
1.7	Ba(OH) ₂	Ni(OH) ₂	HClO ₂	H ₂ SO ₃
1.8	Sn(OH) ₂	Mg(OH) ₂	HNO ₂	H ₃ PO ₄
1.9	Ba(OH) ₂	KOH	HClO ₃	H ₂ SO ₃
1.10	LiOH	Al(OH) ₃	HClO	H ₂ SO ₃

1.11	NaOH	Ca(OH) ₂	HNO ₃	H ₂ SO ₃
1.12	Sr(OH) ₂	FrOH	HF	H ₃ AsO ₄
1.13	Sn(OH) ₂	Al(OH) ₃	HBr	H ₂ CO ₃
1.14	Ge(OH) ₂	Mg(OH) ₂	HNO ₂	H ₃ PO ₄
1.15	Ba(OH) ₂	CsOH	HClO ₂	H ₂ SO ₄

2. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения, перечислите продукты реакций:

- 2.1 $Zn \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 + NaOH \rightarrow ? \rightarrow ZnOHCl$
- 2.2 $Ni \rightarrow NiCl_2 + NaOH \rightarrow ? \rightarrow Ni(HSO_4)_2 \rightarrow ? \rightarrow NiO$
- 2.3 $C \rightarrow CO \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \xrightarrow{+t^0C} ? + H_2O \rightarrow ? \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$
- 2.4 $Al \rightarrow Al_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow ? \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_2Cl \rightarrow ? \rightarrow AlCl_3$
- 2.5 $Fe \rightarrow Fe_2O_3 + HCl \rightarrow ? \rightarrow Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^0, C} ? \rightarrow Fe(NO_3)_3$
- 2.6 $K \rightarrow KOH \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] \rightarrow ZnCl_2 \rightarrow Zn(OH)_2 \xrightarrow{t^0, C} ? \rightarrow Zn$
- 2.7 $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4OH \rightarrow NH_4H_2PO_4 \rightarrow ? \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 \rightarrow (NH_4)_3PO_4$
- 2.8 $Ca \rightarrow Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow Ca$
- 2.9 $Mg \rightarrow Mg(NO_3)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 \rightarrow MgO$
- 2.10 $P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow CaHPO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$
- 2.11 $Mg \rightarrow MgCl_2 + NaOH \rightarrow ? \rightarrow MgOHCl \rightarrow MgCl_2 \rightarrow ? \rightarrow MgCO_3 \rightarrow Mg(HCO_3)_2$
- 2.12 $Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow AlCl_3 + NaOH \rightarrow ? \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow AlPO_4$
- 2.13 $Li_2O \rightarrow LiOH \rightarrow LiHCO_3 \rightarrow ? \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^0, C} ? \rightarrow CaO$
- 2.14 $S \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow CoSO_4 \rightarrow ? \rightarrow CoO \rightarrow Co(NO_3)_2 \rightarrow CoOHNO_3$
- 2.15 $CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow CaHPO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow ?$

2 Современные представления о строении атома и периодическом законе Д. И. Менделеева

2.1 Строение атома

Атом – электронейтральная частица химического элемента, обладающая его химическими свойствами.

Атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого вращаются отрицательно заряженные электроны. Ядро каждого атома составляет его основу и определяет индивидуальные свойства элемента. Размер атома составляет приблизительно 10^{-8} см, а размер ядра 10^{-13} см, в ядре сосредоточена вся масса атома.

Согласно представлениям протонно-нейтронной теории, ядра атомов состоят из протонов (число протонов – **Z**, равно порядковому номеру элемента в периодической системе Д. И. Менделеева) и нейтронов (число нейтронов **N**). Сумма числа протонов и числа нейтронов, содержащихся в ядре атомов

каждого элемента, называется массовым числом атома, т. е. $A_r = Z + N$, поэтому число нейтронов равно $N = A_r - Z$.

Каждый химический элемент, как правило, представляет собой совокупность нескольких изотопов, этим объясняется тот факт, что атомные массы многих элементов нецелочисленные величины, так как атомная масса химического элемента это средняя величина атомных масс существующих изотопов с учётом распределения их в природе.

В химических реакциях ядра атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ, не изменяются. Изменения претерпевают только электронные оболочки.

Исследования квантовой механики показали, что электрон имеет двойственную природу (имеет свойства частицы и свойства волны). Двойственная природа электрона определяется уравнением Луи де Бройля $\lambda = h / mv$; где v – скорость движения электронов, h -постоянная Планка.

В этой связи движение электрона в атоме нельзя описать определённой траекторией, а можно лишь рассматривать определённую часть пространства, в которой нахождение электрона является наиболее вероятным.

Движение электрона в атоме описывается дифференциальным уравнением Э. Шредингера, устанавливающим соотношение между энергией электрона и волновой функцией, определяющей плотность электронного облака. Волновую функцию или амплитуду электронной волны называют также атомной орбиталью или электронным облаком.

Околоядерное пространство, в котором с большой вероятностью может находиться электрон, называется **атомной орбиталью (АО)**.

Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами), получившими название квантовых чисел. Они определяют размер (n), форму (l) и ориентацию атомной орбитали в магнитном пространстве (m_l). Занимая ту или другую АО, электрон образует электронное облако. Формы электронных облаков аналогичны АО (рисунок 6).

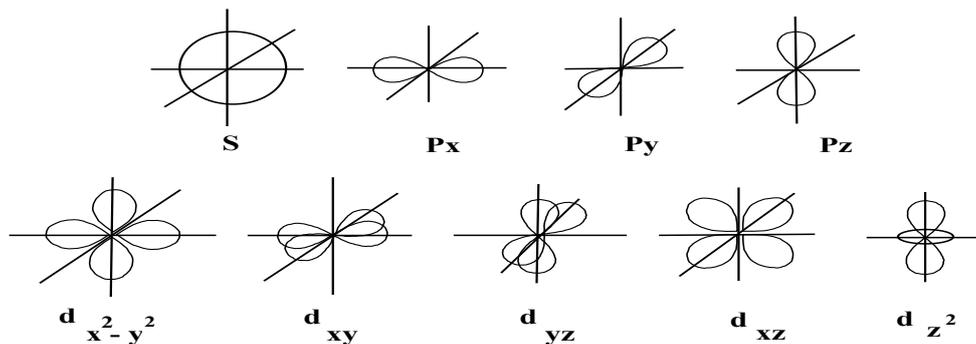


Рисунок 6 – Формы электронных орбиталей

Главное квантовое число n характеризует энергию электрона и размеры орбитали, т.е. энергетический уровень орбитали. n принимает значения целых чисел от 1 до ∞ и определяется номером периода в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева. Совокупность электронов в атоме, обладающих одинаковым значением n , называют электронным слоем. Слои обозначают натуральным рядом цифр или букв.

n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического уровня	K	L	M	N	O	P	Q

Орбитальное квантовое число l определяет энергию электрона на подуровне и форму электронных орбиталей (рисунок 6). Орбитальное квантовое число l принимает целочисленные значения от 0 до величины $(n - 1)$: $l = 0, 1, 2, 3, 4 (n - 1)$. Для $n = 1$ $l = 0$; для $n = 2$ $l = 0, 1$; для $n = 3$ $l = 0, 1, 2$ и т. д.

Число подуровней в каждом энергетическом уровне равно его главному квантовому числу (табл. 3). Больше четырёх подуровней не заполняется, т.к. значения $l = 0, 1, 2, 3$ описывают электроны в атомах всех известных элементов. АО, для которых орбитальное число принимают значения $l = 0, 1, 2, 3$, соответственно называют s -, p -, d -, f - орбиталями, а электроны, занимающие эти орбитали, соответственно s -, p -, d -, f – электронами.

Магнитное квантовое число m_l характеризует магнитный момент и расположение электронных облаков в пространстве (см. рисунок 1). Число возможных значений магнитного квантового числа при заданном l равно $2l + 1$, при этом m_l изменяется от $-l$ через 0 до $+l$ (см. таблицу 2). Так если $l = 3$ то m_l имеет семь значений ($2 \cdot 3 + 1 = 7$): $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Спиновое квантовое число m_s характеризует движение электрона вокруг своей оси как по часовой, так и против часовой стрелки, что условно обозначается $+1/2$ и $-1/2$.

Энергетическое состояние электрона схематически обозначают в виде квантовых (энергетических) ячеек \square .

Электроны в этих ячейках обозначаются разнонаправленными стрелками $\square \uparrow \downarrow$. Это соответствует графической формуле распределения электронов в атоме гелия.

Следовательно, число состояний электрона в поле ядерных сил атома определяется четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l , m_s .

Распределение электронов в атоме элементов по атомным орбиталям определяется принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Хунда.

Принцип минимума энергии предполагает последовательность размещения электронов по АО в невозбуждённом атоме должна отвечать наибольшей связи их с ядром, т. е. электрон должен обладать наименьшей энергией. Согласно **правил Клеchkовского** в многоэлектронных атомах энергия электрона зависит не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l .

Первое правило Клеchkовского: электрон обладает наименьшей энергией на той электронной оболочке, где сумма квантовых чисел $n + l$ минимальна. В тех случаях, когда сумма $n + l$ одинакова, то для распределения электронов по электронным подуровням пользуются вторым правилом Клеchkовского.

Второе правило Клеchkовского: электрон обладает минимальной энергией на подуровне с меньшим значением главного квантового числа n .

Например, после $3p$ подуровня будет заполняться $4s$ подуровень, для которого $n = 4$, а $l = 0$. Следовательно, $\sum 4 + 0 = 4$. После $4s^2$ заполняется $3d$ подуровень для которого $n = 3$, а $l = 2$ ($\sum n + l = 3 + 2 = 5$). Из таблицы 2 видно, что подуровню s соответствует орбитальное квантовое число $l = 0$, d – соответствует $l = 2$.

Принцип Паули: В атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырёх квантовых чисел, т.е. на АО могут находиться не более двух электронов с противополо-

ложными спинами $\downarrow\uparrow$. Согласно принципу Паули, максимальное число электронов на энергетическом уровне равно $N = 2 n^2$ (см. таблицу 2).

Таблица 1 – Значения квантовых чисел

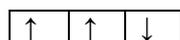
n	l	m_l	m_s	Состояние электрона	Число электронов	
					на подуровне	на уровне
1	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	1s	2	2
2	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	2s	2	8
	1	-1, 0, +1		2p	6	
3	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	3s	2	18
	1	-1, 0, +1		3p	6	
	2	-2, -1, 0, +1, +2		3d	10	
4	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	4s	2	32
	1	-1, 0, +1		4p	6	
	2	-2, -1, 0, +1, +2		4d	10	
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3		4f	14	

Правило Хунда: определяет размещение электронов в пределах энергетического подуровня - электроны в пределах энергетического подуровня размещаются таким образом, чтобы их суммарное спиновое число имело максимальное значение.

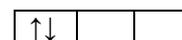
Так для 2 *p*-орбитали заселенность подуровня равна 3. Варианты размещения электронов следующие:



$$\Sigma s = 3/2$$



$$\Sigma s = 1/2$$



$$\Sigma s = 1/2$$

Таким образом, размещение электронов в первом случае энергетически более выгодное.

Строение электронных оболочек атомов тесно связано с расположением элементов в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева. Порядковый номер элемента указывает на заряд ядра его (число протонов) и на число электронов.

Номер периода (главное квантовое число *n*) указывает на число энергетических уровней и на число подуровней на данном энергетическом уровне. А квадрат главного квантового числа определяет число квантовых ячеек на уровне.

В зависимости от того, на каком энергетическом подуровне располагается последний электрон, элементы делятся на *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы. При этом *s*-элементы находятся в главных подгруппах 1-й и 2-й групп периодической системы, *p*-элементы нахо-

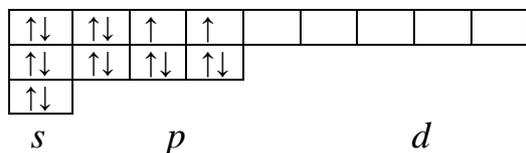
дятся в главных подгруппах 3, 4, 5, 6, 7 и 8-й групп периодической системы; *d*-элементы находятся в побочных подгруппах всех групп периодической системы.

У *s*- и *p*-элементов на внешнем энергетическом уровне число электронов соответствует номеру группы периодической системы, а у *d*-элементов на внешнем уровне 1–2 электрона.

Распределение электронов по уровням и подуровням в атоме записывается в виде электронных формул. Чтобы составить электронную или графическую формулу любого элемента, надо знать номер химического элемента. Номер периода, где находится этот элемент, а также номер группы и подгруппы (главная или побочная) находят в периодической системе. Электронная формула серы будет состояться следующим образом: порядковый номер серы 16, следовательно у атома серы 16 электронов; так как, сера находится в третьем периоде ($n = 3$), то ее электроны располагаются на трёх энергетических уровнях.

Первый и второй энергетический уровни полностью заполнены электронами. Валентные электроны располагаются на 3-ем энергетическом уровне на *s*- и *p*-орбиталях. Третий уровень состоит из трёх подуровней ($3s, 3p, 3d$) на третьем уровне будет 9 (n^2) энергетических ячеек, т.к. сера находится в шестой группе главной (A) подгруппе, то на внешнем энергетическом уровне у неё будет 6 электронов: $3s^2 3p^4$. В свете сказанного электронная формула атома серы будет иметь следующий вид ${}_{16}\text{S } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

Электронно-графическая формула распределения электронов атома серы по квантовым ячейкам имеет вид:



Распределение электронов в атоме по уровням, подуровням и орбиталям описывают электронно-графические формулы.

В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположными спинами (принцип Паули). Орбитали одного подуровня заполняются таким образом, чтобы суммарное спиновое квантовое число было максимальным (правило Хунда).

степень окисления +5

степень окисления +7

2.2 Периодический закон и периодическая система

Д. И. Менделеева

Строение электронных оболочек атомов тесно связано с расположением элементов в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева. В 1913 г. Мозли раскрыл физический смысл порядкового номера, заключающийся в том, что порядковый номер элемента указывает на заряд ядра (число протонов) и на число электронов.

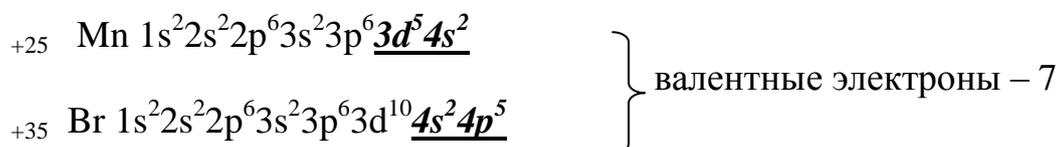
Современная формулировка периодического закона: *Свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений этих элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов.*

Периодическая система химических элементов – графическое изображение периодического закона. Периодическая система состоит из периодов (горизонтальные ряды) и групп (вертикальные ряды).

Период – это горизонтальный ряд элементов, расположенных по возрастанию порядковых номеров, который начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом. Исключения – 1 период (начинается элементом водородом) и VII–незавершенный. Периоды бывают *малые* (1, 2, 3) и *большие* (4, 5, 6, 7). *Группа* – вертикальный ряд элементов, имеющих высшую валентность в оксидах и других соединениях. Эта валентность равна номеру группы (физический смысл) и показывает число валентных электронов. Группы подразделяется на *главную подгруппу (А)* и *побочная подгруппа (Б)*.

Для элементов главных подгрупп номер группы соответствует числу электронов на внешнем энергетическом уровне.

Главную причину деления на подгруппы рассмотрим на примере атомов марганца и брома, ниже приведены их электронные формулы:



По количеству валентных электронов эти элементы совпадают, поэтому попадают в VII группу. Но валентные электроны качественно отличаются и по форме, и по энергии, поэтому и попадают в разные подгруппы.

Свойства химических элементов периодически повторяются, потому что периодически повторяются конфигурации валентных электронов их атомов.

В главную подгруппу входят s- и p-элементы, а побочную составляют d- и f-элементы.

У s- и p-элементов на внешнем энергетическом уровне число электронов соответствует номеру группы периодической системы, эти электроны называют валентными, они участвуют в образовании связи.

У d-элементов число валентных электронов определяется как сумма: число s-электронов внешнего электронного уровня плюс число d-электронов предвнешнего электронного уровня.

По числу электронов на внешнем энергетическом уровне атомы элементов делятся на металлы, неметаллы и благородные газы.

Металлы – элементы, у атомов которых на внешнем энергетическом уровне находятся 1–3 электрона; это элементы s-семейства (кроме водорода, бора и гелия), d, f - и некоторые p-элементы. В химических реакциях атомы металлов только отдают электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы. Мерой металлических свойств может служить *энергия ионизации*. Чем эта энергия меньше, тем ярче выражены металлические свойства.

Неметаллы – элементы, атомы которых содержат на внешнем энергетическом уровне от 4 до 7 электронов (исключение составляют водород и бор). У неметаллов *ярче выражена способность принимать электроны с превращением их в анионы*. Чем больше сродство атома к электрону, тем сильнее в нём выражены свойства неметалла.

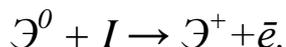
Благородные газы – элементы, на внешнем энергетическом уровне атомов которых 8 электронов или 2 (гелий). Всего инертных газов 6.

Изменение свойств химических элементов и их соединений в периодической системе

Важнейшими свойствами химических элементов являются:

Металлические свойства – это способность атомов элементов отдавать электроны. Количественной характеристикой металлических свойств является *энергия ионизации (I) (потенциал ионизации)*.

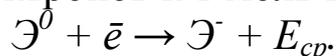
Энергия ионизации атома (I) – это количество энергии, которое необходимо для отрыва 1 моль электронов от 1 моль атомов элемента.



Чем меньше I , тем легче атом отдает электрон, тем сильнее выражены металлические свойства элемента.

Неметаллические свойства – это способность атомов элемента присоединять электроны. Количественной характеристикой неметаллических свойств элемента является *сродство к электрону (E_{cp})*.

Сродство к электрону – это энергия, которая выделяется при присоединении 1 моль электронов к 1 моль нейтральных атомов.



Чем выше E_{cp} , тем легче атом присоединяет электрон, тем сильнее неметаллические свойства элемента.

3. *Электроотрицательность* элемента – это способность атомов элемента притягивать к себе электроны других атомов, которые участвуют в образовании химических связей.

Относительная электроотрицательность – это отношение абсолютной электроотрицательности атома элемента к абсолютной электроотрицательности

$$\text{Э.О.} = \frac{\text{абс.э.о.}(ат.эл - та)}{\text{абс.э.о.}(ат.Li)},$$

где э.о.(Li) принята за 1 (min),

э.о. (F) = 4 (max) – по Полингу.

Чем более выражены металлические свойства, тем ниже электроотрицательность и напротив, чем менее выражены неметаллические свойства, тем выше электроотрицательность.

Изменение свойств элементов по группам и периодам (общая закономерность):

в малых периодах (2 и 3) слева направо:

- заряд ядер атомов увеличивается;
- число электронных слоев не изменяется;
- радиус атома уменьшается;
- сила взаимодействия электронов внешнего слоя с ядром увеличивается;
- прочность связи электронов внешнего слоя с ядром увеличивается;
- энергия ионизации увеличивается;
- сродство к электрону увеличивается;
- электроотрицательность увеличивается;
- металлические свойства убывают;
- неметаллические свойства увеличиваются.

в группах сверху вниз:

- число электронных слоев атомов увеличиваются;
- радиус атомов увеличивается;
- число электронов на внешнем слое одинаково;
- прочность связи электронов внешнего слоя с ядром уменьшается;
- энергия ионизации уменьшается;
- сродство к электрону уменьшается;
- электроотрицательность уменьшается;
- металличность увеличивается;
- неметалличность уменьшается.

В больших периодах и побочных подгруппах изменение свойств происходит сложнее, чем в малых периодах и главных подгруппах.

Изменение свойств соединений химических элементов

1. Водородные соединения:

а) по периоду

I-A	II-A	III-A	IV-A	V-A	VI-A	VII-A
R-H	RH ₂	RH ₃	RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl

Гидриды, твердые солеподобные соединения H⁺

Летучие соединения (H⁺)

полярность связи увеличивается
кислотные свойства увеличиваются

б) в главной подгруппе

V-A	VII-A
NH ₃	HF
PH ₃	HCl
AsH ₃	HBr
SbH ₃	HI

устойчивость соединений увеличивается;
кислотные свойства увеличиваются

2. Оксиды: по периоду

I-A	II-A	III-A	IV-A	V-A	VI-A	VII-A
R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇

основные

амфотерные

кислотные

основные свойства уменьшаются, кислотные увеличиваются

3. Гидроксиды по периоду

I-A	II-A	III-A	IV-A	V-A	VI-A	VII-A
ROH	R(OH) ₂	R(OH) ₃	H ₂ RO ₃	H ₃ RO ₄	H ₂ RO ₄	HRO ₄
NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
основные		амфотерные	кислотные			

основные свойства уменьшаются. кислотные свойства увеличиваются

4. Оксиды и гидроксиды по группе (главная подгруппа)

	II-A (оксиды)	II-A гидроксиды	IV-A	VI-A	
Основные свойства увеличиваются	BeO(амфот.)	Be(OH) ₂ (амфот.)	H ₂ RO ₃	H ₂ RO ₄	Кислотные свойства уменьшаются
	MgO	Mg(OH) ₂	H ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	
	CaO	Ca(OH) ₂	H ₂ SiO ₃	H ₂ SeO ₄	
	SrO	Sr(OH) ₂	H ₂ SnO ₃	H ₂ TeO ₄	

Контрольные вопросы и задания

16 - 29 Дайте характеристику элементов, составьте электронные формулы и представьте графически размещение электронов по квантовым ячейкам для элементов. Проанализируйте возможности разъединения спаренных электронов при возбуждении атомов с образованием валентных электронов в соответствии с теорией спин – валентности.

№ Варианта	Элементы	№ Варианта	Элементы
16	Углерод, железо	23	Азот, олово
17	Азот, марганец	24	Фосфор, медь
18	Кислород, медь	25	Йод, магний
19	Фтор, кальций	26	Хлор, цинк
20	Германий, натрий	27	Кислород, рубидий
21	Мышьяк, литий	28	Сера, алюминий
22	Кадмий, бром	29	Бор, барий

3 Современные представления о химической связи и строении молекул

Свойства веществ и их реакционная способность зависят не только от состава, строения молекул, но и от типа химической связи между атомами.

Химическая связь возникает, только если уменьшается энергия системы взаимодействующих атомов. Молекулярное состояние вещества при обычных условиях значительно устойчивее, чем атомное. Образование химических связей обусловлено взаимодействием атомов, приводящим к перекрыванию электронных облаков за счет сил притяжения между электронными оболочками и ядрами этих атомов.

Для определения типа химической связи важно использовать такое свойство атомов как – электроотрицательность.

Электроотрицательность – способность атома элемента притягивать к себе общую электронную плотность при образовании химической связи с другими атомами. Значение электроотрицательности напрямую указывает на выраженность металлических и неметаллических свойств атома. Чем электроотрицательность выше, тем сильнее у атома выражены неметаллические свойства.

Пользуясь значениями электроотрицательностей, можно судить о смещении электронов при взаимодействии атомов в сторону более электроотрицательного атома и делать выводы о типе химической связи (ковалентная или ионная), о полярности связи. Опытные данные свидетельствуют, что если разность (Δ) между электроотрицательностями атомов образующих химическую связь больше 1,7, то связь ионная, если меньше – ковалентная. Например, в соединениях:

KBr
ЭО (Br) = 2,8;
ЭО (K) = 0,8;
 Δ ЭО = 2,8 – 0,8 = 2,0 $\Delta > 1,7$
связь ионная

H – Cl
ЭО (Cl) = 3,0;
ЭО (H) = 2,1;
 Δ ЭО = 3,0 – 2,1 = 0,9 $\Delta < 1,7$
связь ковалентная
полярная

Br₂
ЭО (Br) = 2,8;
 Δ ЭО = 2,8 – 2,8 = 0
связь
ковалентная
неполярная.

Важно понимать, что молекулы, состоящие их атомов неметаллов, ионной связи не образуют.

Для описания химических связей в любых молекулах, в настоящее время наибольшее распространение получили два подхода:

- 1) метод валентных связей (ВС);
- 2) метод молекулярных орбиталей (МО).

В зависимости от того, насколько обобществленной является электронная плотность химической связи между несколькими атомами различают: 1) локализованную (электронная пара химической связи сконцентрирована в пределах двух наиболее близко расположенных друг от друга ядер); 2) делокализованную (электронная плотность расположена между тремя и более ядрами).



Рисунок 7 – Виды химических связей

Ковалентная связь – химическая связь, возникающая путем перекрывания электронных орбиталей атомов и обобществления электронной пары.

Таблица 2 – Значения относительных электроотрицательностей элементов

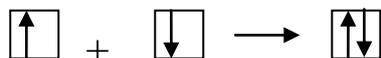
H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,5	Sn 1,8	Sb 1,9	Tl 2,1	I 2,15

Изображение ковалентной связи:

с помощью электронов в виде точек



квантовых ячеек



в виде черточек



Механизмы образования ковалентной связи

1. Обменный

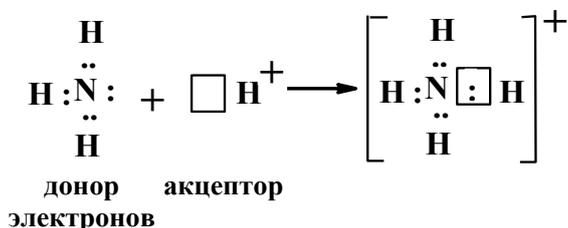
– неполярная ковалентная связь, например в молекуле Br₂



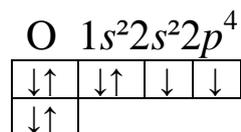
– полярная ковалентная связь



2. Донорно-акцепторный предполагает, что при образовании химической связи один атом предоставляет готовую пару электронов, являясь при этом донором электронов, а другой атом – акцептор электронной плотности, предоставляет свободную орбиталь. По такому механизму образован катион аммония из молекулы аммиака NH₃ и катиона водорода H⁺, атом азота – донор электронов, а атом водорода – акцептор.

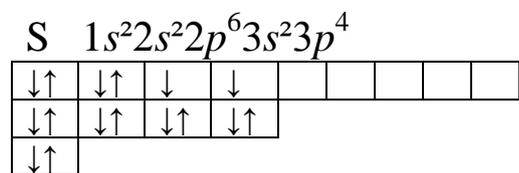


Донорно–акцепторный механизм образования ковалентной связи имеет место в комплексных соединениях. Например, образование сложного комплексного иона [Cu(NH₃)₄]²⁺ осуществляется по донорно–акцепторному механизму. Cu – d-элемент. Строение атома и иона Cu²⁺ приведено далее:



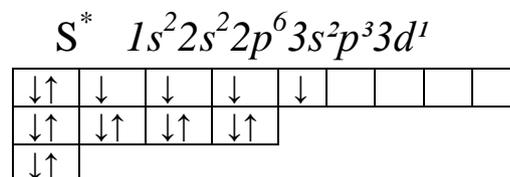
Отсутствует, т. к. нет свободных ячеек

Валентность II



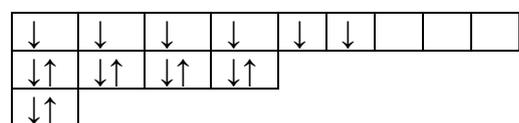
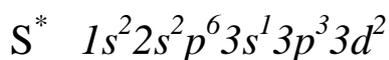
s p d

Валентность II



s p d

Валентность IV



s p d

Валентность VI

Из представленных выше схем видно, что числом неспаренных электронов определяется валентность атомов в нормальном и возбуждённом состояниях.

Направленность, обусловлена определенной конфигурацией и расположением в пространстве электронных облаков. Метод ВС подразумевает участие в образовании ковалентной связи не только «чистых» атомных орбиталей, но и «смешанных», так называемых гибридных. Гибридизация предполагает, что первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали новой одинаковой формы и энергии, при чем, количество гибридных орбиталей равно числу исходных.

Различают неполярную и полярную ковалентную связь. Смещение электронного облака при образовании химической связи происходит в сторону более электроотрицательного атома, в молекуле при этом возникает электрический момент диполя. Чем выраженнее у атомов образующих химическую связь различия в значениях электроотрицательностей, тем больше характер связи между ними отличается от ковалентного и приближается к ионному.

Электронное облако смещается в сторону более электроотрицательного атома, что приводит к смещению центров тяжести положительных и отрицательных зарядов, такие молекулы называются диполями. Расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов называют длиной диполя. Полярность связи, оценивают величиной ее дипольного момента, представляющего собой произведение длины диполя (l) на абсолютное значение заряда электрона (e):

$$\mu = l \cdot e.$$

В зависимости от того, каким образом происходит перекрывание электронных облаков различают σ -, π -, и δ -связи.

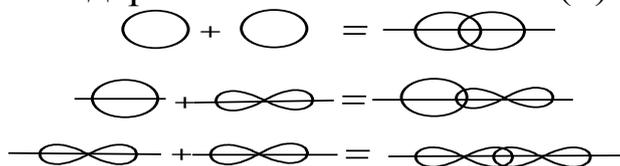
Если перекрывание электронных облаков, идущее по линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов называют σ -связью.

Перекрывание электронных облаков над и под линией, соединяющей ядра атомов, осуществляется за счет π -связи. В случае, если d -электронные облака, расположенные в параллельных плоскостях, перекрываются всеми четырьмя лепестками, такую связь называют дельта связью (δ). В молекулах с двойной и тройной связью имеются и σ - и π -связи.

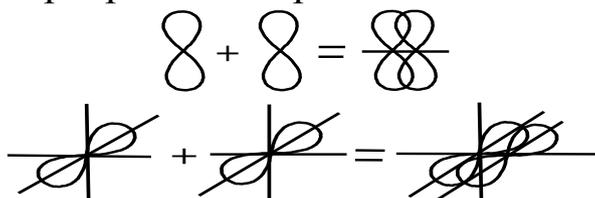
Понятия «полярность связи» и «полярность молекулы» следует различать. Так в молекулах оксидов углерода, σ - и π -связь $C=O$ полярны, а молекула CO_2 неполярна, так как суммарный дипольный момент молекулы равен нулю.

Способы перекрывания электронных облаков

1. Вдоль межъядерной оси – сигма связь (σ)

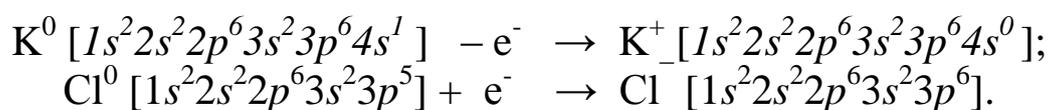


2. По обе стороны от межъядерной оси – за счет бокового (латерального) перекрывания орбиталей – пи-связь (π)



Ионная связь. Тип химической связи, возникающий только при взаимодействии атомов, резко отличающихся значениями электроотрицательностей, т. е. между типичными металлами и типичными неметаллами.

Типичные металлы при химическом взаимодействии, имеющие на внешнем энергетическом уровне 1–2 электрона, отдают их атому неметалла, который приобретает завершённый энергетический уровень и превращается в отрицательно заряженный ион, а атом, отдавший электроны – в положительно заряженный ион. Например, KCl:



Между образовавшимися ионами осуществляется электростатическое взаимодействие, приводящее к образованию химического соединения. Химическая связь между ионами, осуществляемая силами электростатического притяжения, называется ионной или электровалентной связью.



Соединения, образовавшиеся за счёт притяжения ионов, называются ионными или гетерополярными. Ионные соединения состоят из молекул только в парообразном состоянии.

Ионная связь отличается от ковалентной ненаправленностью в пространстве и ненасыщаемостью. С точки зрения квантово-механической теории валентности резкого различия между ионной и ковалентной полярной связью не существует, ионная связь это предельный случай полярной ковалентной связи.

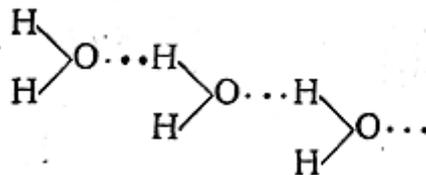
Металлическая связь – сильно делокализованный тип химической связи, возникающий в том случае, когда атомы имеют мало валентных электронов по сравнению с количеством свободных валентных орбиталей, валентные электроны слабо удерживаются ядром ввиду малой энергии ионизации. Наличие в металле избытка так называемых свободных электронов (электронного газа) характеризует многие общие для всех металлов свойства: металлический блеск, теплопроводность и электрическую проводимость.

Свободные электроны связывают друг с другом ионы металла, находящиеся в узлах кристаллической решетки.

Данный вид связи характерен для простых веществ металлов и их сплавов, а так же для интерметаллических соединений. Металлическая связь ненасыщенна и ненаправлена.

Водородная связь. Взаимодействие между молекулами может осуществляться не только за счёт донорно-акцепторных связей, но и за счёт сил Ван-дер-Ваальса (дисперсионного, ориентационного и индукционного взаимодействия) и водородной связи.

Водородная связь обусловлена способностью атома водорода одной молекулы, связанного химически с атомом с высокой электроотрицательностью (фтор, кислород) соединиться ещё с атомом этого же элемента из другой молекулы. Водородную связь изображают пунктиром



Водородная связь – менее прочный тип связи, но в тоже время, она оказывает влияние на многие уникальные свойства веществ, вызывая ассоциацию (объединение) их молекул, что приводит к увеличению их температуры кипения, замерзания, плотности. Водородная связь определяет структуру белков, нуклеиновых кислот. Различают межмолекулярный, характерный для неорганических соединений, и внутримолекулярный, пресущий для соединений органической природы типы водородной связи.

Контрольные вопросы

30-44 Определите тип химической связи в молекулах соединений. Составьте электронные схемы образования молекул с ковалентной связью. Определите валентность и степени окисления атомов в молекуле. Электронными уравнениями изобразите процессы образования ионов из атомов для соединений с ионным типом связи.

№ вопроса	Соединения					
30	Fe ₂ O ₃	I ₂	NaBr	NH ₄ ⁺	SO ₂	
31	Al	NaI ₂	AsH ₃	Li ₂ O	Br ₂	
32	I ₂	Mn ₂ O ₃	CH ₄	ZnSO ₄	SiO ₂	
33	NH ₃	CO ₂	CuBr ₂	BaO	F ₂	
34	HF	Al ₂ O ₃	(H ₂ O) _n	Cl ₂	CrCl ₃	
35	Br ₂	CH ₄	NaOH	Cu ₂ O	Al ₂ S ₃	

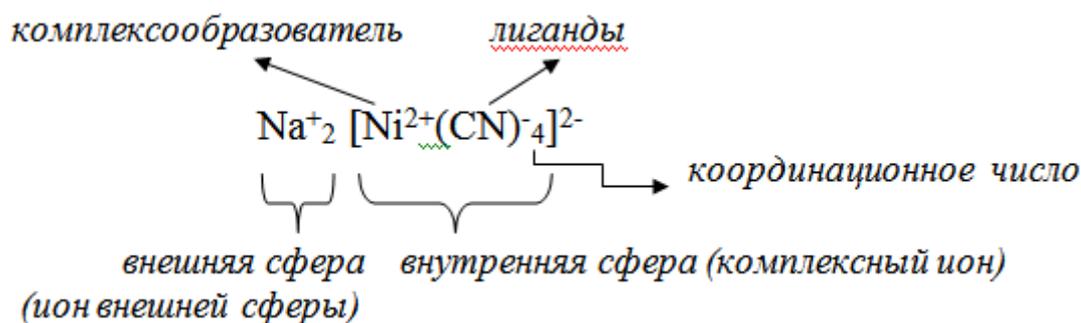
36	Fe	I ₂	Fe ₂ O ₃	RbBr	SiO ₂
37	(HF) _n	SiBr ₄	Cl ₂	Cu ₂ O	AlCl ₃
38	N ₂	K ₂ S	K ₂ O	H ₂ S	CCl ₄
39	SnCl ₂	HCl	CO	CrO ₃	I ₂
40	KOH	I ₂	SnO	AlBr ₃	H ₂ O
41	O ₂	H ₂ S	PbCl ₄	Fe ₂ S ₃	Br ₂
42	PCl ₃	HI	Mn ₂ O ₅	O ₂	PI ₂
43	Pb	CaO	N ₂	H ₂ O	FeCl ₂
44	N ₂	I ₂	RbBr	NH ₄ ⁺	SO ₃

3.1 Комплексные соединения

Комплексные соединения – соединения высшего порядка, способные к существованию в кристалле и растворе в которых одна из связей образована по донорно-акцепторному механизму.

Рассматривая строение комплексных соединений условно можно выделить внутреннюю и внешнюю сферы. Внутренняя сфера комплексного соединения содержит центральный атом – **комплексообразователь**, вокруг которого в непосредственной близости координируются (располагаются) ионы (анионы) или нейтральные молекулы, называемые **лигандами**. Ионы внешней сферы располагаются на значительно большем расстоянии от комплексообразователя.

Например:



В качестве комплексообразователей выступают чаще всего ионы металлов (*d*- и *f*-элементов, реже *s*- и *p*-элементов), реже неметаллов.

Комплексообразователь способен присоединить определенное количество лигандов. Число, показывающее, сколько связей может образовать с лигандами комплексообразователь, называ-

ется **координационным числом**. Величина координационного обусловлена валентными возможностями комплексообразователя, которые определяются строением его электронной оболочки.

Координационное число зависит от природы комплексообразователя и лигандов, степени окисления комплексообразователя, условий получения комплекса и чаще всего его значение в два раза больше степени окисления комплексообразователя и равно 2, 4, 6.

Лигандами могут выступать ионы (обычно анионы): F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , NO_2^- или нейтральные молекулы: H_2O , NH_3 , CO , NO и т. д.

Важнейшей характеристикой лигандов является **дентатность**, которая характеризуется количеством донорных атомов, которыми лиганды связаны с комплексообразователем. Лиганды, имеющие один донорный атом, образующий связь с центральным ионом (комплексообразователем), называются **монодентатными**, два – **бидентатными**, более – **полидентатными**.

Комплексы бывают: нейтральные, анионные и катионные. Заряд комплексного иона численно равен алгебраической сумме степеней окисления комплексообразователя и лигандов, так в соединении $K_4[Fe(CN)_6]$ степень окисления железа равна +2, а заряд цианид-аниона равен -1. Тогда заряд комплексного иона x равен: $x = 2 + (-1) \cdot 6$; $x = -4$. Запишем заряд комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Механизм связи между комплексообразователем и лигандами можно объяснить с позиции теории кристаллического поля, метода молекулярных орбиталей (ММО) и метода валентных связей (МВС).

Метод ВС объясняет строение комплексного соединения возникновением донорно-акцепторной связи между комплексообразователем и лигандами. При образовании например иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ каждая из молекул аммиака предоставляет для образования химической связи пару электронов, а ион Cu^{2+} – четыре sp^3 -гибридные орбитали.

Метод ВС также объясняет строение карбониллов металлов, в которых степень окисления металла равна нулю. Распределение электронов по орбиталям в возбуждённом состоянии атома возможно не только за счёт распаривания электронов, но и за счёт их

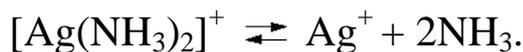
спаривания. После спаривания $3d$ -электронов внутри атомов хрома, железа и никеля имеются свободные орбитали: у атома хрома – шесть (две $3d$ -: одна $4s$ - и три $4p$ -); у атома железа – пять свободных орбиталей (одна $3d$ -; одна $4s$ - и три $4p$ -), у атома никеля четыре свободных орбитали (одна $4s$ -; три $4p$ -). Следовательно, хром является акцептором шести, железо пяти, а никель четырех электронных пар. Донором электронных пар является оксид углерода (II) CO. Формулы карбониллов: $\text{Cr}(\text{CO})_6$ – октаэдр, sp^3d^2 -гибридизация; $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – тригональная бипирамида, sp^3d -гибридизация.

Характеристикой устойчивости комплексных соединений служит константа диссоциации комплексного иона, образующего соединение, называемая **константой нестойкости** комплекса $K_{\text{нест}}$.

Комплексные соединения в водных растворах диссоциируют практически полностью на внешнюю и внутреннюю сферы (по типу сильных электролитов – первичная диссоциация), например:



Образовавшийся комплексный катион или анион может диссоциировать далее по типу слабого электролита, при этом в растворе устанавливается равновесие:



Константа равновесия в данном случае называется константой нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} = [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 9,31 \cdot 10^{-8}.$$

Обратная $K_{\text{нест}}$ величина – **константа устойчивости** $K_{\text{уст}}$

$$K_{\text{уст}} = 1/K_{\text{нест}}.$$

$$\text{Например: } K_{\text{уст}} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 = 1,07 \cdot 10^7.$$

Чем значение константы нестойкости меньше, тем более устойчив данный комплексный ион.

Существуют комплексные соединения внутренняя сфера, которых малоустойчива и распадается в водных растворах почти полностью на простые ионы и молекулы, такие комплексы носят название **двойных солей**.

Основным отличием комплексных солей от двойных явля-

ется то, что двойные соли диссоциируя дают все те ионы, которые имелись в растворе и послужили причиной для их образования. Диссоциация двойных солей процесс одностадийный и константа диссоциации их очень большая:



Диссоциация комплексного иона может быть усилена разбавлением раствора, нагреванием, добавлением реагентов, дающих малорастворимые соединения даже с небольшими количествами простых ионов, образующихся при диссоциации комплексного соединения.

Соли некоторых металлов способны образовывать аутокомплексы, за счет сочетания молекул одного и того же вещества.



Индивидуальные задания

1. Для комплексного соединения вашего варианта укажите комплексообразователь, внутреннюю и внешние сферы. Для комплексообразователя определите степень окисления и координационное число. Назовите комплексное соединение.

2. Определите заряд комплексного иона для вашего варианта и составьте две формулы комплексных соединений с данными ионами.

3. Составьте уравнение постадийной диссоциации комплексного соединения и напишите выражение констант нестойкости (константа диссоциации) и устойчивости комплексного иона вашего варианта.

4. Представьте указанное в вашем варианте вещество в виде комплексного соединения.

Вариант	Задания			
	1	2	3	4
	Комплексное соединение	Комплексный ион	Комплексное соединение	Соединения
3.1	$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$[\text{Cr}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_6]$	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	$\text{KCl} \cdot \text{AuCl}_3$
3.2	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	$\text{KCN} \cdot \text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3.3	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$[\text{Al}^{+3}(\text{OH})_6]$	$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$
3.4	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	$[\text{Pt}^{+3}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$	$\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$	$4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$
3.5	$\text{Na}_2\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$[\text{Cr}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_6]$	$\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$	$\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3$
3.6	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4$	$[\text{Cr}^{+3}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$
3.7	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3.8	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Au}^{+3}\text{Cl}_4]$	$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3.9	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	$[\text{Cr}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$	$\text{Li}_2[\text{MoF}_6]$	$3\text{NaNO}_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_3$
3.10	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	$[\text{Cd}^{+2}(\text{CN})_4]$	$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$
3.11	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Hg}^{+2}\text{I}_4]$	$\text{K}_2[\text{SbCl}_6]$	$3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$
3.12	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$[\text{Cu}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_4]$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$	$\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NaF}$
3.13	$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$[\text{Ni}^{+2}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$
3.14	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ag}^{+}(\text{CN})_2]$	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	$\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$
3.15	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Al}^{+3}\text{F}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_2$	$2\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$

4 Растворы и их свойства

4.1 Концентрация растворов

Истинный раствор – гомогенная (физически однородная) система, состоящая из растворителя, растворенного вещества (или нескольких веществ) и продуктов их взаимодействия.

Концентрация – величина, характеризующая количественный состав раствора.

Согласно правилам ИЮПАК, концентрацией растворённого вещества (не раствора) называют отношение количества растворённого вещества или его массы к объему раствора (моль/л, г/л), то есть это отношение неоднородных величин.

Способы выражения концентрации растворов

1. *Молярная концентрация, $c(B)$* – отношение количества вещества В (в молях), содержащегося в растворе (р), к объему этого раствора:

$$c(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V} = \frac{n(B)}{V} \text{ моль/л,}$$

где $m(B)$ – масса растворенного вещества В, г; $M(B)$ – молярная масса вещества В, г/моль; V – объем раствора (в литрах).

Например, молярная концентрация раствора, в 250 мл = 0,25 л которого содержится 0,25 г серной кислоты равна:

$$c(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4) \cdot V} = \frac{0,25}{98 \cdot 0,25} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Вместо обозначения моль/л допускается обозначение М (например, 0,01 М, символ М расшифровывается как молярность, раствор в 1 л которого содержится 0,01 моль вещества называется сантимольярным. В данном случае сантимольярный раствор серной кислоты).

2. *Молярная концентрация эквивалентов, $c_{\text{эк}}(B)$* – отношение количества вещества эквивалентов (в молях), содержащегося в растворе, к объему этого раствора:

$$c_{\text{эк}}(B) = \frac{m(B)}{M_{\text{эк}}(B) \cdot V} = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V} \text{ моль/л.}$$

Вместо обозначения моль/л допускается сокращение н (например, 1 н, символ н расшифровывается как нормальность).

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль эквивалентов вещества, называется *нормальным*, 0,1 моль/л – *децинормальным*, 0,01 моль/л – *сантинормальным*.

3. *Массовая доля, $\omega(B)$* – отношение массы растворенного вещества (В) к общей массе раствора (р).

Массовую долю можно выражать в долях единицы.

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m_{(p)}(B)} \text{ [доли единицы];}$$

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m_{(p)}(B)} \cdot 100 \text{ [%].}$$

Массу раствора можно рассчитать по формулам:

$$m(p) = m(\text{растворителя}) + m(\text{вещества}), \quad m(p) = \rho \cdot V,$$

где V – объём раствора, мл или см^3 ; ρ – плотность раствора г/мл или г/см^3 .

Если известны объём раствора V в мл и его плотность ρ в г/мл, то массовую долю (в %) растворенного вещества В можно рассчитать, пользуясь уравнением:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{\rho \cdot V} \cdot 100 \text{ (\%)}.$$

4. *Молярная концентрация, $c_m(B)$* – отношение количества растворенного вещества В (в молях) к массе m растворителя Y, выраженной в кг.

$$c_m(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot m(Y)} = \frac{n(B)}{m(Y)} \text{ МОЛЬ/КГ.}$$

5. *Титр, $T(B)$* — отношение массы (г) растворенного вещества В к объёму раствора V (мл):

$$T(B) = \frac{m(B)}{V} \text{ Г\мл.}$$

Зная титр раствора можно рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов по формулам:

$$c(B) = \frac{T(B) \cdot 1000}{M(B)} \text{ и } c_{\text{экс}}(B) = \frac{T(B) \cdot 1000}{M_{\text{экс}}(B)}.$$

4.2 Теория электролитической диссоциации. Смещение ионных равновесий. Ионно-молекулярные (ионные) реакции

Вещества в зависимости от поведения в растворе принято условно делить на электролиты и неэлектролиты.

Электролиты – вещества, растворы и расплавы которых способны проводить электрический ток.

Неэлектролиты – вещества, растворы и расплавы которых не способны проводить электрический ток.

Электролитами являются большинство неорганических кислот, щелочей и солей. К неэлектролитам относят многие органические соединения, например спирты, углеводы (сахара), а также газообразные вещества и оксиды.

Электропроводность некоторых веществ объясняется их способностью к электролитической диссоциации.

Электролитическая диссоциация – процесс распада электролита на ионы под действием молекул растворителя или высокой температуры (при плавлении). Химические связи между частицами в кристалле при этом разрушаются.

Для электролитов типичными видами химической связи являются ионная или ковалентная полярная.

Причина электрической проводимости растворов и расплавов некоторых веществ является образование ионов – свободных заряженных частиц, носителей электричества.

Механизм электролитической диссоциации веществ с ионной связью в водном растворе разберем на примере соли – хлорида калия (KCl). Он состоит из трёх этапов:

1. Ориентация полярных молекул растворителя (диполей) вокруг кристалла кристаллической решетки;
2. Гидратация – окружение молекулами воды ионов калия и хлора (образование гидратированных ионов).
3. Разрушение кристаллической решетки – диссоциация хлорида калия;

Уравнение диссоциации хлорида калия имеет вид:



Диссоциация веществ с ковалентной полярной связью, например, HBr, происходит сложнее. Механизм диссоциации та-

ких веществ включает в себя дополнительный этап - изменение вида связи с ковалентной полярной на ионную;

Уравнение электролитической диссоциации бромоводорода имеет вид:



Электролитическая диссоциация – процесс обратимый, поэтому в растворах электролитов, наряду с их ионами присутствуют и молекулы. Поэтому процесс диссоциации характеризуют степенью диссоциации (α).

Степень электролитической диссоциации – это величина, показывающая отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу молекул в растворе. Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в % (или долях единицы):

$$\alpha = c_m / c_m^0,$$

где c_m^0 – общее количество молекул в растворе, c_m – число диссоциированных молекул.

Степень электролитической диссоциации зависит от природы электролита, температуры, концентрации. Повышение температуры и уменьшение концентрации раствора увеличивает степень диссоциации.

В зависимости от величины степени электролитической диссоциации электролиты разделяют на: сильные и слабые (рисунок 8):

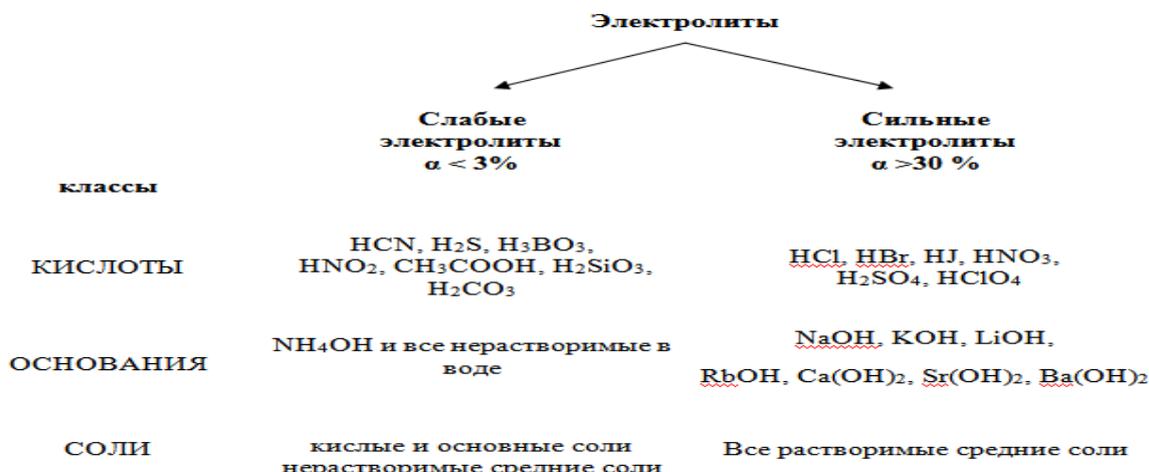


Рисунок 8 – Сильные и слабые электролиты

Слабые электролиты диссоциируют на ионы частично, в их растворах устанавливается подвижное равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Для слабого электролита CH_3COOH уравнение диссоциации имеет вид:



Применяя закон действующих масс, запишем выражение константы равновесия:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

где $[\text{H}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ – равновесные концентрации ионов H^+ , CH_3COO^- , $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ – равновесная концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH .

Константу равновесия в этом случае называют **константой диссоциации ($K_{\text{д}}$)**, или **константой ионизации**. Если электролит диссоциирует ступенчато, то каждая ступень диссоциации характеризуется своей константой, причем всегда $K_{\text{д}1} > K_{\text{д}2}$, т. е. диссоциация по первой ступени всегда больше вторичной.

Константа диссоциации характеризует способность электролитов диссоциировать на ионы, чем ее значение больше, тем легче электролит распадается на ионы, следовательно, тем его ионов больше в растворе, а значит тем сильнее электролит.

Зависимость между концентрацией слабого электролита (c , моль/л) и степенью его диссоциации (α) выражается **законом разбавления Оствальда**:

$$K_{\text{д}} = c\alpha^2/(1 - \alpha).$$

Учитывая, что в растворах слабых электролитов степень диссоциации ничтожно мала и величина $(1-\alpha)$ практически равна единице, то для таких растворов математическое выражение закона Оствальда можно представить в виде:

$$c\alpha^2 = K_{\text{д}} \text{ или } \alpha = \sqrt{K_{\text{д}}/c}.$$

Диссоциация кислот, оснований, амфотерных гидроксидов и солей в водных растворах

В свете теории электролитической диссоциации можно описать свойства кислот, оснований и солей.

Кислоты – электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода (протоны):



Основность кислоты определяется количеством катионов водорода, которые образуются при диссоциации. Так, при диссоциации одноосновных кислот образуется один катион водорода; двух- и трехосновных – образуются соответственно два и три катиона водорода.

Одноосновные кислоты диссоциируют в одну ступень. Двух-, трех- и более основные кислоты диссоциируют ступенчато (постепенно), например:



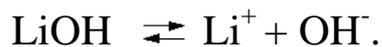
Диссоциация многоосновных кислот протекает главным образом по первой ступени, в меньшей степени по второй и в совсем незначительной степени – по третьей. Поэтому в водном растворе, например, мышьяковой кислоты наряду с молекулами H_3AsO_4 имеются ионы (в последовательно уменьшающихся количествах) $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$, HAsO_4^{2-} и AsO_4^{3-} .

Основания – электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы:

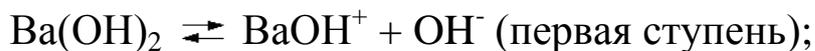


Растворимые в воде основания называются щелочами, их образуют щелочные и щелочноземельные металлы. Это такие основания как: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH и Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Ra(OH)_2 . Большинство оснований образуемых другими металлами в воде малорастворимы.

Кислотность основания определяется количеством гидроксильных групп (гидроксогрупп). Однокислотные основания диссоциируют в одну ступень, например:



Двух- и более кислотные основания диссоциируют ступенчато:



Однако имеются электролиты, при диссоциации которых одновременно образуются катионы водорода и гидроксид-ионы. Эти электролиты называются *амфотерными* или *амфолитами*. К ним относятся вода, гидроксиды цинка, свинца, олова, алюминия, хрома и ряд других веществ. Вода, например, диссоциирует на ионы H^+ и OH^- (в незначительных количествах):



Следовательно, у нее в равной мере выражены и кислотные свойства, обусловленные наличием катионов водорода H^+ , и щелочные свойства, обусловленные наличием ионов OH^- .

В общем виде диссоциацию амфолитов можно представить:

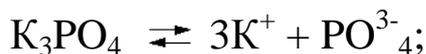
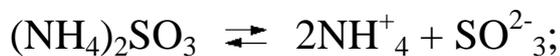


Диссоциацию *амфотерного гидроксида* олова Sn(OH)_2 можно выразить уравнением:

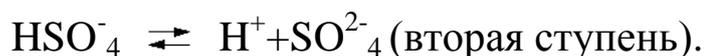


Соли – электролиты, диссоциирующие в водном растворе на катионы основных остатков и анионы кислотных остатков.

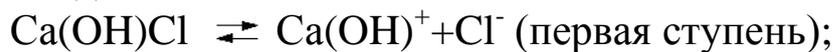
Средние и двойные соли диссоциируют в одну ступень, например:



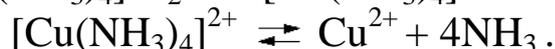
Кислые, основные и комплексные соли диссоциируют ступенчато, у первых вначале отщепляются ионы металлов, а затем катионы водорода (протоны), например:



У основных солей вначале отщепляются кислотные остатки, а затем гидроксид-ионы:



Комплексные соли диссоциируют на внешнюю и комплексную сферы по типу сильных электролитов, комплексный ион, образовавшийся в результате диссоциации далее может диссоциировать по типу слабого электролита, например:



Смещение ионных равновесий

Равновесие в растворах слабых электролитов между ионами и недиссоциированными молекулами, сохраняется неизменным, до тех пор, пока внешние условия остаются постоянными. Изменение условий влечет за собой смещение ионного равновесия.

По закону Оствальда на диссоциацию слабого электролита влияет изменение концентрации раствора. Смещение равновесия диссоциации может наступать вследствие изменения концентрации одного из находящихся в растворе ионов. Так, например, в растворе азотистой кислоты устанавливается равновесие:



которое можно охарактеризовать константой диссоциации:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Прибавление к раствору уксусной кислоты ее соли или какой-нибудь сильной кислоты (например, CH_3COONa , HCl) увеличит соответственно концентрацию ионов CH_3COO^- , H^+ , в растворе, что в свою очередь вызовет сдвиг равновесия диссоциации влево и приведет к уменьшению степени диссоциации кислоты. Следовательно, введение в раствор слабого электролита одноименных ионов уменьшает его диссоциацию.

Ионно-молекулярные уравнения реакций

Сущность реакций, происходящих между электролитами в растворе, отражают краткие ионно-молекулярные уравнения (ионные). Особенность этих уравнений заключается в том, что в них сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества в виде молекул.

Составляют краткие ионно-молекулярные уравнения путем сокращения одинаковых ионов из обеих частей полного ионно-молекулярного уравнения. Следует помнить при составлении ионно-молекулярных уравнений, что сумма электрических зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части уравнения.

Пример 1. Составить в ионно-молекулярной форме уравнения реакций взаимодействия между водными растворами веществ: а) HCl и KOH;

б) Cu(NO₃)₂ и K₂S; в) Na₂CO₃ и H₂SO₄.

Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде: а) HCl + KOH = KCl + H₂O.

HCl, KOH, KCl – сильные электролиты, а H₂O – слабый электролит. Составляем полное ионно – молекулярное уравнение:

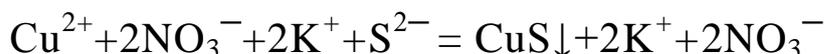


Исключая из обеих частей равенства одинаковые ионы: K⁺ и Cl⁻, получим краткое ионное уравнение:

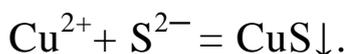


б) Cu(NO₃)₂ + K₂S = CuS↓ + KNO₃

Cu(NO₃)₂, K₂S, KNO₃ – сильные электролиты, а CuS↓ не-растворим. Запишем полное ионно-молекулярное уравнение:

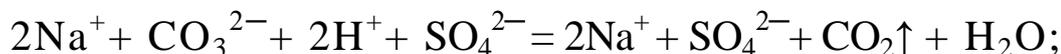


Исключая одинаковые ионы из обеих частей равенства: K⁺ и NO₃⁻, получим краткое уравнение:

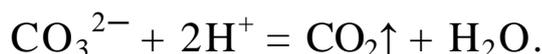




(Na_2CO_3 , H_2SO_4 , Na_2SO_4 – сильные электролиты, $\text{CO}_2\uparrow$ газ, а H_2O слабый электролит). Полное ионно–молекулярное уравнение будет иметь вид:



Исключая одинаковые ионы из обеих частей равенства: Na^+ и SO_4^{2-} , получим краткое уравнение:



Отметим, что указанные вещества могут взаимодействовать между собой, так как в результате происходит связывание ионов с образованием слабого электролита (H_2O), осадка ($\text{PbS}\downarrow$), газа ($\text{CO}_2\uparrow$).

Пример 3. В растворе пропановой кислоты ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) концентрацией 0,005 моль/л константа ее диссоциации равна $1,5 \cdot 10^{-5}$, вычислите степень электролитической диссоциации (α).

Решение:

$$c(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 5 \cdot 10^{-3}, \quad K_d = 1,5 \cdot 10^{-5}$$

По закону Оствальда $c\alpha^2 = K_d$, отсюда $\alpha = \sqrt{K_d/c}$,

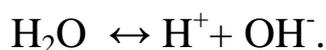
$$\alpha(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = \sqrt{1,5 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-3}} = 5,47 \cdot 10^{-2} \text{ или } \alpha \sim 5 \%$$

4.3 Ионное произведение воды, водородный и гидроксильный показатели растворов. Гидролиз солей. Буферные растворы их свойства

Вода – слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы водорода H^+ . В результате взаимодействия между молекулами в воде всегда присутствуют гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода H^+ :



или



Количественно диссоциация воды описывается константой диссоциации:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \cdot 10^{-16} \text{ (при температуре } 22 \text{ }^\circ\text{C)}.$$

В виду того, что вода является очень слабым электролитом, концентрацию недиссоциированных молекул воды можно приравнять к общему количеству воды и считать ее постоянной величиной $[H_2O] = \text{const}$, тогда уравнение можно представить в виде:

$$K_d \cdot [H_2O] = K_w = [H^+] \cdot [OH^-],$$

где K_w – ионное произведение воды.

Поскольку в одном литре воды $1000:18 = 55,6$ моль H_2O , то, подставляя это значение, а также численное значение константы диссоциации воды в уравнение получим:

$$K_w = K_d [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14} \text{ (при } 22 \text{ }^\circ\text{C)}.$$

Согласно этому уравнению, в чистой воде или любом водном растворе при постоянной температуре произведение концентраций ионов водорода на концентрацию гидроксид-ионов есть величина постоянная, называемая **ионным произведением воды (K_w)**:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды есть величина постоянная при постоянной температуре.

Среда раствора

От количественного соотношения концентраций катионов водорода (протонов) H^+ и гидроксид-анионов OH^- зависит среда раствора.

Для водных растворов существуют три типа среды:

- 1) **нейтральная среда:** $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л;
- 2) **кислая среда:** $[H^+] > [OH^-]$ $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л;
- 3) **щелочная среда:** $[H^+] < [OH^-]$ $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Водородный показатель

Водородный показатель рН – отрицательный десятичный логарифм концентрации (активности) катионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg[H^+];$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

Концентрацию $[\text{OH}^-]$ также можно выразить через **гидроксильный показатель - рОН:**

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-]; \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-\text{pOH}}. \end{aligned}$$

Если прологарифмировать уравнение ионного произведения воды, то получим:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \text{ отсюда следует:}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}, \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH},$$

в нейтральных растворах $\text{pH} = 7$;

в кислых растворах $\text{pH} < 7$;

в щелочных растворах $\text{pH} > 7$.

Пример 1. Вычислить pH раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л.

Решение. HCl – это сильная кислота, в водном растворе она полностью диссоциирует на ионы:



поэтому концентрация катионов водорода в растворе сильной кислоты равна концентрации этой кислоты:

$$[\text{H}^+] = c(\text{HCl}); \quad [\text{H}^+] = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Рассчитаем pH: } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-2} = 2.$$

Пример 2. Вычислить pH раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,01 моль/л.

Решение. KOH – это сильное основание, в водном растворе полностью диссоциирует на ионы:



поэтому концентрация гидроксид-ионов в растворе сильного основания равна концентрации этого основания:

$$[\text{OH}^-] = c(\text{KOH}); \quad [\text{OH}^-] = 0,01 = 10^{-2};$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-2} = 2;$$

так как $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, тогда $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Подставляя значения pOH получим: $\text{pH} = 14 - 2 = 12$.

Индикаторы

Для приблизительного определения рН в различных средах используют кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы – это вещества, которые изменяют окраску в зависимости от рН раствора.

Таблица 3 – Окраска индикаторов в водной среде при различных рН

Индикатор	Среда		
	Кислая	Нейтральная	Щелочная
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
Метилоранж	Красный (рН < 3,1)	Оранжевый	Желтый (рН > 4,4)
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый
Метиловый красный	Красный (рН < 4,2)	Оранжевый	Желтый (рН > 6,3)

Для точного измерения величины рН различных растворов применяют инструментальные методы анализа, используют при этом специальные приборы – ионометры (иногда их называют рН-метрами).

Гидролиз солей

Гидролиз соли – это взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита (слабой кислоты, слабого основания) и к изменению среды раствора.

Гидролизу подвергаются соли образованные:

1) **сильным основанием и слабой кислотой**, например: Na_2SiO_3 , KNO_2 , NaCH_3COO и др.;

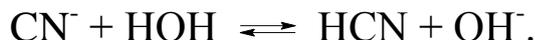
2) **слабым основанием и сильной кислотой**, например: CoCl_2 , CuSO_4 , NH_4NO_3 и др.;

3) **слабым основанием и слабой кислотой**, например: Al_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ и др.

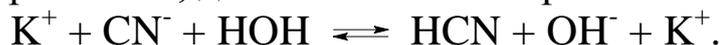
Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (например: NaCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и др.), а также **соли, не растворимые в воде** (например, CaCO_3 , CuS и др.), гидролизу не подвергаются.

Пример 1. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием протекает по аниону. Рассмотрим пример гидролиза одной из таких солей. KCN эта соль образова-

на сильным основанием КОН и слабой одноосновной циановодородной кислотой HCN. Поэтому взаимодействовать с водой, а именно с H^+ будет анион кислотного остатка соли:



Образующиеся в результате гидролиза ионы OH^- обеспечивают щелочную среду $pH > 7$. Запишем полное ионно-молекулярное уравнение, добавив слева и справа ион K^+

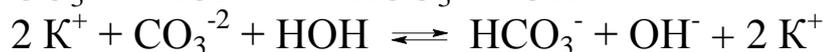
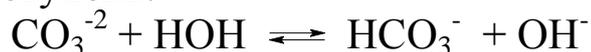


Молекулярное уравнение гидролиза:

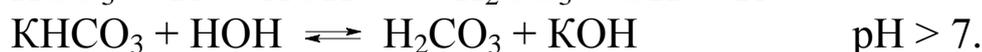
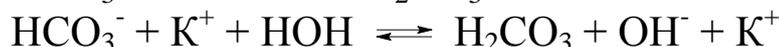
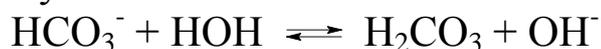


Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, протекает ступенчато (соответственно обратному процессу – ступенчатой диссоциации), и при этом получают кислые соли (точнее, анионы кислых солей). Так, гидролиз K_2CO_3 может быть выражен уравнениями:

1-я ступень:



2-я ступень:



Однако в обычных условиях гидролиз практически ограничивается первой ступенью: ионы CO_3^{2-} связывают ионы H^+ воды, образуя сначала ионы HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 . Это объясняется тем, что ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекула H_2CO_3 . И лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образовавшейся кислой соли.

Среда раствора соли K_2CO_3 щелочная ($pH > 7$), потому что в растворе увеличивается концентрация ионов OH^- .

Пример 2. Гидролиз солей образованных слабым основанием и сильной кислотой - гидролиз по катиону, при этом среда раствора кислая ($pH < 7$).

Рассмотрим гидролиз на примере нитрата аммония. Соль NH_4NO_3 образована слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HNO_3 . Поэтому взаимодействовать с водой, а именно с OH^-

будет катион NH_4^+ соли по уравнению:



Образующиеся в результате гидролиза ионы H^+ обеспечивают кислую среду раствора, $\text{pH} < 7$.

Полное ионно-молекулярное уравнение гидролиза имеет вид:



Молекулярное уравнение имеет вид:

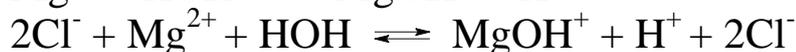


В случае многозарядного катиона, гидролиз идет ступенчато. Число ступеней гидролиза соли зависит от кислотности слабого основания. В водных растворах таких солей по первой ступени образуется основная соль вместо основания и сильная кислота.

Рассмотрим этот случай на примере гидролиза соли хлорида магния MgCl_2 .

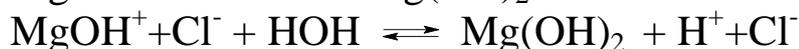
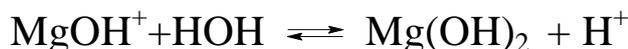
Соль MgCl_2 образована слабым основанием $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой HCl , поэтому взаимодействовать с H_2O будет катион Mg^{2+} . $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – двухкислотное основание, поэтому гидролиз протекает по двум ступеням:

1 ступень:



Продуктами первой ступени гидролиза MgCl_2 являются основная соль MgOHCl и сильная кислота HCl .

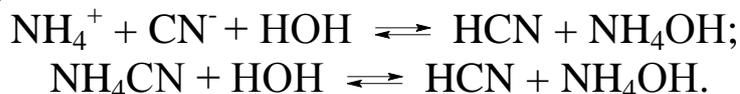
2 ступень:



Продуктами второй ступени гидролиза MgCl_2 являются слабое основание $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и сильная кислота HCl . Степень гидролиза по второй ступени намного меньше, чем по первой ступени. Среда раствора MgCl_2 кислая ($\text{pH} < 7$), потому что в растворе увеличивается концентрация H^+ .

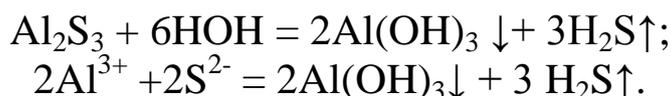
Пример 3. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием (гидролиз по катиону и аниону). Примерами солей этого типа являются NH_4CN , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$, Al_2S_3 , $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ и т. д.

Гидролиз в данном случае идет и по катиону и по аниону одновременно. Соль NH_4CN образована слабой кислотой HCN и слабым основанием NH_4OH . Поэтому с водой взаимодействуют и катионы NH_4^+ и анионы CN^- :



В этом случае нельзя по ионному уравнению сразу определить среду раствора, но можно определить с помощью индикаторов или pH-метров, а также можно сравнить степени диссоциации (константы диссоциации) продуктов гидролиза.

Пример 4. Необратимый гидролиз. Соли, образованные слабыми многокислотными нерастворимыми основаниями и слабыми многоосновными летучими кислотами (Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)$, Fe_2S_3 и др.) гидролизуются **полностью**, то есть процесс гидролиза идёт до конца необратимо сразу в одну ступень, с образованием соответствующих оснований и кислот:



В таблице растворимости против таких солей стоит обозначение, что эти соли в водном растворе не могут существовать.

Степень гидролиза

Количественно процесс гидролиза характеризуется степенью гидролиза - отношением концентрации молекул, подвергшихся гидролизу ($C_{\text{гидр.}}$), к общей концентрации растворенных молекул ($C_{\text{общ.}}$):

$$h_{\text{гидр.}} = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_{\text{общ.}}}$$

Степень гидролиза зависит:

- 1) от природы соли. Чем слабее основание или слабее кислота, образующие соли, тем выше степень гидролиза;
- 2) от концентрации раствора соли. Чем меньше концентрация вещества, тем выше степень его гидролиза;
- 3) от температуры. С повышением температуры гидролиз усиливается, поскольку гидролиз процесс эндотермический и протекает поглощением тепла.

Буферные растворы и их свойства

Буферные растворы – это растворы, сохраняющие определенную концентрацию ионов водорода (рН) при разбавлении, концентрировании и незначительно изменяющие её при добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований. Свойство растворов сохранять определенное значение рН называется буферным действием.

Буферные растворы могут состоять из слабой кислоты и ее гидролитически щелочной соли или слабого основания и гидролитически кислой соли этого основания. Буферными свойствами обладают также растворы, содержащие смеси солей слабых многоосновных кислот.

В качестве примеров можно привести следующие буферные смеси:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – ацетатный буфер;

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ – бикарбонатный буфер;

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – аммиачный буфер;

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ – фосфатный буфер.

Каждая из буферных смесей характеризуется определенной концентрацией водородных ионов, которую буферная система стремится сохранять при добавлении к ней кислоты или щелочи.

Для буферной смеси, образованной слабой кислотой и ее гидролитически щелочной солью рН равен:

$$\text{pH} = \text{pK}_k - \lg \frac{c_k}{c_c},$$

где pK_k – показатель константы кислотности слабой одноосновной кислоты (отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации слабой кислоты); c_k и c_c – исходные концентрации кислоты и ее соли.

Способность буферных растворов поддерживать практически постоянный рН основана на том, что отдельные компоненты буферного раствора связывают H^+ или OH^- ионы кислот или оснований, вводимых в раствор. Эта способность не безгранична, предел её зависит от концентраций компонентов буферной смеси.

Для буферной смеси, содержащей слабое однокислотное основание и его соль можно прийти к формулам:

$$pOH = pK_o - \lg \frac{c_o}{c_c} \quad \text{или} \quad pH = 14 - pK_o + \lg \frac{c_o}{c_c},$$

где pK_o – показатель константы основности слабого однокислотного основания; c_o и c_c – исходные концентрации слабого основания и его соли.

Буферной емкостью (β) называется количество моль эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, прибавление которого к 1 л буферного раствора изменяет pH этого раствора на единицу.

Для буферной системы, состоящей из раствора слабой кислоты и ее соли, буферную емкость можно приближенно рассчитать по формуле (если раствор не очень сильно разбавлен):

$$\beta = \frac{C \cdot V}{(pH_1 - pH_0) \cdot V_o},$$

где c – концентрация сильной кислоты или основания, моль/л;

V – объем добавленной кислоты или основания, л;

V_o – объем буферного раствора, л;

pH_0 и pH_1 – водородные показатели до и после добавления сильной кислоты или основания.

Буферные смеси играют большую роль в регулировании жизнедеятельности организмов, в которых должно сохраняться постоянство pH крови, лимфы и других жидкостей.

Пример 1. Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего 0,1 моль NH_4OH и 0,1 моль NH_4Cl . Как измениться pH: а) при добавлении к 1 л раствора 0,01 моль HCl ; б) при добавлении 0,01 моль $NaOH$; в) при разбавлении раствора водой в 10 раз? Константа диссоциации гидроксида аммония $K_k = 1,79 \cdot 10^{-5}$, $pK_o = 4,75$.

Решение. Для аммиачной буферной системы

$$pH = 14 - pK_o + \lg \frac{c_o}{c_c}.$$

Находим значение pH: $pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25$.

При добавлении 0,01 моль HCl концентрация гидроксида аммония уменьшается до 0,09 моль, а концентрация хлорида аммония возрастает до 0,11 моль.

Находим величину pH: $pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 9,15$.

При добавлении к 1 л раствора 0,01 моль NaOH равное количество молей NH_4Cl превратиться в NH_4OH , тогда получим:

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 9,33.$$

При разбавлении раствора в 10 раз имеем:

$$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg 0,01/0,01 = 9,25.$$

Контрольные вопросы и задания

45. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: нитрит калия, сульфат аммония. Вычислите pH раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л.

46. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: нитрат меди (II), карбонат калия. pH раствора одноосновной кислоты HCl равен 3. Степень диссоциации 0,01. Определите молярную концентрацию кислоты.

47. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: сульфат алюминия, силикат натрия. pH 0,01 М раствора основания MeOH равен 10. Определите степень диссоциации этого основания.

48. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: хлорид цинка, карбонат натрия. В какую сторону сместится равновесие реакции гидролиза соли $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при добавлении NH_4OH к ее раствору?

49. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: хлорид железа (III), сульфид натрия. Определите pH 0,1М раствора HCN, степень диссоциации принять равной 0,01%.

50. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: сульфат железа (II), фосфат калия. Вычислите pOH раствора, в котором концентрация ионов водорода равна 10^{-6} моль/л.

51. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: сульфат аммония, цианид калия. Определите pH 0,1М раствора NH_4OH , степень диссоциации принять равной 0,01%.

52. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: нитрат аммония, сульфид бария. Вычислите pH раствора, в котором $[\text{OH}^-]$ равна 10^{-3} моль/л.

53. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: хлорид цинка, силикат калия. Концентрация гидроксид-ионов в растворе равна 10^{-10} моль/л, вычислите pH.

54. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: сульфат никеля (II), сульфид натрия. Вычислите pOH раствора, в котором $[\text{H}^+]$ равна 10^{-3} моль/л.

55. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в

растворах солей: сульфат марганца (II), карбонат калия. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе, если pH равен 5.

56. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: нитрат магния, цианид натрия. Как повлияет на равновесие гидролиза соли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ добавление раствора HCl?

57. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: бромид меди (II), сульфид аммония. Почему при смешивании растворов сульфида натрия и хлорида хрома (III) образуется гидроксид хрома (III)?

58. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: сульфат кадмия, ацетат калия. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием (гидролиз по катиону и аниону). Приведите примеры.

59. Определите силу основания и кислоты, образующих соль. Составьте краткие, полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей. Укажите реакцию среды в растворах солей: хлорид магния, сульфит натрия. Картофель хорошо растет на кислых почвах при pH = 5. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ и OH^- в такой почве.

5 Химия р-элементов, и х соединений Применение в промышленности и сельском хозяйстве

5.1 Общая характеристика элементов III A – подгруппы. Бор и его соединения

III A-подгруппа периодической системы объединяет широко распространенные элементы – бор и алюминий, а также редкие – галлий, индий, таллий. Атомы их имеют на внешнем уровне по три электрона в состоянии s^2p^1 . Из них в невозбужденном состоянии неспарен только р-электрон. Наиболее характерная для них степень окисления +3.

Из всех элементов III A-подгруппы бор – единственный неметалл, в соединениях он образует связи преимущественно ковалентного характера. По свойствам бор резко отличается от остальных элементов III A-подгруппы и близок к углероду и кремнию.

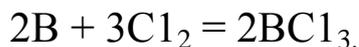
Получение и химические свойства бора

Бор, как кристаллический, так и аморфный получают действием активных металлов на соединения бора:

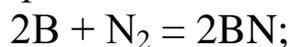


При обычных температурах бор (особенно кристаллический) инертен, но при повышенных температурах химическая активность его растет.

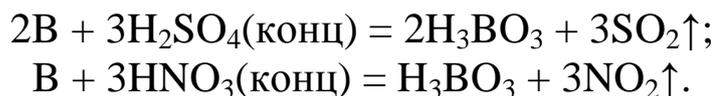
Он непосредственно взаимодействует с галогенами, образуя галогениды:



При температуре около $900^\circ C$ бор взаимодействует с азотом, углеродом, водяным паром:



С разбавленными кислотами бор не взаимодействует, но концентрированные серная и азотная кислоты окисляют его до борной кислоты:



Кислородные соединения бора

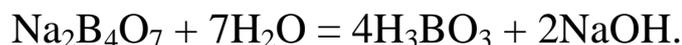
Наибольшее практическое значение имеют такие кислородные соединения бора, как оксид бора B_2O_3 , борная кислота H_3BO_3 и тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Борная (или ортоборная) кислота H_3BO_3 имеет вид белых, чешуйчатых кристаллов, хорошо растворимых в горячей воде. Это очень слабая ($K_{\text{д}} = 6 \cdot 10^{-10}$) и нестойкая кислота, при нагревании она теряет воду и превращается в метаборную кислоту HBO_2 , затем в тетраборную $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$:



Соли борных кислот, называемые **боратами**, обычно представляют собой производные более сильной тетраборной $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, а не ортоборной H_3BO_3 кислоты. Наиболее распространенную соль ее – тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Тетрабораты щелочных металлов растворимы в воде, но легко гидролизуются, обуславливая сильнощелочную реакцию раствора:



Применение бора и его соединений

Бор играет большую биологическую роль. Вместе с марганцем, медью, цинком и молибденом бор входит в число пяти жизненно важных микроэлементов. Он ускоряет рост и развитие организмов. Для устранения дефицита бора в почве используют борные удобрения. Бура и борная кислота издавна применяются в медицине как антисептики.

5.2 Общая характеристика p-элементов IV A-подгруппы. Соединения углерода и кремния

К IV A-подгруппе относятся p-элементы: углерод, кремний, германий, олово и свинец. Невозбужденные атомы имеют на внешнем уровне по четыре электрона - s^2p^2 , из которых

p-электроны неспаренные. Но в возбужденном состоянии электроны внешнего слоя приобретают конфигурацию s^1p^3 , т.е. все четыре электрона оказываются неспаренными.

Углерод и кремний существенно отличаются по свойствам от остальных элементов IV A-подгруппы. Это типичные неметаллы. У германия уже имеются металлические признаки, а у олова и свинца металлические свойства преобладают над неметаллическими. Элементы IV A-подгруппы могут проявлять степени окисления – 4, например, в летучих гидридах ЭН₄, устойчивость которых быстро убывает с ростом порядкового номера. В соединениях с водородом углерод и кремний образуют цепи атомов, связанных ковалентно. Это свойство лучше всего выражено у углерода, в соединениях которого имеются цепи, состоящие из десятков и сотен атомов.

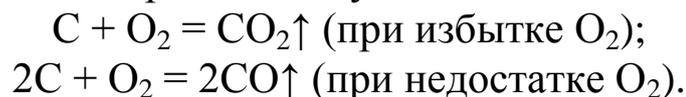
Углерод

Химические свойства углерода

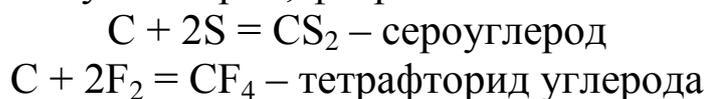
При обычной температуре модификации углерода (алмаз и графит) химически инертны. Мелкокристаллические формы графита – кокс, сажа, активированный уголь – более реакционноспособны, но только после их нагревания до высокой температуры.

Углерод активный **восстановитель**:

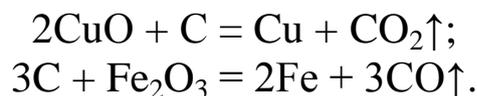
1) окисляется кислородом воздуха:



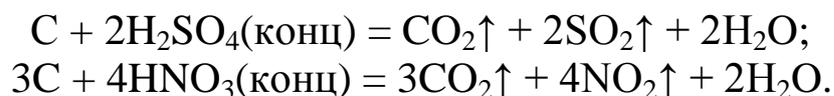
2) взаимодействует с серой, фтором:



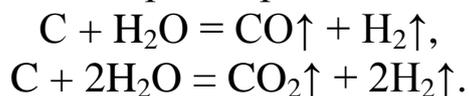
3) восстанавливает металлы из их оксидов:



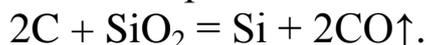
4) окисляется концентрированной серной и азотной кислотами:



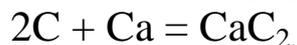
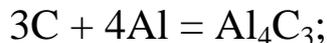
5) взаимодействует с водой при нагревании:



б) восстанавливает кремний из кремнезема:



Углерод – малоактивный **окислитель**. Только в реакциях с активными металлами атомы углерода переходят в отрицательно заряженные ионы C^{-4} , образуя солеобразные карбиды:



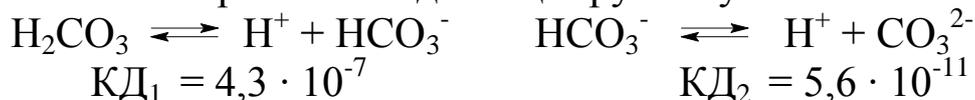
Карбиды очень нестойкие соединения, они легко разлагаются под действием воды:



Кислородные соединения углерода

Основными кислородными соединениями углерода являются: CO , CO_2 , H_2CO_3 . Подробнее рассмотрим угольную кислоту и ее соединения:

Угольная кислота H_2CO_3 существует только в растворе, является слабым электролитом и диссоциирует ступенчато:

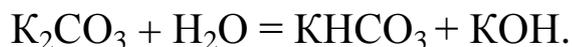


$$K_{D1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{D2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

Угольная кислота образует два типа солей: средние – **карбонаты** K_2CO_3 , Na_2CO_3 и кислые – **гидрокарбонаты** NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$.

Почти все гидрокарбонаты хорошо растворимы в воде; из средних солей растворимы карбонаты щелочных металлов и аммония. Растворы их вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$):



Карбонаты довольно легко разлагаются при нагревании:



В природе происходит медленное растворение карбонатов под действием атмосферных осадков и CO_2 :



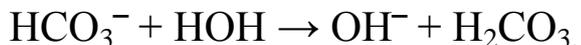
При пропускании избытка углекислого газа в растворы карбонатов происходит образование кислых солей – **гидрокарбонатов**:



Гидрокарбонаты термически нестойки и разлагаются при нагревании:



Водные растворы гидрокарбонатов имеют щелочную среду вследствие гидролиза:



Применение соединений углерода в сельскохозяйственном производстве

Для известкования кислых почв применяют карбонаты в виде известняковой CaCO_3 и доломитовой муки $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, извести и др.

Многие пестициды, лекарственные вещества и консерванты в своей основе являются соединениями углерода. К числу консервантов, применяемых при переработке сельскохозяйственной продукции, относятся CO_2 , уксусная кислота, органические антиоксиданты, замедляющие процессы окисления, прогоркания и т.д.

Кремний

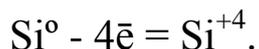
Распространение в природе

По распространению на Земле кремний занимает второе место после кислорода (около 27 % литосферы). Кремний — элемент минерального мира земной коры. Является почвообразующим элементом. В свободном состоянии он в природе не встречается, но широко распространены соли кремниевых кислот - **силикаты**, образующие многие минералы (полево шпат $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$) и горные породы (гранит, базальт, гнейс). Особенно часто встречается кремнезем (простейшая формула SiO_2).

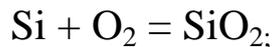
Химические свойства кремния

Кремний существует в двух аллотропных модификациях: кристаллической и аморфной.

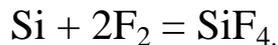
При низких температурах кремний инертен, но при нагревании его реакционная способность резко возрастает. В большинстве реакций он выступает в роли **восстановителя**:



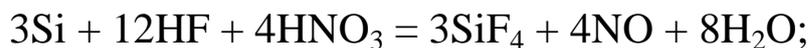
1) с кислородом кремний взаимодействует при $t > 400$ °C:



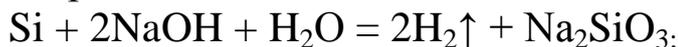
2) с фтором при комнатной температуре:



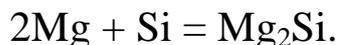
Кремний очень устойчив к действию кислот, взаимодействует только со смесью азотной и плавиковой кислот:



Он легко растворяется в щелочах:



Образует силициды с s – металлами и большинством d – металлов:



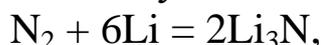
5.3 Общая характеристика p-элементов V A-подгруппы. Соединения азота и фосфора

В V A - подгруппу периодической системы входят неметаллы азот N, фосфор P и мышьяк As, относящиеся к p-элементам. Атомы этих элементов имеют внешний электронный уровень из пяти электронов ns^2np^3 . На s-подуровне электроны спарены, а на p-подуровне все три электрона непарные. При возбуждении атомов происходит распаривание s-электронов и переход одного из них в d-подуровень ($ns^1np^3nd^1$). Исключение составляет атом азота, внешний электронный слой которого не имеет d-подуровня. Наличие неподеленной электронной пары на 2s-подуровне атома азота обуславливает возможность образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. В соединениях с кислородом азот проявляет степени окисления +1, +2, +3, +4, +5.

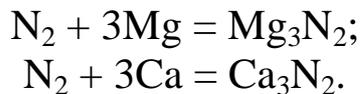
Азот

Химические свойства азота

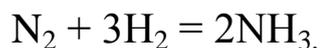
При обычных температурах молекулярный азот химически инертен (соединяется только с литием) вследствие большой прочности его двухатомных молекул N_2 :



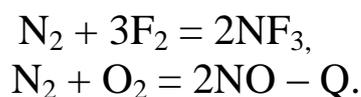
При повышении температуры активность его растет, он взаимодействует с некоторыми металлами — магнием, кальцием, титаном, образуя нитриды:



При высоких температуре и давлении, в присутствии катализатора, N_2 непосредственно соединяется с водородом:



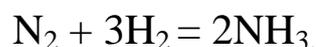
Во всех выше описанных реакциях N_2 ведет себя как **окислитель**. И только с окислителями O_2 и F_2 азот выступает в роли **восстановителя**:



Реакция с кислородом протекает при температуре электрических искровых зарядов. Эта реакция обратима; прямая протекает с поглощением тепла.

Соединения азота

Азот и водород взаимодействуя образуют соединения, отдаленно напоминающие углеводороды:

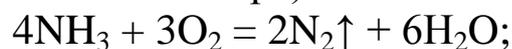


NH_3 очень реакционноспособное вещество. Реакции с его участием многочисленны и разнообразны по механизмам протекания.

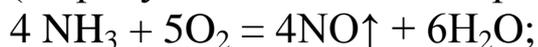
NH_3 — **сильный восстановитель**.

Газообразный аммиак взаимодействует:

1) с кислородом (без катализатора)



2) с кислородом (в присутствии катализаторов):



3) с галогенами:



4) с оксидами малоактивных металлов:



Растворенный в воде аммиак реагирует с различными окислителями, например:



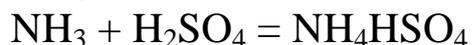
При окислении аммиака гипохлоритом натрия получают другое водородное соединение азота – гидразин N_2H_4 :



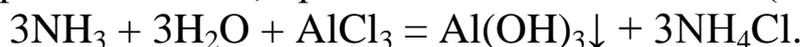
Водный раствор аммиака – **слабое основание**. Образующиеся при взаимодействии с водой гидрат аммиака частично диссоциирует:



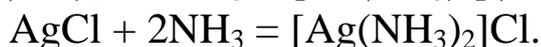
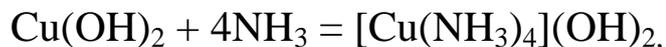
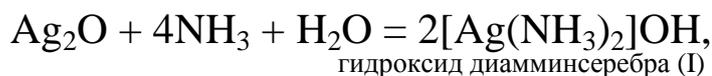
Реакции с кислотами. NH_3 взаимодействует со всеми кислотами, образуя соли аммония:



Реакции с солями металлов. При пропускании аммиака в водные растворы солей металлов, гидроксиды которых очень плохо растворяются в воде, происходит осаждение $Me(OH)_x$:



В частности, в аммиаке легко растворяются: оксид серебра, меди, гидроксид меди, хлорид серебра:



Применение солей аммония в сельском хозяйстве

Широко используют в качестве минерального удобрения сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$. Большое значение имеет также нитрат аммония NH_4NO_3 , содержащий и нитратный NO_3^- , и аммонийный азот NH_4^+ . Кроме того, нитрат аммония входит в состав взрывчатого вещества – аммонала.

Дигидрофосфат и гидрофосфат аммония, известные под названиями **аммофоска** $NH_4H_2PO_4$ и **диаммофоска** $(NH_4)_2HPO_4$, содержат два элемента питания растений — азот и фосфор

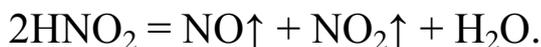
Взаимодействием аммиака с оксидом углерода (IV) (при высокой температуре и давлении) получают **мочевину** или карбамид $CO(NH_2)_2$:



Мочевина – одно из наиболее универсальных и концентрированных азотных удобрений.

Азотистая кислота

Это слабая кислота ($K = 4 \cdot 10^{-4}$), и существует она только в разбавленных водных растворах. Концентрирование и нагревание их ведет к распаду азотистой кислоты на воду и оксид азота (III) N_2O_3 , но последний неустойчив и тоже разлагается; суммарное уравнение реакции имеет вид:



Наряду с общими свойствами слабых кислот, азотистая кислота проявляет окислительно-восстановительную активность, но более характерны для нее **окислительные свойства**:



Однако, действием сильных окислителей HNO_2 может быть окислена до HNO_3 , являясь **восстановителем**:



Соли азотистой кислоты называют **нитритами**. Нитриты представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Они устойчивы и при обычных температурах не разлагаются.

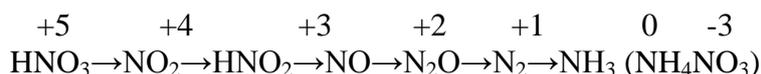
Азотная кислота

Азотная кислота относится к сильным кислотам, в разбавленных водных растворах она полностью диссоциирует на ионы:

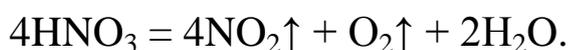


HNO_3 проявляет все общие свойства кислот.

Специфическим свойством азотной кислоты является ее **окислительная способность**, так как в молекуле ее азот имеет максимальную степень окисления +5. При этом HNO_3 последовательно восстанавливается до следующих соединений:



Азотная кислота разлагается под действием теплоты и света на оксид азота (IV), кислород и воду, поэтому хранят ее в прохладном и темном месте:



Взаимодействие HNO_3 с металлами

При взаимодействии азотной кислоты с металлами **не происходит выделения водорода**, он окисляется, образуя воду, образуется также соль азотной кислоты. Вместо ионов H^+ окисляющее действие оказывают анионы NO_3^- (N^{+5}).

HNO_3 способна растворять не только металлы, расположенные в ряду активности левее водорода, но и малоактивные – Cu , Ag , Hg .

Взаимодействие HNO_3 с неметаллами

HNO_3 окисляет неметаллы (P, S, C и др.) до их высших степеней окисления. При этом концентрированная азотная кислота восстанавливается до оксида азота (IV), а разбавленная до оксида азота (II).

Нитраты. Азотные удобрения

Нитраты натрия, калия, аммония и кальция, применяемые в качестве азотных удобрений, называют **селитрами**. Характеристика азотсодержащих удобрений обобщена в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика азотсодержащих удобрений

Удобрения	Источники и реакции промышленного получения	Содержание азота, %	Реакция почвенного раствора
Аммиак жидкий NH_3	Химическая фиксация азота: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	82,4	Щелочная $\text{pH} = 11,5$
Аммиачная вода $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Побочный продукт при коксовании каменных углей.	20 – 22	Щелочная $\text{pH} = 11,5$
Хлорид аммония NH_4Cl	Побочный продукт при производстве соды $\text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$	25	Слабокислая $\text{pH} = 5,0$
Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Продукт нейтрализации аммиачной воды, обработанной серной кислотой.	21	$\text{pH} = 5,0$
Мочевина (карбамид) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	46,5	Нейтральная
Нитрат аммония, аммиачная селитра NH_4NO_3	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	35	$\text{pH} = 5$
Нитрат натрия, натриевая селитра NaNO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	16	Нейтральная
Нитрат кальция, кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$	11 – 5,5	Нейтральная
Нитрат калия, калийная селитра KNO_3	$\text{NaNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$	13 (46 % K_2O)	Нейтральная

Фосфор

Распространение в природе

Вследствие большой активности свободный фосфор в природе не встречается и распространен только в виде фосфат-ионов PO_4^{3-} . Важнейшее минеральное соединение фосфора — апатит, которому отвечает общая формула $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$. При этом различают фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, хлорапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ и гидроксоapatит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Встречается фосфор также в виде фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

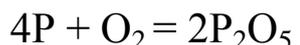
Физические свойства. Аллотропия фосфора

Фосфор образует одиннадцать аллотропных модификаций, из них три основных: белый, красный и черный фосфор.

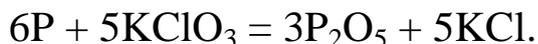
Химические свойства фосфора

Наибольшей химической активностью отличается белый фосфор. Красный фосфор проявляет те же химические свойства, что и белый, но реакции протекают с малыми скоростями. В соединениях с водородом и металлами фосфор проявляет степень окисления -3 , являясь **окислителем**, а в кислородных соединениях $+3$ и $+5$, проявляя свойства **восстановителя**:

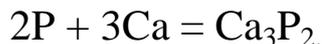
Восстановительные свойства фосфор проявляет в реакциях: с простыми веществами:



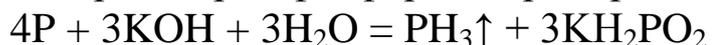
со сложными веществами – сильными окислителями:



Окислительные свойства фосфора проявляются только в реакциях с активными металлами:



С водородом фосфор при обычных условиях не взаимодействует. В щелочных растворах фосфор диспропорционирует:



Применение фосфора

Огромные количества фосфора расходуют в производстве фосфоорганических пестицидов (тиофоса, карбофоса, хлорофоса и др.).

Белым фосфором наполняют зажигательные снаряды и бомбы. При сгорании фосфора образуется густой белый дым, поэтому белым фосфором наполняют гранаты, предназначенные для получения дымовых завес.

Основной потребитель красного фосфора — спичечное производство, так как фосфор входит в состав массы, наносимой на боковые поверхности спичечных коробок. Головка спички — это смесь горючих веществ (серы и других) с хлоратом калия $KClO_3$.

Фосфорные удобрения

Растения не могут нормально расти и развиваться при недостатке фосфора в почве — особенно зерновые культуры, сахарная свекла и хлопчатник. Поэтому необходимо вносить фосфорные удобрения, которые характеризуются определенным содержанием P_2O_5 и представлены в нижеприведенной таблице 5.

Таблица 5 – Характеристика фосфорных удобрений

Удобрения	Источники и реакции промышленного получения	Содержание P_2O_5 , %	Растворимость, присутствие примеси
Фосфоритная и апатитная мука $Ca_3(PO_4)_2$	Измельчение фосфоритов и апатитов	16–35	Плохо растворим, фтор
Простой суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 + 4H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	14–20	Растворим, фтор, гипс
Двойной суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$	До 35	Растворим
Обесфторенный фосфат, термофосфат $Ca_3(PO_4)_2$	Удаление HF из апатита, фосфорита паром $CaF_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2HF$	20–32	Плохо растворим, гидроксид кальция
Преципитат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	30–35	Растворим
Аммофос $NH_4H_2PO_4$	$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$	35–50 9–12 N	Растворим
Нитрофосфат $CaHPO_4 \cdot Ca(NO_3)_2$	Разложение азотной кислотой фосфатного сырья	14–27 21–24	Растворим, сульфат кальция
Нитрофоска $(NH_4)_2HPO_4 \cdot KNO_3$	Смешение нитрата калия, хлорида калия, фосфатного сырья	10% P_2O_5 11% K_2O 11% N_2	Растворим, сульфат кальция

5.4 Общая характеристика p-элементов VI A-подгруппы. Кислород. Сера и ее соединения

К неметаллам VI-A подгруппы относятся кислород, сера, селен и теллур. Они объединяются общим названием халькогены, что означает «образующие руды».

Атомы этих элементов содержат по шесть электронов на внешнем уровне: два на s-подуровнях и четыре на p-подуровне: s^2p^4 . Из них два электрона в p-состоянии неспарены.

Особенность строения атома кислорода состоит в том, что электроны внешнего уровня у него не имеют d-подуровня. Поэтому валентность кислорода равна двум (лишь за счет неподеленных электронных пар атом кислород иногда образует дополнительную связь по донорно-акцепторному механизму).

У остальных халькогенов электроны внешнего уровня имеют d-подуровень и при поступлении энергии извне происходит переход p- и s- электронов в d-состояние. Поэтому они могут проявлять валентность не только 2, но и 4 и 6.

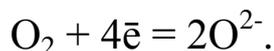
Неметаллы VI A-подгруппы менее активны, чем VII A-подгруппы.

Кислород

Химические свойства кислорода

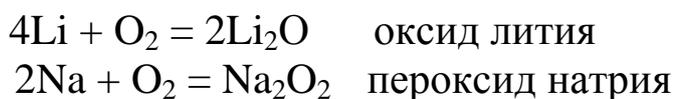
Кислород — один из самых активных неметаллов, сильный окислитель. По химической активности уступает только фтору.

В кислороде вещества горят ярче и быстрее, чем на воздухе, выделяя больше теплоты и света. В результате реакций образуются соединения, в которых атомы кислорода, как правило, имеют степень окисления -2 :

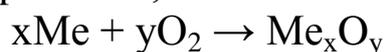


Взаимодействуя с простыми и сложными веществами, кислород **окисляет**:

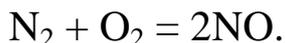
1) щелочные металлы:



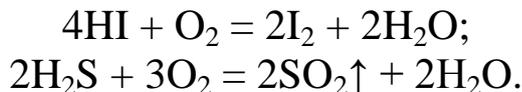
2) все металлы, кроме Au, Pt:



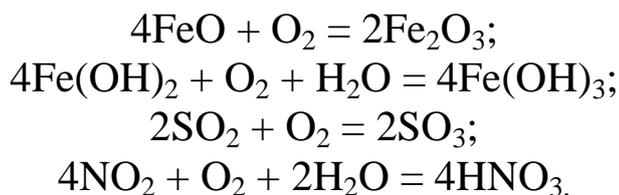
3) неметаллы, кроме галогенов и благородных газов:



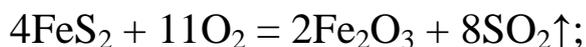
4) водородные соединения неметаллов и металлов:



5) низшие оксиды и гидроксиды поливалентных металлов и неметаллов:



б) сульфиды металлов:



7) органические вещества:



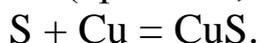
Сера

Химические свойства серы

При обычной температуре сера малореакционноспособна, но при нагревании, и особенно в расплавленном состоянии, она ведет себя как очень химически активное вещество.

Как **окислитель** сера взаимодействует:

с большинством металлов (кроме Pt, Au), образуя сульфиды:

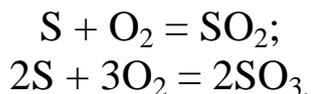


с менее электроотрицательными неметаллами:

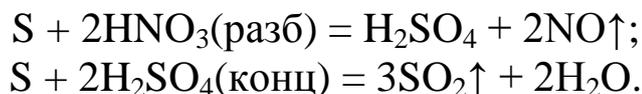


Сера как **восстановитель** реагирует:

с более электроотрицательными неметаллами (не взаимодействует с азотом и йодом):



со сложными веществами – сильными окислителями:



Диспропорционирует со щелочами:



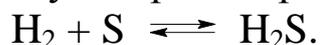
Применение серы

В сельском хозяйстве молотую серу и серный цвет используют для опыления растений против возбудителей грибковых заболеваний и некоторых вредителей. Сжигая серу, получают оксид SO_2 , которым окуривают зернохранилища и склады, уничтожая амбарных вредителей.

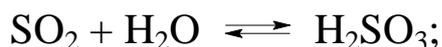
Водородные соединения серы

С водородом сера образует ряд соединений, имеющих общую формулу H_2S_x (H_2S_2 , H_2S_3 и др.)

Сероводород H_2S – важнейшее водородное соединение серы, в котором она проявляет степень окисления -2. Сероводород растворим в воде и образует слабую сероводородную кислоту:



Сернистая кислота. При растворении оксида серы (IV) в воде образуется сернистая кислота:



Эта нестойкая кислота существует только в водных растворах, в свободном состоянии не выделена. При нагревании ее растворов выделяется оксид серы (IV), так как равновесие реакции смещается влево.

В окислительно-восстановительных реакциях сернистая кислота обычно играет роль **восстановителя** и окисляется до серной кислоты:



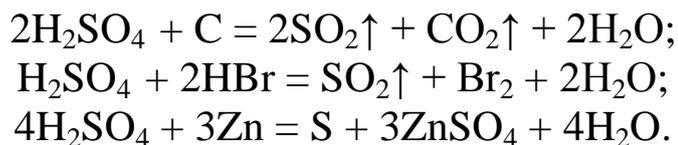
Она постепенно окисляется до серной кислоты и кислородом воздуха:



Серная кислота

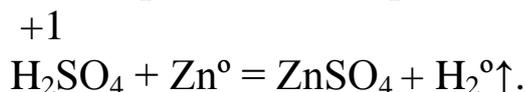
Разбавленная серная кислота проявляет общие свойства кислот. H_2SO_4 сильная кислота с точки зрения электролитической диссоциации.

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем и водоотнимающим агентом. Действуя как **окислитель**, H_2SO_4 чаще всего восстанавливается до SO_2 , и только сильными восстановителями – до элементарной серы S:



Действие серной кислоты на металлы и неметаллы

Характер взаимодействия серной кислоты с металлами зависит от ее концентрации. Так, из разбавленной серной кислоты металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, вытесняют газообразный водород, например:



Концентрированная серная кислота растворяет почти все металлы независимо от положения их в ряду стандартных электродных потенциалов (кроме золота и платины). Роль окислителя в конц. H_2SO_4 играют анионы SO_4^{2-} (S^{+6}). **Водород при этом не выделяется**, а получают продукты восстановления серной кислоты (оксид серы (IV), свободная сера или сероводород), соль и вода.

Соли серной кислоты

Серная кислота образует два ряда солей. Средние соли серной кислоты называют **сульфатами** (например, Na_2SO_4 — сульфат натрия), а кислые — гидросульфатами (NaHSO_4 — гидросульфат натрия). Большинство сульфатов и все гидросульфаты хорошо растворяются в воде. Трудно растворимыми являются сульфаты щелочно-земельных металлов, PbSO_4 , Ag_2SO_4 . Сульфаты щелочных и щелочно-земельных металлов термически устойчивы.

Купоросы – сульфаты, содержащие кристаллизационную воду (кристаллогидраты): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Квасцы – сульфаты, в которых один из катионов трехзарядный, а другой — однозарядный, например, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - хромокалиевые квасцы, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – алюмокалиевые квасцы.

Сульфат калия K_2SO_4 используют как ценное калийное удобрение.

Сульфат кальция (гипс) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ применяют для гипсования засоленных почв. Нагреванием до 150°C гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переводят в алебастр $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, находящий применение в строительном деле, медицине, стоматологии, архитектуре.

Сульфат меди (медный купорос) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ используют для борьбы с вредителями и возбудителями грибковых заболеваний растений.

Сульфат железа (железный купорос) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – применяют для консервирования дерева, изготовления чернил.

Сульфат натрия (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ применяется в медицине и ветеринарии.

5.5 Общая характеристика p-элементов VII A-подгруппы. Галогены и их соединения

В VII A-подгруппу периодической системы входят элементы: фтор, хлор, бром, йод и астат. Элементы VII A подгруппы получили общее название – *галогены*, что означает «солерождающие».

На внешнем уровне у атомов элементов этой подгруппы находятся 7 электронов, из которых 2 электрона на s-подуровне, а 5 на p-подуровне: ns^2p^5 . Так как до завершения внешнего уровня у атомов этих элементов не достает одного электрона, то они легко принимают недостающий электрон и проявляют степень окисления равную -1, являясь активными окислителями.

Свойства элементов VII A-подгруппы

Атом фтора, обладающий наибольшей электроотрицательностью, может только принимать электрон, проявляя степень окисления -1. Атомы хлора, брома, йода могут не только принимать, но и отдавать электроны, проявляя при этом положительные степени окисления: +1, +3, +5, +7.

При обычных условиях хлор и фтор – газы, бром – жидкость, йод – твердое кристаллическое вещество.

Все галогены соединяются с водородом, образуя соединения HГал . Эти вещества представляют собой газы, хорошо растворимые в воде. Водные растворы их являются кислотами. В ряду

HF–HCl–HBr–HI слева направо увеличиваются радиусы ионов галогенов, усиливаются восстановительные свойства, уменьшается прочность связей в молекулах, и поэтому сила галоводородных кислот возрастает.

Кислородные соединения галогенов непрочны и поэтому получают косвенным путем. Прочность кислородных соединений галогенов растёт в ряду фтор – астат, наиболее прочны кислородные соединения йода и астата.

Фтор

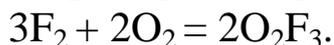
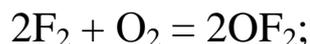
Фтор входит в состав более 100 минералов. Важнейшие соединения фтора – флюорит (CaF₂), криолит (AlF₃·3NaF). Также фтор входит в состав фтороапатита (Ca₃(PO₄)₂·CaF₂).

Химические свойства фтора

С большинством элементов фтор взаимодействует при обычных температурах, но не соединяется непосредственно с кислородом.

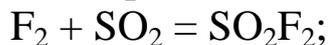
Фтор реагирует со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона, вступает в реакции с простыми и сложными веществами.

С кислородом взаимодействует в тлеющем разряде, образуя при низких температурах фториды кислорода OF₂, O₂F₃, O₃F₂ и др:

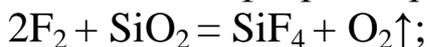


Реакции фтора с галогенами экзотермичны, в результате образуются межгалогенные соединения.

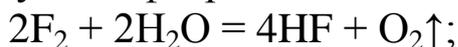
Оксиды неметаллов либо присоединяют фтор, например:



либо кислород в них замещается на фтор, например:



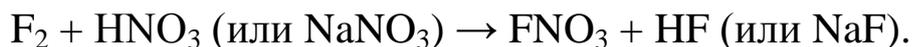
Вода взаимодействует со фтором с выделением кислорода:



при этом могут образоваться также OF₂, пероксид водорода H₂O₂, фтороводород:

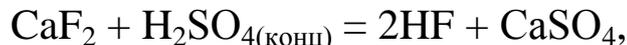


Фтор замещает **водород в кислотах или металлы в их солях**, например:

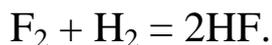


Фтороводород и его свойства

Получение HF осуществляют из фторидов металлов с помощью концентрированной серной кислоты:



Синтез HF из простых веществ протекает с большим тепловыделением и начинается уже при очень низких температурах:



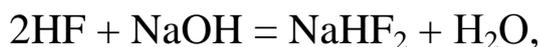
Физические свойства фтороводорода

Фтороводород – бесцветный газ, с резким удушающим запахом, поражает дыхательные пути. Имеет высокие температуры кипения $+19,5^\circ\text{C}$ и плавления -83°C , что связано с объединением молекул в прочные ассоциаты $(\text{HF})_4$ водородными связями.

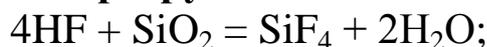
HF наиболее прочное вещество среди галогеноводородов.

В воде фтороводород неограниченно растворим. Его разбавленные растворы, называемые фтороводородной или плавиковой кислотой, проявляют свойства слабой кислоты.

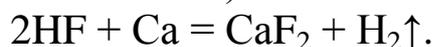
При взаимодействии HF со щелочами получают гидрофториды:



Плавиковая кислота разрушает стекло:



Фтороводородная кислота взаимодействует с большинством металлов (кроме золота и платины):



Соли фтороводородной кислоты – фториды - малорастворимы в воде, но фторид серебра AgF растворяется хорошо, в отличие от других фторидов. Фторид натрия NaF и кремнефторид Na_2SiF_4 – токсичны, используются для борьбы с вредными насекомыми, для консервирования древесины.

Хлор

Распространение в природе и получение хлора

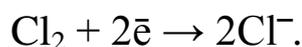
В свободном виде он в природе не встречается. Содержание хлора в литосфере 0,25 %.

В промышленности хлор получают электролизом раствора хлорида натрия:



Химические свойства хлора

В химическом отношении хлор очень активен и уступает только фтору. Он является сильным окислителем. Окисляет металлы, неметаллы, сложные вещества, превращаясь при этом в очень устойчивые анионы Cl^- :

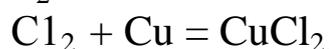
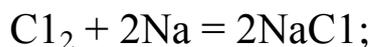


Хлор взаимодействует:

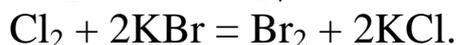
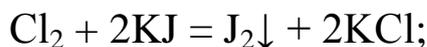
1) с водородом:



2) с металлами:



4) с бромидами и иодидами металлов:

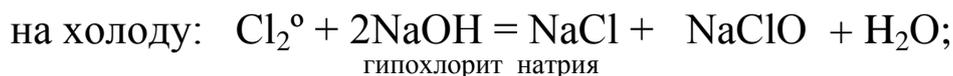


5) с водой:

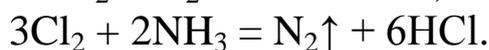
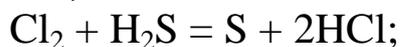


образованием атомарного кислорода объясняется окисляющее, дезинфицирующее и отбеливающее действие хлора в воде;

б) с водными растворами **щелочей** (происходит диспропорционирование хлора):



7) с восстановителями, такими как аммиак и сероводород:



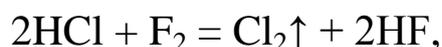
Применение хлора

По промышленному применению хлор намного превосходит все остальные галогены. Особенно широко хлор используют в органическом синтезе хлорсодержащих пестицидов, при производстве фосгена (COCl_2), хлорировании органических соединений (получение пластмасс, красителей, медикаментов), для отбеливания тканей, бумаги, обеззараживания воды, синтеза хлороводорода.

Водородные соединения хлора

Хлороводород

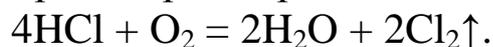
При обычных температурах безводный хлороводород не реагирует ни с металлами, ни с их оксидами, но окисляется фтором:



При контакте с аммиаком образуется хлорид аммония, твердые частицы которого в воздухе создают белый дым:



На воздухе при нагревании до $400\text{-}500^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора CuCl_2 хлороводород горит:



Химически чистая хлороводородная кислота - бесцветная жидкость с резким запахом.

HCl является сильной кислоты и диссоциирует на ионы полностью:

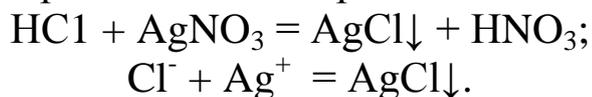


Проявляя все общие свойства кислот, HCl взаимодействует с металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, с основными и амфотерными оксидами, с основаниями, солями, аммиаком.

В реакциях с сильными окислителями хлорид анион окисляется до свободного галогена:



Реакция соляной кислоты и ее солей с нитратом серебра является качественной реакцией на хлорид-анионы:



AgCl – соль белого цвета, нерастворимая в воде и азотной кислоте.

Кислородные соединения хлора

Хлорноватистая кислота

HClO – слабая одноосновная кислота, в которой степень окисления хлора +1.

Хлорноватистая кислота получается в водных растворах хлора как продукт гидролиза хлора:



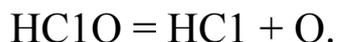
HClO – сильный окислитель:



Хлорная известь состоит из гипохлорита и хлорида кальция; это белый порошок с резким запахом, применяемый для отбеливания тканей и бумаги, дезинфекции в медицине и дегазации в противохимической обороне. Окисляет хлорная известь потому, что входящий в ее состав гипохлорит кальция также взаимодействует во влажном воздухе с оксидом углерода (IV):



а хлорноватистая кислота далее разлагается с выделением активного кислорода:



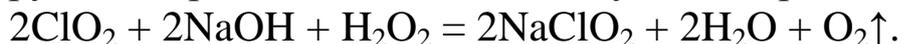
Хлористая кислота

Хлористая кислота HClO_2 , как и хлорноватистая HClO , существует только в водных растворах, но является более сильной кислотой, чем HClO .

Хлористая кислота HClO_2 так же мало устойчива, как и хлорноватистая, но уступает ей по окислительной активности. При хранении хлористая кислота разлагается на хлорноватую HClO_3 и хлороводородную HCl кислоты:

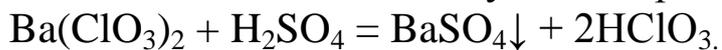


Соли хлористой кислоты – хлориты (NaClO_2 , KClO_2), наряду с гипохлоритами, используют как отбеливающие и дезинфицирующие средства. Их можно получать по реакции:



Хлорноватая кислота

Хлорноватая кислота может быть получена по реакции:



HClO_3 устойчива и существует в виде водных растворов (с концентрацией не выше 50 %). По степени диссоциации она приближается к соляной и азотной кислотам, т. е. может считаться сильной кислотой:



В растворах у хлорноватой кислоты окислительные свойства выражены хорошо, а у ее солей гораздо слабее. Смесь хлорноватой и соляной кислоты – сильный окислитель.

Соли хлорноватой кислоты называют **хлоратами**. Наиболее распространен хлорат калия (бертолетова соль) KClO_3 . Получают его, пропуская хлор в горячий концентрированный раствор гидроксида калия:



При нагревании до 370 °С хлорат калия разлагается с выделением кислорода в присутствии катализатора оксида марганца (IV):

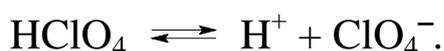


Хлораты натрия, магния и кальция - NaClO_3 , $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ – применяют как гербициды сплошного действия. Внесенные в почву, они убивают вегетативные органы растений и семена. Хлораты не обладают избирательным действием, одинаково ядовиты для сорных и культурных растений. Поэтому их используют для борьбы с сорняками только на участках, не занятых сельскохозяйственными культурами, в парках и садах.

Хлорная кислота HClO_4

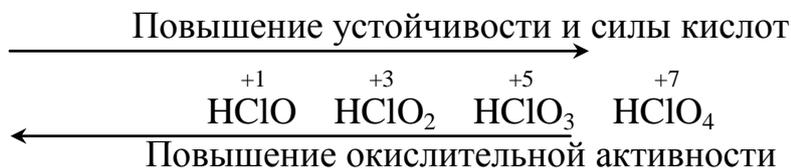
Хлорная кислота HClO_4 – весьма сильная кислота (сильнее, чем HCl и HNO_3), хорошо растворима в воде.

Хлорная кислота HClO_4 устойчива, существует в свободном состоянии. Это бесцветная, дымящая на воздухе жидкость. В безводном состоянии хлорная кислота не стойка и иногда даже взрывается при хранении, но водные растворы ее достаточно устойчивы. По степени диссоциации это самая сильная из всех известных кислот:



В отличие от других кислородных кислот хлора HClO_4 практически не проявляет окислительных свойств при низких температурах.

С повышением степени окисления хлора растет устойчивость и сила его кислородных кислот, но их окислительная активность понижается.

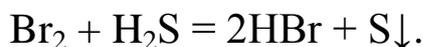


Бром

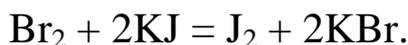
Химические свойства брома

Бром - окислитель, активность которого немногим меньше, чем активность хлора. Многие реакции окисления жидким бромом идут активнее, чем аналогичные реакции окисления газообразным хлором.

Бром - сильный окислитель. Он окисляет сульфиды и тиосульфаты в водных растворах до сульфатов, нитриты до нитратов, аммиак до свободного азота:



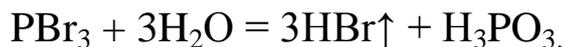
Бром вытесняет иод из его соединений, но сам вытесняется хлором и фтором:



Соединения брома

Бромоводород HBr - это бесцветный удушливый газ, хорошо растворимый в воде с образованием кислоты.

Обычно бромоводород получают гидролизом трибромиды фосфора:



Сильная бромоводородная кислота по свойствам похожа на соляную, для нее характерны все свойства кислот.

Кислородные соединения брома менее изучены. Известна **бромноватистая кислота HBrO** , которую получают взаимодействием Br_2 с водой:



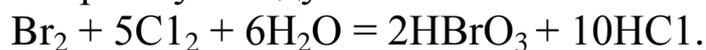
HBrO – слабая кислота, разлагается на свету при нагревании:



Соли бромноватистой кислоты – гипобромиты при нагревании легко распадаются, выделяя кислород:



Бромноватая кислота HBrO_3 может быть получена при действии хлора на бромную воду:



Соли бромноватой кислоты (броматы), например, бромат калия KBrO_3 или натрия NaBrO_3 нередко используют в количественном химическом анализе.

Йод

Химические свойства йода

Йод достаточно химически активен. Он взаимодействует:

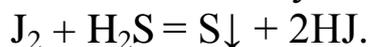
с металлами: $\text{J}_2 + 2\text{K} = 2\text{KJ}$;

с водородом: $\text{J}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$;

с красным фосфором и водой образует иодид фосфора (III), который гидролизуется с образованием иодоводорода:



Являясь окислителем йод взаимодействует например с H_2S :

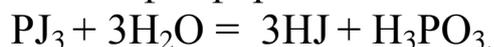


В реакциях с сильными окислителями йод ведет себя как восстановитель:



Соединения йода

Водородное соединение йода – йодоводород. Получают его, действуя водой на трийодид фосфора:

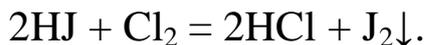


Для получения HJ из иодидов используют концентрированную фосфорную кислоту:



Иодоводород – это бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде.

Взаимодействие иодоводорода с хлором сопровождается выделением тепла и света:



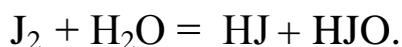
На воздухе водный раствор иодоводорода окисляется кислородом:



Водный раствор иодоводорода – сильная иодоводородная кислота, проявляет свойства кислот, взаимодействует с оксидами, основаниями, металлами, солями.

Кислородные соединения йода

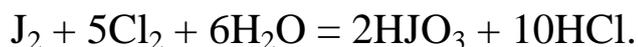
Иодноватистая кислота HIО образуется при растворении йода в воде:



HIО - слабая кислота с точки зрения теории электролитической диссоциации, но сильный окислитель. При нагревании иодноватистая кислота превращается в **иодноватую кислоту HIО₃**:



HIО₃ образуется также в водных растворах при действии сильных окислителей:



Иодноватая кислота существует и в водных растворах и в свободном состоянии. Твердая HIО₃ представляет бесцветные кристаллы ($t_{\text{пл.}} = +110^\circ\text{C}$), расплывающиеся на воздухе. При нагревании иодноватой кислоты получается оксид I₂O₅:



HIО₄ – иодная кислота. В водном растворе иодная кислота выделяется в виде гидрата, который рассматривают как пятиосновную кислоту H₅IO₆. Это бесцветное кристаллическое вещество ($t_{\text{пл.}} = +122^\circ\text{C}$), растворимое в воде. Соли иодной кислоты, называемые периодатами, применяются в лабораторной практике.

5.6 Общая характеристика р-элементов VIII А – подгруппы

К VIII А-подгруппе относятся инертные элементы (или благородные газы): гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радиоактивный радон Rn.

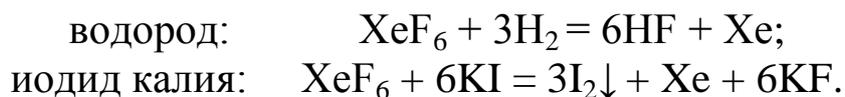
Еще совсем недавно предполагалось, что инертные элементы не обладают свойством вступать в химические реакции и образовывать соединения. Были известны только их гексагидраты ($\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), получающиеся в результате внедрения соответственно атомов Kr и Xe в полости кристаллической структуры льда. Поэтому валентность инертных элементов считали «нулевой» и относили эти элементы к «нулевой» группе периодической системы.

Инертными элементами заканчивается каждый из периодов (кроме седьмого). Атомы их имеют устойчивые октетные конфигурации электронов во внешнем слое $\dots ns^2 p^6$, а атом гелия — дублетную устойчивую конфигурацию электронов $1s^2$.

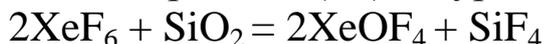
Соединения инертных элементов

Из всех инертных элементов наименьшие величины энергии ионизации имеют криптон, ксенон и радон.

Гексафторид ксенона XeF_6 наиболее активен в химическом отношении, взрывается от удара, воспламеняет органические вещества, ведет себя в реакциях как сильный окислитель. Он окисляет:

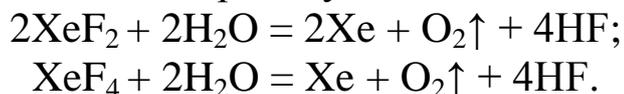


Кроме того, гексафторид ксенона растворяет стекло, так как взаимодействует с оксидом кремния (IV) по уравнению:



Получающийся окситетрафторид ксенона XeOF_4 - бесцветная летучая жидкость.

Тетрафторид XeF_4 и дифторид XeF_2 ксенона — также сильные окислители. Увлажненный тетрафторид ксенона обугливает бумагу. Фториды ксенона гидролизуются:



С кислородом ни один из благородных газов не взаимодействует, и все известные оксиды получаются гидролизом соответствующих фторидов.

Контрольные вопросы

60. Какие свойства проявляет HNO_2 и её соли в окислительно-восстановительных реакциях?

61. Напишите уравнения реакций получения аммиачной селитры и ее гидролиза, составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

62. Составьте уравнения диссоциации фосфорной кислоты и выражение констант диссоциации для каждой ступени.

63. Как на практике можно отличить простой суперфосфат от двойного суперфосфата?

64. Как изменяется сила кислот и их восстановительная активность в ряду: H_2S - H_2Se - H_2Te ?

65. У какой из кислот: серной или сернистой, лучше выражены кислотные и окислительные свойства?

66. В какой степени окисления сера проявляет: только восстановительные свойства, восстановительные и окислительные, только окислительные.

67. Какие свойства проявляет сернистая кислота в окислительно-восстановительных реакциях. Ответ поясните.

68. Исходя из строения атомов галогенов, указать возможные степени окисления для хлора, брома и йода.

69. Действием каких галогенов можно выделить свободный бром из раствора бромида калия? Приведите соответствующие уравнения реакций.

70. Как изменяются в ряду HClO – HClO_2 – HClO_3 – HClO_4 :

а) устойчивость кислот; б) кислотные свойства?

71. Какие свойства проявляют галогеноводороды в окислительно-восстановительных реакциях?

72. Приведите уравнение реакции взаимодействия воды с хлором. Какую роль выполняет в этой реакции вода? Объясните возможность протекания реакции.

73. Приведите уравнение реакции получения йода вытеснением его из соли йодоводородной кислоты. С помощью метода электронного баланса расставьте коэффициенты. К какому типу относится эта окислительно-восстановительная реакция.

74. Приведите молекулярное, полное и краткое ионные уравнения взаимодействия растворов бромида калия и нитрата серебра.

6 Химия металлов. Особенности свойств s-, p-, d-металлов и применение в сельском хозяйстве

Металлы – это химические элементы, образующие в свободном состоянии простые вещества с металлической связью. Из 110 известных химических элементов 88 – металлы.

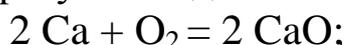
Более 80 % элементов периодической системы относятся к металлам. В соответствии со строением электронных оболочек к ним относятся s-элементы (кроме водорода и гелия), все элементы d- и f-семейств, p-элементы III группы (кроме бора), а также олово и свинец (IV-группа), висмут (V-группа) и полоний (VI-группа). Металлы имеют на внешнем энергетическом уровне от 1 до 3 электронов, не более, и этим объясняется их слабая электроотрицательность по сравнению с неметаллами. К s-элементам относятся элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы. Металлы I-группы называются щелочными, поскольку они, реагируя с водой, образуют щёлочи. Металлы II-группы, за исключением бериллия, называются щелочноземельными, аналогично оксидам этих металлов, называемым «щелочными землями». Элементы d- и f-семейств образуют побочные подгруппы, занимая промежуточное положение между s- и p-элементами, и называются переходными элементами. Металлы f-семейства делятся на лантаноиды и актиноиды, каждые из которых содержит по 14 элементов

У атомов металлов валентных электронов меньше, чем свободных орбиталей, кроме того они обладают большим радиусом и низкой энергией ионизации. При сближении атомов в результате образования кристаллической решетки валентные орбитали перекрываются, электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, становятся общими и осуществляют связь между всеми атомами кристалла. Таким образом, положительные ионы металла окружены и связаны общим электронным облаком «электронным газом». Связь между положительными ионами металлов и обобществленными валентными электронами всех атомов в кристалле называется металлической связью. Она характерна для металлов в твердом и жидком состояниях. Металлическая связь ненасыщена, нелокализована и не имеет определенного направления в пространстве.

Атомы металлов на последнем энергетическом уровне содержат не более 3 электронов (чаще 1-2), поэтому могут их отдавать, превращаясь в катионы, при этом они проявляют только восстановительные свойства. Являясь восстановителями, они вступают в химические реакции с неметаллами и с другими окислителями (водой, кислотами, щелочами, солями и т. д.), что является основным и наиболее общим характерным химическим свойством металлов.

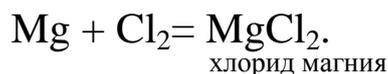
По химическим свойствам металлы являются восстановителями и взаимодействуют:

1) с кислородом, образуя оксиды:

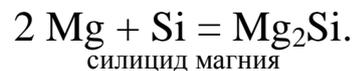
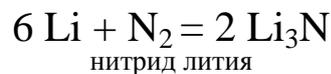


Ag, Au, Pt с кислородом не взаимодействуют.

2) с неметаллами: (наиболее энергично с галогенами, образуя галиды)



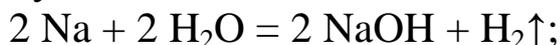
менее энергично металлы взаимодействуют с серой, с углеродом, с азотом, с кремнием:



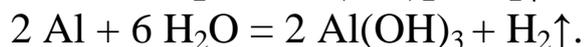
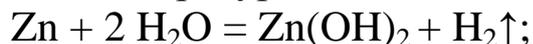
Все эти реакции идут при повышенной температуре.

3) с водой:

а) при обычных условиях активные металлы



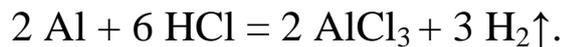
б) при повышении температуры



4) с кислотами

а) с кислотами – неокислителями (HCl концентрированная и разбавленная, H₂SO₄ разбавленная, H₃PO₄, CH₃COOH, HF и др.):

Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, взаимодействуют с растворами кислот - неокислителей, образуя соль и вытесняя водород:

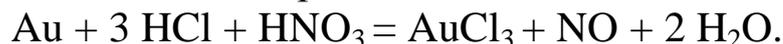


б) с кислотами-окислителями:

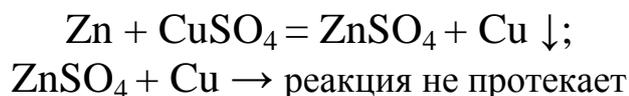
Кислота	Металл		
	Li, K, Na, Mg, Al	Mn, Zn, Fe, Pb (H)	Cu, Hg, Ag, Au
H ₂ SO ₄ (разб.)	соль + H ₂	соль + H ₂	не реагирует
H ₂ SO ₄ (конц.)	соль + H ₂ S + H ₂ O	соль + S + H ₂ O	соль + SO ₂ + H ₂ O
HNO ₃ (очень разб.)	соль + NH ₃ (NH ₄ NO ₃) + H ₂ O	соль + N ₂ + H ₂ O	соль + NO + H ₂ O
HNO ₃ (разб.)	соль + N ₂ + H ₂ O	соль + N ₂ O + H ₂ O	соль + NO + H ₂ O
HNO ₃ (конц.)	соль + NO ₂ + H ₂ O	соль + NO ₂ + H ₂ O	соль + NO ₂ + H ₂ O

Такие металлы, как железо, хром, алюминий на «холоду» не реагируют с концентрированными растворами этих кислот. Это явление называется пассивированием. Причина – образование на поверхности металлов тонкого и плотного защитного слоя оксида, защищающего металл от дальнейшего растворения.

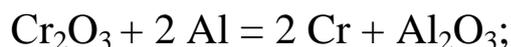
в) со смесями кислот. Почти все металлы, кроме родия и иридия, хорошо растворимы в смесях кислот, таких как смесь концентрированной соляной и азотной кислот или фтороводородной и азотной кислот. Смесь трёх объёмов концентрированной хлороводородной кислоты с одним объёмом концентрированной азотной кислоты называют "царской водкой":



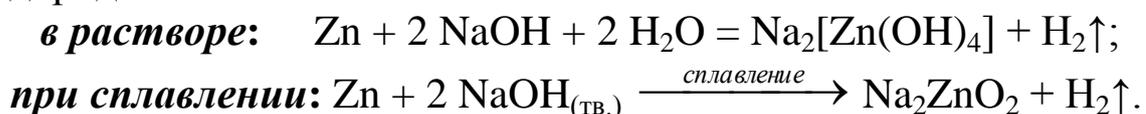
5) с солями. Более активный металл вытесняет менее активный из *растворов* солей:



б) с оксидами. Активные металлы являются сильными восстановителями и восстанавливают другие металлы из их оксидов:



7) со щелочами. Металлы, оксиды и гидроксиды которых амфотерны, взаимодействуют со щелочами с образованием солей и водорода:



6.1 Особенности s-, p-металлов IA-IVA групп периодической системы Д. И. Менделеева

IA-подгруппу периодической системы составляют элементы: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr, называемые щелочными металлами. Атомы щелочных металлов имеют на внешнем электронном уровне один электрон на s-подуровне, а на подстилающем 8 электронов, за исключением Li. Отдавая свой электрон, щелочные металлы проявляют степень окисления равную +1.

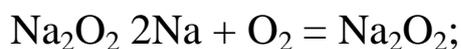
Атомы элементов IA-подгруппы являются самыми активными металлами с ярко выраженными восстановительными свойствами. Все элементы IA-подгруппы, кроме Li, являются полными электронными аналогами. С ростом порядкового номера в подгруппе увеличивается число электронных оболочек и радиус атома, а это приводит к ослаблению электростатического притяжения электронов внешнего уровня к ядру. В результате уменьшается энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, увеличивается способность к отдаче электрона и восстановительные свойства.

Вследствие высокой химической активности щелочные металлы в свободном состоянии в природе не встречаются. Получают щелочные металлы электролизом расплавов солей или гидроксидов:



Химические свойства щелочных металлов

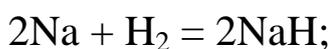
Сгорая при давлении $P = 1$ атм натрий превращается в пероксид



Бурно реагирует с водой с выделением тепла

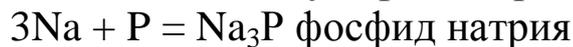


При нагревании до 350°C натрий взаимодействует с водородом, образуя гидрид NaH:

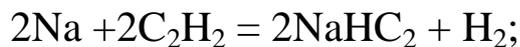


Непосредственно соединяется почти со всеми неметаллами кроме азота и углерода:

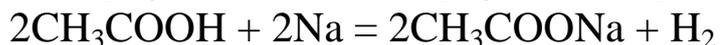
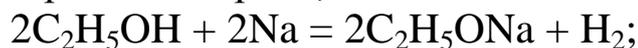




При действии ацетилена на свободный натрий получают карбид натрия:



Вытесняет водород из спиртов, кислот:



Большое практическое значение имеют соли калия, используемые в качестве калийных удобрений. Все калийные удобрения представляют собой растворимые соли калия: хлориды, сульфаты, карбонаты, нитраты. Сырьем для их производства служат водорастворимые минералы. Содержание калия в удобрениях и минералах принято выражать в пересчете на K_2O .

Металлы II А-подгруппы

IIА-подгруппу периодической системы составляют следующие элементы: бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr и барий Ba. Атомы элементов IIА-подгруппы имеют на внешнем электронном уровне s-подуровня два валентных электрона $\dots s^2$ с противоположными спинами $\uparrow\downarrow$. При возбуждении атомов происходит переход электронов на свободный p-подуровень и оба электрона становятся неспаренными. Поэтому элементы IIА-подгруппы проявляют степень окисления.

Карбонат кальция CaCO_3 применяют в сельском хозяйстве для известкования кислых почв, которое основано на взаимодействии CaCO_3 с катионами водорода H^+ почвенного поглощающего комплекса (ППК). Соли натрия вымываются из почвы осадками. Фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, дигидрофосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, и гидрофосфат CaHPO_4 используют в качестве удобрений. Хлорид кальция CaCl_2 применяют в медицине и в ветеринарии.

Металлы III А-подгруппы

Алюминий, галлий, индий и таллий составляют III А-подгруппу периодической системы элементов. Отличаясь в стро-

ении своих атомов числом внутренних электронных уровней, эти элементы имеют одинаковую электронную конфигурацию наружного уровня – ns^2np^1 . В наружном уровне атомов этих элементов содержится по три электрона. Они расположены на s- и p-подуровнях (s^2p^1), в нормальном, невозбужденном состоянии p-электрон неспаренный.

Металлы IV A-подгруппы

В главную подгруппу IVA-подгруппы периодической системы элементов Д. И. Менделеева входят элементы, германий, олово и свинец. Это типичные p-элементы, невозбужденные их атомы имеют на внешнем уровне четыре электрона в состоянии s^2p^2 , из которых p-электроны неспаренные. При возбуждении атомов s-электроны распариваются на свободную p-орбиталь, электроны внешнего слоя приобретают конфигурацию s^1p^3 и становятся неспаренными. Из элементов этой подгруппы углерод и кремний типичные неметаллы, германий амфотерный элемент, с металлическими свойствами, олово и свинец – металлы. Радиусы атомов закономерно растут с увеличением порядкового номера, энергия ионизации и относительная электроотрицательность уменьшается, металлические свойства усиливаются в ряду Ge – Sn – Pb. Тенденция к отдаче электронов у этих элементов менее выражена, чем у атомов главных подгрупп III, II и I групп. Это различие проявляется в уменьшении сродства к водороду, снижению устойчивости гидридов. Для элементов этой группы характерны соединения, в которых они проявляют степени окисления: – 4, +2 и +4. Известны многочисленные простые и комплексные соединения, в которых элементы подгруппы германия имеют степень окисления +2 или +4. Самыми устойчивыми для германия и олова являются соединения четырехвалентных элементов, а для свинца главная валентность – два. Соответственно этому изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений, что может быть показано схемой: Ge^{4+} Sn^{4+} Pb^{4+} усиление окислительных свойств Ge^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} усиление восстановительных свойств. Оксиды и гидроксиды германия, олова и свинца имеют амфотерный характер, причем, у соединений германия преобладают кислотные свойства, а у свинца – слабо основные. Германий, олово и свинец малоактивны, в электрохимическом ряду

напряжений олово и свинец располагаются непосредственно перед водородом, а германий – после водорода.

6.2 Особенности *d*-металлов I – VIII групп периодической системы Д. И. Менделеева.

Общая характеристика *d*-элементов. К *d*-элементам относятся 32 элемента периодической системы. Они расположены в побочных подгруппах периодической системы в 4-7 больших периодах, между *s*- и *p*-элементами.

Характерной особенностью элементов *d*-блока является то, что в их атомах последними заполняются орбитали не внешнего слоя (как у *s*- и *p*-элементов), а предвнешнего $[(n - 1)d]$ слоя. В связи с этим, у *d*-элементов валентными являются энергетически близкие девять орбиталей – одна *ns*-орбиталь, три *np*-орбитали внешнего и пять $(n - 1)$ *d*-орбиталей предвнешнего энергетического уровня:



Строение внешних электронных оболочек атомов *d* блока описывается формулой: $(n-1)d^a ns^b$, где $a=1\sim 10$, $b=1\sim 2$.

В периодах (слева направо) с увеличением заряда ядра радиус атома уменьшается медленно. *Причины* – *d*-сжатие и проникновение *ns* электронов под *d*-электронный слой. Происходит экранирование заряда ядра внешними валентными электронами: у элементов 4-го периода внешние электроны проникают под экран электронов 3*d*-подуровня, а у элементов 6-го периода – под экран 4*f* и 5*d* электронов (двойное экранирование).

Поскольку изменения энергии ионизации и энергии сродства к электрону незначительны, химические свойства элементов и их соединений в периодах изменяются мало.

Элементы *d*-блока, находящиеся в III, IV, V, VI, VII В группах, имеют незавершенный *d*-электронный слой (предвнешний энергетический уровень). *Такие электронные оболочки неустойчивы*. Этим объясняется их переменная валентность и возможность проявлять различные степени

окисления. Степени окисления *d*-элементов *d*-блока в соединениях всегда только положительные.

Соединения *d*-элементов с высшей степенью окисления проявляют кислотные и окислительные свойства (в растворах представлены кислородсодержащими анионами). Соединения с низшей степенью окисления – основные и восстановительные свойства (в растворах представлены катионами). Соединения с промежуточной степенью окисления проявляют амфотерные свойства.

Например: CrO - основной оксид, Cr_2O_3 – амфотерный оксид, CrO_3 – кислотный оксид.

В периоде с возрастанием заряда ядра атома уменьшается устойчивость соединений с высшей степенью окисления, возрастают их окислительные свойства.

В группах (сверху вниз) увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления, уменьшаются окислительные и возрастают восстановительные свойства элементов.

Окислительно-восстановительные свойства *d*-элементов в организме человека

Вследствие разнообразия степеней окисления для *3d*-элементов характерны окислительно-восстановительные реакции.

Способность *3d*-элементов изменять степень окисления, выступая в роли окислителей или восстановителей, лежит в основе большого количества биологически важных реакций.

Нахождение в организме человека *d*-элементов в высшей степени окисления возможно только в том случае, если эти элементы проявляют слабые окислительно-восстановительные свойства.

Например, молибден в комплексных соединениях в организме имеет степень окисления +5 и +6.

Катионы Fe^{+3} и Cu^{+2} в биологических средах не проявляют восстановительных свойств.

Существование соединений в низших степенях окисления оправдано для организма. Ионы Mn^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} при рН физиологических жидкостей не являются сильными восстановителями. Окружающие их лиганды стабилизируют ионы именно в этих степенях окисления.

Комплексообразующая способность *d*-элементов

Возможность создания химических связей с участием *d*-электронов и свободных *d*-орбиталей обуславливает ярко выраженную способность *d*-элементов к образованию устойчивых комплексных соединений.

При низких степенях окисления для *d*-элементов более характерны катионные, а при высоких – анионные октаэдрические комплексы.

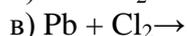
Координационные числа *d*-элементов непостоянны, это четные числа от 4 до 8, реже 10, 12.

Используя незаполненные *d*-орбитали и неподеленные пары *d*-электронов на предвнешнем электронном слое, *d*-элементы способны выступать как донорами электронов, так и акцепторами электронов.

Контрольные вопросы

75. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, в которых марганец проявляет степень окисления +2 и +7. Напишите уравнения реакций, характеризующих их основные и кислотные химические свойства.

76. Закончите следующие уравнения реакций:



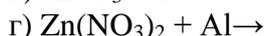
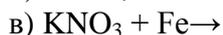
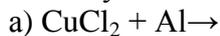
77. Какие из перечисленных металлов: Ni, Pb, Mg, Zn взаимодействуют с раствором щелочи? Напишите соответствующие уравнения реакций.

78. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, в которых хром проявляет степень окисления +2, +3, +6. Какой из этих оксидов проявляет только окислительные свойства и почему?

79. Докажите амфотерность оксида и гидроксида железа (III).

80. Какое соединение марганца: MnO, MnO₂, K₂MnO₄, KMnO₄. проявляет только окислительные свойства? Почему?

81. В каком случае возможно вытеснение металла из раствора его соли:



82. Какие из нижеприведенных оксидов проявляют амфотерные свойства: MnO, Mn₂O₃, MnO₂, Mn₂O₇? Напишите соответствующие уравнения реакций, подтверждающих амфотерность.

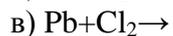
83. Составьте уравнения реакций получения амфотерного гидроксида хрома (III) и взаимодействия его с серной кислотой и гидроксидом калия.

84. Какие из нижеприведенных оксидов проявляют основные, а какие кислотные свойства: MgO, NiO, SnO₂, WO₃? Напишите уравнения реакций, характерные для основных и кислотных оксидов.

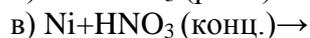
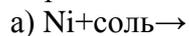
85. Составьте формулы оксидов, в которых марганец проявляет степень окисления +2 и +7. Напишите уравнения реакций, характеризующих их основные и кислотные химические свойства, оксидов и гидроксидов марганца +2 и +7.

86. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, в которых свинец проявляет степень окисления +2 и +4. Напишите уравнения реакций, доказывающие амфотерность оксидов и гидроксидов свинца.

87. Закончите следующие уравнения реакций и подберите коэффициенты методом электронного баланса:



88. Закончите следующие уравнения реакций и подберите коэффициенты методом электронного баланса:



89. Какие из нижеприведенных оксидов проявляют амфотерные свойства: SnO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 ? Напишите соответствующие уравнения реакций, подтверждающих амфотерность.

7 Предмет и задачи органической химии. Углеводороды

Органическая химия – наука, всесторонне изучающая органические соединения. Органическими принято считать соединения углерода, углеводороды и их производные, в состав которых может входить практически любой химический элемент, чаще всего это так называемые элементы – органогены (кислород, сера, азот, фосфор).

Благодаря многообразию и огромному числу органических соединений, органическая химия – это химия лекарственных веществ, пластических масс (пластмасс) и синтетических волокон, лаков, красителей, пестицидов, витаминов, ферментов и различных химических реактивов.

7.1 Предельные углеводороды (алканы)

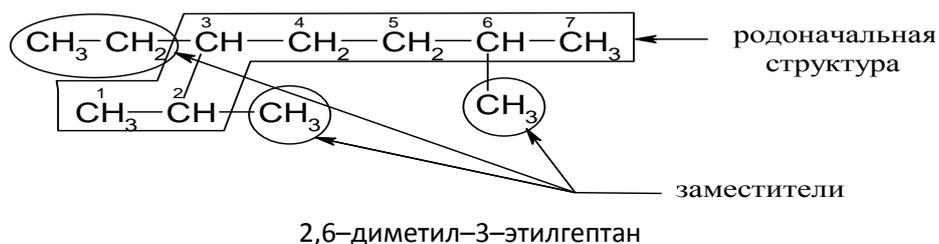
Алканы (предельные углеводороды, парафины) – насыщенные углеводороды общей формулы C_nH_{2n+2} , атомы в молекулах связаны только σ -связями, не содержат циклов.

Простейшим представителем ряда является метан CH_4 . Алканы образуют ряд гомологов, в котором каждый последующий углеводород будет отличаться от предыдущего на гомологическую разность – CH_2 – группу:

Номенклатура. Названия первых четырех алканов – исторически сложившиеся названия. Названия остальных алканов с неразветвленной цепью складываются из греческого или латинского названия числительных, соответствующих количеству атомов углерода, и добавления суффикса –ан.

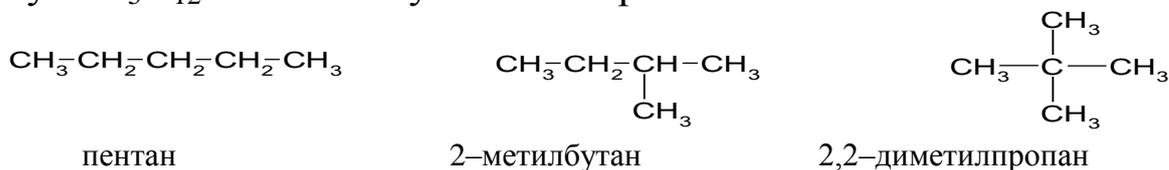
Этапы построения названия алкана по номенклатуре ИЮПАК:

1. Найти самую длинную, наиболее разветвленную углерод–углеродную цепь
2. Пронумеровать атомы углерода этой цепи так, чтобы заместители и характеристические группы получили наименьший номер
3. Указать цифрой местоположение заместителя в цепи, назвать заместитель
4. Назвать главную цепь



Изомерия. В алканах, начиная с бутана, мы сталкиваемся явлением структурной изомерии. Изомеры – это индивидуальные соединения, имеющие один и тот же состав, но различное строение, т. е. иное расположение тех же атомов в пространстве, а, следовательно, и различные физико-химические свойства.

Например, бутан существует в виде двух изомеров, а брутто-формуле C₅H₁₂ соответствует 3 изомера:



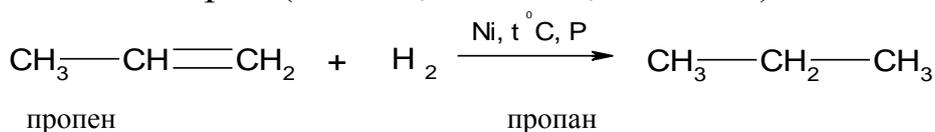
Способы получения

Алканы широко распространены в природе: нефть, попутные нефтяные газы и природный газ, поэтому в промышленных масштабах их выделяют из природного сырья.

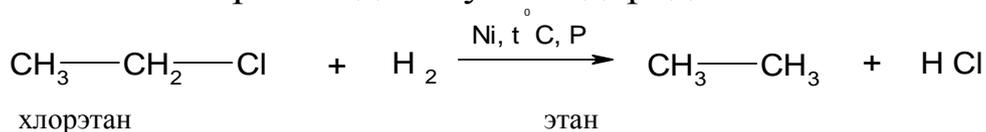
Лабораторными способами получения алканов служат:

1. Реакция восстановления

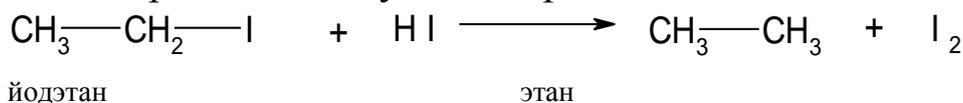
а) непредельных углеводородов в присутствии металлических катализаторов (никель, платина, палладий)



б) галогенпроизводных углеводородов



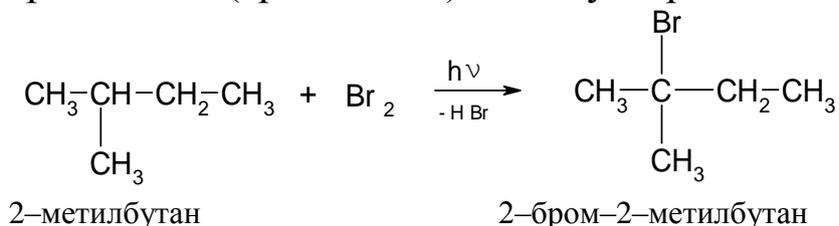
в) йодпроизводных углеводородов



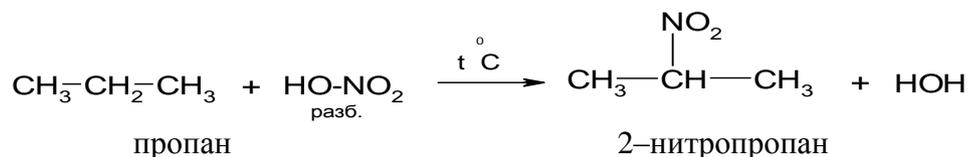
Данные реакции приводят к образованию алканов с тем же строением углеродного скелета, что и исходные соединения.

Большой вклад в изучение и развитие теории цепных свободнорадикальных реакций внес академик Н. Н. Семёнов, за это в 1956 г. он был удостоен Нобелевской премии по химии.

в) бромирование процесс более избирательный, чем хлорирования и наиболее легко замещается атом водорода у наименее гидrogenизированного (третичного) атома углерода

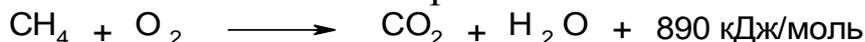


2. Нитрование алканов проводят разбавленной азотной кислотой при температуре 110–140 °С (М. И. Коновалов, 1888 г). Реакция нитрования также протекает по цепному радикальному механизму:

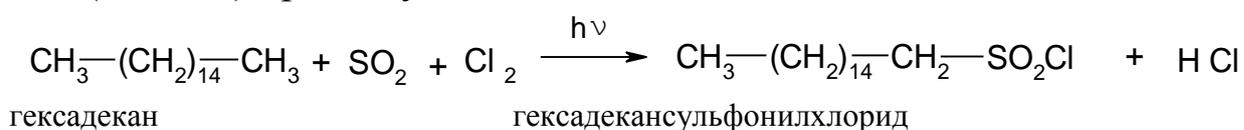


3. Окисление алканов проводят при температурах выше 200 °С на марганцевых катализаторах, при этом образуется смесь продуктов (кислородсодержащие соединения с меньшим числом углеродных атомов в молекуле – спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты).

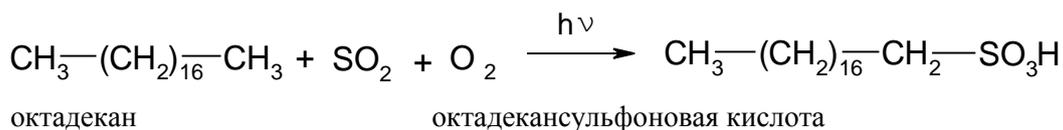
Деструктивное окисление (реакция горения) протекает с выделением большого количества тепла и поэтому алканы часто применяют в качестве высококалорийного топлива:



4. Сульфохлорирование и сульфоокисление алканов проводят при совместном действии хлора при сульфохлорировании (или кислорода при сульфоокислении) и диоксида серы. Эти реакции имеют большое значение в производстве поверхностно-активных соединений, реакцию проводят на смеси длинноцепочечных алканов (C₁₂–C₁₈) при облучении УФ-светом:



Сульфоокисление протекает в аналогичных условиях и приводит к образованию сульфоновых кислот:



5. Дегидрирование алканов проводят при температурах 300...450 °С в присутствии металлов (Pt, Pd, Ni, Fe) или оксидов металлов (Cr₂O₃, Fe₂O₃)



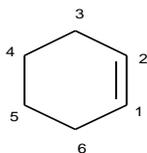
6. Крекинг (термическое расщепление углеводородов) алканов проводят при температурах 450–600 °С в присутствии катализаторов, в результате образуется смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов с меньшей длиной цепи.

7.2 Циклические углеводороды

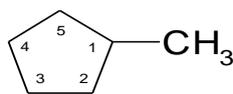
Все углеводороды, в которых цепи углеродных атомов образуют циклы не обладающие ароматическим характером, относят к классу алициклических углеводородов (алифатических циклических углеводородов). Они менее распространены в природе, чем их ациклические аналоги. Более подробно остановимся на наиболее распространенных соединениях этого класса – циклоалканах.

Циклоалканы – насыщенные углеводороды общей формулы C_nH_{2n}, имеющие замкнутую углеродную цепь.

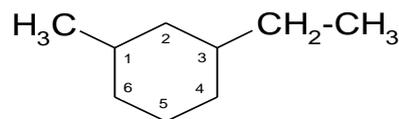
Номенклатура. Названия циклических алифатических углеводородов образуются путем прибавления приставки цикло- к названию соответствующего ациклического углеводорода с тем же числом атомов углерода. Положение заместителей и характеристических групп, имеющих в цикле, обозначают цифрами так, чтобы поучилась минимальная комбинация цифр, например:



циклогексен



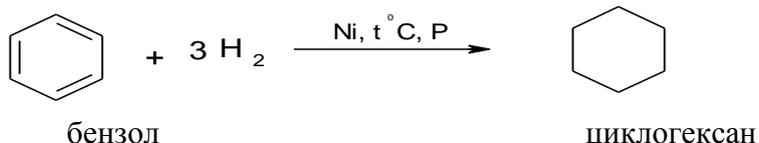
метилциклопентан



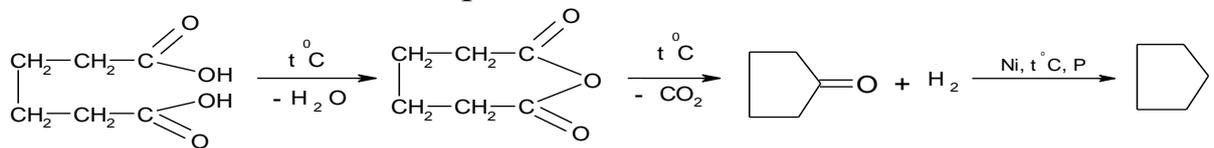
1-метил-3-этилциклогексан

Способы получения. Циклоалканы (нафтенy) выделяют в промышленных масштабах из нефти некоторых месторождений, а также их можно получить:

1. Гидрированием ароматических углеводородов

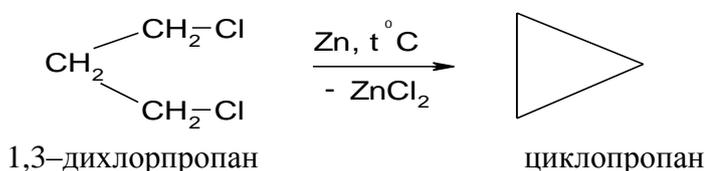


2. Циклизацией дикарбоновых кислот



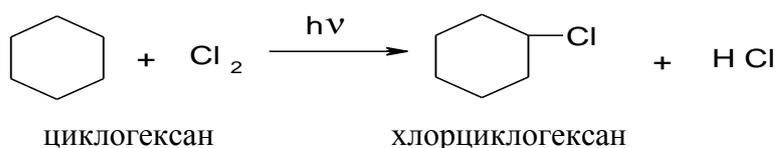
адипиновая кислота адипиновый ангидрид циклопентанон циклопентан

3. Дегалогенированием дигалогенпроизводных углеводородов

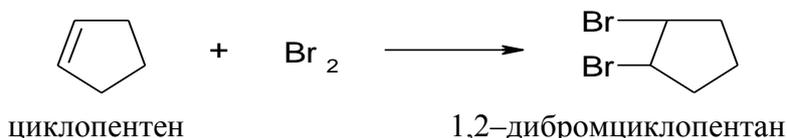


Химические свойства. За исключением небольшого числа очень важных и интересных реакций малых циклов, циклические алифатические углеводороды претерпевают такие же превращения, как и их ациклические аналоги.

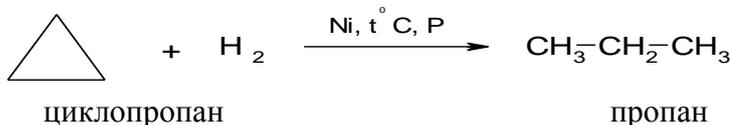
Например, циклоалканы вступают в реакции свободнорадикального замещения, протекающие под действием УФ-облучения:



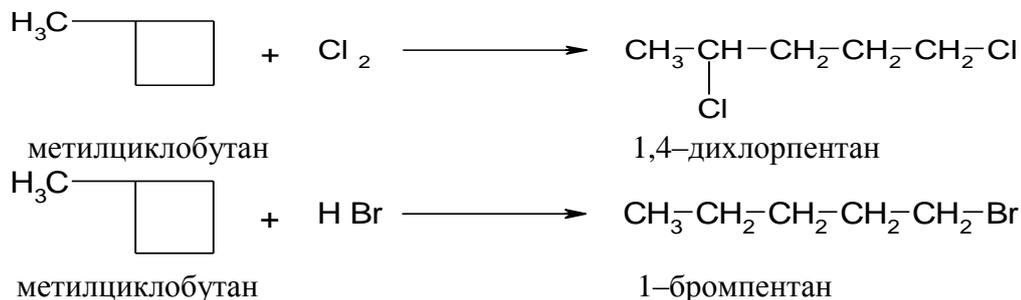
Циклоалкенам характерны реакции электрофильного присоединения:



По химическим свойствам циклопропан и циклобутан занимают особое место, они вступают в реакции присоединения, при котором происходит раскрытие цикла.



Легко протекают и реакции галогенирования и гидрогалогенирования, в результате которых также происходит раскрытие цикла:

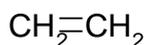


Прочность связей в циклических соединениях зависит от числа атомов, участвующих в образовании цикла. Она определяется степенью его напряженности, обусловленной изменением валентных углов атомов цикла и отклонением этих атомов от нормального направления.

7.3 Алкены (олефины)

Углеводороды, общей формулы C_nH_{2n} , содержащие в своем составе одну двойную углерод-углеродную связь, называются алкенами. Атомы углерода, находящиеся при этой связи, находятся в sp^2 -гибридизации. Двойная связь между ними образована сочетанием σ - и π - связи. σ -Связь образована за счет осевого перекрывания гибридных орбиталей, а π -связь – за счет бокового перекрывания негибридных p -орбиталей. Пять σ -связей двух sp^2 -гибридизованных атомов углерода лежат в одной плоскости под углом 120° , над и под плоскостью молекулы расположена электронная плотность π -связи.

Номенклатура. Некоторые алкены, как и алканы, имеют тривиальные названия

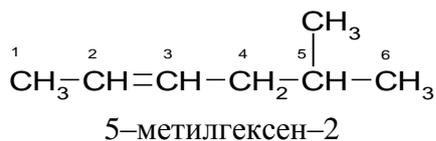


этилен



пропилен

Для того чтобы назвать алкен по ИЮПАК номенклатуре необходимо найти самую длинную и наиболее разветвленную углерод-углеродную цепь, содержащую двойную связь. В нумерации отдать предпочтение двойной связи, а в названии соответствующего алкана заменить суффикс –ан на –ен, местоположение двойной связи показать наименьшей цифрой углерода при этой связи.

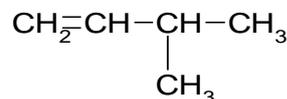


Изомерия. Для алкенов характерны следующие виды изомерии:

1. Изомерия углеродного скелета

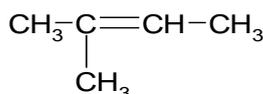


пентен-1

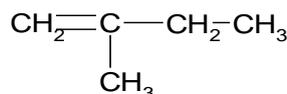


3-метилбутен-1

2. Изомерия положения кратной связи



2-метилбутен-2

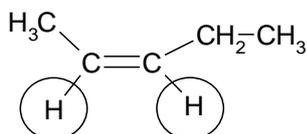


2-метилбутен-1

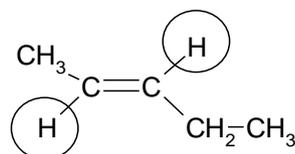
3. Стереосомерия (геометрическая изомерия) алкенов связана с невозможностью вращения вокруг двойной связи без ее разрушения. Если в молекуле алкена относительно двойной связи находятся два одинаковых заместителя, то заместители могут располагаться по одну сторону от двойной связи (*цис*-изомеры) или по разные стороны (*транс*-изомеры):



пентен-2



цис-пентен-2



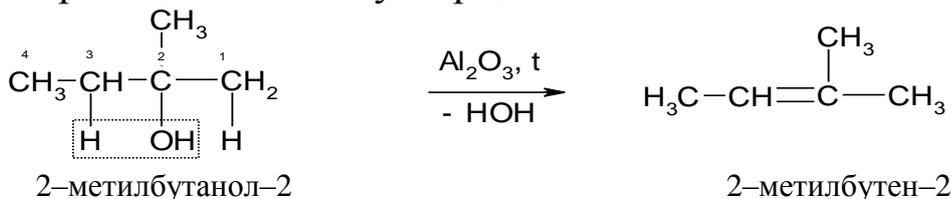
транс-пентен-2

Цис-пентен-2 и *транс*-пентен-2 имеют одинаковую последовательность связей атомов, но различаются расположением этих атомов в пространстве, т. е. являются пространственными или стереоизомерами. *Цис*- и *транс*-изомеры различаются по энергетическому состоянию, более устойчивы *транс*-соединения.

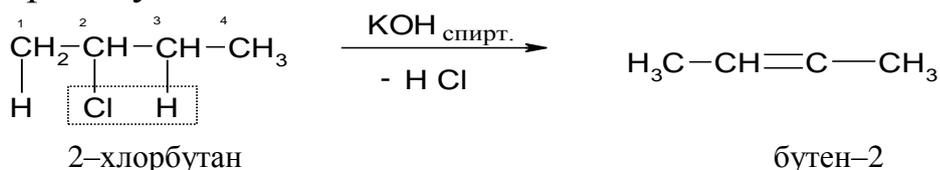
Способы получения. В основе наиболее широко используемых способов получения алкенов лежит реакция элиминирования. Это отщепление двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода с образованием между ними π -связи. По характеру отщепляемой молекулы реакции элиминирования подразделяют на: дегидратации (если отщепляется молекула воды), дегидрогалогенирования (отщепляется молекула галогенводорода)

да), дегалогенирования (отщепляется молекула галогена), дегидрирования (отщепляется молекула водорода).

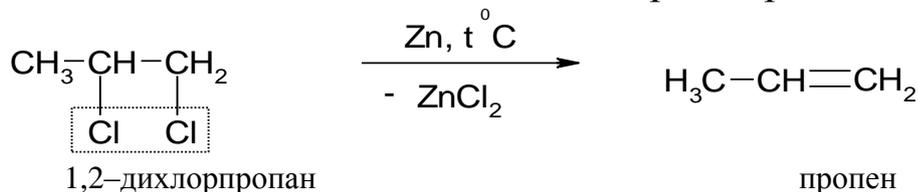
1. Дегидратация спиртов приводит к образованию алкенов, реакцию проводят в присутствии оксида алюминия при температуре 300 – 400 °С. В случае несимметричных спиртов дегидратация протекает по правилу А. М. Зайцева (1875 г.): водород отщепляется от соседнего с гидроксильной группой и наименее гидрогенизированного атома углерода.



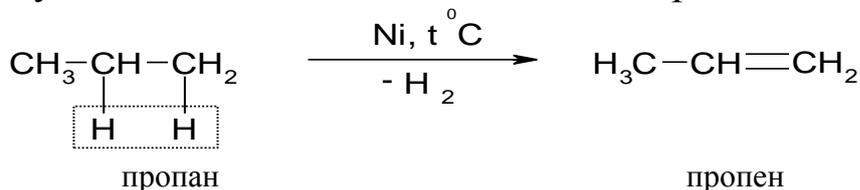
2. Дегидрогалогенирование галогенпроизводных углеводородов проходит при действии спиртовых растворов щелочей. Если исходное соединение несимметрично, то отщепление проходит также по правилу Зайцева.



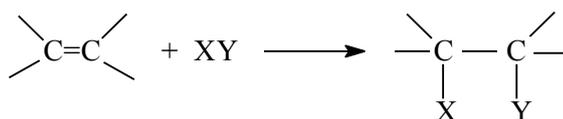
3. Дегалогенирование вицинальных галогенпроизводных протекает под действием цинка или магния при нагревании.



4. Дегидрирование алканов проводят при нагревании до 500 °С в присутствии металлических катализаторов.

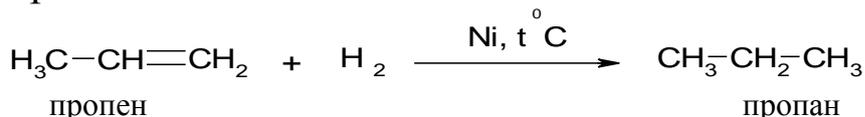


Химические свойства. Алкены содержат в своём составе непрочную π-связь, и наиболее характерными будут реакции, протекающие с разрывом этой связи и присоединение атомов или групп атомов по месту разрыва двойной связи.



Поскольку электронное облако π -связи атакуется электрофильными реагентами, то многие реакции алкенов протекают по механизму электрофильного присоединения (A_E).

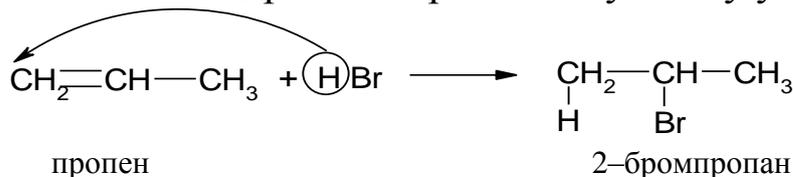
1. Каталитическое гидрирование (присоединение водорода) легко протекает в присутствии катализаторов (Ni, Pd, Pt) и сопровождается образованием алканов:



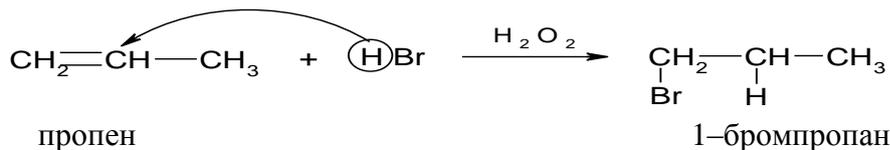
2. Присоединение галогенов (галогенирование) протекает легко уже при простом смешивании реагентов. Эта реакция используется как качественная на двойную связь, потому что в результате реакции желтый раствор бромной воды обесцвечивается.



3. Присоединение галогенводородов (гидрогалогенирование) приводит к образованию галогеналканов. В случае несимметричных алкенов реакция идет по правилу В. В. Марковникова (1869): при присоединении молекул типа HX к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется по месту разрыва двойной связи к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

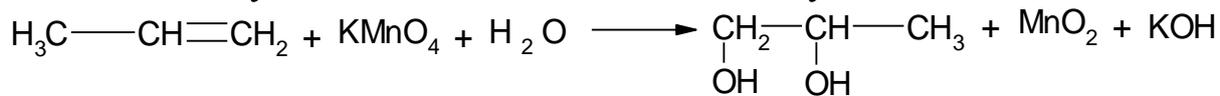


Если же присоединение галогенводорода к алкенам проводить в присутствии перекиси водорода, то оно идет против правила Марковникова (перекисный эффект Хараша):



4. Реакция с водным раствором перманганата калия в нейтральной или слабощелочной среде приводит к образованию двухатомных спиртов (Е. Е. Вагнер, 1888). В результате реакции происходит обес-

цвечивание раствора перманганата калия, и поэтому данная реакция также используется как качественная на двойную связь.

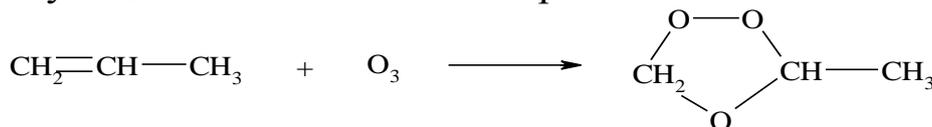


пропен

пропандиол-1,2 (пропиленгликоль)

Часто в уравнениях реакций окислители записывают символом [O], что значительно упрощает запись.

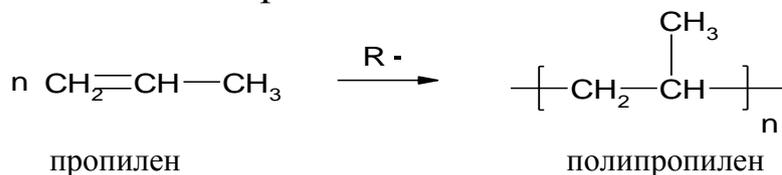
5. Озонолиз алкенов протекает даже при низких температурах, образующиеся озониды часто взрывоопасны:



пропен

озонид пропена

6. Полимеризация. Молекулы алкенов могут вступать во взаимодействие. За счет разрыва π-связи идет реакция полимеризации – процесс последовательного присоединения молекул ненасыщенных соединений друг к другу, что ведет к образованию высокомолекулярных соединений (полимеров) из молекул мономеров. Полимеризация – цепной процесс, катализаторами реакции могут быть радикалы, облучение, давление, температура, металлоорганические катализаторы:



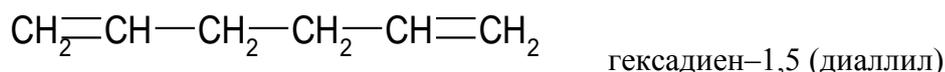
пропилен

полипропилен

7.4 Алкадиены

Ненасыщенные углеводороды, общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, содержащие в своем составе две двойные углерод-углеродные связи называются алкадиенами. По месторасположению двойных связей в молекуле их делят на:

1. Изолированные диены – это диены, в которых две двойные связи разделены более чем одной простой связью



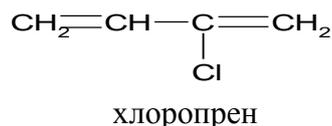
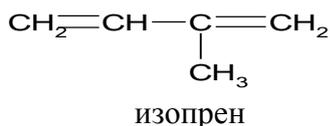
2. Кумулированные диены – это диены, в которых две двойные связи находятся на одном и том же атоме углерода



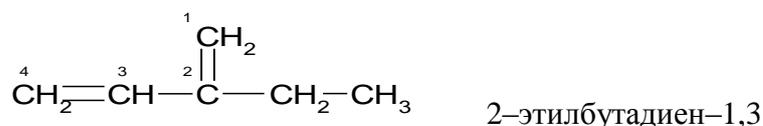
3. Сопряженные диены— это диены, в которых две двойные связи разделены одной простой связью



Номенклатура. Для некоторых алкадиенов используют тривиальные названия, например:

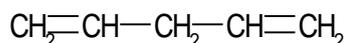


Для того чтобы назвать алкадиен по ИЮПАК номенклатуре необходимо найти главную цепь, содержащую все двойные связи, даже если она не является самой длинной и наиболее разветвленной. В нумерации отдать предпочтение двойным связям, а в названии соответствующего алкана заменить суффикс –ан на –адиен, местоположение двойных связей показать цифрами.



Изомерия. Для алкадиенов характерны изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойных связей, а также стереоизомерия. Например, для диена состава C_5H_8 возможны:

изомеры положения двойных связей:

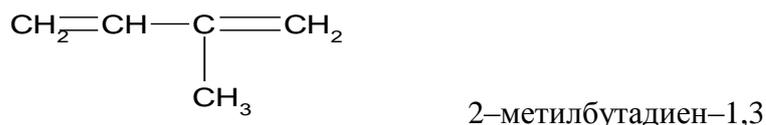


пентадиен-1,2

пентадиен-1,4

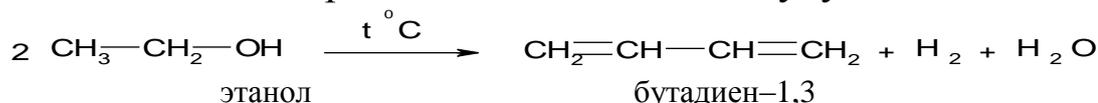
пентадиен-1,3

изомером углеродного скелета является:

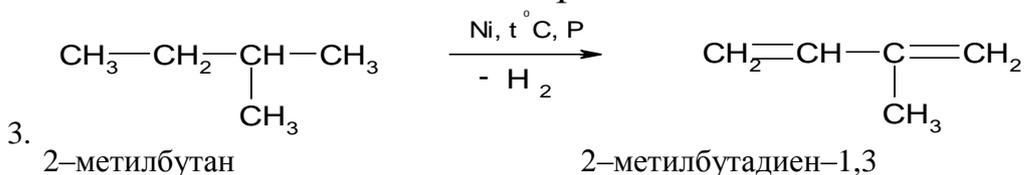


Способы получения. Для синтеза алкадиенов, также как и для синтеза алкенов, широко используют реакции элиминирования. Особый интерес представляет получение бутадиена-1,3 (дивинила), так как он используется для получения синтетического каучука.

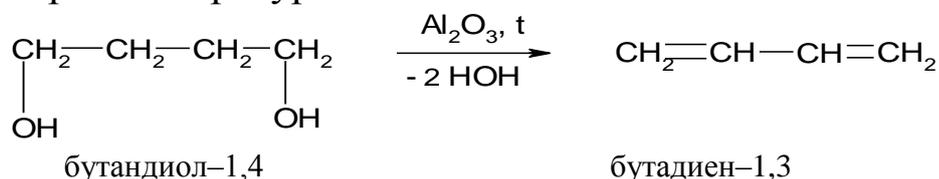
1. Синтез С. В. Лебедева (1932) позволил впервые в мире промышленно синтезировать синтетический каучук



2. Дегидрирование алканов проводят при нагревании в присутствии металлических катализаторов.



3. Дегидратация спиртов протекает в присутствии оксида алюминия при температуре 300 – 400 °С.

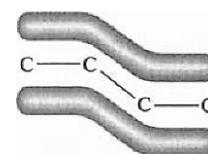
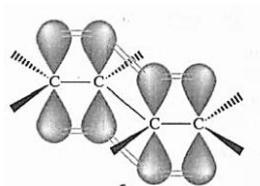
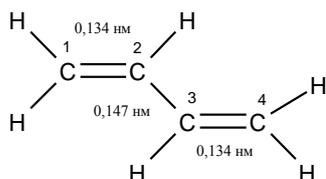


Химические свойства. Химические свойства алкадиенов с изолированными двойными связями такие же, как и у алкенов, с той разницей, что в реакции могут вступать не только одна, но и две двойные связи независимо друг от друга.

Соединения с чередующимся расположением двойных связей отличаются по химическим свойствам как от алкенов, так и от других типов алкадиенов. Особенности химического поведения этих соединений объясняются наличием сопряжения.

Сопряжение – это образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибридизованных р-орбиталей в молекуле с чередующимися двойными и одинарными связями.

Простейшим сопряженным алкадиеном является бутадиен – 1,3. Все четыре атома углерода в бутадиене –1,3 находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Они лежат в одной плоскости и составляют скелет молекулы:

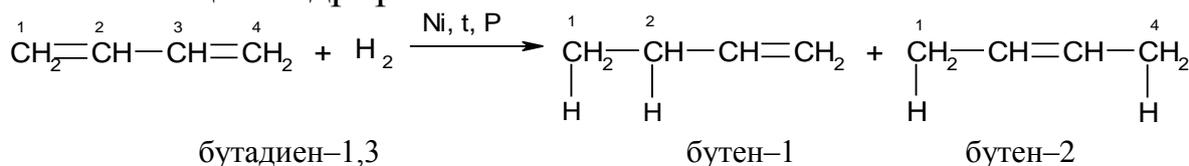


Негибридизованные р-орбитали каждого атома углерода перпендикулярны плоскости молекулы и параллельны друг другу, что создает условия для взаимного перекрывания. Перекрывание происходит не только между C₁ и C₂; C₃ и C₄ атомами, но и частично между атомами C₂ и C₃. При перекрывании четырех р-орбиталей происходит образование единого π-электронного облака, т. е. сопряжение двух двойных связей. В сопряженной системе π-электроны уже не принадлежат определенным связям, они делокализованы.

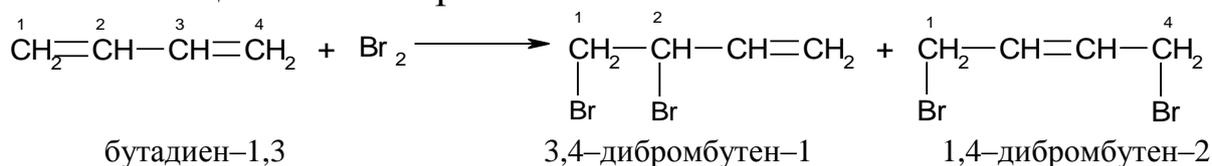
Делокализация электронной плоскости – это ее распределение по всей сопряженной системе, по всем связям и атомам. В результате образования сопряженной системы происходит частичное выравнивание длин связей: одинарная становится короче, а двойная – длиннее. Цепь сопряжения может включать большое число двойных связей. Чем она длиннее, тем больше делокализация π-электронов и тем устойчивее молекула.

Для сопряженных алкадиенов характерны реакции присоединения. Однако двойные связи, образующие систему сопряжения, оказывают взаимное влияние, и реакции протекают с образованием двух продуктов: 1,2- и 1,4-присоединения. Продукт 1,2-присоединения образуется за счет любой двойной связи, а продукт 1,4-присоединения – за счет присоединения по краям системы сопряжения, при этом двойная связь смещается в ее центр.

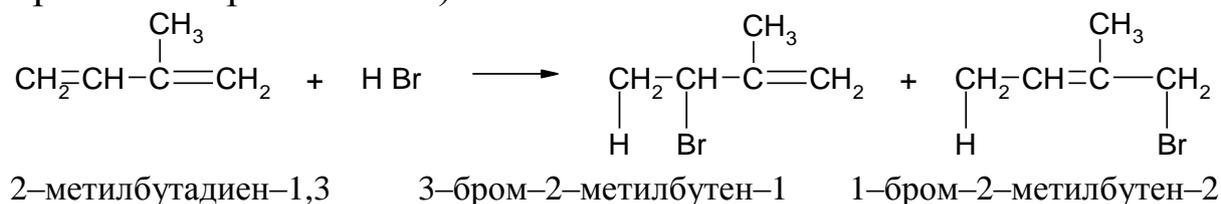
1. Реакция гидрирования



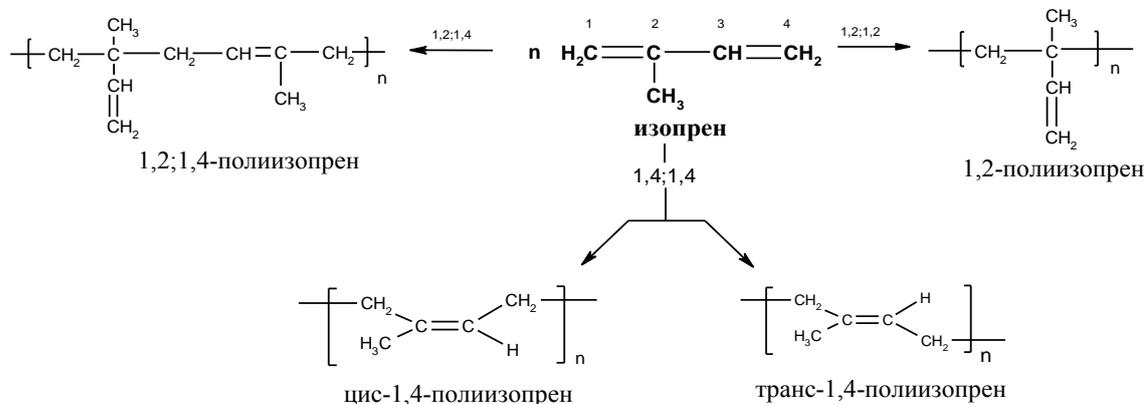
2. Реакция галогенирования



3. Реакция гидрогалогенирования (необходимо использовать правило Марковникова)



4. Реакция полимеризации приводит к образованию каучукоподобных веществ, она протекает под действием катализаторов, температуры и давления, и также идет по 1,2- и по 1,4-механизму реакции:



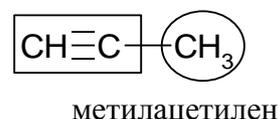
Натуральный каучук получают из млечного сока каучуконосных растений (например из сока гевеи бразильской), он представляет собой цис-1,4-полиизопрен стереорегулярного строения.

7.5 Алкины

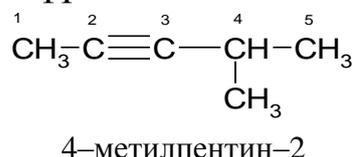
Углеводороды, общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, содержащие в своем составе одну тройную углерод-углеродную связь называются алкинами.

Атомы углерода, находящиеся при этой связи, находятся в sp -гибридизации. Тройная связь между ними образована сочетанием одной σ - и двух π -связей. Гибридные орбитали, участвующие в построении σ -связи, расположены на одной прямой под углом 180° . Две негибридизованные p -орбитали каждого из двух атомов углерода параллельны друг другу и попарно перекрываются. При этом образуются две π -связи в перпендикулярных. Энергия тройной связи составляет 814 кДж/моль, длина ее равна 0,120 нм, она короче двойной (0,134 нм) и одинарной (0,154 нм) связей.

Номенклатура. По рациональной номенклатуре алкины называют как производные ацетилена, в котором один или несколько атомов водорода замещены на радикал.

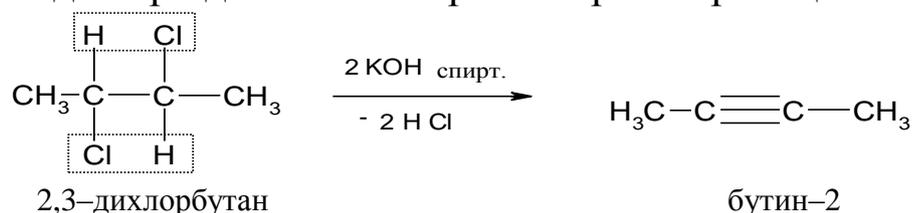


Для того чтобы назвать алкин по ИЮПАК номенклатуре необходимо найти самую длинную и наиболее разветвленную углерод-углеродную цепь, содержащую тройную связь. В нумерации отдать предпочтение тройной связи, а в названии соответствующего алкана заменить суффикс –ан на –ин, местоположение тройной связи показать цифрой.

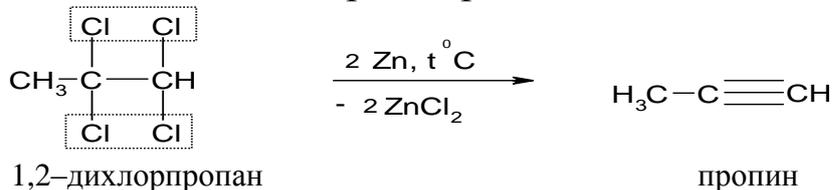


Способы получения

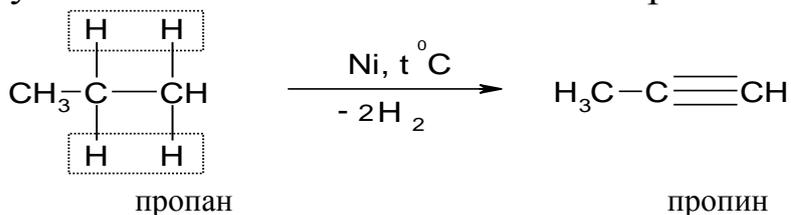
1. Дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных углеводородов проходит при действии спиртовых растворов щелочей.



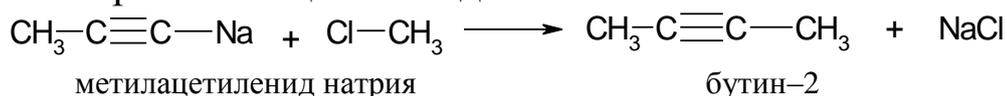
2. Дегалогенирование тетрагалогенпроизводных протекает под действием цинка или магния при нагревании.



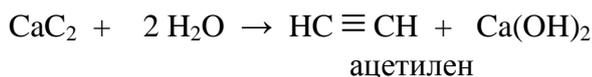
3. Дегидрирование алканов проводят при нагревании до 500⁰С в присутствии металлических катализаторов.



4. Алкилирование ацетиленидов

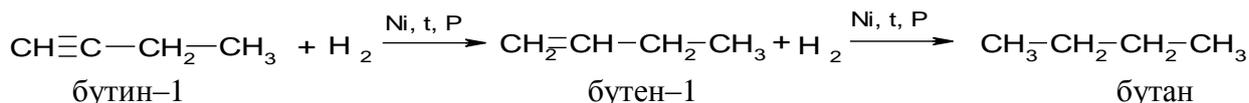


5. Гидролиз карбида кальция приводит к образованию ацетилена

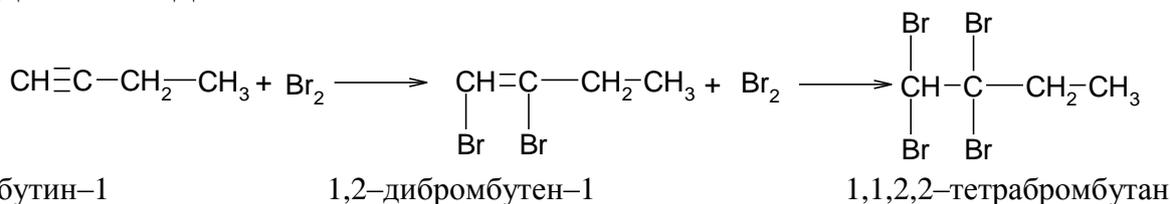


Химические свойства. Наиболее характерными для алкинов будут реакции электрофильного присоединения, реакции замещения атомов водорода находящихся около тройной связи, а также реакции полимеризации.

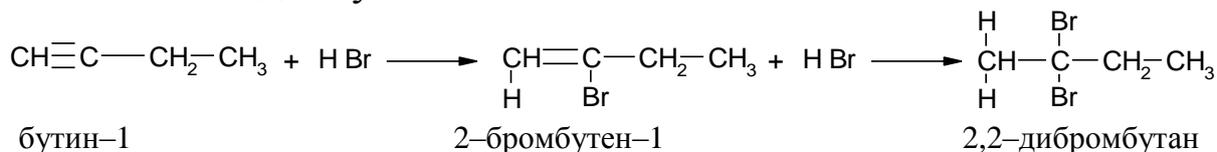
1. Гидрирование ацетилена (присоединение водорода) легко протекает в присутствии Ni, Pd или Pt в две стадии:



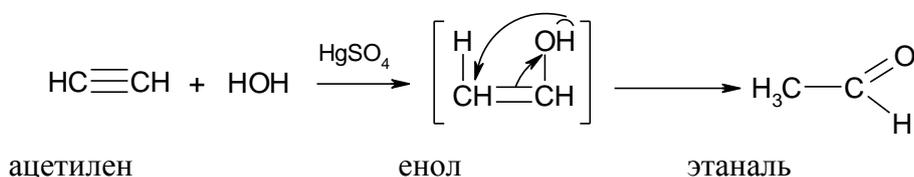
2. Присоединение галогенов, так же как и водорода, может идти постадийно:

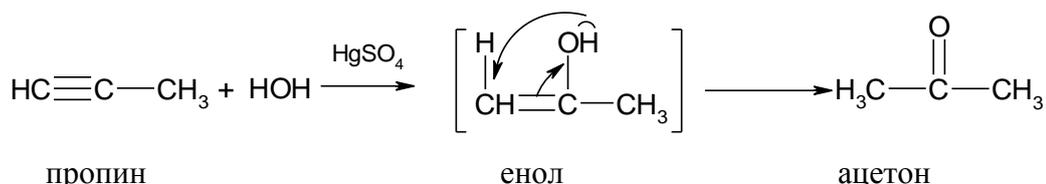


3. Присоединение галогенводородов к алкинам – также двухстадийный процесс, на второй стадии применяется правило Марковникова, т. е. водород присоединяется по месту разрыва двойной связи к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а галоген к соседнему с ним:



4. Присоединение воды (гидратация ацетиленов) протекает в присутствии солей ртути и минеральной кислоты (реакция Кучерова) и приводит к образованию кетонов (лишь ацетилен образует альдегид). На первой стадии реакции образуются неустойчивые соединения – енолы, содержащие на одном и том же углероде двойную связь и гидроксил, они изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения.

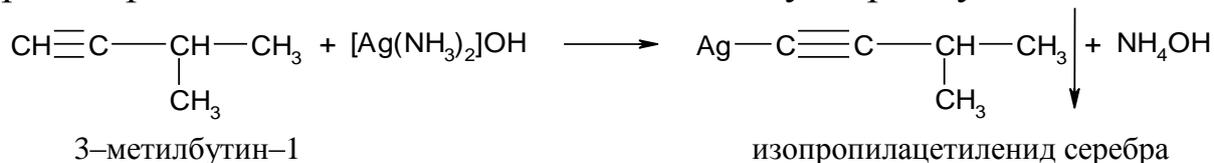




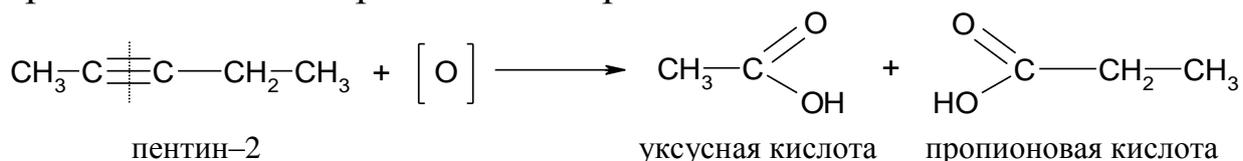
5. Реакции замещения характерны только для алкинов с концевым положением тройной связи и при наличии атома водорода у тройной связи. Благодаря тому, что в алкинах электронная плотность смещена к углеродам при тройной связи, водород становится подвижным и способным к реакциям замещения.



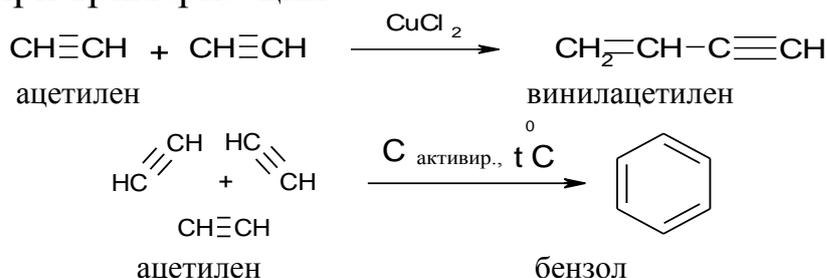
При пропускании алкинов с концевым положением тройной связи через аммиачные растворы хлорида меди или оксида серебра образуются цветные осадки (ацетилениды меди – красно-бурые, ацетилениды серебра – белые). Поэтому данные реакции рассматривают как качественные на концевую тройную связь.



6. Реакция окисления алкинов приводит к расщеплению тройной связи и образованию карбоновых кислот.



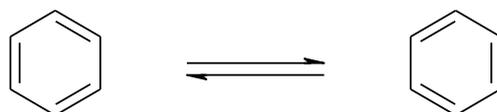
7. Реакции полимеризации алкинов могут приводить к продуктам линейной структуры при димеризации или к циклическим структурам при тримеризации.



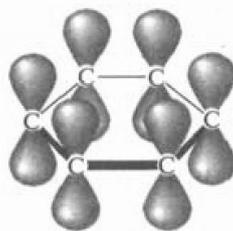
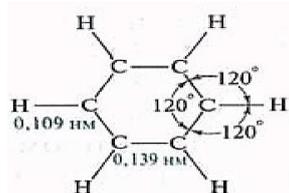
7.6 Ароматические углеводороды (арены)

Название ароматические соединения исторически возникло для группы веществ, которые были выделены из природных источников (в основном из приятно пахнущих растительных смол и бальзамов) еще в начале XIX в. В дальнейшем это название укрепилось за большим семейством органических соединений, обладающих общими признаками строения и химических свойств. Эти общие признаки, отличающие их от других классов органических соединений, объединяются понятием ароматичности. Среди ароматических соединений большое значение имеют вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец.

Бензол впервые был выделен М. Фарадеем из продуктов переработки каменного угля в 1825 г. Установление его строения долгое время представляло трудноразрешимую задачу. Все приписываемые составу C_6H_6 структуры не соответствовали в полной мере известным свойствам бензола. Только в 1865 г. немецкий ученый Ф. А. Кекуле впервые высказал мысль о том, что атомы углерода в бензоле соединены не в виде открытой цепи, а замкнуты в цикл. Предложенная для бензола формула известна как формула Кекуле.



По современным представлениям молекула бензола является правильным плоским шестиугольником. Все шесть атомов углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует σ -связи с двумя атомами углерода и одним атомом водорода, лежащим в плоскости цикла. Валентные углы между тремя σ -связями равны 120° . Таким образом, лежащие в одной плоскости шесть атомов углерода образуют σ -скелет молекулы:



Каждый атом углерода в молекуле бензола имеет одну негибризованную p-орбиталь. Шесть этих орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому σ -скелету и параллельно друг другу. При их взаимном перекрывании образуется единое π -электронное облако, т. е. осуществляется круговая делокализация электронов. Наибольшая π -электронная плотность в этой сопряженной системе располагается над и под плоскостью молекулы и охватывает все шесть атомов углерода цикла. В результате все связи между атомами углерода в бензоле выравнены и имеют длину 0,139 нм. Эта величина является промежуточной между длиной одинарной связи в алканах (0,154 нм) и длиной двойной связи в алкенах (0,134 нм). Выравненность связей графически изображается окружностью внутри шестигранника.

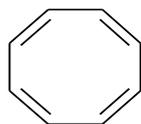


бензол

Такое электронное строение объясняет особенности свойств бензола, в частности, его высокую устойчивость (бензол не разлагается при нагревании почти до 800 °С), его склонность к реакциям замещения, а не присоединения, устойчивость к действию окислителей. Совокупность свойств бензола принято называть проявлением ароматического характера, или ароматичности. В общем виде явление ароматичности было сформулировано немецким физиком Э. Хюккелем и известно как правило Хюккеля. Согласно этому правилу, ароматические молекулы должны иметь плоский цикл, единую систему сопряжения и число обобщенных π -электронов, равное $4n+2$, где $n = 0, 1, 2, 3$ и т. д.

Известный циклический ненасыщенный углеводород циклооктатетраен, как и бензол, представляет собой сопряженную систему, где все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Однако здесь не происходит полное перекрывание p-орбиталей из-за того, что восьмичленный цикл не может быть плоским и, следовательно, не все p-орбитали параллельны друг другу. Таким образом, в молекуле нет единого делокализованного π -электронного облака, также нетрудно

убедиться, что число р-электронов в сопряженной системе не соответствует правилу Хюккеля—необходимого условия ароматичности.



$$4n+2=8$$

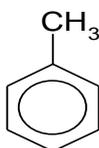
$$4n=6$$

$$n=1,5$$

циклооктатетраен–1,3,5,7

Действительно, циклооктатетраен проявляет свойства ненасыщенного соединения: легко присоединяет водород и галогены, окисляется, при нагревании димеризуется и полимеризуется.

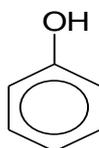
Номенклатура. Некоторые арены имеют тривиальные названия:



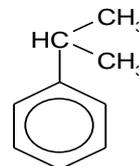
толуол
метилбензол



анилин
аминобензол



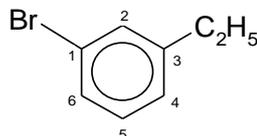
фенол
оксибензол



кумол
изопропилбен-

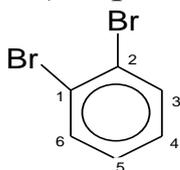
зол

Название заместителя выносят перед словом бензол. Если у бензола два и более заместителя, то их положение указывают цифрой и сумма цифр должна быть наименьшей.

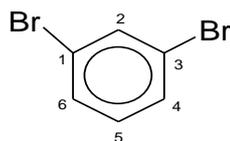


1-бром-3-этилбензол

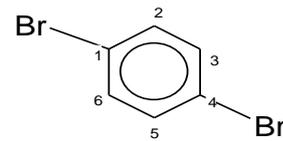
Дизамещенные бензолы существуют в трех изомерных формах. Положение заместителей относительно друг друга указывают цифрами. Для обозначения положения заместителей в дизамещенных бензолах также пользуются приставками орто-, мета-, пара- (сокращенно изображают буквами о-, м-, п-).



о-дибромбензол
1,2-дибромбензол
дибромбензол



м-дибромбензол
1,3-дибромбензол



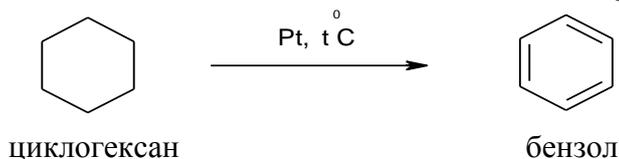
п-дибромбензол
1,4-

Способы получения

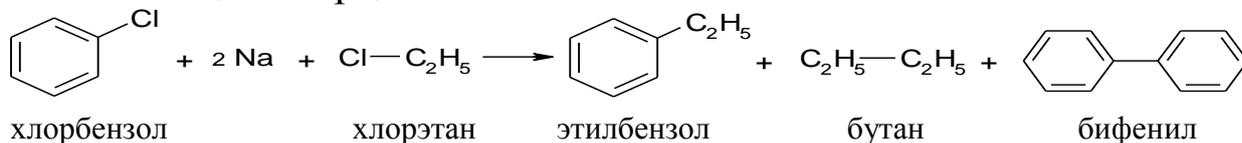
1. Тримеризация алкинов (например, ацетилена с пропином) в присутствии активированного угля приводит к образованию аренов.



2. Дегидрирование алканов и алициклических углеводородов



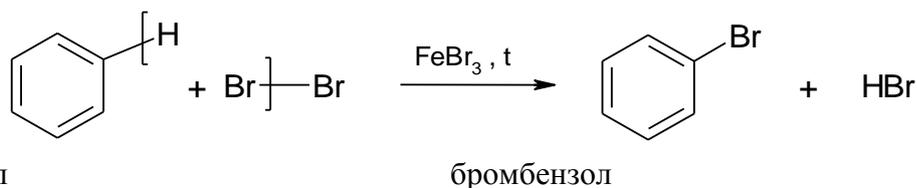
3. Реакция Вюрца – Фиттига



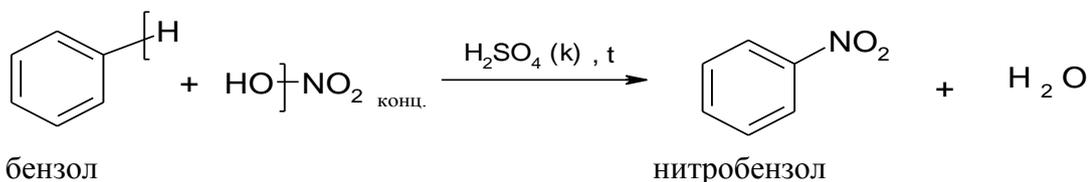
Химические свойства

Наиболее характерными для бензола являются реакции электрофильного замещения (S_E) атома водорода ароматической системы приходящим атомом или группой атомов.

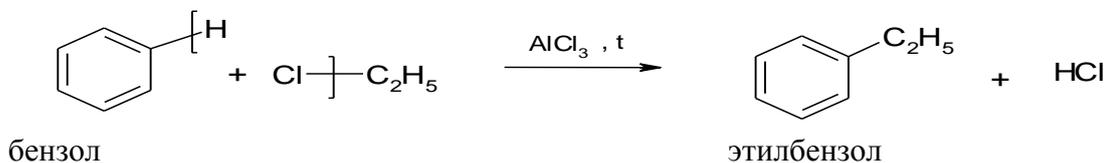
1. Реакция галогенирования протекает в присутствии кислот Льюиса (чаще всего галогенидов железа или алюминия).



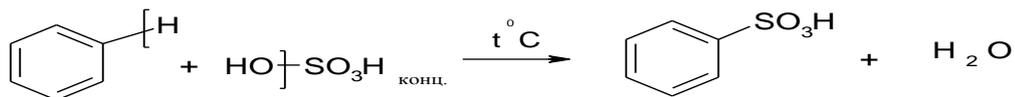
2. Реакция нитрования проводится смесью концентрированных азотной и серной кислот.



3. Реакция алкилирования по Фриделю – Крафтсу приводит к образованию гомологов бензола.



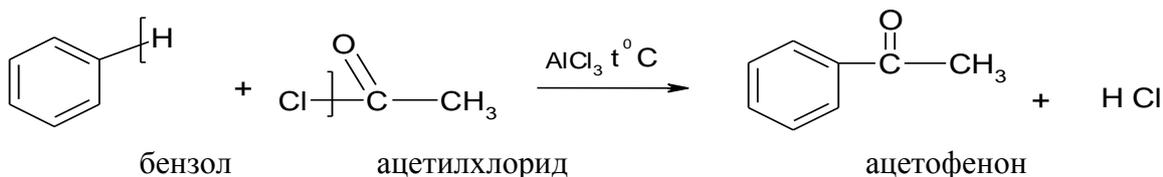
4. Реакция сульфирования.



бензол

бензолсульфовая кислота

5. Реакция ацилирования приводит к образованию ароматических кетонов, ацилирующими агентами выступают хлорангидриды или ангидриды карбоновых кислот



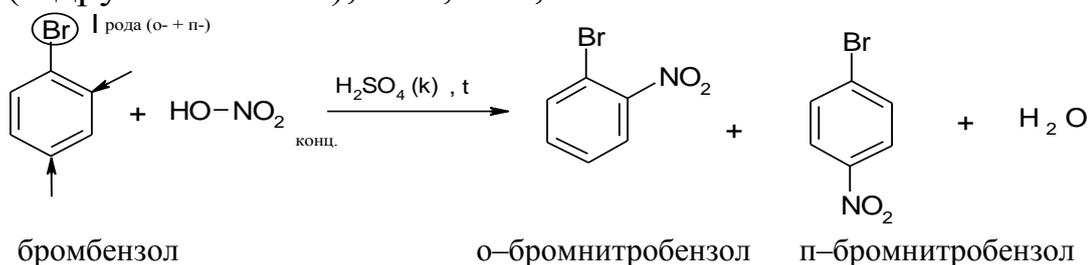
бензол

ацетилхлорид

ацетофенон

6. Реакции замещения в монозамещенных аренах. В молекуле незамещенного бензола электронная плотность распределена равномерно между всеми атомами цикла. Если же в ядре имеется заместитель, то равномерность распределения нарушается и произойти это может двояко, в зависимости от природы заместителя. Все заместители по характеру своего направляющего действия делятся на две группы:

– электронодонорные заместители или ориентанты первого рода направляют любой следующий заместитель в орто- и пара-положения бензольного кольца относительно уже имеющегося заместителя. Так как они повышают электронную плотность кольца (за исключением галогенов) и особенно она повышается у атомов углерода в орто- и пара-положениях. К заместителям этой группы относятся $-\text{NH}-\text{R}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-\text{R}$, $-\text{CH}_3$ (и другие алкилы), $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$.



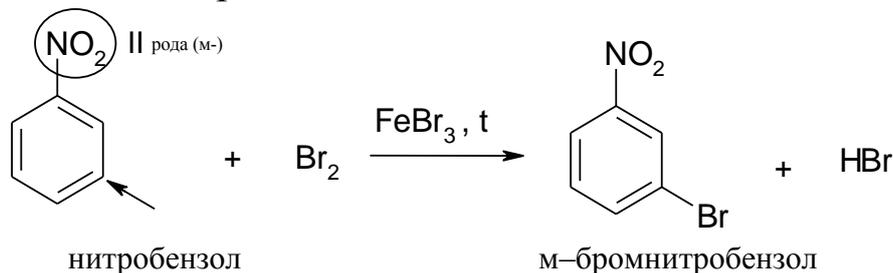
бромбензол

о-бромнитробензол

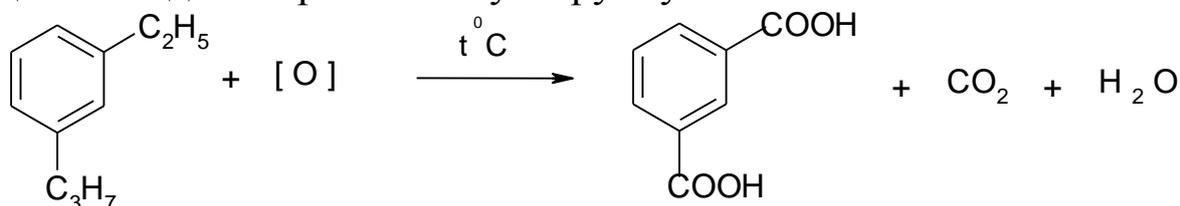
п-бромнитробензол

– электроноакцепторные заместители или ориентанты второго рода направляют любой следующий заместитель в мета-положение бензольного кольца относительно уже имеющегося заместителя. Заместители второго рода снижают электронную плотность кольца, поскольку содержат более электроотрицательные атомы и общее π -электронное облако смещается в сто-

рону этих групп, при этом некоторый частичный отрицательный заряд возникает в мета-положении бензольного цикла. К заместителям этого рода относятся: $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{COOH}$.



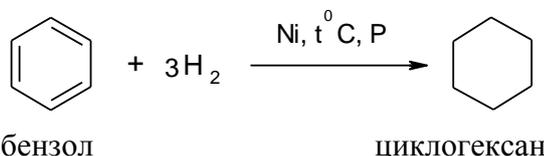
7. Реакция окисления. Бензол устойчив к действию окислителей (KMnO_4 , HNO_3 , хромовая смесь). Гомологи бензола превращаются в ароматические кислоты, независимо от длины боковой цепи она даёт карбоксильную группу.



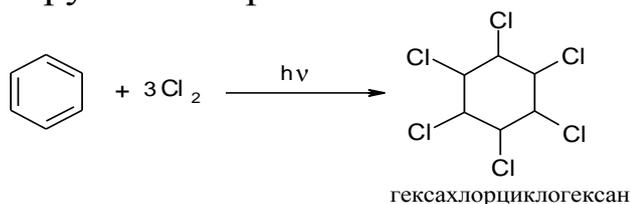
м-этилпропилбензол

изофталевая кислота

8. Гидрирование бензола приводит к разрушению ароматической системы



9. Хлорирование бензола при ультрафиолетовом облучении также приводит к нарушению ароматичности



Контрольные вопросы и задания

90. Сколько структурных изомеров отвечает эмпирической формуле C_6H_{14} ? Напишите и назовите их по номенклатуре IUPAC. На примере углеводорода с двумя третичными атомами углерода рассмотрите реакции, характерные для предельных углеводородов.

91. Сколько структурных изомеров соответствует эмпирической формуле C_5H_{12} ? Напишите и назовите их по номенклатуре IUPAC. На примере углеводорода с третичным атомом углерода рассмотрите реакции, характерные для предельных углеводородов.

92. Напишите структурную формулу 3-метил-4-изопропил-5-этилоктан и уравнения реакций его бромирования и нитрования.

93. Изложите основное положение теории химического строения А. М. Бутлерова. Напишите все изомеры гексана и назовите их по международной номенклатуре.

94. С помощью реакции Вюрца получите всеми возможными способами 2-метилпентан. Какие побочные продукты образуются в этих реакциях?

95. Напишите уравнения реакции взаимодействия 2-метилпентана и 2,2-диметилпропана с хлором и с азотной кислотой. Укажите условия проведения этих превращений.

96. Нефть, ее состав и основные способы переработки. Значение для народного хозяйства. Крекинг нефтепродуктов.

97. С помощью реакции Вюрца предложите несколько вариантов получения нонана. Напишите реакции его бромирования, нитрования и сульфохлорирования, назовите продукты по IUPAC номенклатуре.

98. На примере 2,3-диметилгексана покажите химические свойства предельных углеводородов. Укажите тип реакций и условия, в которых возможны химические превращения.

99. В скипидаре из сосны обыкновенной находится терпен α -пинен. Напишите уравнения реакций присоединения к

α -пинену: а) хлористого водорода; б) воды; в) водорода. В каких условиях протекают реакции?

100. В некоторых видах скипидара найден углеводород 3,7-диметилоктатриен-1,3,6 (оцимен). Напишите уравнения реакций присоединения к нему: а) хлористого водорода; б) брома; в) воды (мольное соотношение реагентов 1:3).

101. В смоле хвойных деревьев найден терпен лимонен. Напишите уравнения реакции взаимодействия этого углеводорода с: а) бромистым водородом; б) водой; в) хлором (мольное соотношение реагентов 1:2).

102. Получите двумя способами бутен-1. Превратите его в бутанол-2, 2-йодбутан, бутин-1, 1,2-бутандиол.

103. Осуществите превращения: 2-метилпропан \rightarrow 2-метил-2-хлорпропан \rightarrow 2-метилпропен \rightarrow 2-метилпропанол-2 \rightarrow 2-метилпропен \rightarrow 2-метил-1,2-дибромпропан.

104. В несколько последовательных стадий получите из этана 2-метилбутен-2.

105. На примерах дегидратации бутанола-2 и дегидрохлорирования 2-хлор-3-метилпентана поясните правило Зайцева.

106. Что такое перекисный эффект Хараша? Ответ проиллюстрируйте примерами.

107. Напишите структурные формулы всех изомерных алкинов состава C_6H_{10} . Назовите их по номенклатуре IUPAC.

108. Напишите изомеры диеновых углеводородов состава C_5H_8 . Назовите их по системе IUPAC. Выделите изомеры с сопряженными двойными связями, напишите уравнения реакций их полимеризации, гидрирования и взаимодействия с бромистым водородом.

109. Предложите несколько способов получения 2-метилбутина-1. Какие продукты образуются при его окислении?

110. Осуществите превращения: этан \rightarrow хлорэтан \rightarrow пентан \rightarrow 2,3-дихлорпентан \rightarrow пентин-2 \rightarrow пентанон-3.

111. Как из бензола можно получить гомологи бензола? Приведите примеры. Какие продукты образуются при окислении метилбензола, этилбензола, бутилбензола.

112. Напишите уравнения реакций нитрования бензола, толуола, хлорбензола и нитробензола. Сравните реакционную способность этих соединений.

113. Осуществите превращения: ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow толуол \rightarrow 2,4,6-тринитротолуол \rightarrow 2,4,6-тринитробензойная кислота.

114. Из бензола получите *m*-нитробензол, превратите его в 3-нитробензойную кислоту.

115. Исходя из бензола, предложите пути синтеза следующих соединений: а) 2-нитротолуол, б) 4-метил-бензолсульфо кислота, в) бензойная кислота, г) 1,2-бензолдикарбоновая кислота.

116. Исходя из бензола, предложите пути синтеза следующих соединений: а) 4-бромтолуол, б) трихлорметилбензол, в) терефталевая кислота, г) 4-хлорбензилбензол.

117. Предложите два способа получения этилбензола, подвергните его хлорированию, нитрованию, сульфированию и окислению. Укажите условия протекания реакций и назовите продукты.

118. Осуществите превращения: циклогексан → бензол → изопропилбензол → 4-нитроизопропилбензол → 4-нитро-бензойная кислота.

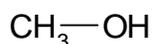
119. Кто сформулировал правило ароматичности? Приведите примеры ароматических и неароматических структур.

8 Гидроксильные и карбонильные соединения

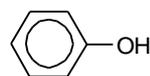
8.1 Гидроксильные соединения

Гидроксильными соединениями называются производные углеводов, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп (–ОН). Классифицируют:

1. На спирты, если гидроксильная группа связана с углеводородным радикалом, и фенолы, если гидроксильная группа непосредственно связана с бензольным кольцом.



метанол



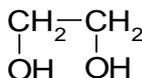
фенол

2. По количеству гидроксильных групп, находящихся в молекуле, делят на одноатомные и многоатомные спирты и фенолы



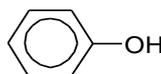
этанол

одноатомный спирт



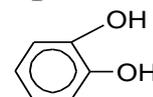
этиленгликоль

двухатомный спирт



фенол

одноатомный фенол

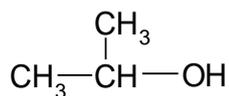


пирокатехин

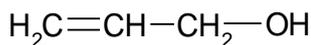
двухатомный фенол

3. В зависимости от характера атома углерода, непосредственно связанного с гидроксильной группой, спирты делят на первичные, вторичные и третичные

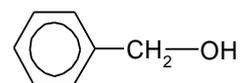
4. В зависимости от типа и характера органического радикала различают алифатические (насыщенные и ненасыщенные) и ароматические спирты



изопропиловый спирт



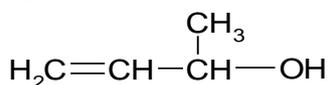
аллиловый спирт



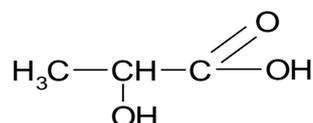
бензиловый спирт

Номенклатура. Для некоторых гидроксильных соединений используют тривиальные названия (глицерин, фенол, этиленгликоль, резорцин и другие). По рациональной номенклатуре спирты называют, добавляя к наименованию радикала, связанного с гидроксильной группой, слова «спирт»: изопропиловый спирт, аллиловый спирт, бензиловый спирт.

По ИЮПАК номенклатуре спирты называют по общим правилам, при этом гидроксильная группа (если она является старшей) обозначается суффиксом -ол, если не является старшей, то в приставке гидрокси-.

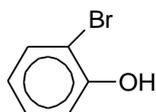


бутен-3-ол-2



2-гидроксипропановая кислота

Если у фенола имеется заместитель, то его указывают перед словом фенол, в нумерации предпочтение оказывают гидроксильной группе

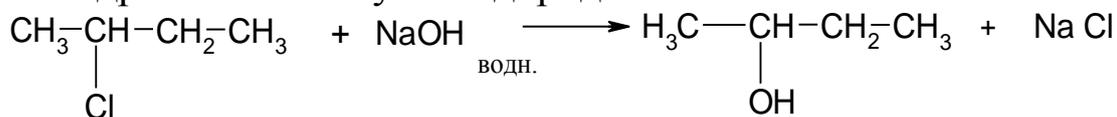


2-бромфенол

Изомерия спиртов связана со строением углеводородного радикала и местоположением гидроксильной группы, а у фенолов лишь с положением гидроксильной группы.

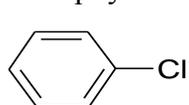
Способы получения

1. Гидролиз галогенуглеводородов.

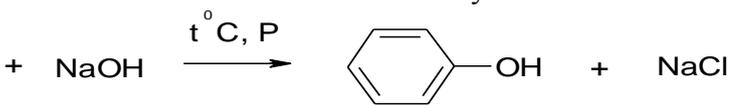


2-хлорбутан

бутанол-2

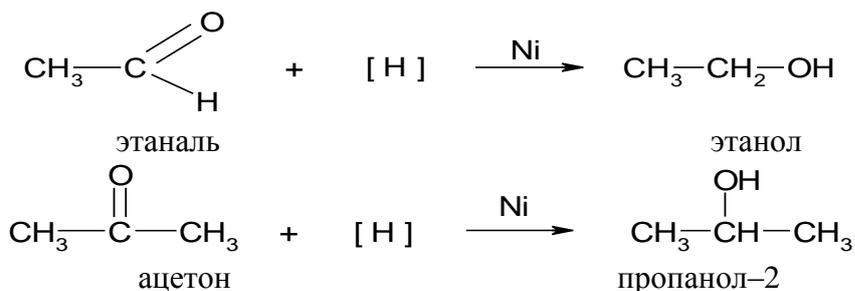


хлорбензол

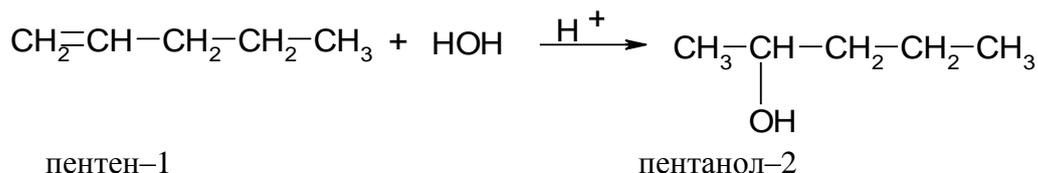


фенол

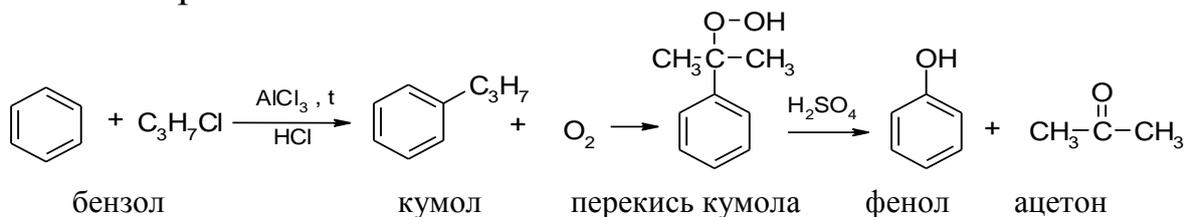
2. Восстановление оксосоединений приводит к образованию спиртов и не характерно для получения фенолов. Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, кетоны – во вторичные.



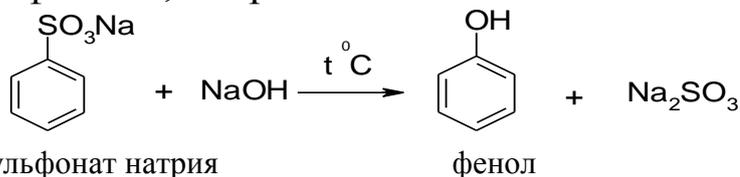
3. Гидролиз алкенов приводит к образованию спиртов и не характерен для фенолов.



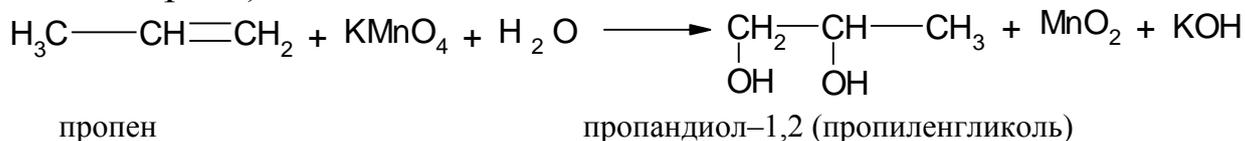
4. Кумольный синтез (Сергеев, Кружалов, Удрис, 1942) приводит к образованию фенола и ацетона и не характерен для получения спиртов.



5. Пиролизом солей бензолсульфоновой кислоты (щелочной плав) получают фенолы, спирты этим способом не синтезируют.



6. Окисление алкенов – общий метод синтеза гликолей (двухатомных спиртов).



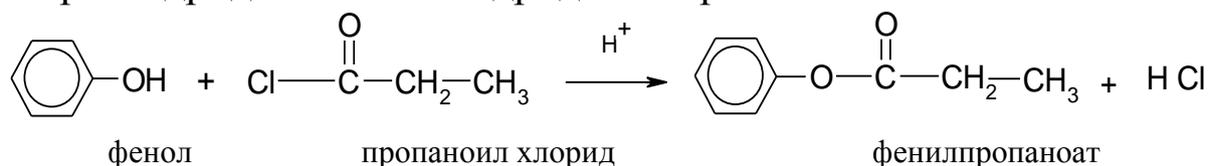
Химические свойства. Химические свойства спиртов обусловлены наличием в молекуле полярных связей RO—H и R—OH, в результате разрыва которых спирты могут проявлять как свойства кислот, так и оснований.

Химические свойства фенолов определяются наличием в молекуле как гидрокильной группы, так и бензольного кольца, которые оказывают друг на друга взаимное влияние.

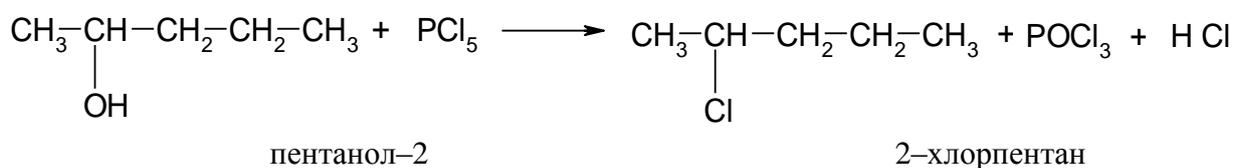
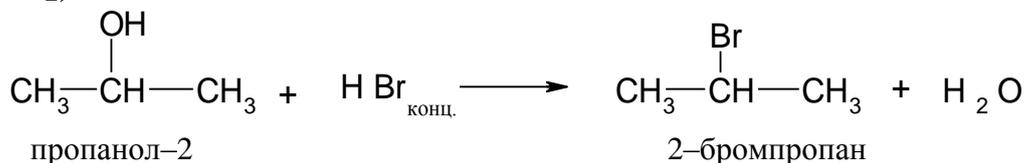
I. Реакции, протекающие с разрывом RO—H связи

Легче всего этерификации подвергаются первичные спирты, труднее – вторичные и наиболее трудно этерифицируются третичные спирты. В названии сложного эфира по ИЮПАК номенклатуре спиртовый радикал указывают перед названием кислоты, заменяя в ней окончание –овая кислота на суффикс –оат.

Фенолы образуют сложные эфиры при взаимодействии с хлорангидридами или ангидридами карбоновых кислот:

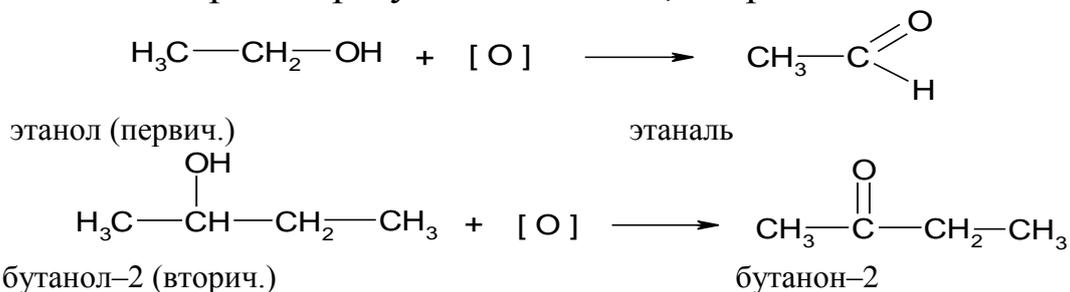


5. Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген протекает либо под действием галогенводородных кислот, либо галогенидов фосфора (PCl_3 , PCl_5), а также тионилхлорида (SOCl_2):



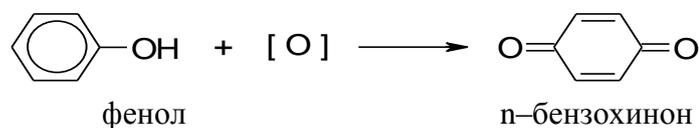
Фенолы в эти реакции не вступают из-за повышенной прочности связи углерода бензольного кольца и атома кислорода.

6. Окисление спиртов проводят либо хромовой смесью, либо раствором перманганата калия с серной кислотой. При этом первичные спирты образуют альдегиды, вторичные – кетоны.



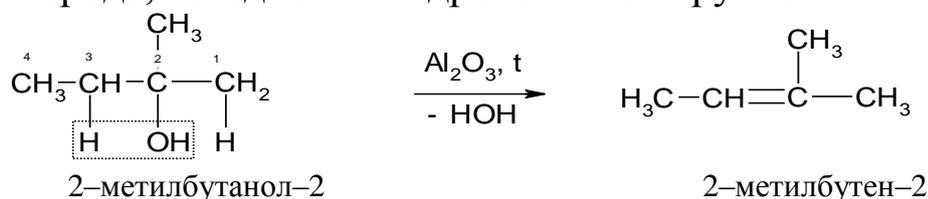
При окислении третичных спиртов сильными окислителями расщепляется углеродный скелет и образуется смесь кетонов и карбоновых кислот с меньшим числом углеродных атомов, чем в молекуле исходного спирта.

Окисление фенолов происходит уже кислородом воздуха, а окисление более сильными окислителями (хромовой смесью) приводит к образованию п-бензохинона.

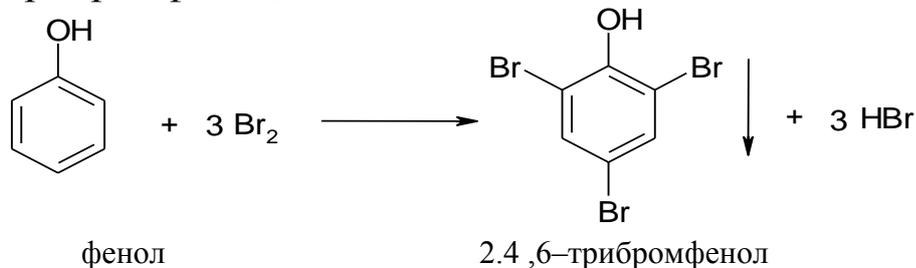


7. Реакции углеводородного радикала.

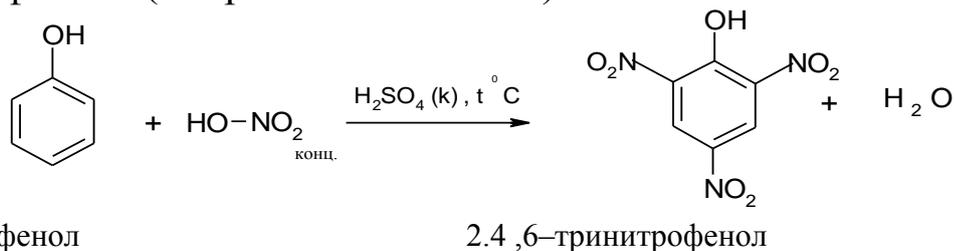
При нагревании спиртов над оксидом алюминия происходит отщепление молекулы воды (внутримолекулярная дегидратация) и образование алкенов. В случае вторичных и третичных спиртов отщепление воды протекает согласно эмпирическому правилу Зайцева: водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, соседнего с гидроксильной группой.



Фенолы легко вступают в реакции электрофильного замещения, благодаря активирующему действию гидроксильной группы ориентанта I рода. Например, при бромировании фенола образуется 2,4,6-трибромфенол, осадок белого цвета:

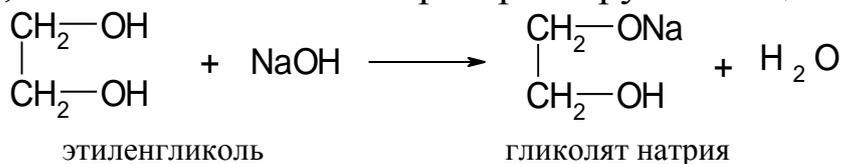


Нитрование фенола разбавленной азотной кислотой приводит к образованию смеси орто- и пара-фенолов, нитрование концентрированной азотной кислотой – к образованию 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты):

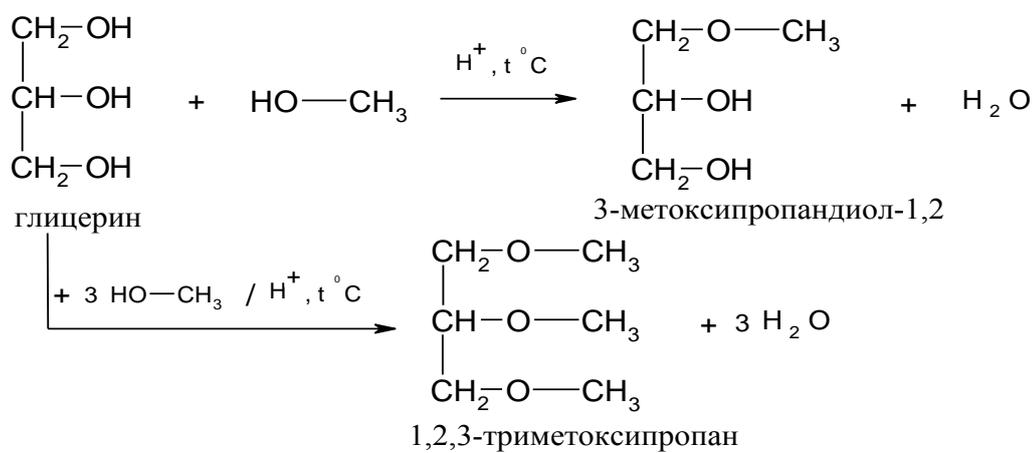


8. Химические свойства многоатомных спиртов во многом сходны с реакциями одноатомных спиртов (они вступают в реак-

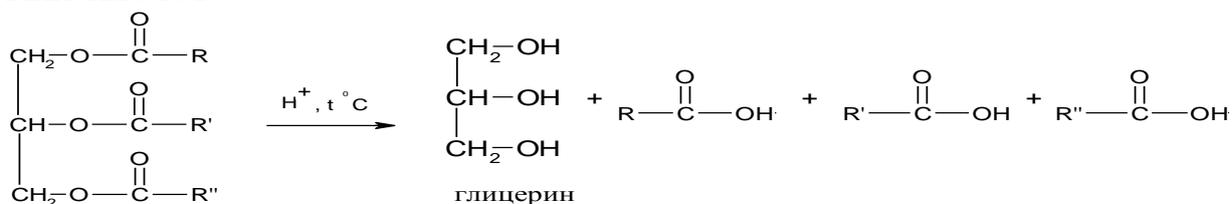
ции с активными металлами, кислотами, спиртами). Однако так как кислотность многоатомных спиртов выше чем у одноатомных, то многоатомные спирты реагируют со щелочами:



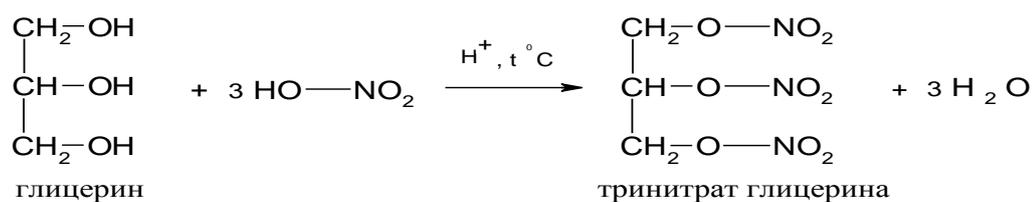
Другие реакции многоатомных спиртов могут проходить как с участием одной гидроксильной группы, так и нескольких, например как в реакции образования простого эфира:



Сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот широко распространены в природе (жиры и растительные масла), при их гидролизе образуются глицерин и смесь высших карбоновых кислот:

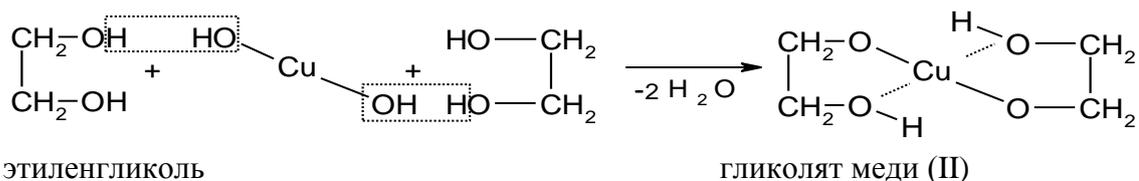


При реакции глицерина с азотной кислотой образуется глицеринтринитрат, больше известный под названием нитроглицерин:

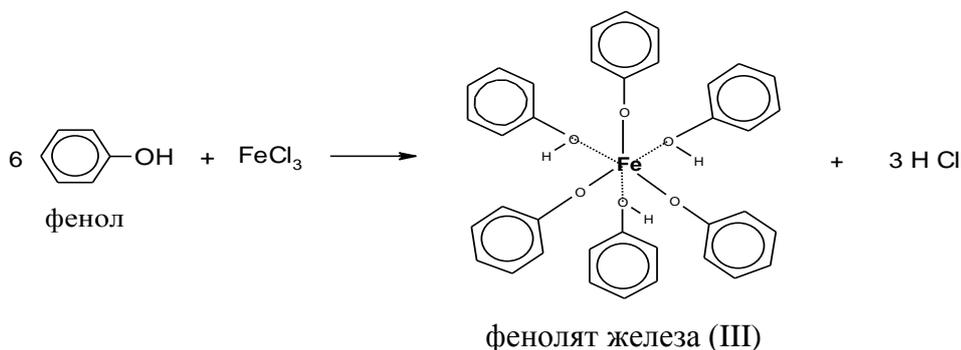


На его основе производят динамит – одно из самых известных взрывчатых веществ, а в виде таблеток применяют в медицине при стенокардии.

9. Цветные реакции. Одноатомные спирты цветных реакций не дают, многоатомные спирты с гидроксидом меди (II) образуют комплексные (хелатные) соединения синего цвета. Соли двухатомных спиртов называют гликолями, а трехатомных – глицератами.



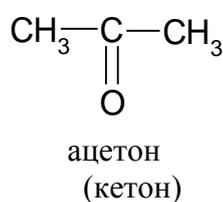
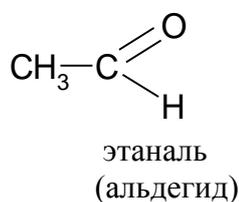
Фенолы образуют окрашенные соединения с хлоридом железа (III): одноатомные фенолы – сине-фиолетовые соединения, а в дифенолах, в зависимости от строения, окраска образующегося комплексного хелатного соединения будет разной: черной – в случае пирокатехина, темно-фиолетовой – в случае, резорцина и коричнево-красной – в случае гидрохинона.



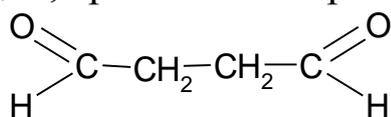
8.2 Карбонильные соединения

Карбонильными соединениями называются органические соединения, содержащие в своём составе одну или несколько карбонильных групп ($>C=O$). Классифицируют:

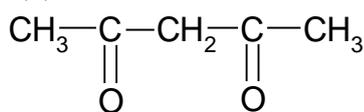
1. На альдегиды, если карбонильная группа связана с углеводородным радикалом и водородом, и кетоны, если карбонильная группа связана с двумя (одинаковыми или разными) углеводородными радикалами



2. По числу карбонильных групп находящихся в молекуле, на моно-, ди-, три- и поликарбонильные соединения

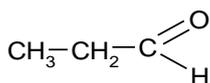


бутандиаль



пентандион-2,4

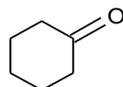
3. По характеру углеводородного радикала на насыщенные, ненасыщенные, циклические и ароматические карбонильные соединения



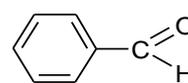
пропаналь



акриловый альдегид

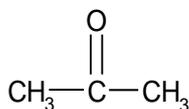


циклогексанон

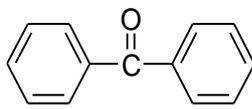


бензальдегид

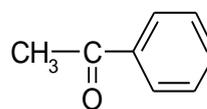
Номенклатура. Существуют тривиальные названия.



ацетон

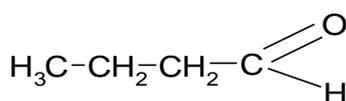


бензофенон

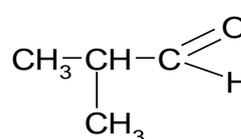


ацетофенон

Часто используют тривиальные названия альдегидов, происходящие от соответствующих тривиальных названий кислот, в которые альдегиды переходят при окислении. Например, альдегиды с четырьмя углеродными атомами называются масляными альдегидами:

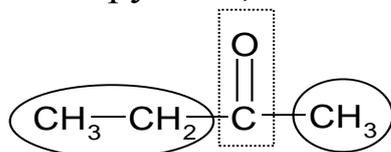


масляный альдегид



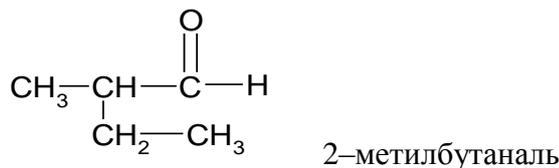
изомасляный альдегид

По радикально-функциональной номенклатуре названия кетонов, производят из названий радикалов, соединенных с карбонильной группой, добавляя окончание – кетон. Например:



метилэтилкетон

По ИЮПАК номенклатуре альдегиды называют, выбирая в формуле наиболее длинную углеродную цепь с альдегидной группой. Нумерацию цепи начинают с альдегидного углерода, добавляя к названию соответствующего углеводорода суффикс – аль.



Названия кетонов производят от названий соответствующих углеводородов, добавляя к ним окончания –он. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому ближе оксо– группа.



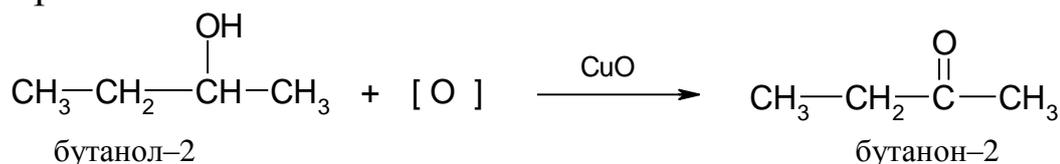
Если альдегидная группа не является старшей, то её называют в приставке формил–, если кетонная группа не старшая – в приставке оксо–:



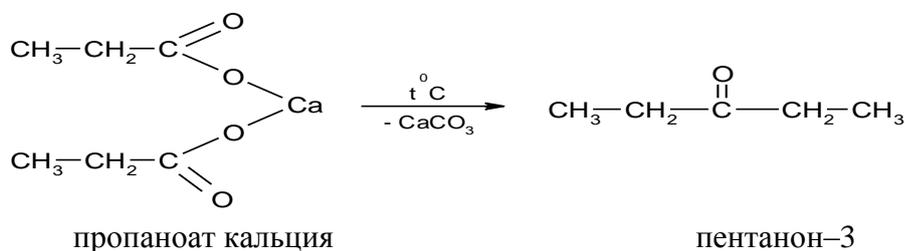
Изомерия. Структурная изомерия алифатических альдегидов обусловлена только изомерией углеводородного радикала. Для кетонов возможна как изомерия углеродной цепи, так и изомерия положения карбонильной группы.

Способы получения

1. Окисление спиртов проводят над медным катализатором. Окисление первичных спиртов приводит к образованию альдегидов, вторичных – кетонов:



2. Пиролиз кальциевых (бариевых) солей карбоновых кислот.

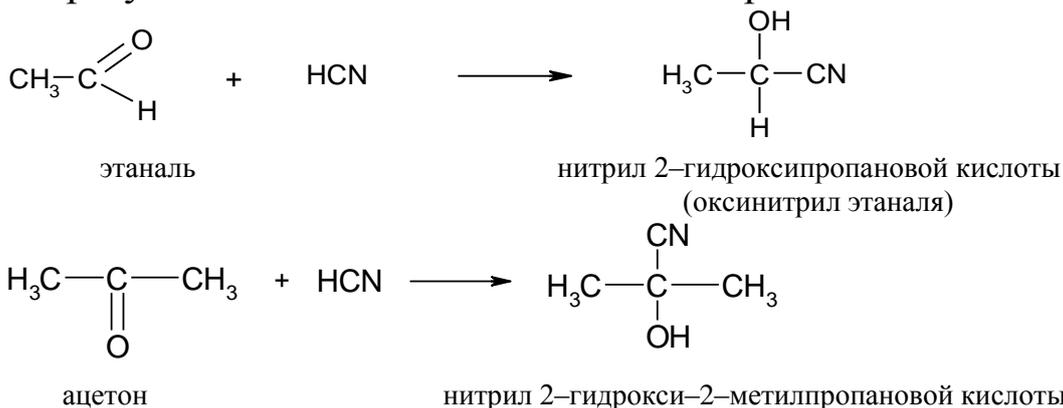


3. Гидролиз геминальных дигалогенопроизводных приводит к образованию двухатомных спиртов, содержащих две гидроксильные группы на одном атоме углерода. Такие диолы крайне неустойчивы и легко отщепляют молекулу воды, превращаясь в оксосоединения:

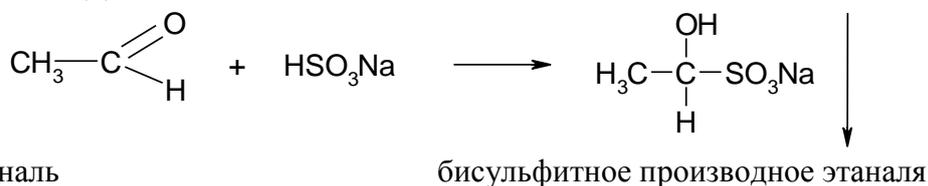
реакциях нуклеофильного присоединения, чем алифатические кетоны, имеющие два углеводородных радикала.

Наиболее типичными для карбонильных соединений будут реакции нуклеофильного присоединения, полимеризации и замещения атома кислорода.

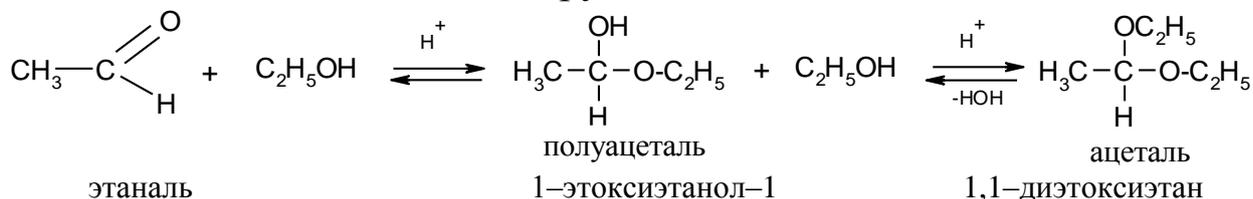
1. Присоединение синильной кислоты. Альдегиды и кетоны присоединяют к карбонильной группе синильную кислоту, при этом образуются так называемые α-оксинитрилы.



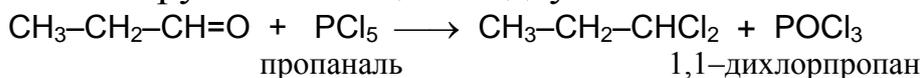
2. Бисульфитная реакция. Альдегиды присоединяют молекулу бисульфита натрия NaHSO_3 , образуя кристаллические бисульфитные производные:



3. Спирты, вступая в реакцию с альдегидами в кислой среде, образуют полуацетали, а при взаимодействии со второй молекулой – ацетали. Кетоны в данных условиях со спиртами не реагируют.



4. Реакции замещения кислорода карбонильной группы. При действии PCl_5 или PBr_5 на альдегиды или кетоны кислород карбонильной группы замещается двумя атомами галогена.

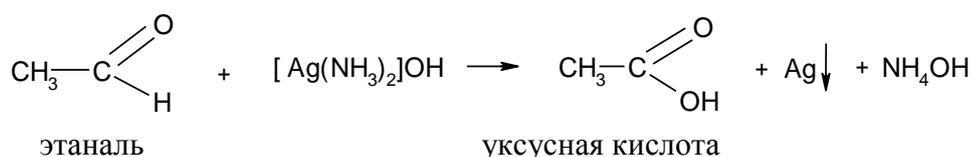


5. Реакции окисления. Альдегиды и кетоны различно относятся к действию окислителей. Альдегиды окисляются очень лег-

ко в карбоновые кислоты с таким же, как в исходном альдегиде, числом углеродных атомов:



Окисление альдегидов можно проводить такими мягкими окислителями как оксид серебра и гидроксид меди (II). При этом альдегид окисляется в соответствующую кислоту, а катион серебра восстанавливается в металлическое серебро, которое дает блестящий налет на стенках пробирки – «серебряное зеркало».



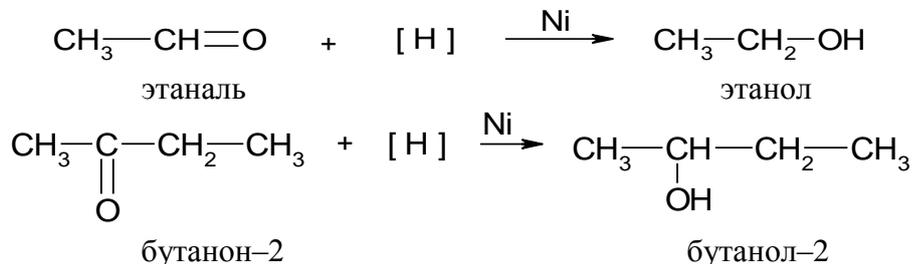
При окислении альдегида гидроксидом меди (II), имеющий светло-голубой цвет, восстанавливается в гидроксид меди (I) желтого цвета. Этот процесс протекает при комнатной температуре. Если подогреть испытуемый раствор, то гидроксид меди (I) желтого цвета превращается в оксид меди (I) красного цвета. Данные реакции используют как качественные для обнаружения альдегидной группы.



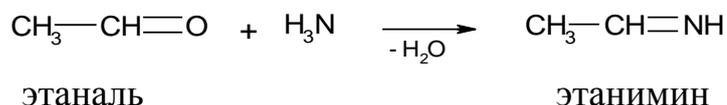
Кетоны окисляются значительно труднее, поэтому они не окисляются слабыми окислителями. Под действием сильных окислителей они распадаются: разрывается углеродная цепь около карбонильной группы со стороны наименее гидрогенизированного атома углерода (правило Попова – Вагнера), в результате образуются кислоты с меньшим числом углеродных атомов:



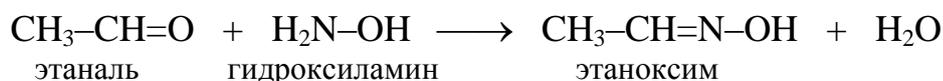
6. Восстановление альдегидов и кетонов (присоединение водорода). Альдегиды восстанавливаются в первичные, а кетоны – во вторичные спирты.



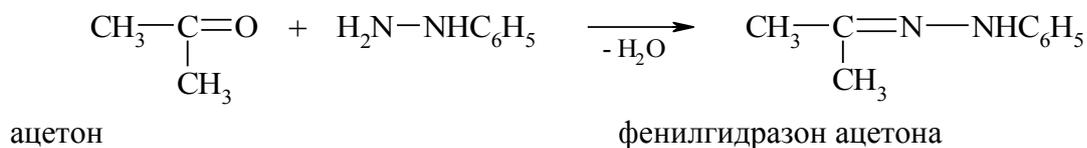
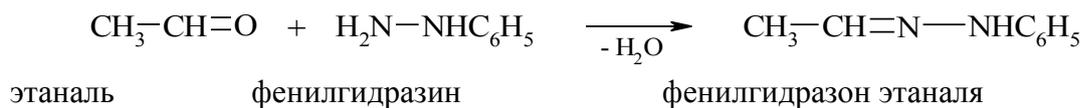
7. Реакция с аммиаком приводит к образованию иминов и протекает лишь с альдегидами, кетоны в реакцию не вступают.



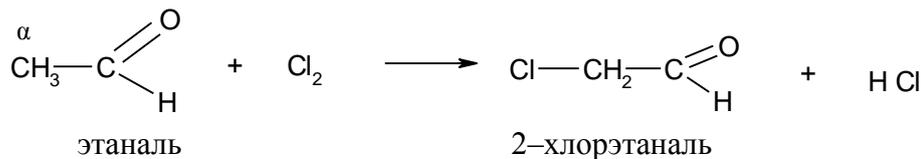
8. Реакция с гидроксиламином. Альдегиды и кетоны реагируют с гидроксиламином с образованием оксимов.



9. Реакция с фенилгидразином протекает с выделением воды и образованием фенилгидразонов альдегидов и кетонов:

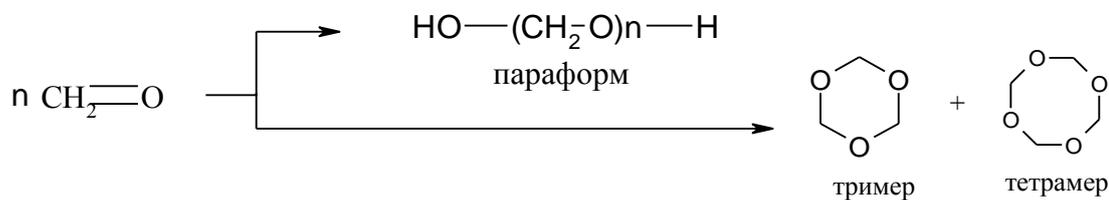


10. Замещение водорода в радикале на галоген происходит у α -углеродного атома.

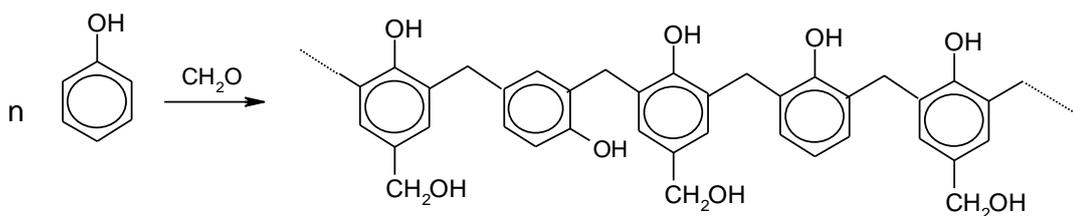


11. Полимеризация альдегидов. Они склонны к полимеризации. Реакция идет с разрывом двойных связей альдегидных групп, причем атомы карбонильной кислороды

одной молекулы альдегида соединяются с атомами карбонильного углерода другой молекулы. Например, формальдегид полимеризуется по схеме:



12. Поликонденсация формальдегида с фенолом приводит к образованию очень прочных, устойчивых к действию высоких температур фенолформальдегидных смол (бакелитов). Они широко используются для изготовления различной электротехнической арматуры. Сначала из формальдегида и фенола образуется линейный смолообразный полимер – новолачная смола.



Контрольные вопросы и задания

120. Предложите реагент, с помощью которого 1-бутилбромид превратится в следующее соединение: а) бутанол-1, б) октан, в) бутен-1, г) бутилацетат, д) бутиламин, е) дибутиловый эфир. Напишите уравнения реакций.

121. Осуществите превращения: а) 2-метилпропан \rightarrow *трет*-бутилхлорид \rightarrow метил-*трет*-бутиловый эфир;

б) метан \rightarrow метилбромид \rightarrow метанол \rightarrow метиламин.

122. Напишите все возможные изомеры состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. Из 2-хлорбутана получите соответствующий спирт, цианид, амин, простой и сложный эфиры, назовите продукты реакций.

123. Опишите химические свойства хлорбензола и хлористого бензила. Объясните наблюдаемое различие свойств этих веществ в реакциях нуклеофильного замещения?

124. Получите 2-хлорпропан из: а) пропена, б) пропанола-2, в) пропана. В каких условиях осуществляются реакции элиминирования алкилгалогенидов?

125. Какие из известных Вам галогенпроизводных имеют практическое применение в сельском хозяйстве? Напишите уравнения реакций получения из фенола 2,4-Д-кислоты и ее эфиров.

126. Для 3-хлорпентана напишите реакции нуклеофильного замещения со следующими реагентами: а) натриевая соль муравьиной кислоты; б) этиламин; в) нитрит натрия. Какие реагенты называются нуклеофильными?

127. Для хлористого пропила напишите уравнения реакций нуклеофильного замещения со следующими реагентами: а) этилат натрия; б) ацетат натрия; в) диметиламин. Какие реакции называются нуклеофильными?

128. Напишите формулу дигалогенпроизводного и уравнения реакций его превращений, если после отщепления от него двух молекул хлороводорода в спиртовом растворе щелочи образуется соединение, гидратация которого по Кучерову приводит к образованию бутанона-2.

129. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно из 1-бромбутана получить 2-бромбутан.

130. Получите двумя способами 2-метилбутанол-2. Напишите реакции его взаимодействия с Na, CH_3COOH , CH_3OH , HCl. Назовите продукты реакции.

131. Из пентена-1 получите соответствующий вторичный спирт. Напишите реакции его взаимодействия с PCl_5 , пропановой кислотой, пропиловым спиртом. Назовите продукты реакции.

132. Из этандиола получите 1,2-дихлорэтан, монометиловый и диэтиловый эфиры этандиола, ацетилен. Укажите условия протекания реакций.

133. Осуществите последовательные превращения: бутен-1 \rightarrow бутанол-2 \rightarrow бутен-2 \rightarrow 2-хлорбутан \rightarrow бутанол-2. Укажите условия протекания реакций.

134. Напишите два способа получения *n*-крезола. Получите из него соответствующий крезолят натрия, простой эфир, сложный эфир. Назовите продукты реакции.

135. Расположите по возрастанию кислотности следующие вещества: фенол, *o*-крезол, пикриновая кислота. Ответ обоснуйте. Из 2-нитрофенола получите простой эфир.

136. Напишите все изомеры двухатомных фенолов состава $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. На примере *m*-изомера напишите уравнения реакций с а) 1 моль NaOH, б) 2 моль NaOH, в) бромом.

137. Из 3-бромпентана получите соответствующий спирт, напишите все возможные изомеры последнего, дайте названия по номенклатуре ИЮПАК. Какие из них будут реагировать с хлористым водородом?

138. Осуществите последовательные превращения: пропанол-2 \rightarrow изопропилат натрия \rightarrow изопропилацетат \rightarrow пропанол-2 \rightarrow пропен. Укажите условия протекания реакций.

139. Получите трёхатомный спирт из 1,2,3-трихлор-пропана. В какие реакции вступает глицерин?

140. Осуществите последовательные превращения: глицерин \rightarrow триолеат глицерина \rightarrow тристеарат глицерина \rightarrow глицерин. В каких условиях осуществляются реакции?

141. Напишите способы получения пропанола-1 и пропанола-2. Какой спирт при окислении образует альдегид, какой – кетон? Приведите уравнения реакции.

142. Опишите химические свойства фенолов. Объясните, почему пропанол-2 при нагревании с концентрированной азотной кислотой образует ацетон, а фенол даёт тринитрофенол.

143. Как изменяются кислотные свойства фенола при введении в ядро нитрогруппы? Объясните причину этих изменений. Использование нитрофенолов в сельском хозяйстве.

144. Получите из соответствующего алкена бутанол-2, превратите его в 2-хлорбутан, бутанон-2, вторбутилат натрия, вторбутилацетат.

145. Двухатомные фенолы. Их химические свойства.

146. Из фенола получите тринитрофенол, *o*- *p*-крезолы, фениметиловый эфир и фенилацетат.

147. Как изменяются кислотные свойства фенола при введении в ядро нитрогруппы? Объясните причину этих изменений. Использование нитрофенолов в сельском хозяйстве.

148. Напишите уравнения реакций взаимодействия пентанола-2 с: а) уксусным альдегидом; б) хлорангидридом пропановой кислоты; в) пятихлористым фосфором, г) металлическим натрием.

149. Напишите уравнения реакций взаимодействия 2-метилфенола со щелочью, бромной водой, хлорангидридом уксусной кислоты и бромистым этилом в присутствии щелочи. Назовите образующиеся соединения.

150. Бутанон-2 превратите в 1-хлорбутанон-2, а затем с помощью реакции Вюрца в пентанон-3. Из последнего получите уксусную и пропионовую кислоты.

151. Приведите три способа получения 2-метилбутанала. Напишите реакции его взаимодействия с аммиаком и производными аммиака. Дайте названия продуктам реакций.

152. Напишите изомерные альдегиды состава $C_5H_{10}O$. Назовите их по номенклатуре IUPAC. Приведите уравнения реакций пентанала с HCN , CH_3MgBr , $NaHSO_3$, H_2 , C_2H_5OH (в мольном соотношении 1:1 и 1:2).

153. Осуществите превращения: пропанол-2 \rightarrow пропанон \rightarrow 2-метилпропанол-2 \rightarrow третбутилэтиловый эфир. В каких условиях осуществляются реакции?

154. Окислением соответствующих спиртов получите пентанон-2 и бутаналь. Какие продукты образуются при их окислении? Приведите уравнения реакций.

155. Тремя способами получите этаналь. Какие реакции конденсации характерны для этого альдегида? Приведите уравнения реакций и дайте названия продуктам.

156. Вещество состава C_6H_8O взаимодействует с PCl_5 , HCN , $NaHSO_3$, гидроксиламином, но не взаимодействует с этанолом. Определите его строение.

157. Осуществите превращения: пропен \rightarrow пропанол-2 \rightarrow пропанон \rightarrow хлорпропанон \rightarrow бутанон-2 \rightarrow гидразон бутанона-2.

158. Окислением соответствующих продуктов получите соединения: CH_3COCH_3 , $CH_3COC_2H_5$, $CH_2=CHCHO$, $OHC(CH_2)CHO$; назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

159. Как с помощью магнийорганического синтеза можно получить этанол, изопропанол, *трет*-бутиловый спирт? Напишите уравнения соответствующих реакций.

160. Закончите следующие уравнения реакций:

а) этаналь + этанол (избыток);

б) ди-*трет*-бутилкетон + $NaHSO_3$; в) ацетон + CH_3MgBr ;

г) формальдегид + H_2O ; д) гексанон-3 + фенилгидразин;

е) циклогексаналь + аммиак.

Дайте названия продуктам реакций.

161. От четырёх склянок, в которых находились изопропилбромид, метилэтилкетон, бутаналь и гексан, отклеились этикетки. Как узнать, какое вещество находится в каждой из этих склянок? Напишите уравнения соответствующих качественных реакций.

162. Предложите способ синтеза бензальдегида, получите из него оксинитрил, оксим, гидразон, имин и бензойную кислоту.

163. Что такое полуацетали и ацетали? Приведите примеры и условия их образования. Как кетоны реагируют со спиртами?

164. Как по номенклатуре IUPAC называют альдегиды и кетоны? Изобразите структурные формулы следующих соединений:

3-метилбутаналь, пентен-4-аль, 3-оксипентаналь,

3-хлорбутанон-2, циклогексанон, гексен-1-он-3.

165. Какие реакции конденсаций характерны для альдегидов и кетонов? Приведите соответствующие примеры.

166. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

а) 1,1-дихлорпропан \rightarrow пропаналь \rightarrow 1,1-дихлорпропан;

- б) 2,2-дихлор-3-метилбутан → 3-метилбутанон-2 →
в) 2,2-дихлор-3-метилбутан;
г) 2,2-дибром-1-фенилпропан → 1-фенилпропанон →
1-фенил-2,2-дибром-пропан.

167. Осуществите цепь последовательных превращений: этан → хлорэтан → этанол → этаналь → пропанол-2.

168. На примере бензальдегида перечислите реакции присоединения, характерные для альдегидов. Назовите продукты реакций.

169. На примере бензальдегида перечислите реакции присоединения, характерные для альдегидов. Назовите продукты реакций.

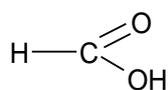
9 Карбоновые кислоты

9.1 Предельные карбоновые кислоты

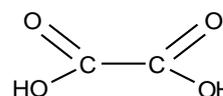
Карбоновыми кислотами называют производные углеводородов, в молекулах которых содержится одна или несколько карбоксильных групп $-\text{COOH}$.

Классифицируют:

1. По числу карбоксильных групп, находящихся в молекуле, на монокарбоновые (одноосновные) и дикарбоновые (двухосновные) кислоты.

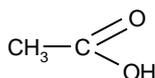


муравьиная кислота

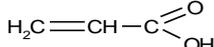


щавелевая кислота

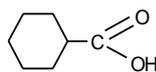
2. По характеру углеводородного радикала на алифатические (предельные и непредельные), ациклические, ароматические и гетероциклические.



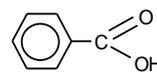
уксусная кислота



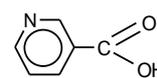
акриловая кислота



циклогексановая кислота



бензойная кислота

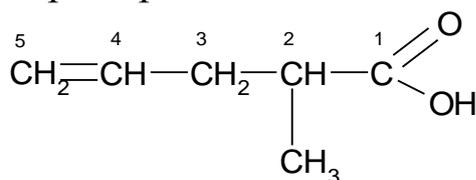


никотиновая кислота

Номенклатура. Для многих карбоновых кислот широко используются тривиальные названия, чаще всего связанные с источником получения: муравьиная, уксусная, масляная, щавелевая и другие.

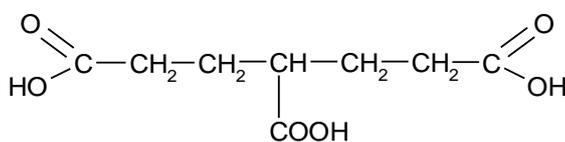
Номенклатура ИЮПАК для кислот до C_5 включительно также отдает предпочтение их тривиальным названиям. Все остальные алифатические карбоновые кислоты называют прибавлением суффикса $-\text{овая}$ кислота к названию родоначального углеводорода с тем же числом атомов углерода. Нумерация всегда начинается от атома углерода карбоксильной группы. Поэтому в

названиях кислот цифру 1, относящуюся к карбоксильному углероду, не указывают. Например:

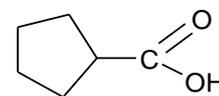


2-метилпентен-4-овая кислота

Для кислот, содержащих более двух карбоксильных групп, где атом углерода карбоксильной группы не может быть включен в нумерацию цепи или цикла, добавляют «карбоновая кислота», при этом атом углерода карбоксильной группы в нумерацию не включается.



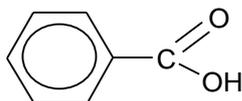
1,3,5-пентантрикарбоновая кислота



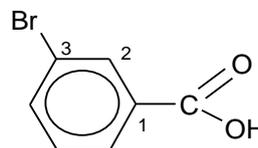
циклопентанкарбоновая кислота

лота

Для первого представителя ароматических кислот C_6H_5COOH правилами ИЮПАК сохранено название бензойная кислота. Поэтому замещенные ароматические монокарбоновые кислоты называют, используя бензойную кислоту в качестве родоначальной структуры:



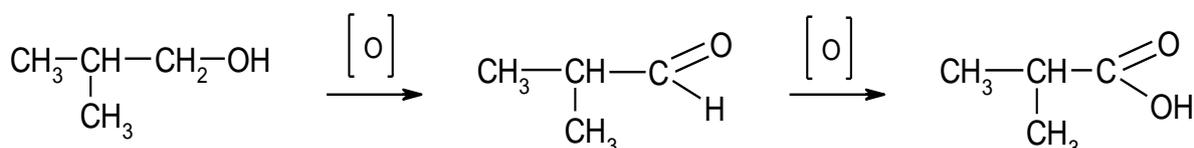
бензойная кислота



3-бромбензойная кислота

Способы получения

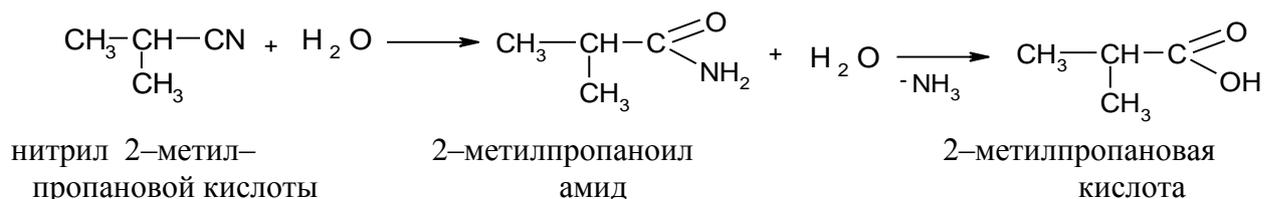
1. Окисление первичных спиртов и альдегидов. Первичные спирты и альдегиды легко окисляются, образуя карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов, при этом спирт окисляется в альдегид, а последний в кислоту:



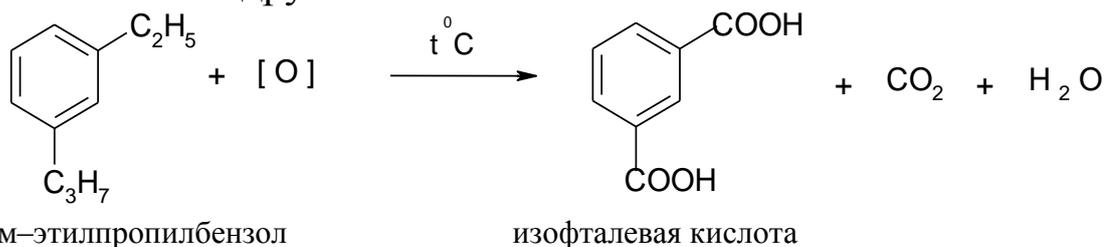
2. Гидролиз тригалогенпроизводных. При нагревании с растворами щелочей галогенпроизводных, в которых три атома галогена находятся на одном и том же атоме углерода, получают карбоновые кислоты.



3. Гидролиз нитрилов. Алкил- и арилнитрилы гидролизуются в кислой или щелочной среде с образованием карбоновых кислот. Исходные нитрилы можно получить, например, из алкилгалогенидов с помощью реакций нуклеофильного замещения.

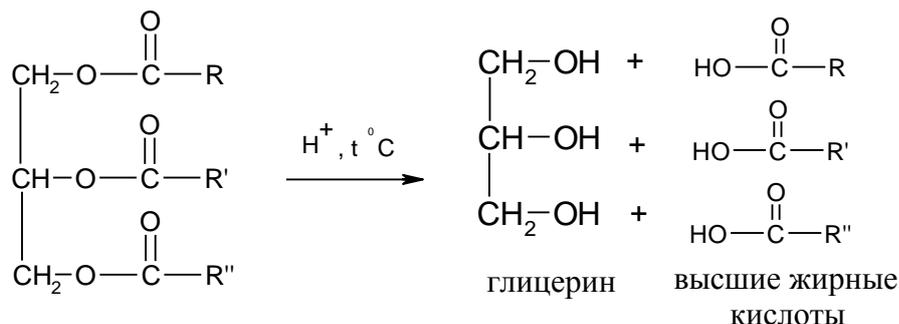


4. Окисление гомологов аренов. Боковые цепи гомологов бензола окисляются в карбоксильную группу, в качестве окислителей используются перманганат калия, бихромат калия, азотная кислота и другие окислители.



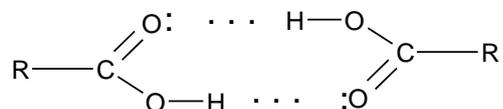
5. Гидролиз функциональных производных карбоновых кислот в кислой или щелочной среде также приводит к соответствующим карбоновым кислотам.

Для получения карбоновых кислот часто используют сложные эфиры RCOOR', амиды RCONH₂ и другие производные, которые синтезируют не из карбоновых кислот, а другими путями, или если эти вещества являются доступными природными соединениями. Например, из природных сложных эфиров – жиров – получают высшие карбоновые кислоты и глицерин.



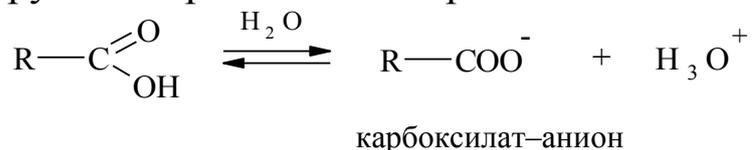
Физические свойства. Первые три представителя предельных одноосновных кислот – жидкости с острым характерным запахом. Они смешиваются с водой во всех отношениях. Высшие алифатические и ароматические кислоты – твердые, не растворимые в воде вещества. В органических растворителях (спирт, эфир) большинство кислот растворяются хорошо.

Температуры кипения (плавления) кислот закономерно возрастают по мере увеличения числа углеродных атомов и они выше температур кипения (плавления) соответствующих спиртов и альдегидов. Установлено, что молекулы кислот ассоциированы за счет водородных связей, поэтому в газовой фазе и в неполярных растворителях кислоты существуют в виде димеров:

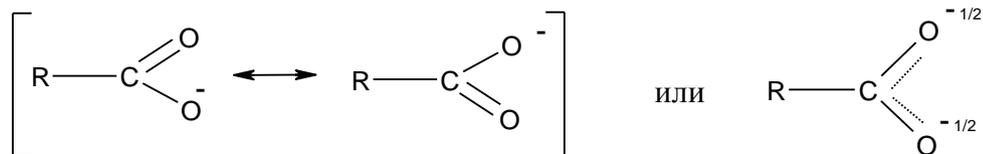


Химические свойства карбоновых кислот обусловлены подвижностью атома водорода в карбоксиле, способностью гидроксильной группы карбоксила замещаться различными атомами и реакциями связанного с карбоксилем углеводородного радикала.

1. Кислотные свойства. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют с образованием карбоксилат-аниона:

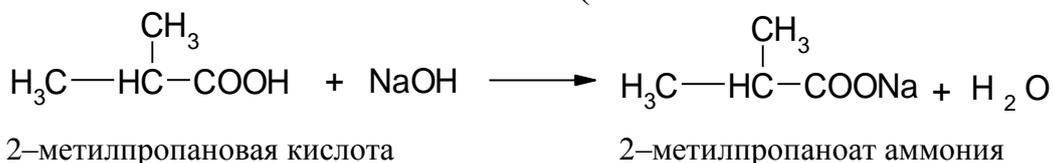


Сила карбоновых кислот зависит от стабильности образующегося аниона. В карбоксилат-анионе отрицательный заряд равномерно распределен между двумя атомами кислорода.

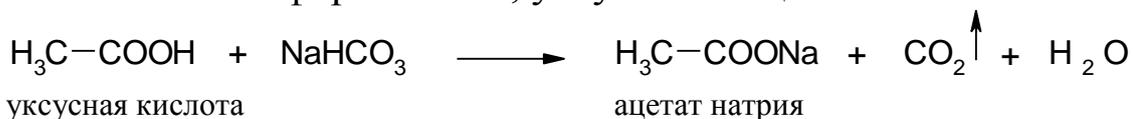


На устойчивость образующегося карбоксилат-аниона, а следовательно и на силу карбоновых кислот оказывает влияние строение углеводородного радикала. Электронодонорные заместители (например, углеводородные радикалы) снижают устойчивость карбоксилат-аниона и силу кислоты, электроноакцепторные (нитро-группа, галогены) – повышают ее.

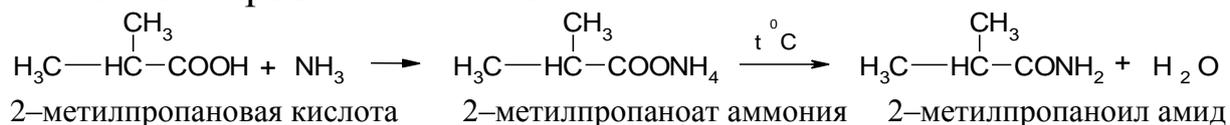
2. Реакция солеобразования протекает при взаимодействии карбоновых кислот с основаниями (солями более слабых кислот).



В названии солей, а также эфиров карбоновых кислот окончание -овая кислота меняют на суффикс -оат. Соли муравьиной кислоты называют формиатами, уксусной – ацетатами.



3. Образование амидов происходит при нагревании аммониевых солей карбоновых кислот.



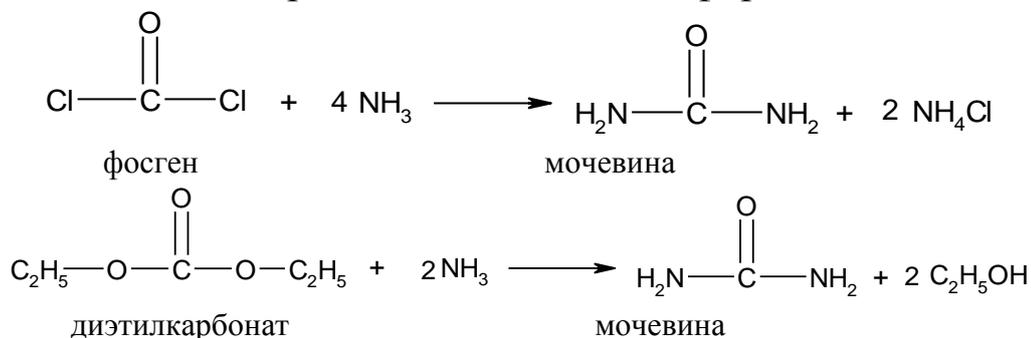
В названии амидов и галогенангидридов карбоновых кислот окончание -овая кислота меняют на суффикс -оил.

Амиды широко распространены в природе, амидные группировки входят в состав пептидов и белков. Амиды – твердые вещества, лишь амид муравьиной кислоты (формамид) HCONH_2 – жидкость. Легко гидролизуются при нагревании с водой, особенно в присутствии минеральных кислот или оснований, при этом образуется кислота и выделяется аммиак.

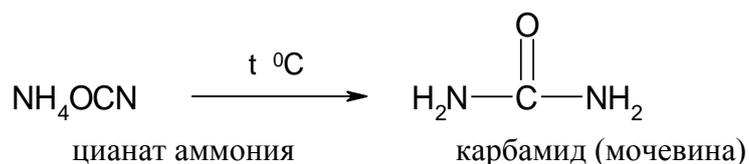
Мочевина (диамид угольной кислоты) – один из главных конечных продуктов метаболизма азота у животных, в моче человека присутствует в количестве 25–30 г в сутки. Это твердое кристаллическое вещество с температурой плавления 133 °С, очень хорошо растворимое в воде, растворимое в этаноле, но нераствор-

римое в неполярных растворителях, таких как бензол, эфир или хлороформ.

Мочевина получается при взаимодействии аммиака с соответствующим ацилхлоридом или сложным эфиром:

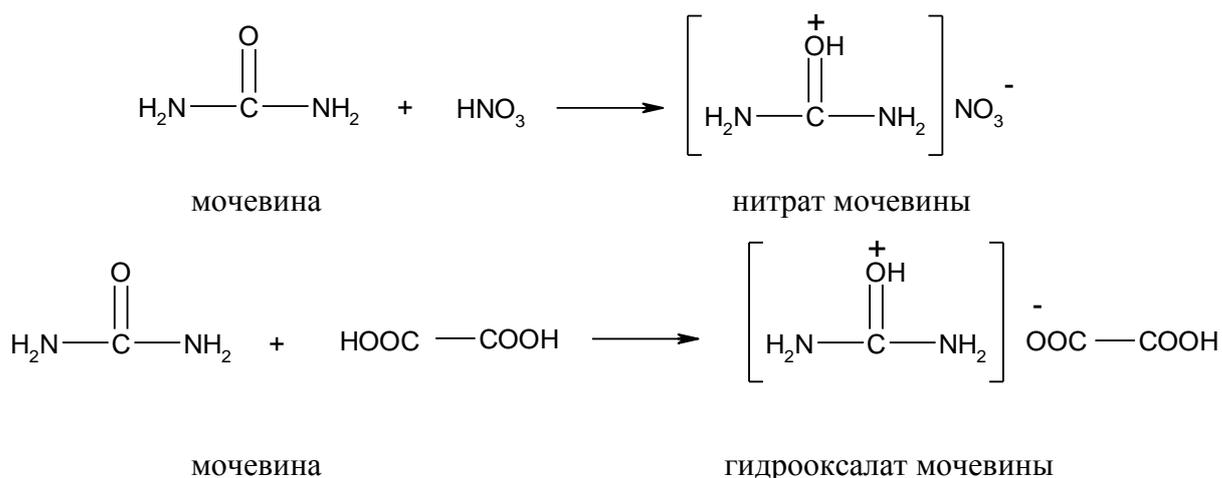


Синтез мочевины считается первым синтезом органического вещества в мире, он был осуществлен в 1828 г. немецким химиком Ф. Вёлером, который синтезировал мочевины из неорганического вещества:

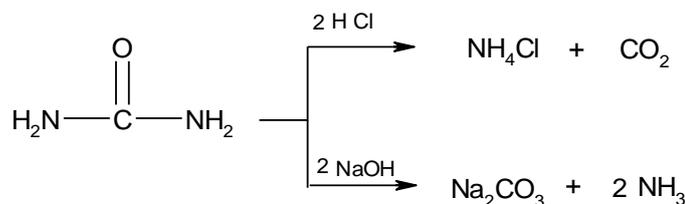


Сейчас синтез мочевины методом термической изомеризации цианата аммония имеет только историческое значение.

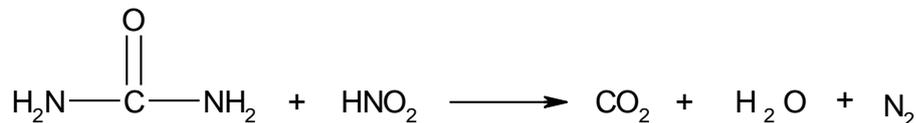
3.1 Мочевина – слабое основание (рКа мочевины равно 0,18). Известны ограниченно растворимые соли мочевины с азотной и щавелевой кислотой, содержащие кислород-протонированный катион.



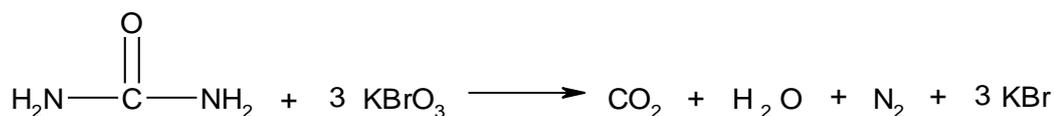
3.2 Мочевина, так же как и другие амиды, гидролизуется и в кислой, и в щелочной среде, давая аммиак и угольную кислоту:



3.3 Мочевина реагирует с азотистой кислотой подобно первичным амидам, с выделением азота:

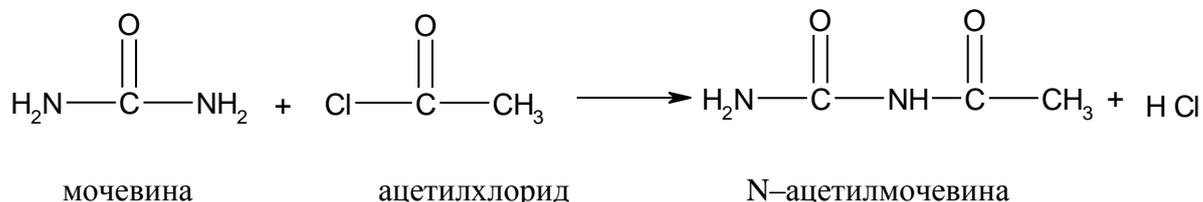


3.4 Мочевина окисляется до азота под действием гипогалогенидов:

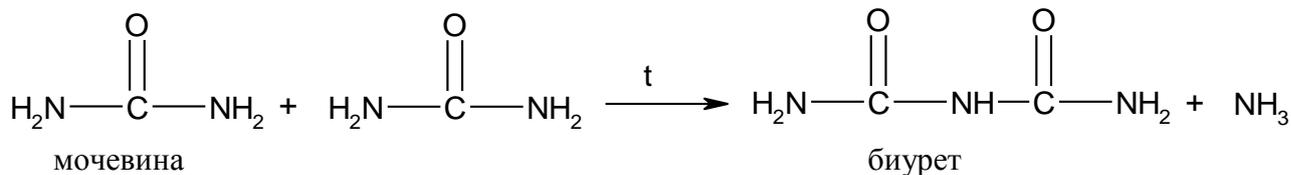


Реакция используется для количественного определения мочевины (А. П. Бородин, 1875): измеряют объем азота, выделившегося при смешивании пробы образца (например, мочи) с избытком гипобромита калия.

3.5 Мочевина реагирует с ацилирующими агентами, давая N-ацилмочевины (уреиды):

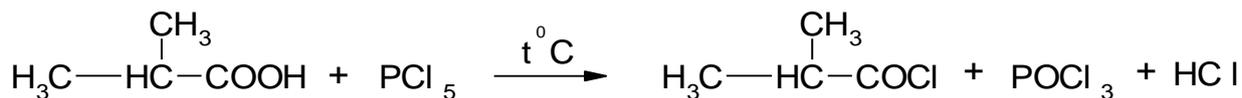


3.6 При нагревании мочевины до температуры 150–160 °С происходит отщепление аммиака и образование биурета:



Мочевину широко применяют в сельском хозяйстве как высококачественное удобрение и как кормовую добавку, источник небелкового азота. Некоторые производные мочевины являются гербицидами.

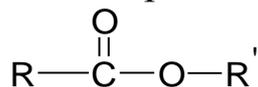
4. Образование галогенангидридов происходит при действии на карбоновые кислоты тионилхлорида SOCl₂, хлоридов фосфора (III) или фосфора (V).



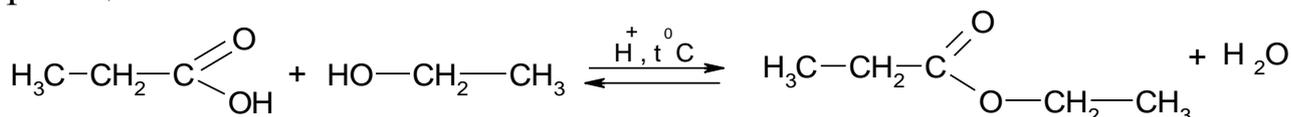
2-метилпропановая кислота

2-метилпропаноил хлорид

5. Образование сложного эфира. Сложными эфирами называют производные карбоновых кислот, образовавшиеся в результате замещения гидроксильной группы в карбоксиле кислоты на остаток спирта $-\text{OR}'$. Общая формула сложных эфиров:



Сложные эфиры могут быть получены путем реакции этерификации – при непосредственном взаимодействии кислоты со спиртом. Реакция этерификации обратимый процесс и для того чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо удалять воду из реакционной смеси.

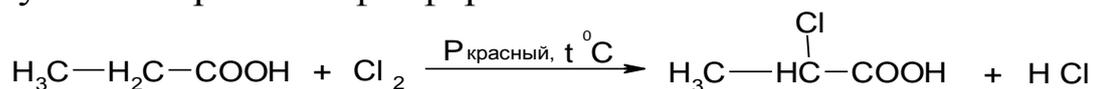


пропановая кислота

этилпропаноат

Сложные эфиры при гидролизе распадаются на спирт и кислоту, им характерно образование всех производных карбоновых кислот.

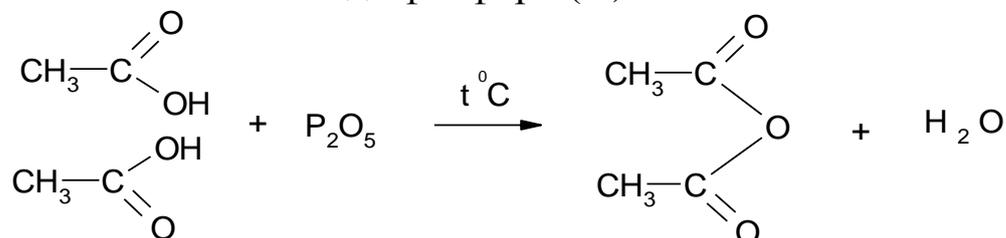
6. Галогенирование алифатических карбоновых кислот в присутствии красного фосфора



изомасляная кислота

2-хлор-2-метилпропановая кислота

7. Образование ангидрида происходит при действии на карбоновые кислоты оксида фосфора (V)

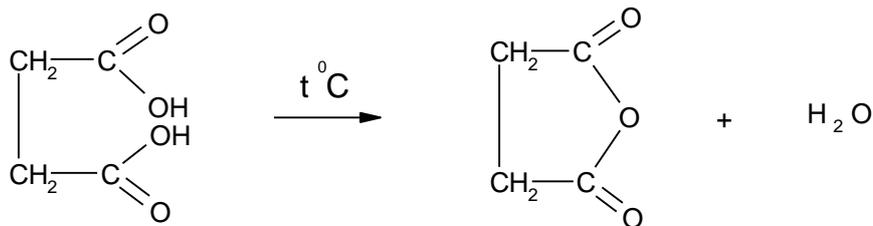


уксусная кислота

ангидрид уксусной кислоты

8. Особенности химического поведения дикарбоновых кислот

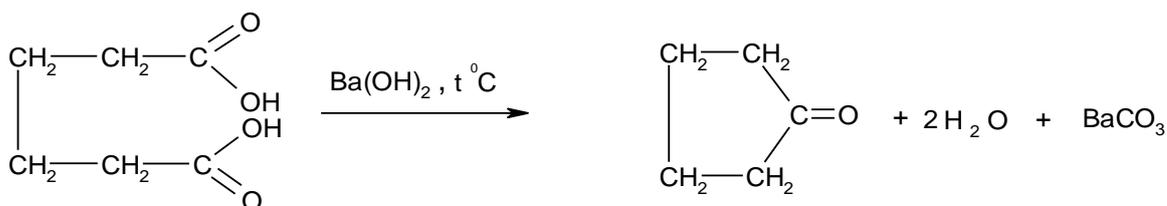
8.1 Кислотность дикарбоновых кислот выше монокарбоновых кислот, что объясняется сильным электроноакцепторным действием второй карбоксильной группы, стабилизирующей кар-



янтарная кислота

янтарный ангидрид

в) адипиновая кислота при нагревании образует циклический КЕТОН

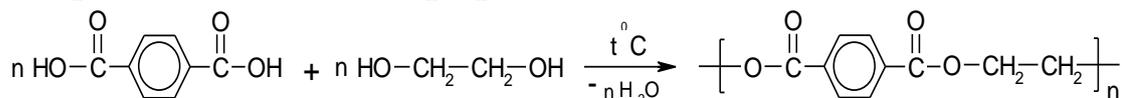


адипиновая кислота

циклопентанон

8.4 Поликонденсация дикарбоновых кислот приводит к образованию синтетических волокон:

а) из терефталевой кислоты и этиленгликоля при 250–300 °С синтезируют полиэтилентерефталат (лавсан).



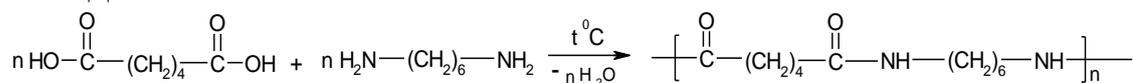
терефталевая кислота

этиленгликоль

лавсан

Волокно, изготовленное из лавсана (другие названия этого полиэфира – терилен, дакрон), обладает хорошей прочностью, термостойкостью, устойчиво к действию разбавленных кислот и щелочей.

б) из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина получают полиамидное волокно нейлон.



адипиновая кислота

гексаметилендиамин

нейлон

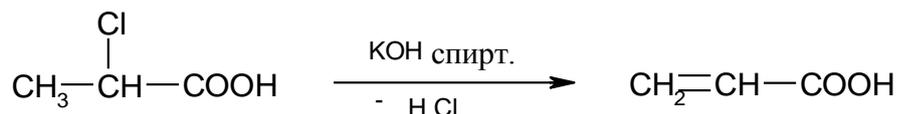
Нейлон и другие полиамидные волокна характеризуются высокой прочностью и устойчивостью к истиранию. Их недостатками являются высокая электризуемость и неустойчивость при нагревании.

9.2 Непредельные карбоновые кислоты

Непредельные карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие в своем составе помимо карбоксильной группы одну или несколько кратных (двойных или тройных) связей.

Способы получения

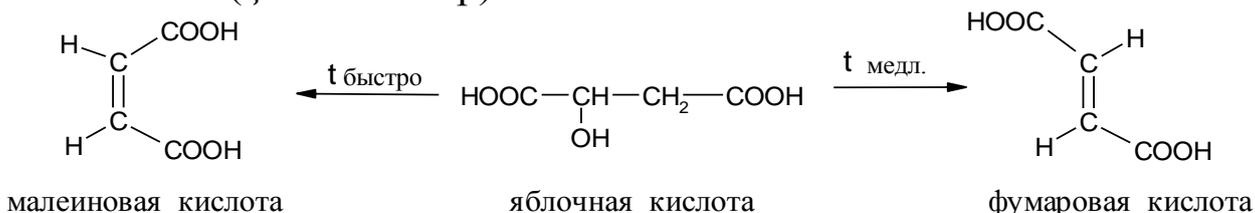
1. Дегидрогалогенирование галогенпроизводных карбоновых кислот



2-хлорпропановая кислота

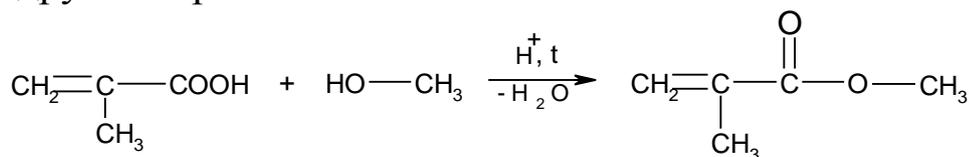
акриловая кислота

2. Дегидратация оксикислот. Например, дегидратацией яблочной (оксиянтарной) кислоты получают fumarовую или малеиновую кислоты. При медленном осторожном нагревании образуется fumarовая кислота (*транс* – изомер), при быстром – малеиновая кислота (*цис* – изомер):



Химические свойства

1. Непредельные карбоновые кислоты способны образовывать соли, амиды, ангидриды, галогенангидриды и сложные эфиры, как и другие карбоновые кислоты.

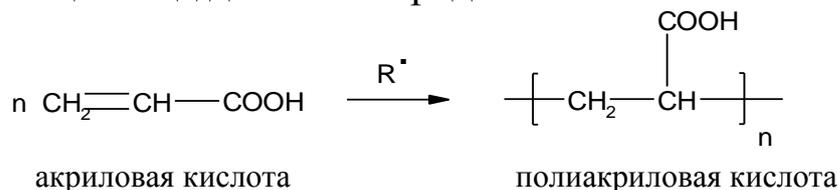


метакриловая кислота

метилметакрилат

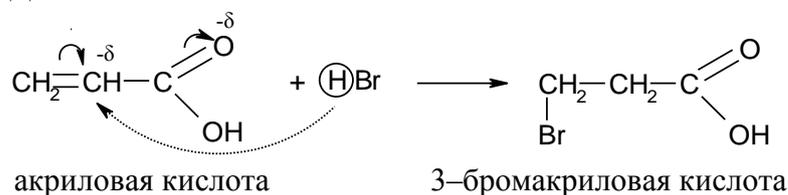
Вместе с тем наличие кратной связи обуславливает некоторые особенности химического поведения непредельных кислот.

2. Так, непредельные карбоновые кислоты вступают в реакции полимеризации под действием радикальных катализаторов.

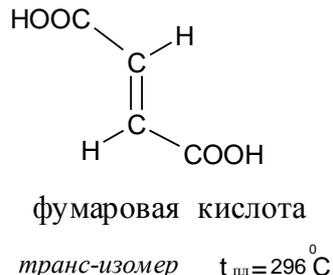
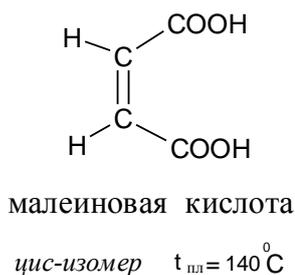


Полимеры на основе акриловой кислоты – полиакриловая кислота, полиакриламид, полиакрилонитрил, полиметилакрилат, полиметилметакрилат – имеют большое практическое значение. Они используются как противоокислители и дисперсанты для систем циркуляционной воды, в целлюлозо–бумажной промышленности, при производстве красок, керамики, красителей, в ткацкой промышленности.

3. Непредельные карбоновые кислоты вступают в реакции присоединения по кратной связи. При этом на протекание реакции оказывает влияние карбоксильная группа. Например, в реакции акриловой кислоты с бромистоводородной кислотой происходит нарушение правила Марковникова вследствие $-M_{эф}$ атома кислорода:

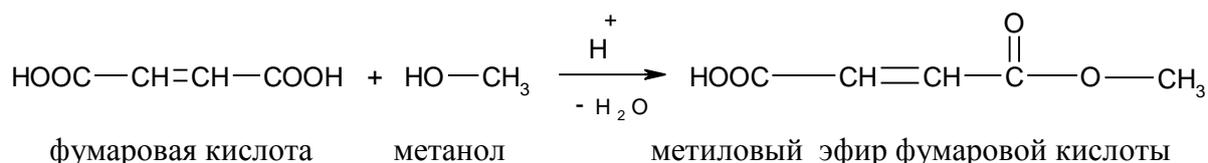


4. Реакции непредельных дикарбоновых кислот. Бутендиовая кислота $HOOCCH=CHCOOH$ – простейшая ненасыщенная дикарбоновая кислота. Существует в виде стереоизомеров: *цис*-изомера (малеиновой кислоты) и *транс*-изомера (фумаровой кислоты). Карбоксильные группы в них находятся либо по одну сторону от оси, проходящей через углеродные атомы и двойную связь (*цис*-изомер) либо по разные стороны (*транс*-изомер).

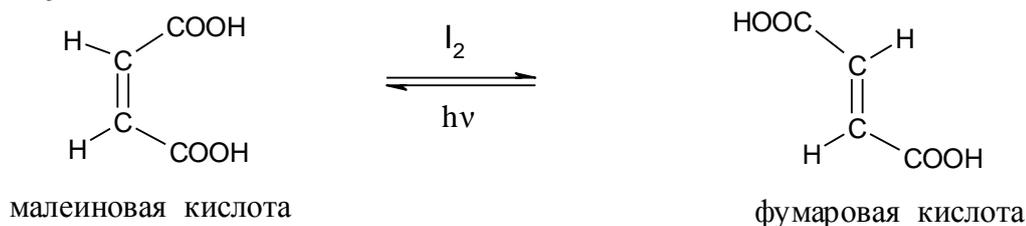


Такое расположение атомов делает невозможным свободное вращение вокруг упомянутой оси без разрыва связей. Этот вид изомерии называют пространственной или геометрической.

Геометрические изомеры отличаются не только физическими константами, но и химическими свойствами. Обе кислоты способны образовывать соли, сложные эфиры, амиды и некоторые другие производные.



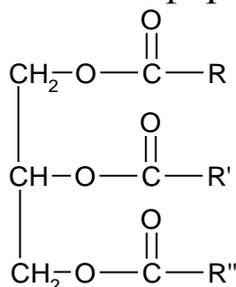
В присутствии следов иода (особенно на свету), следов азотистой кислоты и даже просто на свету неустойчивая малеиновая кислота превращается в фумаровую. Однако под действием ультрафиолетовых лучей фумаровая кислота может превращаться в малеиновую.



Малеиновая кислота в природе не найдена. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота используются в производстве полиэфирных смол, стеклопластиков, лакокрасочных материалов. Фумаровая кислота широко распространена в природе, содержится в грибах, лишайниках и высших растениях, а также участвует в биохимических процессах. Как и малеиновая, она используется для получения пластических масс и лакокрасочных материалов. Благодаря своему кислому вкусу применяется в качестве вкусовой добавки к пищевым продуктам.

9.3 Жиры

Жиры – сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот, так называемые глицериды. В большинстве случаев в состав жиров входят полные эфиры глицерина, образовавшиеся в результате этерификации всех трех его гидроксильных групп и называемые триглицеридами, поэтому строение жиров может быть выражено следующей общей формулой:



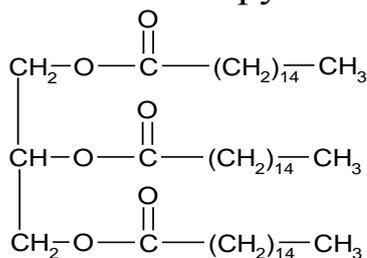
В общей формуле R, R' и R'' являются алкильными радикалами высших жирных кислот. Природные жиры животного и растительного происхождения – это смеси сложных эфиров, чаще всего включающие остатки разных кислот.

Классификация. Жиры являются важнейшей составной частью пищи человека и животных наряду с углеводами и белковыми веществами.

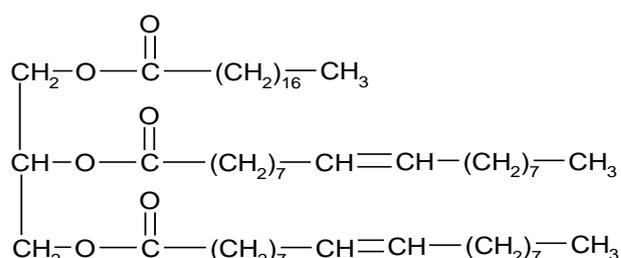
По происхождению жиры подразделяют на животные и растительные. Животные жиры выделяются из жировых тканей различных животных, из молока. Они содержат в своем составе преимущественно остатки насыщенных карбоновых кислот (чаще всего стеариновую и пальмитиновую кислоты) и сравнительно небольшое количество олеиновой кислоты. Поэтому в большинстве своем они являются твердыми или мазеобразными веществами (говяжье, баранье или свиное сало).

Растительные жиры обычно называют маслами. Их добывают из семян и мякоти плодов различных растений. Они отличаются высоким содержанием олеиновой и других непредельных карбоновых кислот.

Номенклатура. Согласно тривиальной номенклатуре, жиры называют, добавляя окончание -ин к названию кислоты и приставку показывающую количество проэтерифицированных гидроксильных групп.



трипальмитин



диолеилстеарин

Из жиров выделено несколько десятков разнообразных предельных и непредельных кислот, почти все они содержат неразветвленные цепи углеродных атомов, число которых, как правило, четное и колеблется от 4 до 26.

Из предельных высших жирных кислот в жирах чаще всего встречаются:

пальмитиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

Из непредельных высших кислот наиболее важны:

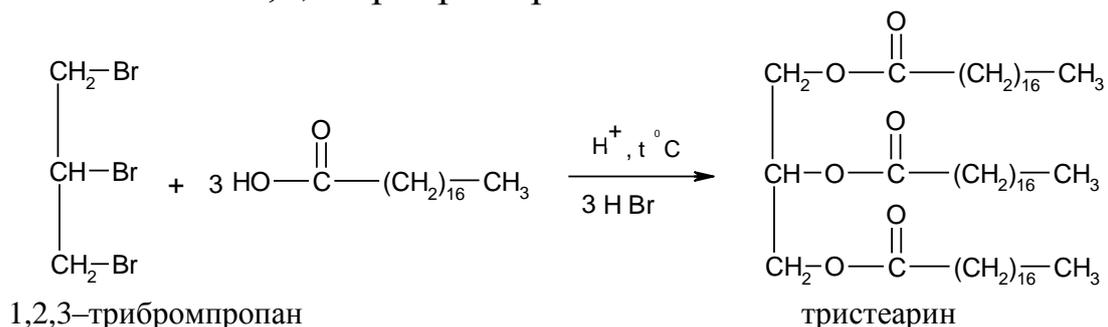
олеиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
 линолевая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
 линоленовая $\text{CH}_3(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Наличие в растительных маслах непредельных полиненасыщенных кислот придает им особую пищевую ценность. Ненасыщенные кислоты, в отличие от насыщенных, не синтезируются в организме, и человек должен получать их с пищей, главным образом с растительными маслами. Линолевая и линоленовая кислоты являются незаменимыми для человека и должны поступать в пищу в количестве не менее 5 г в сутки (растительное масло, жирная рыба, биодобавки).

Способы получения

Впервые жироподобное вещество было синтезировано в 1854 г. французским химиком М. Бертло.

Одним из первых синтетический триглицерид в 1859 г. был получен Ш. А. Вюрцем при нагревании серебряной соли стеариновой кислоты с 1,2,3-трибромпропаном:

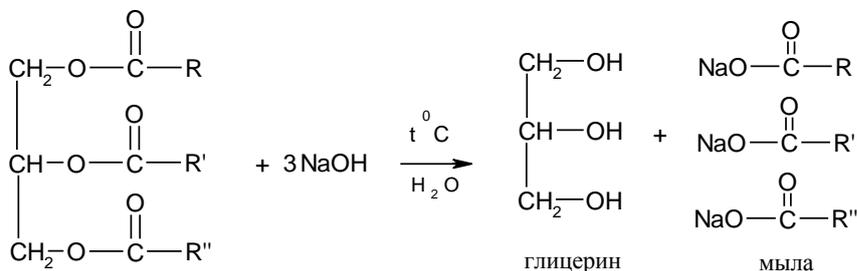


В природе глицериды получаются в живых растительных или животных организмах в результате сложных биохимических реакций с участием соответствующих ферментов.

Физические свойства. При комнатной температуре жиры – твердые, мажеобразные или жидкие вещества. Как любая смесь веществ, они не имеют четкой температуры плавления. Консистенция жиров зависит от их состава: чем больше содержание остатков насыщенных кислот в триацилглицеридах, тем выше температура застывания жира (обычно температуры застывания жиров на несколько градусов ниже температур плавления). Если в триацилглицеридах преобладают остатки ненасыщенных кислот, то жир имеет жидкую консистенцию. К ним относится большинство растительных жиров (масел). Таким образом, по консистенции жира можно ориентировочно судить о кислотном составе триацилглицеридов.

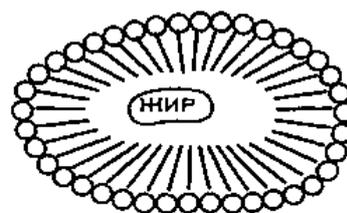
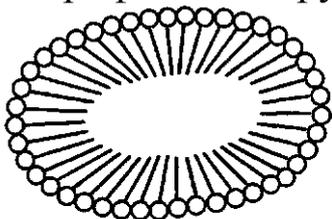
Химические свойства

1. Гидролиз (омыление) жиров. Промышленный гидролиз жиров служит основой для получения глицерина, жирных кислот и мыл.



Мыла – натриевые или калиевые соли высших жирных кислот. Обычное твердое мыло представляет собой смесь натриевых солей различных кислот, главным образом пальмитиновой и стеариновой. Калиевые мыла – жидкие.

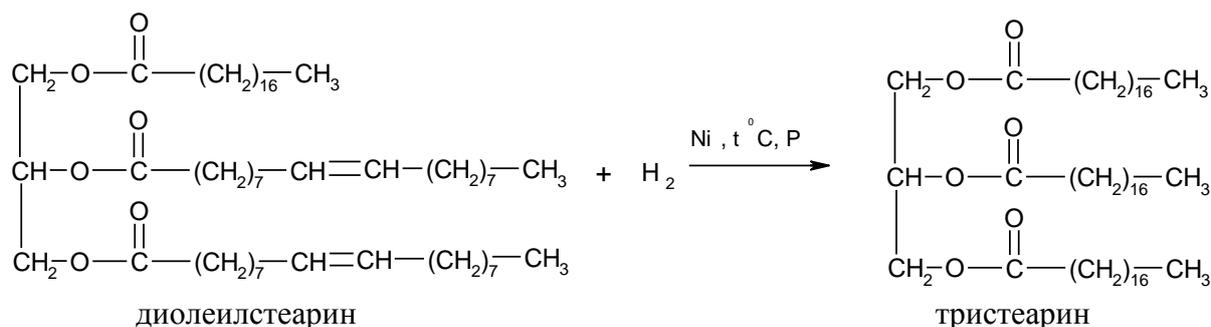
Молекула мыла состоит из гидрофильной (полярной), способной ионизироваться части и гидрофобной (неполярной) части – углеводородного радикала. На границе раздела фаз к воде ориентируется гидрофильная группа, а к масляной фазе или воздуху – углеводородный радикал. В водной среде при определенной концентрации молекулы мыла существуют уже не в виде изолированных частиц, а как большие агрегаты – мицеллы, у которых все углеводородные радикалы находятся в центре мицеллы, а гидрофильные группы – снаружи.



Мицелла способна «захватывать» частички водонерастворимых веществ и создавать стойкие эмульсии. Мыла эмульгируют загрязнения, после чего эмульсия легко смывается водой.

Огромные количества мыл применяют в быту для гигиенических целей, для стирки, а также в различных отраслях промышленности, особенно для мытья шерсти, тканей и других текстильных материалов.

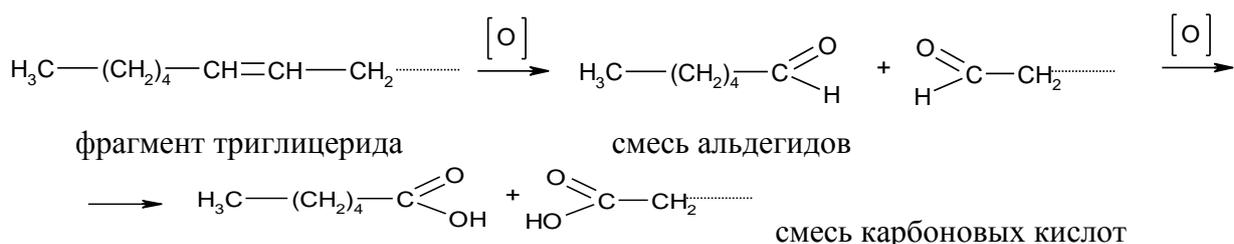
2. Гидрогенизация жидких жиров (масел) – ступенчатый процесс, приводящий к образованию твердых жиров.



Таким путем из жидких жиров (например, из многих масел растительного происхождения) получают твердые жиры, используемые как в производстве мыла, так и для пищевых целей.

Примером может служить получение маргарина, который по энергетической ценности близок к сливочному маслу.

3. Триацилглицериды, содержащие остатки ненасыщенных кислот, способны окисляться кислородом воздуха по двойной связи и приводит к образованию альдегидов и карбоновых кислот с более короткой цепью. Появление таких веществ ухудшает органолептические свойства жиров.



Склонность некоторых растительных масел (льняного, конопляного, хлопкового) на воздухе, особенно в тонких слоях, окисляться и высыхать образуя пленки, используют для приготовления олиф – технических масел для разведения масляных красок. Для этого натуральные масла, богатые полиненасыщенными кислотами, варят и вводят в них в качестве добавок, ускоряющих высыхание, сиккативы (окислы свинца, соли марганца).

Почти все живые организмы запасают энергию в форме жиров. При полном окислении 1 г жира выделяется около 9 ккал энергии, примерно вдвое больше, чем при окислении 1 г углеводов (4,1 ккал). Растения чаще запасают углеводы, однако в семенах многих растений высоко содержание жиров (растительные масла добывают из семян подсолнечника, кукурузы, рапса, льна и других масличных растений).

Жир – хороший теплоизолятор, поэтому у многих теплокровных животных он откладывается в подкожной жировой ткани,

уменьшая потери тепла. Особенно толстый подкожный жировой слой характерен для водных млекопитающих (китов, моржей и др.). Но в то же время у животных, обитающих в условиях жаркого климата (верблюды, тушканчики) жировые запасы откладываются на изолированных участках тела (в горбах у верблюда, в хвосте у жирнохвостых тушканчиков), в качестве резервных запасов воды, так как она – один из продуктов окисления жиров.

Контрольные вопросы и задания

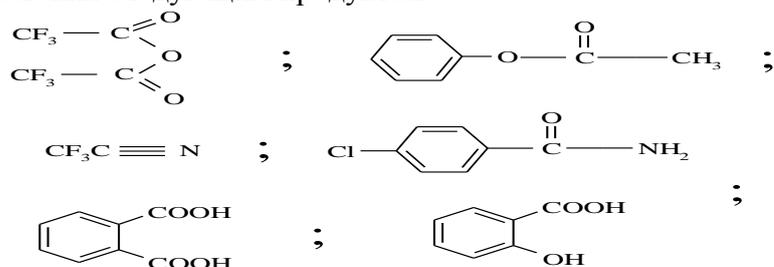
170. Изобразите структурные формулы ациклических насыщенных монокарбоновых кислот, состоящих из 6 атомов углеродов. Назовите эти кислоты по номенклатуре ИУПАС.

171. Напишите формулы следующих соединений:

трифторуксусная кислота, масляная кислота, щавелевая кислота, бутандиовая кислота, валериановая кислота, 3-метилгексановая кислота, лимонная кислота.

172. Получите из 2,2-диметилбутановой кислоты её натриевую соль, бромангидрид, ангидрид, метиловый эфир, амид, нитрил.

173. Дайте названия следующим продуктам:



174. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их кислотности: а) пропановая кислота, б) соляная кислота, в) ацетилен, г) 2-хлорпропановая кислота, д) пропанол-1. Ответ объясните.

175. Исходя из уксусной кислоты, напишите реакции синтеза следующих соединений: а) ацетилхлорид, б) уксусный ангидрид, в) пропановая кислота, г) фенилуксусная кислота, д) этилацетат.

176. Исходя из бензойной кислоты, напишите реакции синтеза следующих соединений: а) бензоилхлорид, б) бензамид, в) бензонитрил, г) метилбензоат, д) бензоат натрия.

177. Напишите формулы этандиовой, пропандиовой-1,3, бутандиовой-1,4, пентандиовой-1,5 кислот и приведите их тривиальные названия. Для каких из указанных кислот характерны реакции внутримолекулярной дегидратации? Приведите примеры.

178. Изомерия и химические свойства фталевых кислот. Получите фталевый ангидрид, подействуйте на него избытком метанола. Диметилфталат и его использование в сельском хозяйстве.

179. Осуществите следующие превращения: толуол → бензойная кислота → бензойный ангидрид → этилбензоат → бензамид.

180. Что такое сложные эфиры? Как они образуются, где находят применение?

181. Что такое жиры? Напишите схему получения триолеата глицерина, превратите его в тристеарат глицерина.

182. Что такое мыла? Получите трипальмиат глицерина, а из него твёрдое и жидкое мыло.

183. Какой продукт образуется в результате реакции пропионового ангидрида с каждым из представленных ниже соединений: а) вода, б) метанол, в) аммиак, г) уксусная кислота, д) пропанол-2.

184. Напишите схему синтеза бутилацетата. Получите из него этилацетат, ацетамид, бутановую кислоту.

185. На примере α -, β - и γ -оксималяных кислот напишите уравнения термической дегидратации. Назовите продукты реакций.

186. Напишите уравнения взаимодействия 2-метил-пропановой кислоты с: а) NaOH, б) PCl_5 , в) C_2H_5OH , г) NH_3 , д) H_2O . Назовите продукты реакций.

187. Осуществите превращения: бутановая кислота \rightarrow бутаноат натрия \rightarrow бутановый ангидрид \rightarrow этилбутаноат \rightarrow амид бутановой кислоты \rightarrow нитрил бутановой кислоты. Укажите условия протекания реакций.

188. Осуществите превращения: толуол \rightarrow трихлорметилбензол \rightarrow бензойная кислота \rightarrow бензоилхлорид \rightarrow бензойный ангидрид \rightarrow бензойная кислота.

189. Важнейшие дикарбоновые кислоты. Термолиз щавелевой, малоновой, янтарной и глутаровой кислот.

190. Важнейшие ароматические дикарбоновые кислоты. Какие продукты образуются в результате реакции фталевой кислоты с: а) метанолом (соотношение 1:1), б) P_2O_5 (нагревание), в) PCl_5 (избыток), г) 2-пропанолом (избыток). Дайте названия продуктам реакций.

191. Важнейшие непредельные карбоновые кислоты. Подействуйте на fumarовую кислоту: а) NaOH (избыток), б) PCl_5 (соотношение 1:1), в) H_2 (катализатор Ni). В чём отличие химических свойств maleиновой и fumarовой кислот?

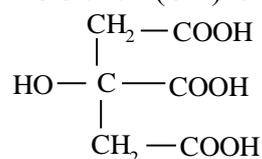
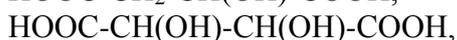
192. Оксикислоты. Определение, номенклатура. Приведите 4 разных способа получения α -оксималяной кислоты.

193. Стереоизомерия молочной кислоты. D- и L-молочные кислоты, где они содержатся? Что такое рацемат?

194. Осуществите превращения: пропановая кислота \rightarrow 2-хлорпропановая кислота \rightarrow молочная кислота \rightarrow лактид молочной кислоты.

195. Осуществите превращения: этаналь \rightarrow оксинитрил этанала \rightarrow молочная кислота \rightarrow натриевая соль молочной кислоты \rightarrow этиловый эфир молочной кислоты.

196. Дайте названия оксикислотам, определите их основность и атомность:



197. Важнейшие фенолкарбоновые кислоты. Изобразите структурные изомеры салициловой кислоты. Из салициловой кислоты получите ацетилсалициловую кислоту.

198. Кетокислоты. Определение, классификация. Из пропановой кислоты получите α -оксобутановую.

199. На примере пировиноградной кислоты опишите химические свойства кетокислот по карбонильной группе.

200. На примере пировиноградной кислоты опишите химические свойства кетокислот по карбоксильной группе.

201. Альдегидокислоты. Определение, классификация. Из уксусной кислоты получите глиоксиловую кислоту.

202. На примере глиоксиловой кислоты проиллюстрируйте химические свойства альдегидокислот по карбонильной группе.

203. На примере глиоксиловой кислоты проиллюстрируйте химические свойства альдегидокислот по карбоксильной группе.

204. Ацетоуксусная кислота и ацетоуксусный эфир. Кето-енольная таутомерия.

205. Напишите уравнения реакций α -оксопентановой кислоты с: а) синильной кислотой, б) NaHSO_3 , в) NaOH , г) Cl_2 (соотношение 1:3).

206. Осуществите превращения: пропан \rightarrow 1-хлорпропан \rightarrow пропанол-1 \rightarrow пропаналь \rightarrow пропановая кислота \rightarrow 2-хлорпропановая кислота \rightarrow молочная кислота.

207. Осуществите превращения: пропаналь \rightarrow оксинитрил пропанала \rightarrow α -оксибутановая кислота + 2 пропанол-2 \rightarrow ?

208. Какие вещества образуются при окислении оксикислот? Напишите уравнения реакций: а) окисление β -окси-валериановой кислоты, б) декарбоксилирование полученного соединения.

209. Осуществите превращения:

пировиноградная кислота \rightarrow молочная кислота \rightarrow амид молочной кислоты;

3-оксипропановая кислота \rightarrow пропеновая кислота \rightarrow 2-бромпропановая кислота \rightarrow молочная кислота.

10 Углеводы (сахара)

Углеводами называют группу природных веществ, близких по химическим свойствам к полигидроксиальдегидам или полигидроксикетонам, т. е. многоатомным альдегидо- или кетоспиртам.

Углеводы широко распространены в природе, составляя до 80 % сухой массы растений, входят в состав нуклеиновых кислот, которые осуществляют хранение и передачу наследственной (генетической) информации и биосинтез белка, являются одним из трех основных компонентов питания.

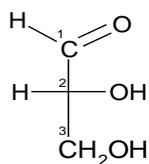
Углеводы имеют большое промышленное значение. Переработкой углеводсодержащего сырья занимаются такие отрасли промышленности, как пищевая, деревообрабатывающая, химическая, целлюлозно-бумажная, текстильная и другие.

По способности к гидролизу углеводы делятся на две группы: простые – моносахариды (монозы) и сложные – полисахариды (полиозы). Моносахариды не гидролизуются с образованием более простых углеводов. Полисахариды можно рассматривать как продукт поликонденсации моноз. Полиозы делят на сахароподобные (олигосахариды) и несахароподобные полисахариды.

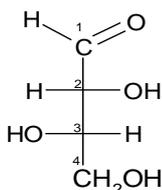
10.1 Моносахариды (монозы)

Моносахариды – это гетерофункциональные соединения, содержащие в своем составе оксогруппу (альдегидную или кетонную) и несколько гидроксильных групп, т. е. по своему составу это полигидроксиальдегиды либо полигидроксикетоны.

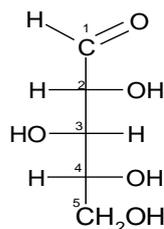
Моносахариды по количеству атомов углерода, входящих в их состав, делят на триозы (соединение содержит 3 атома углерода), тетрозы (C_4), пентозы (C_5), гексозы (C_6). В природе наиболее распространены пентозы и гексозы. Молекулы моносахаридов записывают в виде проекционных формул Фишера, располагая углеродную цепь вертикально, так чтобы наверху находился первый атом углерода, на пересечении вертикальной и горизонтальной линий находится углеродный атом, но не пишется:



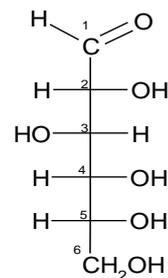
триоза



тетроза

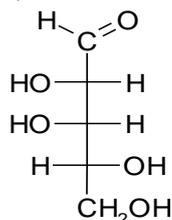


пентоза

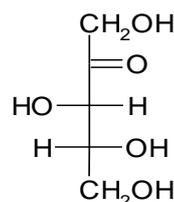


гексоза

По карбонильной группе, входящей в их состав, моносахариды, делят на альдозы и кетозы:

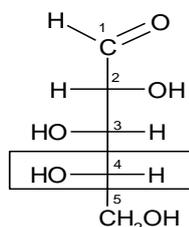


альдопентоза

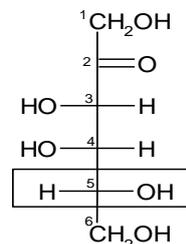


кетопентоза

По расположению предпоследнего гидроксила относительно цепи, монозы делят на D- и L-ряды. Если предпоследний гидроксил находится справа от цепи, то соединение относят к D-ряду, если слева – к L-ряду (по предложению М. А. Розанова, 1906 г).



L - альдопентоза



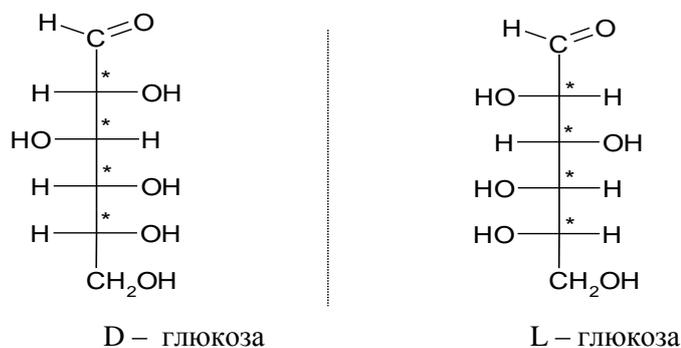
D - кетогексоза

Следует отметить, что знак вращения плоскости поляризации не связан с принадлежностью к стереохимическому ряду, а определяется экспериментально. Например, D-глюкоза – правовращающая, а D-фруктоза – левовращающая. Большинство природных моносахаридов принадлежит к D-ряду.

Моносахариды содержат в молекуле несколько асимметрических атомов углерода (центров хиральности), и поэтому одной и той же структурной формуле соответствуют несколько стереоизомеров (энантиомеров и диастереомеров). При этом если соединения относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное отражение, то их называют энантиомерами, если не относятся – диастереомерами.

Например, в альдопентозах три асимметрических атома углерода, а в альдогексозах – четыре (в формуле они отмечены

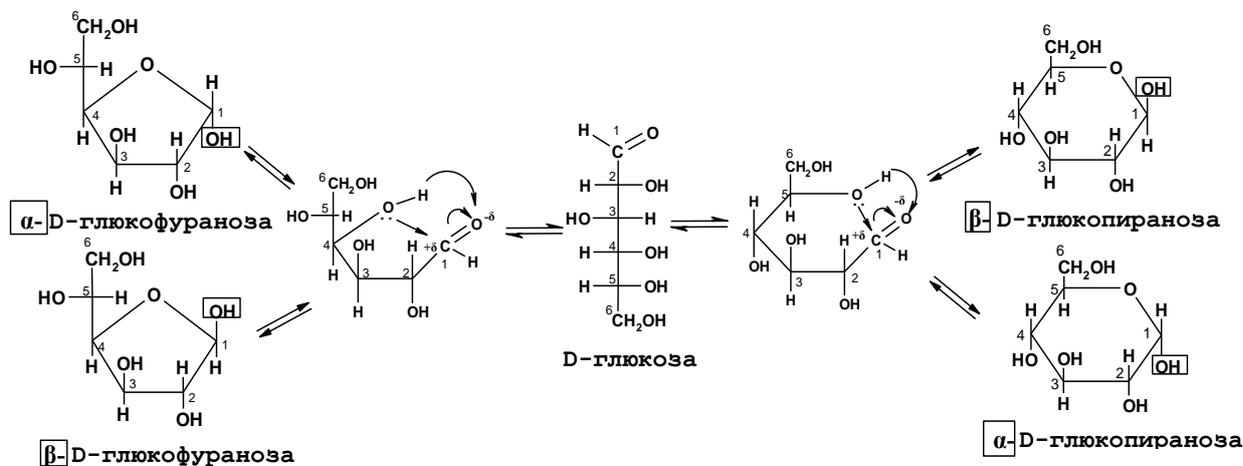
звездочками). Так как между числом асимметрических атомов углерода (n) и числом оптических изомеров (N) существует зависимость $N=2^n$, то количество изомеров для глюкозы будет равно $N=2^4=16$, из них 8 изомеров D – ряда и 8 изомеров L - ряда. Ниже приведены формулы энантиомеров – D-глюкозы и L-глюкозы:



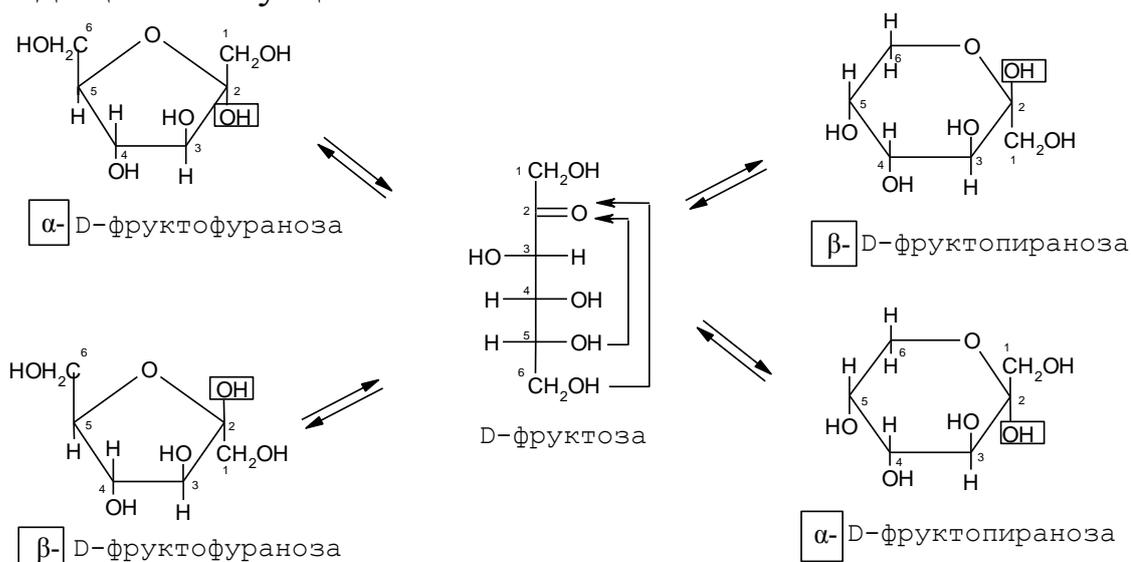
Однако ряд свойств моносахаридов не согласуется с проекционной формой записи Фишера. Так, если D-глюкозу (с температурой плавления 146°C) растворить в воде, то первоначальное значение угла вращения плоскополяризованного света $+112$, но постепенно значение уменьшается до $+52,5$. Если кристаллы D-глюкозы (с температурой плавления 50°C) растворить в воде, то удельное вращение постепенно увеличится от $+19$ до тех же $+52,5$. Это явление получило название мутаротации, изменение угла вращения свежеприготовленных растворов сахаров. Кроме изменения величины оптического вращения во времени, по-особому ведет себя одна из многих гидроксильных групп. В поисках объяснения этих фактов было высказано предположение о циклическом строении моносахаридов. Впервые идея циклического строения была выдвинута русским химиком А. А. Колли (1870), а затем развита Б. Толленсом (1883).

Возможность циклизации моносахаридов обусловлена двумя факторами. Во-первых, цепи из пяти и более атомов углерода могут принимать клешневидную конформацию, в результате чего оказываются сближенными карбонильная группа при C-1 и гидроксильные группы при C-4 или при C-5. Во-вторых, взаимодействие гидроксильной и карбонильной групп, приводящее к полуацеталам, протекает в случае моносахаридов

внутримолекулярно. Продуктом такого превращения является циклический полуацеталь:



В результате циклизации образуются устойчивые пяти- и шестичленные циклы. Хеуорс для удобства написания их предложил рассматривать как производные фурана (5) и пирана (6) и называть, соответственно, фураноза и пираноза. При этом атомы, находящиеся справа от цепи (по Фишеру), располагаются под плоскостью кольца, а слева – над плоскостью. Пара диастереомеров, различающихся положением полуацетальных гидроксильных групп, называется аномерами. Аномер, у которого гидроксил находится под циклом, называют α -аномером, над плоскостью цикла – β -аномер. Для кетоз также характерна циклизация за счет оксогруппы при С–2 и гидроксильных групп при С–5 или при С–6, приводящая к полуацеталам:



Циклические и открытая формы моносахаридов находятся в растворе в динамическом (таутомерном) равновесии. Процесс

взаимопревращения циклических и открытой форм друг в друга называется цикло–цепной таутомерией. В равновесном состоянии таутомерные формы находятся не в равных количествах, а с преобладанием энергетически более устойчивых изомеров. Так, D–глюкоза в водном растворе находится в основном в пиранозной форме (36 % α–D–глюкопиранозы и 64 % β–D–глюкопиранозы). Открытая и фуранозные формы присутствуют в следовых количествах, но важно отметить, что взаимные переходы циклических форм друг в друга осуществляются через открытую форму моносахарида.

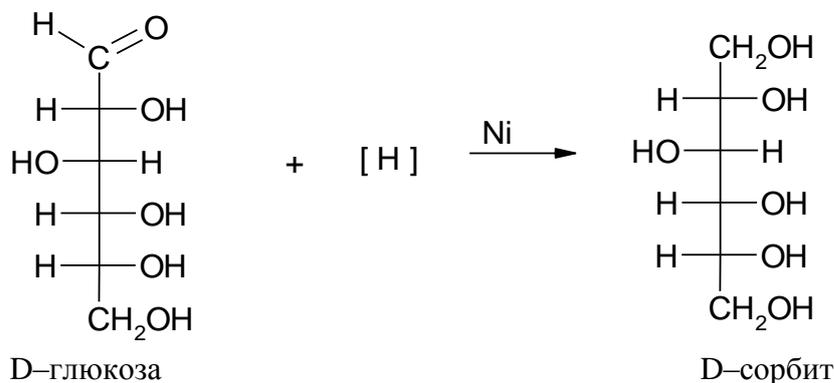
Физические свойства. Моносахариды – кристаллические вещества, часто сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде и плохо в органических растворителях, оптически активны.

Химические свойства. Для моносахаридов характерны реакции как карбонильных соединений, как многоатомных спиртов, а также специфические реакции моноз.

I. Реакции по карбонильной группе

1. Реакции восстановления приводят к образованию многоатомных спиртов (сахарных спиртов). Сахарные спирты – сладкие кристаллические вещества, часто используемые как сахарозаменители (сорбит, ксилит). Кроме того, сорбит является промежуточным продуктом в промышленном получении аскорбиновой кислоты (витамина С) из D–глюкозы.

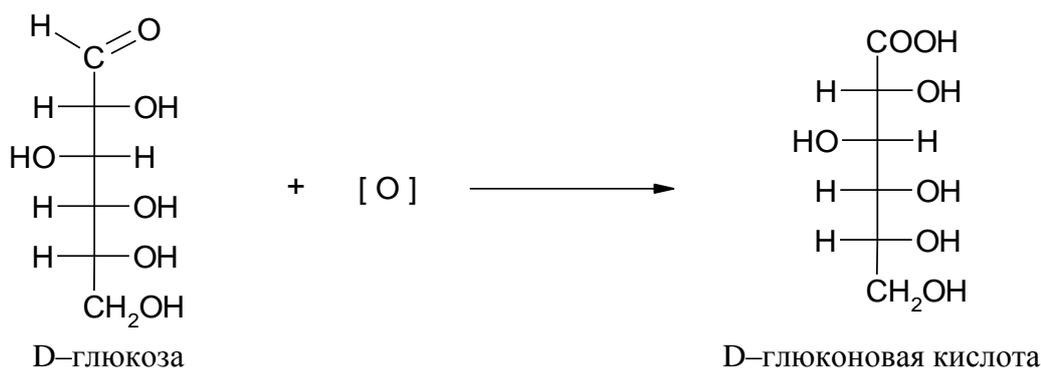
а) восстановление альдоз



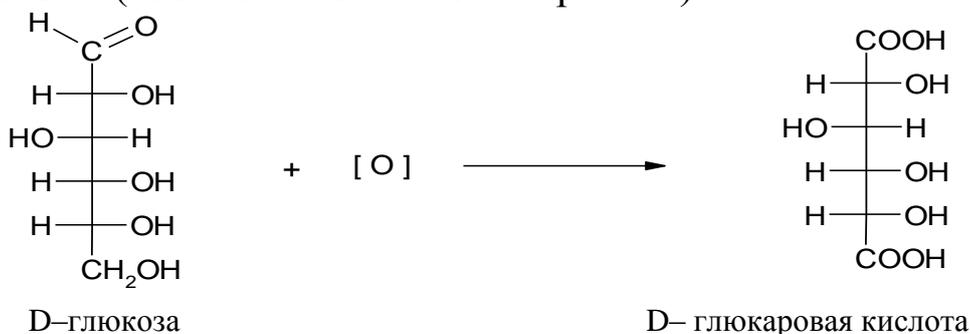
2. Реакции окисления

а) слабыми окислителями (например, бромом в водной среде) можно окислить альдегидную группу в карбоксильную, не затрагивая других групп. При этом получают гликоновые (альдоно-

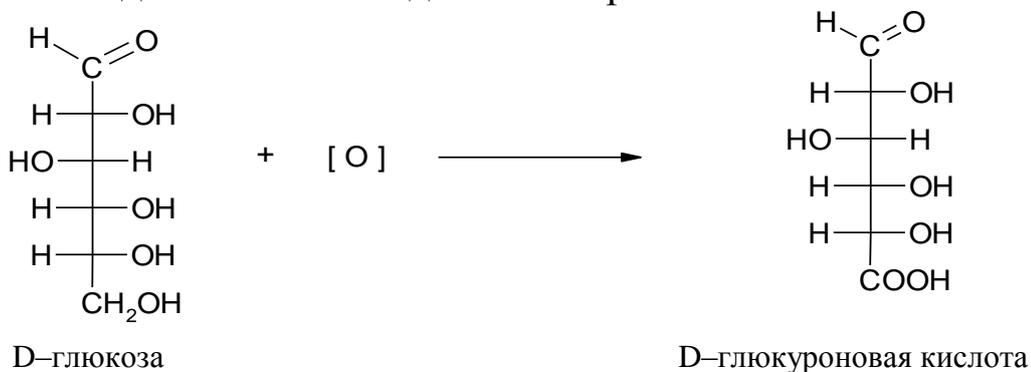
вые) кислоты.



б) сильными окислителями (азотной кислотой при нагревании) концевые группы альдоз (альдегидная и спиртовая) одновременно окисляются в карбоксильные группы, образуя гликарвые кислоты (называемые также сахарными).

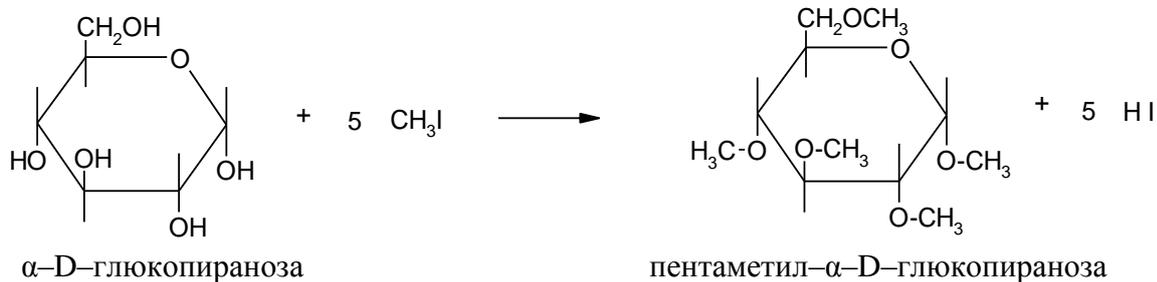


в) ферментативное окисление приводит к окислению концевой спиртовой группы (не затрагивая альдегидной группы) и образованию уруновых кислот. Уруновые кислоты выполняют в организме важную функцию: они образуют с лекарственными веществами, их метаболитами, токсичными веществами водорастворимые соединения и выводят их из организма с мочой.

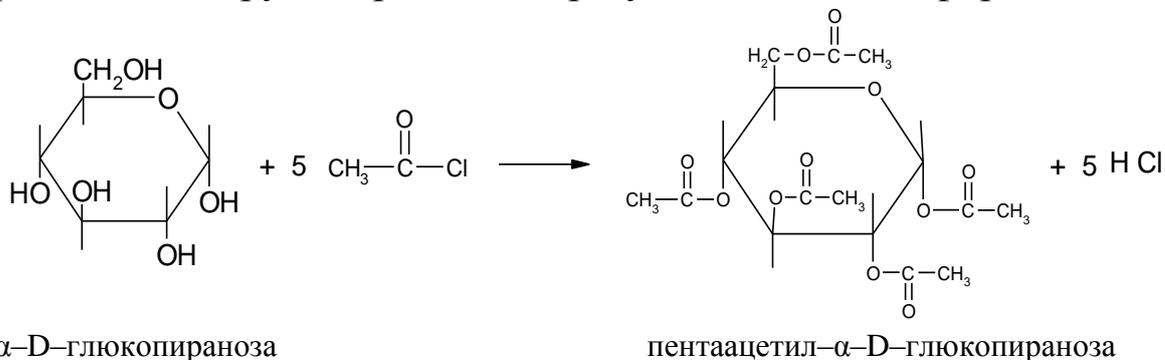


II. Реакции по спиртовым гидроксилам

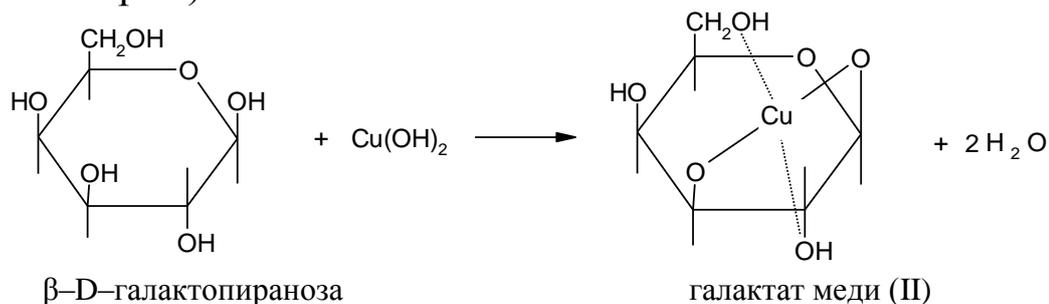
1. Реакция алкилирования галогеналканами или диметилсульфатом $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ приводит к образованию простого эфира гликозида.



2. Реакция ацилирования моносахарида ацетилхлоридом (или уксусным ангидридом) протекает также с участием всех гидроксильных групп, при этом образуется сложный эфир.

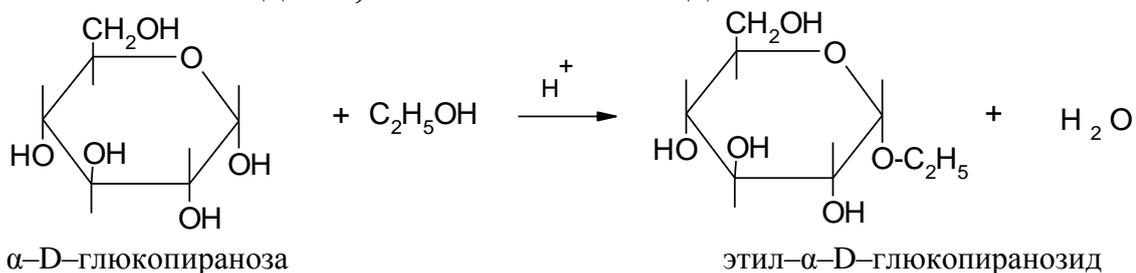


3. Моносахариды с гидроксидом меди (II) образуют хелатные соединения меди синего цвета (качественная реакция на многоатомные спирты).



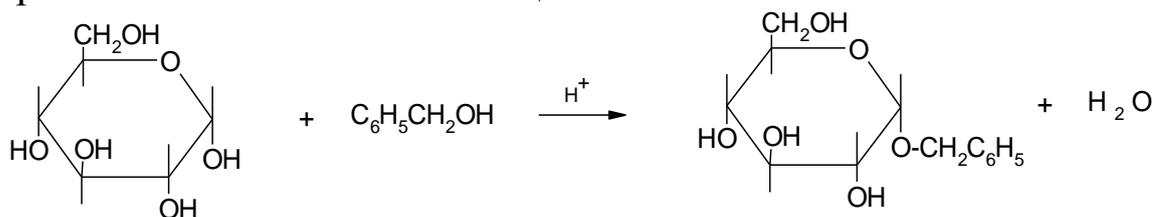
III. Реакции с участием полуацетального гидроксила

1. Реакция углеводов со спиртами (фенолами) протекает только по полуацетальному гидроксилу. Полученные соединения называют гликозидами, а связь – гликозидной.



Молекулу гликозида формально можно представить состоящей из двух частей: углеводной и агликоновой. Гликозиды, образованные с OH-содержащими агликонами, называют O-гликозидами. В свою очередь гликозиды, образованные с NH-содержащими соединениями (например, аминами) называют N-гликозидами. К ним принадлежат нуклеозиды, имеющие важное значение в химии нуклеиновых кислот.

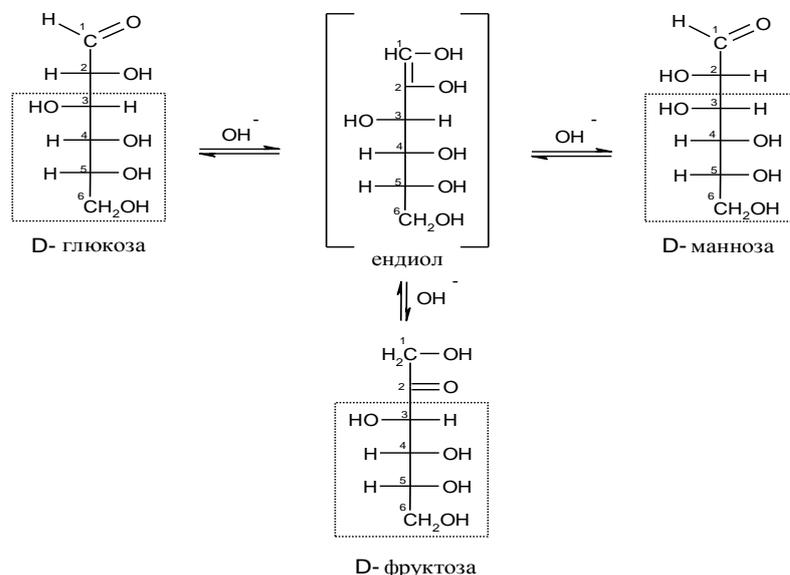
Гликозиды из-за отсутствия полуацетального гидроксила, не способны к таутомерии в водных растворах, не мутаротируют и не проявляют восстанавливающих свойств.



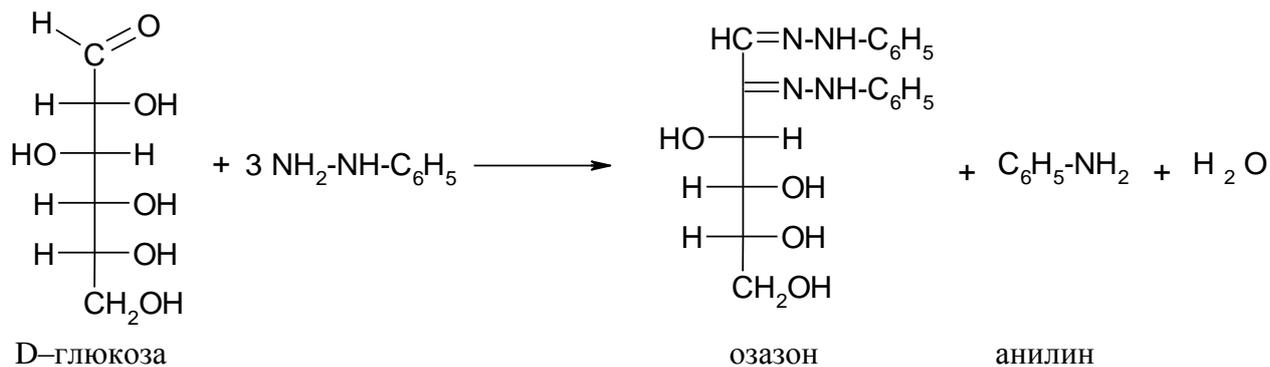
α -D – галактопираноза

бензил- α -D – галактопиранозид

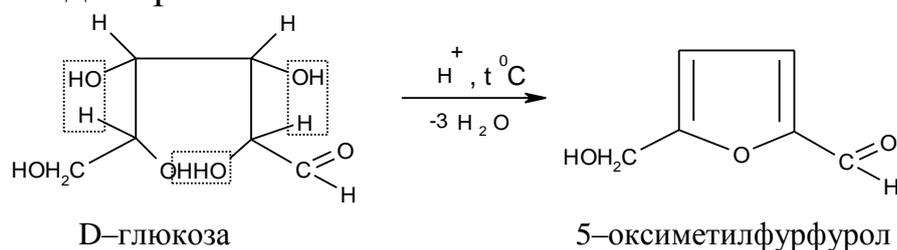
2. Эпимеризация моноз протекает в слабощелочной среде. Эпимеры – диастереомеры, отличающиеся конфигурацией только одного асимметрического атома углерода.



3. Реакция с фенилгидразином протекает с образованием озазона, эпимеры образуют один и тот же озазон.



4. Циклизация моноз в кислой среде (реакция Селиванова) протекает легче с кетозами, чем с альдозами. Так фруктоза с реактивом Селиванова образует вишнево-красное окрашивание, а глюкоза – бледно-розовое.



Фурфурол и 5-оксиметилфурфурол могут быть использованы для получения твёрдых смол по реакции с фенолом и ацетоном, или с мочевиной. Такие смолы используются в производстве стекловолокна, некоторых деталей самолётов, и автомобильных тормозов.

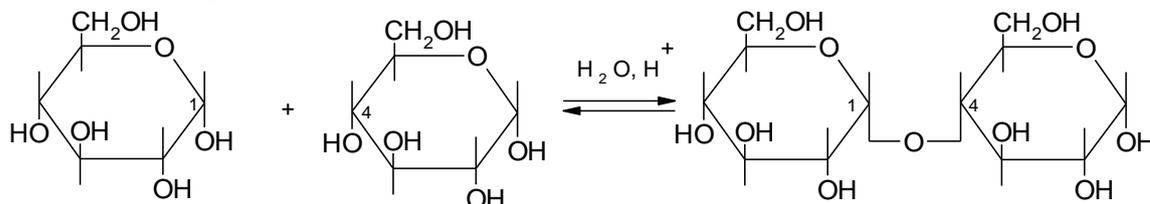
10.2 Дисахариды (биозы)

Природные дисахариды (биозы) состоят из двух одинаковых или разных моносахаридных остатков и представляют собой O-гликозиды (полные ацетали), в которых один из моносахаридных остатков выполняет роль агликона. С ацетальной природой связана способность дисахаридов гидролизоваться в кислой (но не в щелочной) среде с образованием моносахаридов. Дисахариды делят на восстанавливающие и невосстанавливающие. Дисахариды, в молекулах которых сохраняется полуацетальный гидроксил (мальтоза, лактоза, целлобиоза), в растворах мутаротируют, вступают в реакции, характерные для альдегидной группы, в частности в реакцию «серебряного зеркала». Такие дисахариды называются восстанавливающими. Невосстанавливающие дисахариды (трегалоза, сахароза) не способны к таутомерии, т.к. эфирная

связь между моносахаридами образована с участием обоих полу-ацетальных гидроксильных групп.

Мальтоза (солодовый сахар) – восстанавливающий дисахарид, при гидролизе распадается до глюкозы, дает все реакции по карбонильной группе.

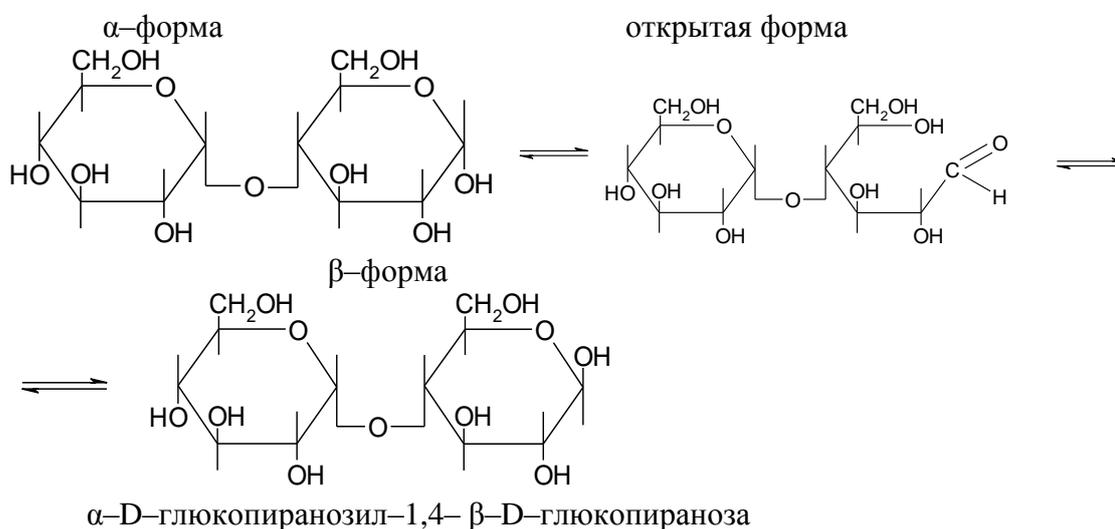
Реакция образования мальтозы:



α -D-глюкопираноза

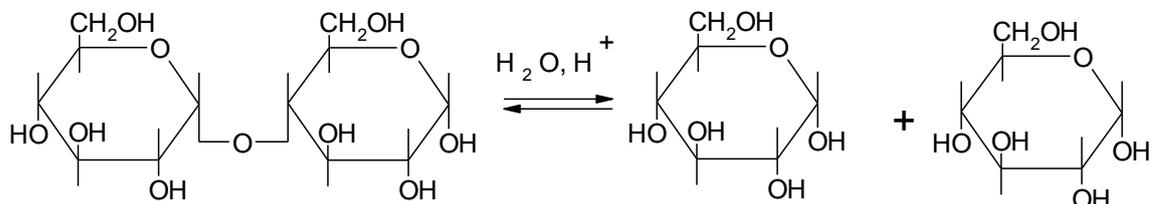
α -D-глюкопиранозил-1,4- α -D-глюкопираноза

Раствор мальтозы – способен к мутаротации:



α -D-глюкопиранозил-1,4- β -D-глюкопираноза

Дисахариды при гидролизе образуют два исходных (одинаковых или разных) моносахарида. Гидролиз мальтозы:



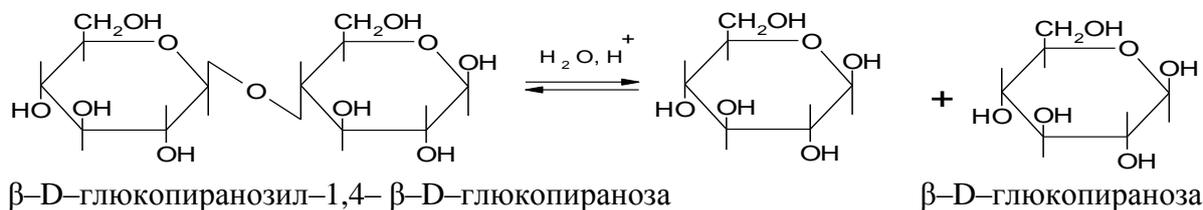
α -D-глюкопиранозил-1,4- α -D-глюкопираноза

α -D-глюкопираноза

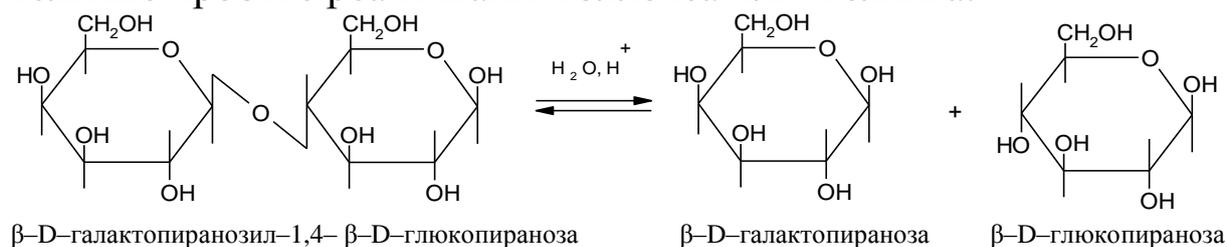
Мальтоза вступает в реакции по карбонильной группе (реакцию окисления, восстановления, с фенилгидразином), а также как многоатомный спирт (реакции алкилирования и ацилирования).

Целлобиоза также является восстанавливающим дисахаридом, содержит полуацетальный гидроксил и может вступать в реакции по карбонильной группе.

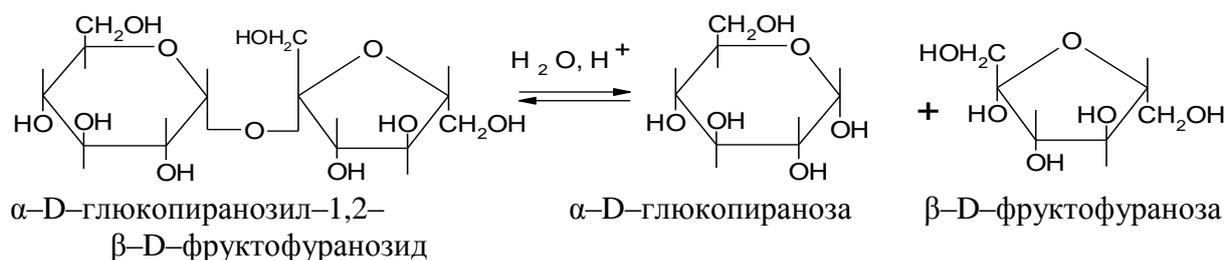
Гидролиз целлобиозы:



Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке (4–5 %) и получается в сыроваренной промышленности из молочной сыворотки после отделения творога. Лактоза построена из остатков D-галактопиранозы и D-глюкопиранозы, связанных (1→4)-гликозидной связью. Участвующий в образовании этой связи аномальный атом углерода D-галактопиранозы имеет β -конфигурацию. Растворы лактозы мутаротируют и дают положительные пробы с реактивами Толленса или Фелинга.



Невосстанавливающие дисахариды. Сахароза – природный дисахарид, выделяемый из растительного сырья, чаще всего из тростника и свеклы, поэтому его и называют тростниковым или свекловичным сахаром. Сахароза является невосстанавливающим дисахаридом, не содержит полуацетального гидроксила, не может открыть альдегидную группу и не восстанавливает металлы (серебро, медь) из растворов их солей. Сахароза построена из остатков α -D-глюкопиранозы и β -D-фруктофуранозы, связанных (1→2)-гликозидной связью.



Гидролиз сахарозы сопровождается расщеплением гликозид–гликозидной связи, образованием свободных D–глюкозы и D–фруктозы и обращением направления угла вращения – инверсией.

10.3 Полисахариды (полиозы)

Полисахариды – высокомолекулярные полимерные углеводы, построенные из большого числа остатков моноз, соединенных между собой гликозид–гликозидной связью. Число остатков моносахаридов в молекулах полиоз может колебаться от сотен до тысяч и десятков тысяч. Если полисахариды состоят из остатков только одного моносахарида, их относят к гомополисахаридам; например, полигексозаны, состоящие только из D–глюкозы называют глюкозаны (крахмал, целлюлоза, гликоген, декстран). Аналогично полипентозаны, состоящие из D–ксилозы, называют ксиланы, из D–арабинозы – арабаны. В полисахаридах растительного происхождения в основном осуществляются (1→4)– и (1→6)–гликозидные связи, а в полисахаридах животного и бактериального происхождения дополнительно имеются также (1→3)– и (1→2)–гликозидные связи. На конце цепи находится остаток восстанавливающего моносахарида. Поскольку доля конечного остатка относительно всей макромолекулы весьма невелика, то полисахариды проявляют очень слабые восстановительные свойства.

Гликозидная природа полисахаридов обуславливает их гидролиз в кислой и высокую устойчивость в щелочной средах. Полный гидролиз приводит к образованию моносахаридов или их производных, неполный – к ряду промежуточных олигосахаридов, в том числе и дисахаридов.

Полисахариды имеют большую молекулярную массу. Им присущ характерный для высокомолекулярных веществ более высокий уровень структурной организации макромолекул. Наряду с первичной структурой, т. е. определенной последовательностью мономерных остатков, важную роль играет вторичная структура, определяемая пространственным расположением макромолекулярной цепи.

Полисахаридные цепи могут быть разветвленными или неразветвленными (линейными). Для полисахаридов используется общее название гликаны. Они могут быть гексозанами или пенто-

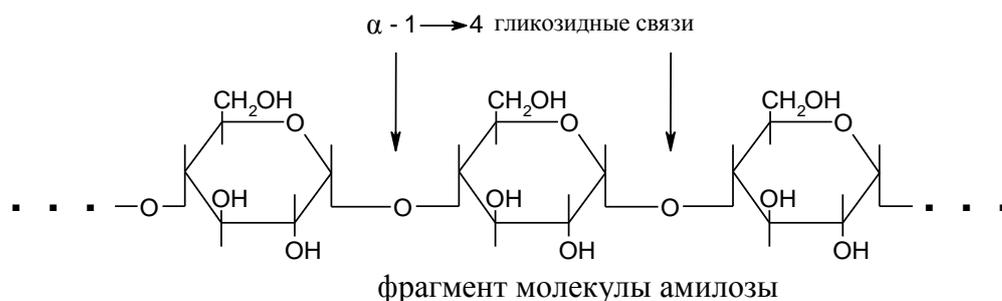
занами, т. е. состоять соответственно из гексоз или пентоз. В зависимости от природы моносахарида различают глюканы, маннаны, галактаны и т. п.

К гомополисахаридам относятся многие полисахариды растительного (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества), животного (гликоген, хитин) и бактериального (декстраны) происхождения.

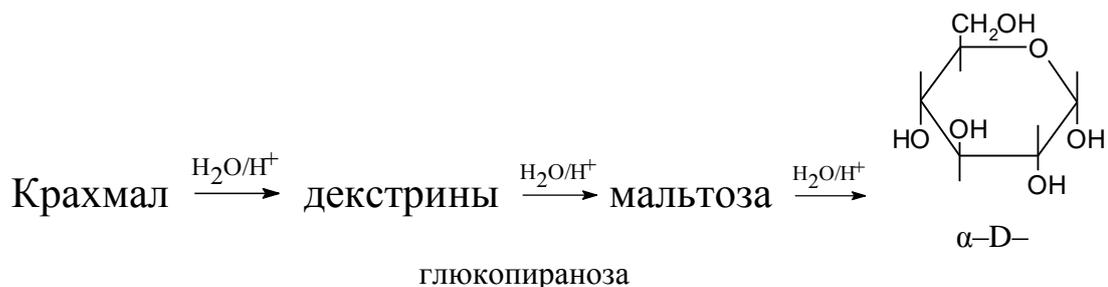
Гетерополисахариды, к числу которых относятся многие животные и бактериальные полисахариды, изучены меньше, однако они играют важную биологическую роль. Гетерополисахариды в организме связаны с белками и образуют сложные надмолекулярные комплексы.

Полисахариды – бесцветные, аморфные вещества, большинство которых не растворимо в воде; они выполняют роль конструкционного материала клеток растительных организмов (целлюлоза). Водорастворимые же полиозы являются запасными веществами (крахмал, гликоген) в растительных и животных организмах, способны к цикло–цепной таутомерии:

Крахмал – природный полисахарид, запасное питательное вещество растений. В состав крахмала входят два полисахарида – амилоза и амилопектин. Амилоза хорошо растворима в горячей воде, с иодом дает синее окрашивание, содержание в растениях колеблется от 10–30 %. Амилоза имеет линейное строение, в состав входит 200–1000 остатков α -D-глюкопиранозы, связанной α -1→4 – гликозидной связью. В состав амилопектина также входят молекулы α -D-глюкопиранозы, но соединены они не только α -1,4-гликозидной связью, но и α -1→6-гликозидной связью, что приводит к разветвлению молекулы. Амилопектин в горячей воде набухает, образуя вязкий коллоидный раствор – клейстер. Содержание амилопектина в крахмале составляет от 70–90 %.



Кислотный гидролиз крахмала протекает ступенчато по схеме:



Животные организмы запасают глюкозу в виде животного крахмала – гликогена, откладывающегося в основном в печени и в мышцах, его молекулы сильно разветвлены. В животных организмах этот полисахарид является структурным и функциональным аналогом растительного крахмала. По строению подобен амилопектину, но имеет еще большее разветвление цепей. Обычно между точками разветвления содержатся 10–12 глюкозных звеньев, иногда даже 6. Условно можно сказать, что разветвленность макромолекулы гликогена вдвое больше, чем амилопектина. Сильное разветвление способствует выполнению гликогеном энергетической функции, так как только при наличии большого числа концевых остатков можно обеспечить быстрое отщепление нужного количества молекул глюкозы.

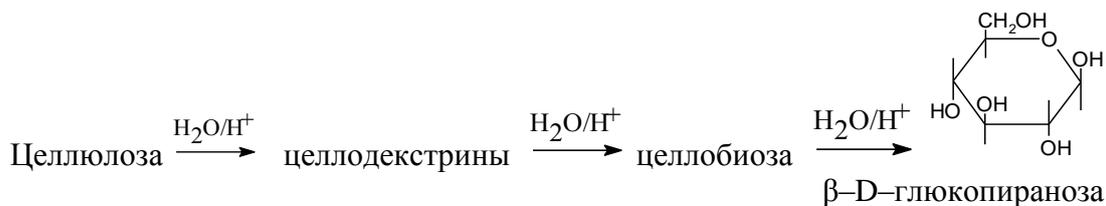
Молекулярная масса гликогена необычайно велика. Измерения у гликогена, выделенного с предосторожностями во избежание расщепления макромолекулы, показали, что она равна 100 млн. Такой размер макромолекул содействует выполнению функции резервного углевода.

Целлюлоза (клетчатка) в чистом виде известна в виде хлопка (вата) и фильтровальной бумаги. Много (до 50 %) клетчатки содержится в древесине. Целлюлоза – самое распространенное органическое соединение на нашей планете.

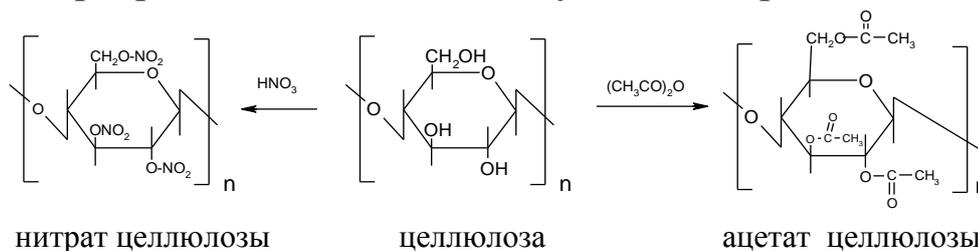
С химической точки зрения целлюлозные волокна построены из остатков β -D-глюкопиранозы, с помощью β -гликозидных связей, макромолекула целлюлозы линейна.



Кислотный гидролиз целлюлозы протекает ступенчато по схеме:



Эфиры целлюлозы. На каждое звено остатка глюкозы в клетчатке приходится три спиртовых гидроксила, которые под воздействием концентрированной азотной кислоты или уксусного ангидрида превращаются в соответствующие нитраты и ацетаты:



Нитраты целлюлозы в зависимости от содержания в них азота используются для изготовления бездымного пороха, взрывчатки – пироксилина (до 13 % азота) или нитролаков и нитроэмалей на основе коллоксилина (до 11 % азота). Сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты (ацетаты) применяют для получения ацетатного волокна и в производстве пластмасс, из них получают фото- и киноплёнку.

Контрольные вопросы и задания

210. Изобразите D-рибозу в виде циклических α - и β -фуранозных и α - и β -пиранозных циклов. Дайте им химические названия.

211. Какой химический процесс осуществляется, если D-галактозу растворить в воде? Напишите уравнение реакции, дайте название этому процессу.

212. Каким образом α -аномер D-маннозы может превратиться в β -аномер? Объясните явление мутаротации.

213. Приведите примеры ниже перечисленных сахаров (не используйте один и тот же пример дважды): а) альдоза, б) кетоза, в) альдогексоза, г) альдопентоза, д) кетогексоза, е) триоза, ж) дезоксисахарид. Изобразите уравнение циклоцепной таутомерии D-идозы.

214. Для D-глюкозы напишите эпимер, диастереомер, энантиомер и два аномера в виде циклических пиранозных форм.

215. Получите из D-рибозы соответствующие: монокарбоновую кислоту, дикарбоновую кислоту, пятиатомный спирт, фенилгидразон и оксим.

216. Напишите уравнения реакций и назовите образовавшиеся продукты взаимодействия D-гулозы с каждым из перечисленных соединений: а) метанолом (в присутствии хлороводорода), б) уксусным ангидридом (избыток), в) азотной кислотой, г) фенилгидразином (избыток), д) бромной водой.

217. Напишите уравнения реакций и назовите образовавшиеся продукты взаимодействия D-ксилозы с каждым из перечисленных соединений: а) бромистым

метилом (избыток), б) фенолом, в) гидроксиламином, г) H_2 (в присутствии Ni), д) бензиловым спиртом.

218. Напишите уравнение цикло-цепной таутомерии для D-фруктозы. С помощью каких качественных реакций можно отличить D-глюкозу от D-фруктозы?

219. Напишите уравнение кето-ендиольной таутомерии для D-галактозы. В каких условиях она протекает. Какой эпимер D-галактозы образуется при этом процессе?

220. Как из D-фруктозы получить D-глюкозу и

D-маннозу? При каком pH осуществляются эти реакции? Окислите D-глюкозу оксидом серебра, а D-маннозу гидроксидом меди.

221. Напишите уравнение образования β -D-мальтозы. Докажите, что это восстанавливающий дисахарид.

222. Приведите пример восстанавливающего и невосстанавливающего дисахаридов. С помощью какой качественной реакции их можно различить?

223. Что такое молочный сахар? Где встречается в природе? Напишите уравнение реакции его гидролиза и взаимодействия с оксидом серебра.

224. Чем отличается структура дисахаридов целлобиозы и трегалозы? Какой из них будет вступать в реакцию с гидроксидом меди?

225. Сахароза. Её получение, строение, инверсия.

226. Крахмал, его строение и гидролиз, биологическая роль. Различия между амилозой и амилопектином.

227. Целлюлоза, её строение. Химическая переработка, биологическая роль. Эфиры на основе целлюлозы и их применение.

228. Химические свойства целлюлозы: нитрование, ацилирование, гидролиз. Где находят применение продукты этих реакций?

229. Напишите уравнение образования сахарозы. Претерпевает ли сахароза мутаротацию, почему? Изобразите схему гидролиза сахарозы.

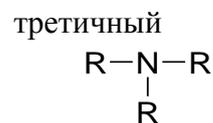
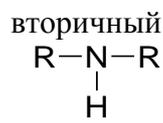
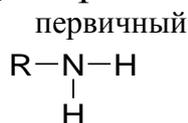
11 Азотсодержащие соединения

11.1 Амины

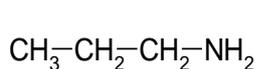
Амины – производные аммиака, в котором атомы водорода замещены на углеводородные радикалы.

Классифицируют:

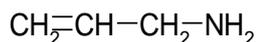
1. По количеству радикалов, связанных с атомом азота на первичные, вторичные и третичные амины



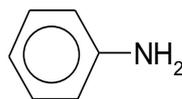
2. В зависимости от строения радикала на алифатические (насыщенные и ненасыщенные), ароматические и смешанные амины



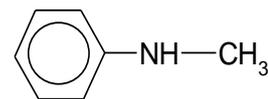
пропиламин
(насыщенный)



аллиламин
(ненасыщенный)



анилин
(ароматический)



метилфениламин
(смешанный)

3. По количеству аминогрупп в молекуле различают моно-, ди-, триамины

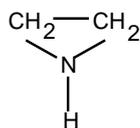


гексаметилендиамин

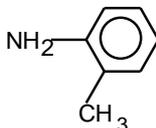


п-фенилендиамин

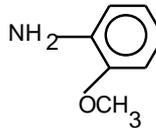
Номенклатура. В некоторых случаях пользуются тривиальными названиями аминов:



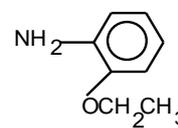
азиридин



о-толуидин

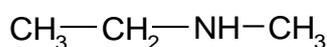


о-анизидин

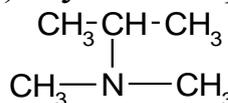


о-фенетидин

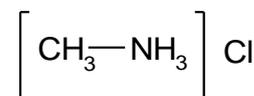
Однако чаще всего, для моноаминов и их солей названия составляют по рациональной номенклатуре прибавлением окончания амин (или аммоний для солей) к углеводородному радикалу:



метилэтиламин

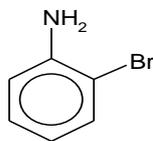


диметилизопропиламин

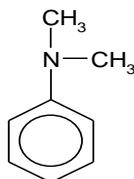


хлорид метиламмония

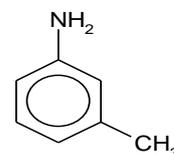
Ароматические амины называют как производные анилина, аминотолуол – толуидин:



о-броманилин

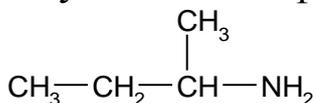


N,N-диметиланилин

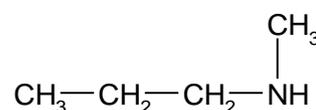


м-толуидин

По ЮПАК номенклатуре прибавляют приставку амино- (NH₂-группа) или алкиламино- (R-NH-группа) к названию самой сложной цепи, нумерацию производят с конца цепи, ближе к которому находится функциональная группа:



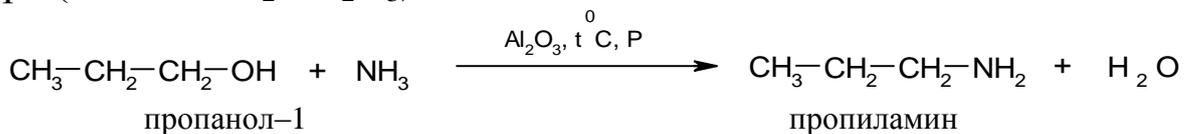
2-аминобутан



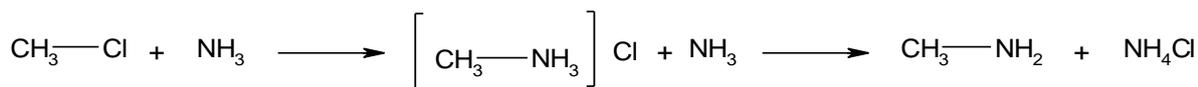
1-(N-метиламино)пропан

Способы получения

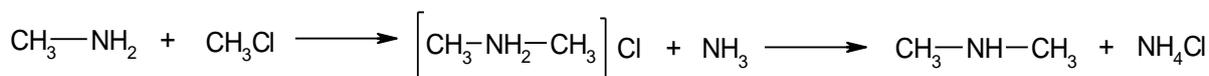
1. Аммонолиз спиртов протекает в жестких условиях, при температуре ~ 300 °С и высоком давлении в присутствии катализатора (смесь ThO₂: Al₂O₃)



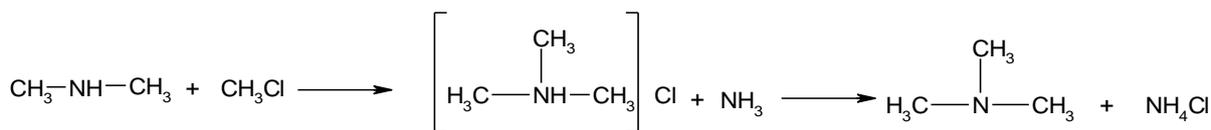
2. Алкилирование аммиака (или аминов) алкилгалогенидами (синтез Гофмана)



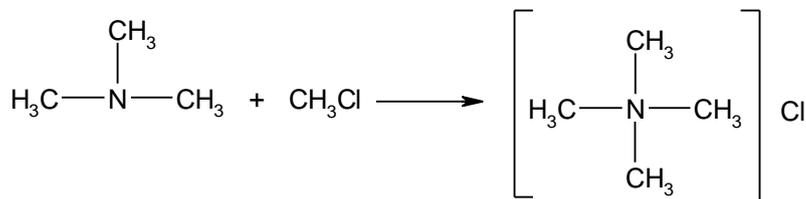
хлорметан хлорид метиламмония метиламин



метиламин хлорид диметиламмония диметиламин



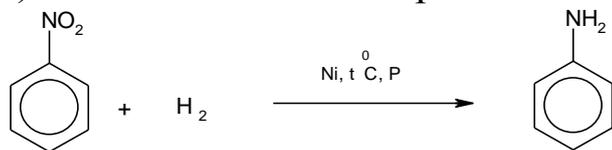
диметиламин хлорид триметиламмония триметиламин



триметиламин хлорид тетраметиламмония

3. Реакции восстановления

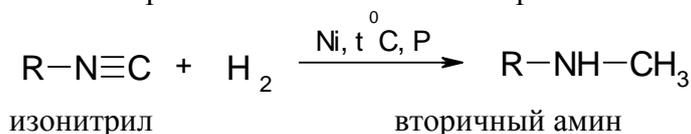
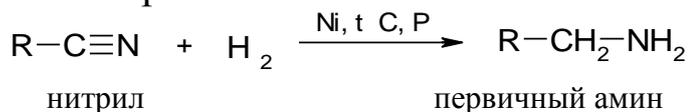
а) восстановление нитросоединений (Н. Н. Зинин, 1842 г.)



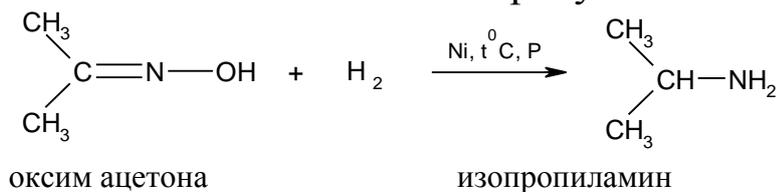
нитробензол

анилин

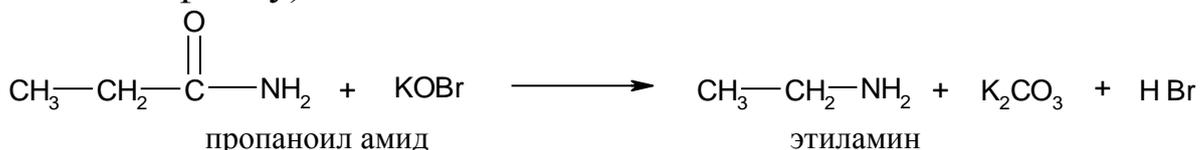
б) восстановление нитрилов и изонитрилов ведет к образованию первичных и вторичных аминов соответственно



в) восстановление оксимов в присутствии катализатора:



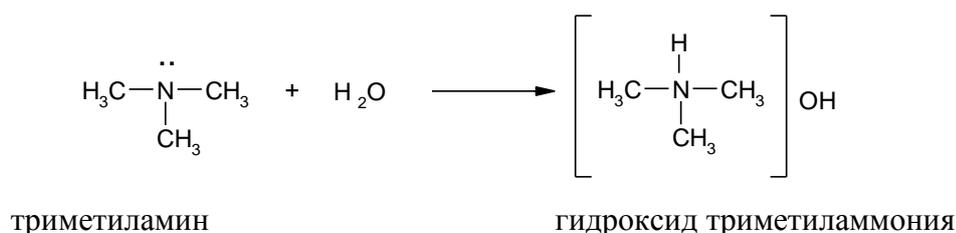
4. Расщепление амидов карбоновых кислот (расщепление амидов по Гофману)



Физические свойства. Простейшие амины – газы, хорошо растворимые в воде и обладающие аммиачным запахом. Более сложные амины – жидкости с запахом испорченной рыбы. Высшие амины – твердые вещества без запаха, не растворимые в воде. Ароматические амины – в воде не растворимы, токсичны, канцерогены.

Химические свойства. В химическом отношении амины сходны с аммиаком и вступают в реакции как нуклеофильные реагенты. Содержат атом азота, несущий неподеленную пару электронов, что и определяет основность аминов и их способность выступать в качестве нуклеофилов.

1. Основность аминов зависит от величины электронной плотности на атоме азота.

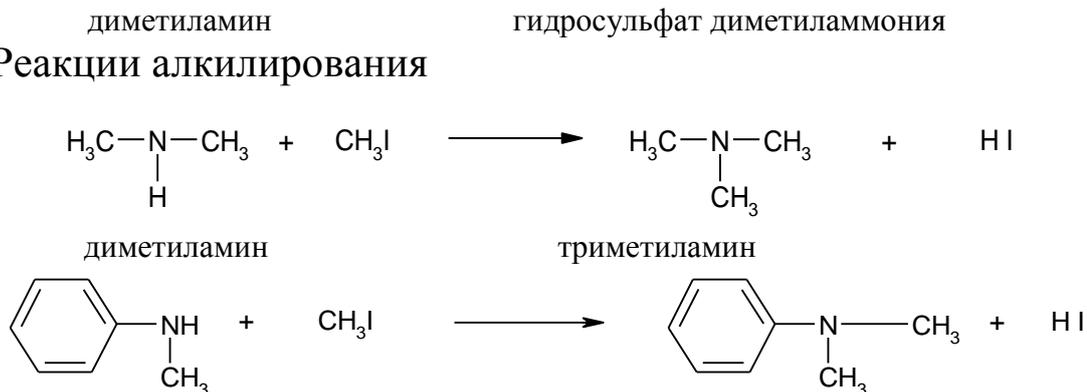


Основность алифатических аминов выше, чем у аммиака, так как неподеленная пара электронов атома азота активируется алкильными радикалами, а основность ароматических аминов ниже, чем у аммиака, так как неподеленная пара электронов атома азота частично обобществлена с бензольным кольцом.

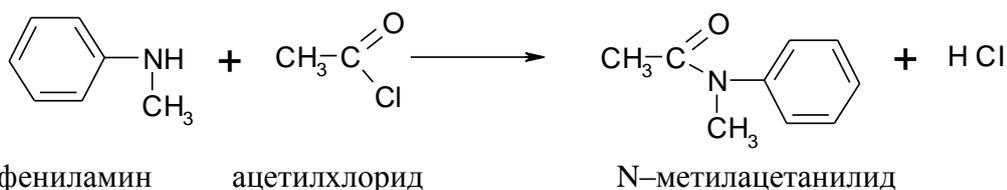
2. Реакции солеобразования. Амины, являясь органическими основаниями, легко образуют соли с минеральными кислотами



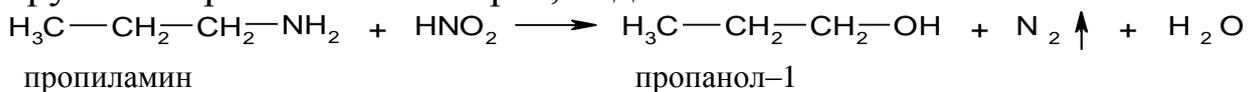
3. Реакции алкилирования



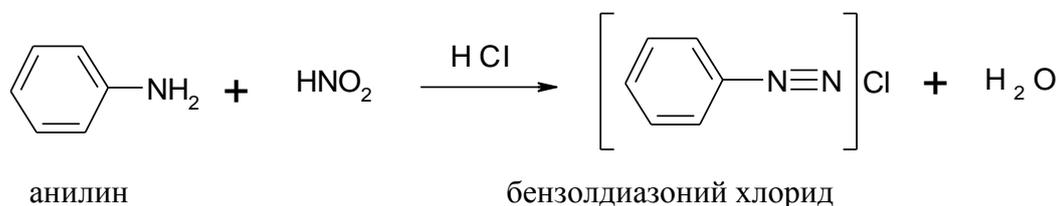
4. Ацилирование аминов (ацилирование третичных аминов не возможно)



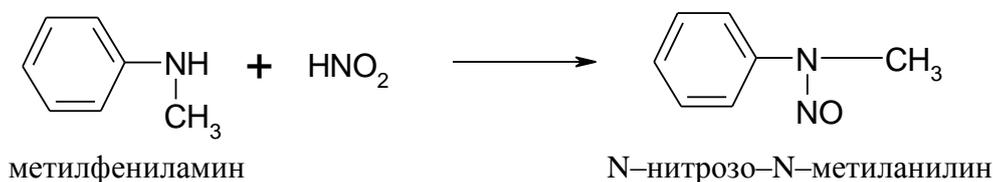
5. Взаимодействие с азотистой кислотой для первичных, вторичных и третичных аминов протекает по-разному, что позволяет различить такие амины. Первичные алифатические амины реагируют с образованием спирта, воды и азота.



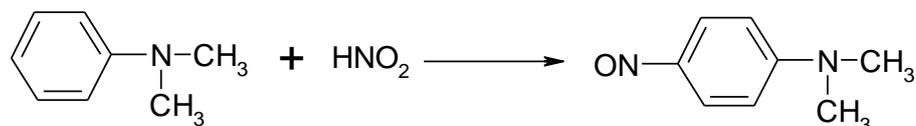
Первичные ароматические амины образуют соли диазония.



Вторичные алифатические и ароматические амины реагируют с образованием нитрозоаминов.



Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют, а третичные ароматические амины реагируют с образованием п-нитрозоаминов.



диметилфениламин

п-нитрозо-N,N-диметиланилин

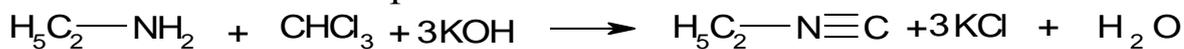
6. Реакции окисления перекисью водорода в случае первичных аминов сопровождаются образованием гидроксиламинов:



метиламин

метилгидроксилламин

7. При нагревании в щелочной среде смеси хлороформа и первичного амина образуются чрезвычайно ядовитые, с отвратительным запахом изонитрилы:

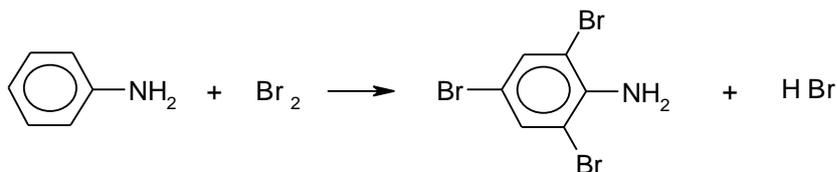


этиламин

этилизонитрил

Другие амины в эту реакцию не вступают и она является качественной реакцией на первичные амины.

8. Реакции электрофильного замещения ароматических аминов протекают легче чем у бензола, потому что аминогруппа является ориентантом I рода сильно активирующим бензольное кольцо. Это приводит к увеличению электронной плотности в о- и п- положениях бензольного цикла и облегчает ход реакций электрофильного замещения.



анилин

2,4,6-триброманилин

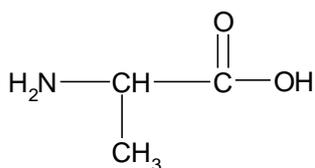
Для получения моногалогенпроизводного анилина аминогруппу сначала ацилируют, а лишь затем галогенируют.

11.2 Аминокислоты. Белки

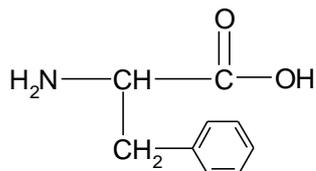
Аминокислоты – органические соединения, содержащие в своем составе помимо карбоксильной (–COOH), ещё и амино- (–NH₂) группу.

Классифицируют:

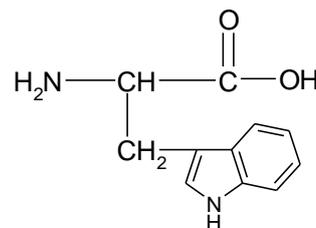
1. По строению углеродного скелета на алифатические, ароматические и гетероциклические аминокислоты



аланин

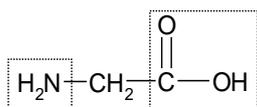


фенилаланин

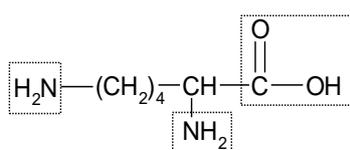


триптофан

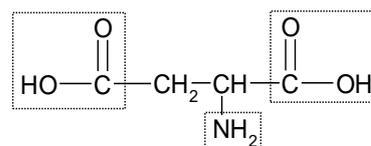
2. По количеству функциональных групп, находящихся в молекуле, на моноаминомонокарбоновые, диаминомонокарбоновые, моноаминодикарбоновые



глицин

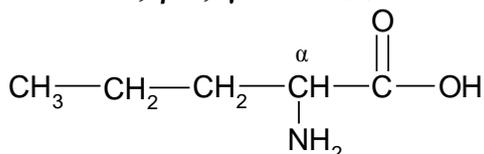


лизин

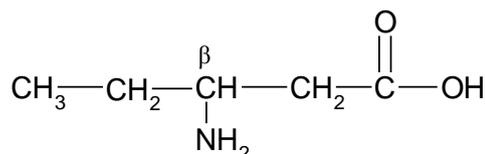


аспарагиновая кислота

3. По взаимному расположению функциональных групп делят на α -, β -, γ - и т. д. аминокислоты

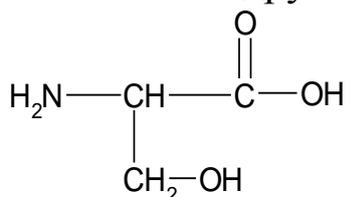


α -аминовалериановая кислота

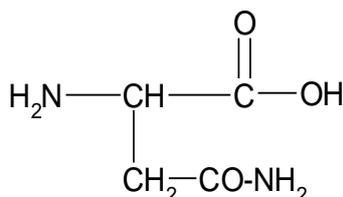


β -аминовалериановая кислота

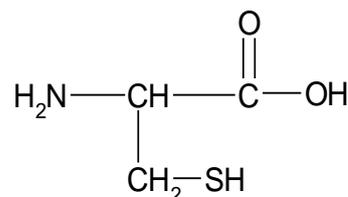
4. По дополнительным функциональным группам, находящимся в молекуле, на гидрокси-, амидо-, серусодержащие аминокислоты и другие



серин



аспарагин

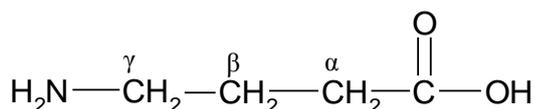


цистеин

5. На заменимые и незаменимые аминокислоты. Многие α -аминокислоты синтезируются в живом организме из пищевых белков, некоторые же необходимые для синтеза собственных белков α -аминокислоты не синтезируются в организме и должны поступать извне. Такие аминокислоты называют незаменимыми. К незаменимым α -аминокислотам относятся: валин, лейцин, изолейцин, лизин, треонин, метионин, фенилаланин и триптофан. При некоторых заболеваниях перечень незаменимых аминокислот расширяется, например, при фенилкетонурии незаменимой аминокислотой также является тирозин.

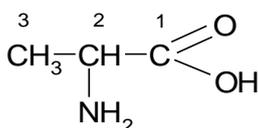
Номенклатура. Многие аминокислоты имеют тривиальные названия – глицин, аланин, аспарагиновая кислота. Для α -аминокислот, входящих в состав природных белков (их около 20), тривиальные названия являются более предпочтительными.

По рациональной номенклатуре аминокислоты называют по тривиальному названию карбоновой кислоты, положение аминогруппы указывают в приставке буквой греческого алфавита.

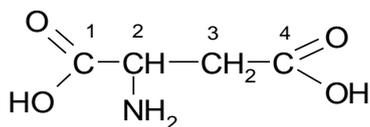


γ -аминомасляная кислота (ГАМК)

По ИЮПАК номенклатуре аминокислоты называют по соответствующим названиям карбоновых кислот, с добавлением в приставке слова «амино-».



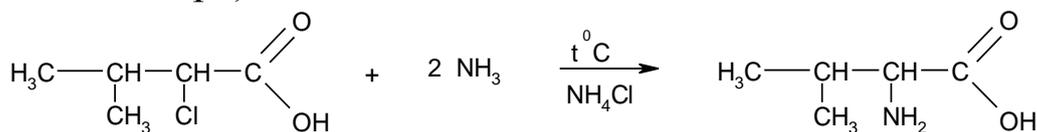
2-аминопропановая кислота



2-аминобутандиовая кислота

Способы получения

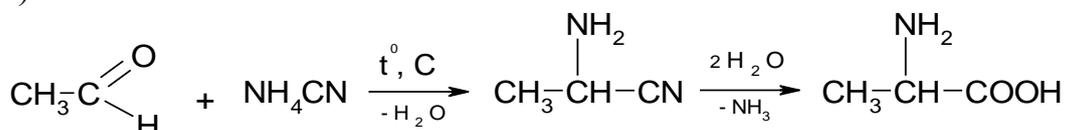
1. Аммонолиз галогенпроизводных карбоновых кислот (реакция Э.Фишера)



2-хлор-3-метилбутановая кислота

валин

2. Гидролиз аминонитрила (синтез А. Штреккера – Н. Д. Зелинского)

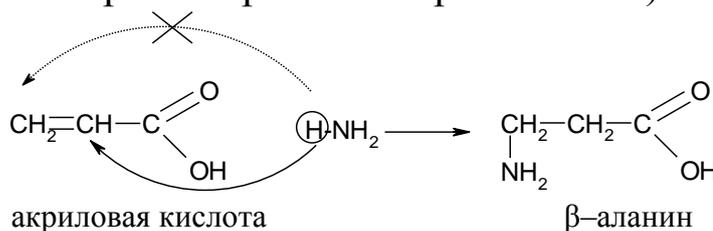


этаналь

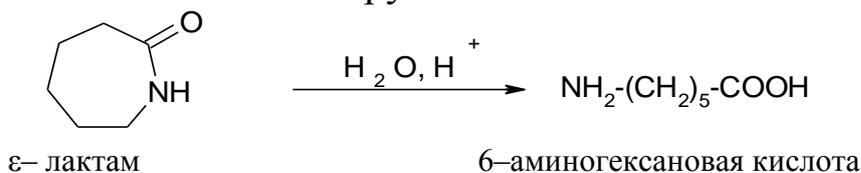
аминонитрил

аланин

3. Действие аммиака на непредельные карбоновые кислоты (реакция протекает против правила Марковникова)



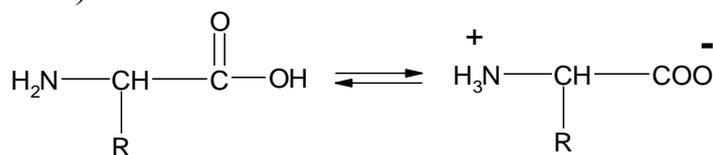
4. Гидролиз лактамов – способ получения аминокислот с удаленным положением аминогруппы



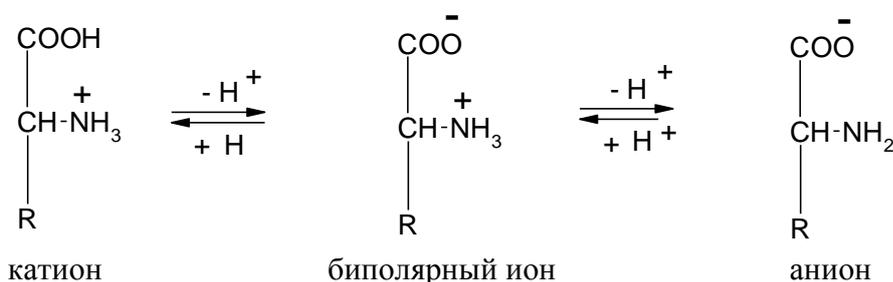
Физические свойства. Аминокислоты – кристаллические вещества с высокими температурами плавления, растворимость в воде зависит от природы радикала, наличие в них гидрофильных ($-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$) или гидрофобных (радикалы) групп, почти все оптически активны.

Химические свойства

1. Аминокислоты – органические соединения в молекуле которых одновременно присутствуют две функциональные группы амино- и карбоксильная. Аминогруппа обладает основными свойствами, а карбоксильная – кислотными, поэтому аминокислоты относят к амфотерным соединениям. Одновременное наличие кислой и основной функций не делает аминокислоты неустойчивыми соединениями, что обусловлено их реальным строением; они, фактически, существуют в виде внутренних солей (биполярных ионов):

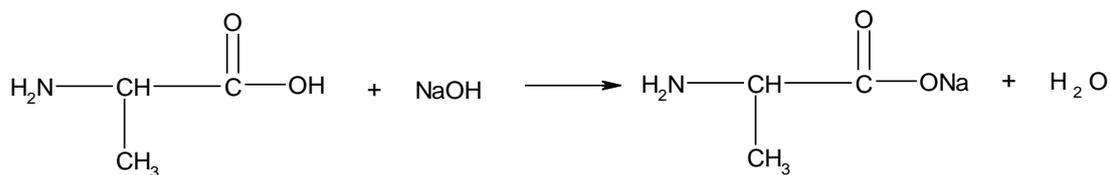


В кислой среде ведут себя как катион, а в щелочной как анион:



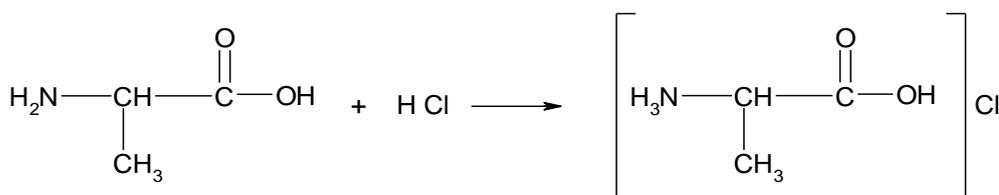
Концентрация ионов водорода, при которой данная аминокислота перестает проводить электрический ток, называется изоэлектрической точкой – pI (pH_i). Например, у аланина изоэлектрическая точка равна 6,0, у аспарагиновой кислоты – 3,0, у лизина – 9,6.

2. Амфотерные свойства аминокислот обусловлены наличием в их составе функциональных групп кислотного (-COOH) и основного (-NH₂) характера. Поэтому аминокислоты образуют соли как со щелочами, так и с кислотами.



аланин

натриевая соль аланина

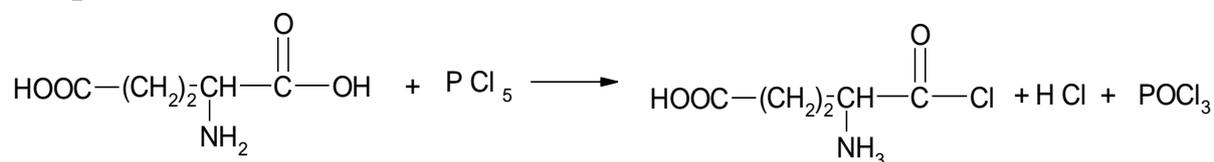


аланин

гидрохлорид аланина

Соль также может быть образована с ионами двухвалентных металлов: Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Co²⁺

3. Реакции аминокислот по карбоксильной группе приводят к образованию не только солей, но и эфиров, амидов, галогенангидридов



глутаминовая кислота

хлорангидрид глутаминовой кислоты

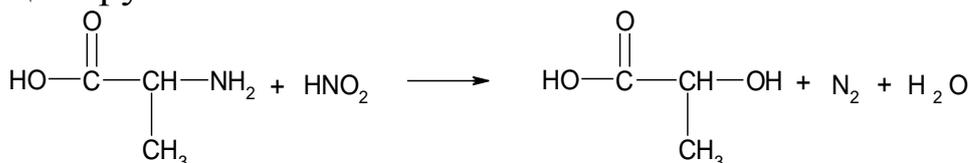


глицин

метанол

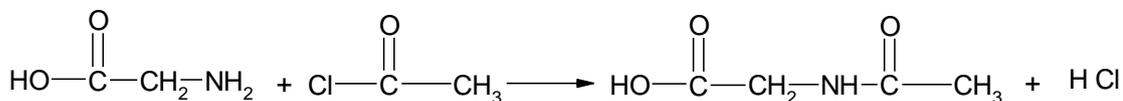
метиловый эфир глицина

4. Как амины реагируют с азотистой кислотой, алкилируются, ацилируются



аланин

молочная кислота



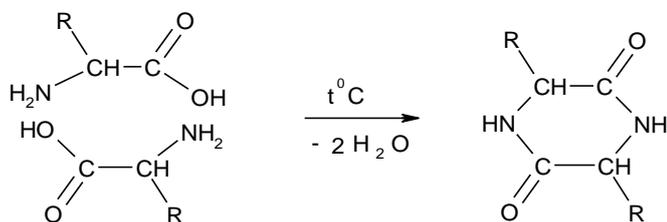
глицин

ацетил хлорид

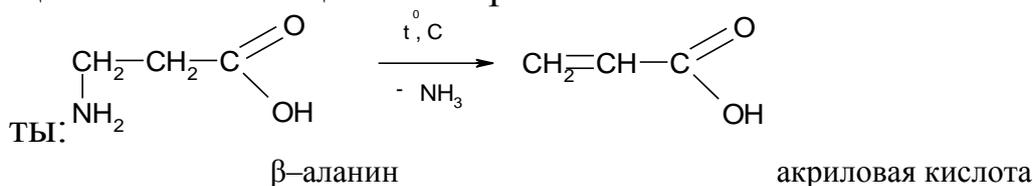
N-ацетилглицин

5. При нагревании выше температуры плавления:

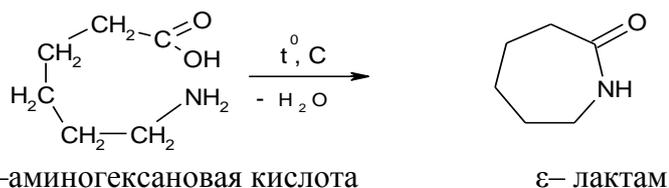
5.1 α-аминокислоты, отщепляя воду, циклизуются в устойчивые дикетопиперазины:



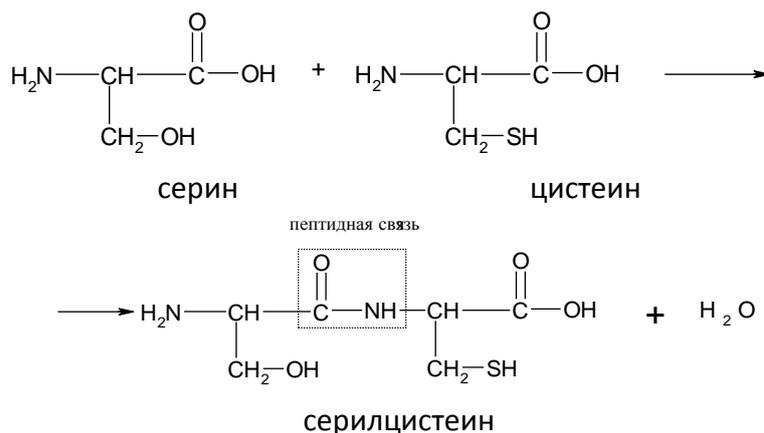
5.2 β-аминокислоты отщепляют молекулу аммиака, превращаясь в ненасыщенные карбоновые кислоты:



5.3 γ- и δ-аминокислоты образуют циклические амиды – лактамы:



6. Все аминокислоты способны образовывать нециклические амиды — дипептиды. Это происходит при ацилировании карбоксильной группы одной аминокислоты аминогруппой другой аминокислоты:



Образовавшуюся при этом амидную связь называют пептидной. Эта реакция в животной или растительной клетке протекает в мягких условиях (ферментативный катализ) и приводит к образованию полипептидных белковых макромолекул. Пептиды имеют меньшую молекулярную массу, чем белки (содержат в моле-

куле до 100 аминокислотных остатков) и обладают более узким спектром функций. Названия пептидов строятся путем перечисления аминокислотных остатков, начиная с N-конца, с заменой суффикса на -ил, кроме последней C-концевой аминокислоты, для которой сохраняется ее полное название.

Первичная структура белка определяется специфической последовательностью чередования аминокислотных остатков в полипептидной цепи.

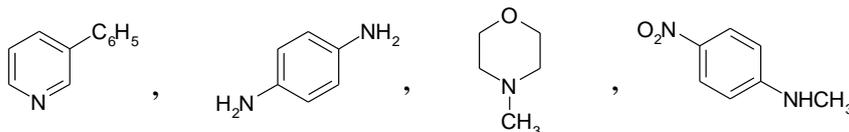
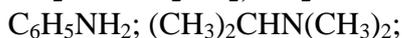
Вторичная структура обусловлена внутри- и межмолекулярными водородными связями и определяется ориентацией и строением простейших субъединиц – спиралей и структур, за счет водородных связей полипептидная цепь закручивается в спираль, а среди их большого разнообразия наиболее устойчива – правовращающая спираль. В ней водородные связи образуются при взаимодействии C=O и NH – групп пептидных связей с периодичностью в три аминокислотных остатка.

Третичная структура формируется как результат многочисленных взаимодействий различных функциональных групп остатков аминокислот, что приводит к сгибанию полипептидных цепей и спиралей в агрегаты разнообразных форм, например, клубки. При этом, образованию таких клубков способствуют не только водородные связи, но и дисульфидные мостики, ионные связи и ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия.

Под четвертичной структурой подразумевают способ укладки в пространстве отдельных полипептидных цепей, обладающих одинаковой (или разной) первичной, вторичной или третичной структурой, и формирование единого в структурном и функциональном отношениях макромолекулярного образования.

Контрольные вопросы и задания

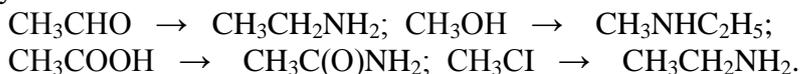
230. Назовите соединения, укажите, какую аминогруппу они содержат – первичную, вторичную или третичную?



231. Изобразите структурные формулы следующих соединений:
а) 2-аминопентан; б) гидроксид этилдиметил-фениламмония; в) *трет*-бутиламин;

г) тетраметилендиамин-1,4; д) 4-метил-3-хлоранилин; ж) N-оксид хинолина; з) хлорид N-метилпиридиния.

232. Предложите способы превращения данных исходных веществ в указанные продукты:



233. Как можно, исходя из уксусной кислоты, получить:

а) метиламин; б) метилэтиламин; в) триметиламин.

234. Покажите, как можно превратить метиламин в следующие продукты:

а) $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+ \text{Cl}^-$; б) $\text{CH}_3\text{NHC(O)CH}_3$; в) $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$;

г) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)$; д) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Дайте названия продуктам реакций.

235. Напишите реакции, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

ацетон \rightarrow изопропиламин; ацетон \rightarrow 2-пентиламин;

ацетон \rightarrow метилизопропиламин.

236. Напишите реакции, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

этан \rightarrow этиламин; пропилен \rightarrow 2-аминопропан;

1,3-бутадиен \rightarrow 2,3-диаминобутан.

237. Получите 1-бутиламин, исходя из следующих реагентов: а) 1-бутилбромид; б) 1-пропилбромид; в) масляный альдегид; г) амид пентановой кислоты; д) бутанол-1.

238. Осуществите последовательные превращения: бутен-1 \rightarrow бутанол-2 \rightarrow 2-аминобутан \rightarrow этил-втор-бутиламин \rightarrow этил-втор-бутил-нитрозоамин.

239. Напишите формулы всех изомерных аминов состава $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$, дайте им названия. С одним из третичных аминов напишите уравнения реакций с соляной и серной кислотами.

240. Из гексанона-2 получите 2-аминогексан. Напишите уравнения реакций его взаимодействия с HCl , HNO_2 , ацетилхлоридом, изопропилхлоридом. Продукты реакций назовите.

242. Осуществите превращения: пропанол-2 \rightarrow 2-аминопропан \rightarrow диизопропиламин \rightarrow бромид диизопропиламмония \rightarrow диизопропиламин \rightarrow диизопропилнитрозоамин.

243. В несколько стадий из пентена-1 получите метил-втор-пентиламин. Дайте названия промежуточным продуктам реакций.

244. Покажите, как взаимодействует азотистая кислота с первичными, вторичными, третичными и ароматическими аминами. Напишите реакции алкилирования и ацилирования 4-метиланилина.

245. Каким образом основность алифатических аминов зависит от размера и количества радикалов? Какова основность ароматических аминов?

246. Получите двумя способами этилендиамин. Напишите уравнения реакций его взаимодействия с избытком йодистого пропила, уксусного ангидрида, азотистой кислоты, соляной кислоты. Назовите продукты реакций.

247. Осуществите превращения: бензол \rightarrow нитробензол \rightarrow анилин \rightarrow 2,4,6-триметиланилин \rightarrow N-этил-2,4,6-триметиланилин.

248. Осуществите превращения: бензол \rightarrow толуол \rightarrow бензойная кислота \rightarrow амид бензойной кислоты \rightarrow анилин \rightarrow хлорид анилина \rightarrow анилин.

249. Аминоспирты, определение, распространение в природе. Напишите формулы этаноламина и холина.

250. Мочевина. Химические свойства, применение в сельском хозяйстве.

251. Предложите пути синтеза следующих аминокислот, исходя из доступных химических реактивов в качестве исходных веществ: а) валин; б) аланин; в) фенилаланин; г) лизин.

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

- а) изокапроновая кислота \rightarrow лейцин;
- б) изомасляный альдегид \rightarrow валин;
- в) 2-нитропропаналь \rightarrow аланин.

253. Предложите два способа получения валина. Напишите реакции его взаимодействия с HCl, NaOH, уксусным ангидридом. Какой продукт образуется при его нагревании выше температуры плавления?

254. Напишите изомерные аминокислоты состава $C_5H_{11}NO_2$. Какие продукты образуются при термолитзе изомеров, содержащих аминогруппу в α -, β -, γ -положения по отношению к карбоксильной группе.

255. Приведите примеры оксиаминокислот. Напишите уравнение реакции образования сложного эфира из серина и фосфорной кислоты.

256. Приведите примеры ароматических аминокислот. Для фенилаланина напишите реакции декарбосилирования, ацилирования пропионилхлоридом, ксантопротеиновую реакцию.

257. Что называют незаменимыми аминокислотами? Перечислите их. Для триптофана напишите реакции дез-аминирования, алкилирования метилхлоридом, декарбосилирования.

258. Какова рН водных растворов цистеина, лизина, аспарагиновой кислоты? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

259. Напишите уравнения термолитза 2-, 3- и 4-амино-валериановых кислот.

260. Из соответствующего альдегида получите аминокислоту валин. Опишите его химические свойства с участием карбоксильной группы.

261. Из соответствующей хлорпропановой кислоты получите аланин. Опишите его химические свойства с участием аминогруппы.

262. Из аминокислот аланина, триптофана, серина и глицина получите тетрапептид, назовите его по двум номенклатурам.

263. Осуществите превращения: бутановая кислота \rightarrow

2-хлорбутановая кислота \rightarrow 2-аминобутановая кислота \rightarrow этиловый эфир 2-аминобутановой кислоты.

264. Из аминокислот цистеина, фенилаланина, валина и метионина получите тетрапептид, назовите его по двум номенклатурам.

265. Напишите уравнения синтеза и гидролиза трипептида валилтриптофилсерина.

266. Осуществите превращения: пропаналь \rightarrow имин пропанала \rightarrow нитрил 2-аминопропановой кислоты \rightarrow амид 2-аминопропановой кислоты \rightarrow аланин \rightarrow аланилцистеин.

267. Белки. Первичная, вторичная и третичная структуры белковых молекул. Напишите уравнение гидролиза глицилвалилфенилаланина.

268. Из двух дипептидов: глицилметионина и фенилаланилсерина образуйте тетрапептид, назовите его.

269. С помощью каких качественных реакций можно доказать, что валин содержит первичную аминогруппу, а фенилаланин является ароматическим соединением? Получите из этих аминокислот два разных дипептида.

270. Напишите уравнение гидролиза трипептида изолейцилсерилтирозина. На ароматическую аминокислоту подействуйте HCl, NaOH, азотистой кислотой.

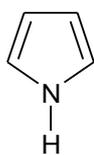
12 Гетероциклические соединения (гетероциклы). Нуклеиновые кислоты

12.1 Гетероциклические соединения (гетероциклы)

Гетероциклическими соединениями называют циклические органические соединения, содержащие в составе цикла помимо атомов углерода и другие атомы. В качестве гетероатомов чаще всего выступают атомы серы, кислорода и азота.

Классифицируют:

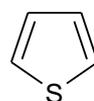
1. По гетероатому, входящему в состав цикла, все гетероциклические системы классифицируются на азот-, кислород- и серу-содержащие.



пиррол

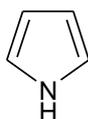


фуран

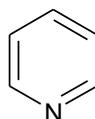


тиофен

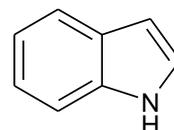
2. По числу атомов в цикле гетероциклы чаще всего подразделяют на пяти- и шестичленные, а также конденсированные гетероциклические соединения.



пиррол

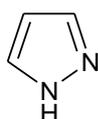


пиридин

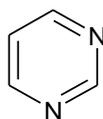


индол

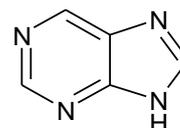
Гетероциклы могут иметь и более одного гетероатома в цикле:



пирозол



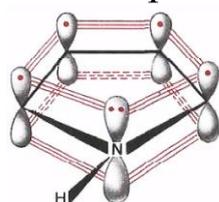
пиримидин



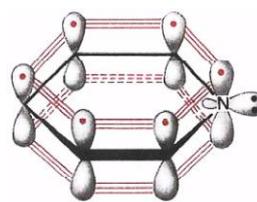
пурин

3. По степени ненасыщенности циклов на ароматические и неароматические гетероциклы.

Рассмотрим схему образования ароматической системы в молекулах пиррола и пиридина.



пиррол



пиридин

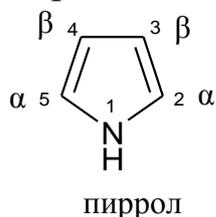
Пиррол является ароматическим соединением, благодаря паре электронов атома азота, вовлеченной в систему сопряжения. Таким образом, пиррол удовлетворяет всем критериям ароматичности – имеет плоский цикл, сопряженную электронную систему, охватывающую все атомы цикла и содержащую 6 р-электронов согласно правилу Хюккеля ($4n + 2$ при $n = 1$). Кроме того, у пиррола, в отличие от бензола, секстет электронов делокализован лишь по пяти скелетным атомам молекулы, что делает ее более подверженной атаке электрофильных реагентов.

В молекуле пиридина р-электронная пара (неподеленная пара электронов) атома азота не вовлекается в систему сопряжения ароматического секстета, что позволяет сохранить его основные свойства.

Номенклатура

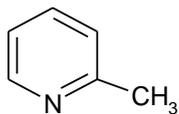
Для построения названий гетероциклов часто применяют тривиальные названия, принятые номенклатурой ИЮПАК — фуран, тиофен, пиррол, пиридин, пиримидин и другие.

Нумерация атомов в гетероциклах начинается от гетероатома. В гетероциклах с одним гетероатомом атомы углерода иногда обозначаются греческими буквами, начиная от атома углерода, соседнего с гетероатомом.

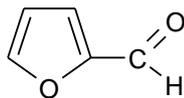


На гетероатоме в цикле указывают приставки, обозначающие гетероатом: N – аза, O – окса, S – тиа. В случае нескольких гетероатомов их обозначают приставкой ди-, три- (диокса, триаза). В гетероциклах с несколькими равноценными гетероатомами нумерация проводится так, чтобы гетероатомы получили наименьшие номера. В гетероциклах с различными гетероатомами старшим считается кислород, далее сера и затем азот.

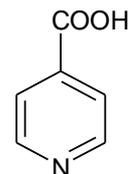
Названия производных гетероциклов строятся по общим правилам ИЮПАК номенклатуры, например 2-метилпиридин (тривиальное название α-пиколин), фуран-2-карбальдегид (фурфурол), пиридин-4-карбоновая кислота (изоникотиновая кислота).



2-метилпиридин



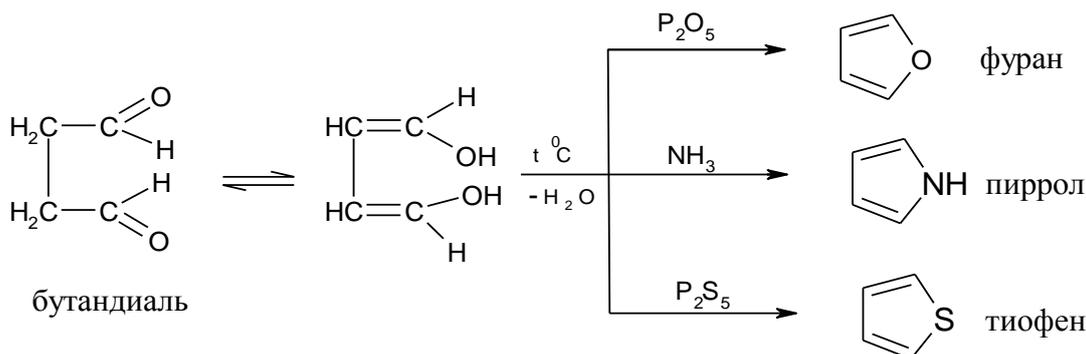
фуран-2-карбальдегид



пиридин-4-
карбоновая кислота

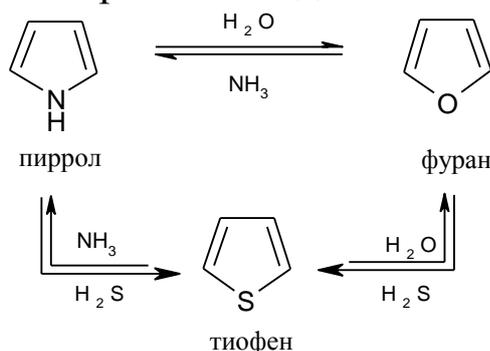
Способы получения

1. Общим методом синтеза ароматических гетероциклов является синтез на основе 1,4-диоксо соединений:

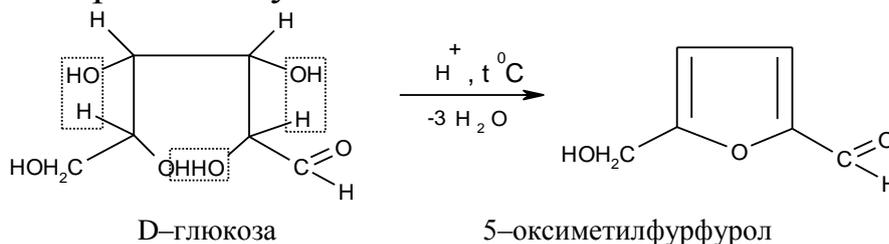


При этом диоксо соединения нагревают в присутствии водоотнимающих средств (фуран), либо пятисернистого фосфора (тиофен), либо аммиака (пиррол).

2. Реакции взаимопревращения пятичленных гетероциклов (Ю. К. Юрьев, 1936 г) протекают при 400°C и пропускании паров H₂S, NH₃ или H₂O через соответствующее гетероциклическое соединение над катализатором – оксидом алюминия:



3. Существуют специфические методы синтеза отдельных гетероциклических систем. Так, фуран и его производные можно получить дегидратацией углеводов:



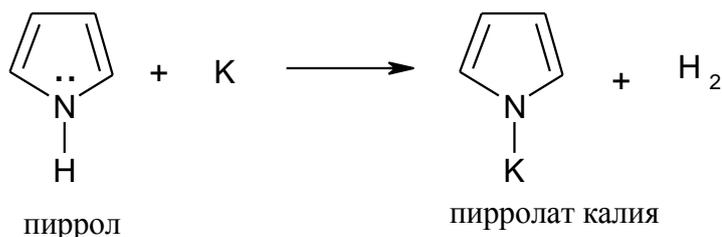
Физико–химические свойства

Гетероциклические соединения многочисленны и разнообразны, поэтому рассмотрим свойства на примере пиррола и пиридина.

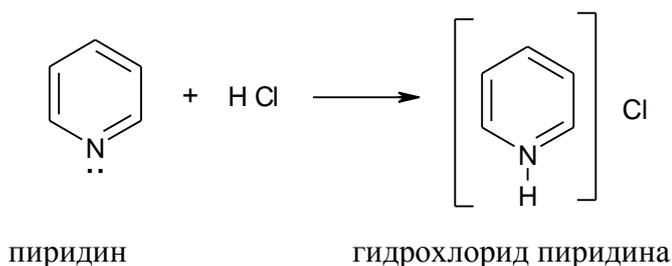
Пиррол – бесцветная жидкость (температура кипения 130 °С, температура плавления – 18 °С) с запахом, напоминающим запах хлороформа, слабо растворим в воде, но легко растворяется в большинстве органических растворителей, на воздухе темнеет и постепенно осмоляется.

Пиридин – бесцветная жидкость (температура кипения 115 °С, температура плавления – 42 °С) с неприятным запахом, смешивающаяся с водой в любых соотношениях и большинством органических растворителей.

1. В пирроле неподеленная пара электронов атома азота вовлечена в сопряжение, и поэтому он не проявляет основных свойств, а проявляет свойства очень слабой кислоты.

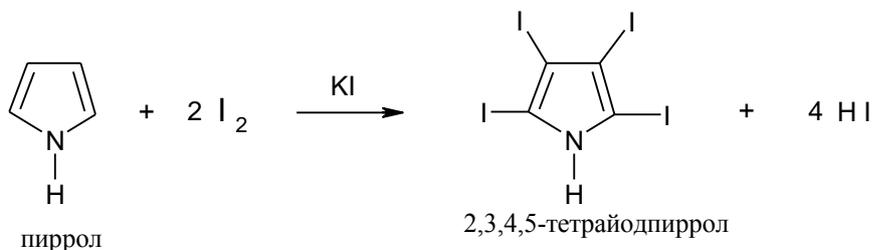


У пиридина пара электронов атома азота не вовлечена в систему сопряжения и поэтому он проявляет основные свойства, характерные для третичных аминов.

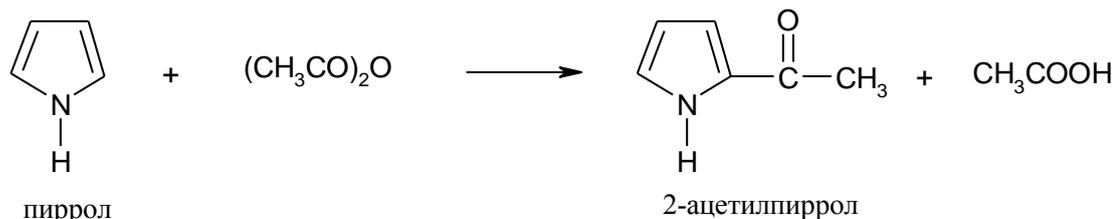


2. Реакции электрофильного замещения.

Пиррол очень легко вступает в реакции электрофильного замещения, так как на пять атомов цикла приходится электронное облако из шести электронов и его часто называют π–избыточным.

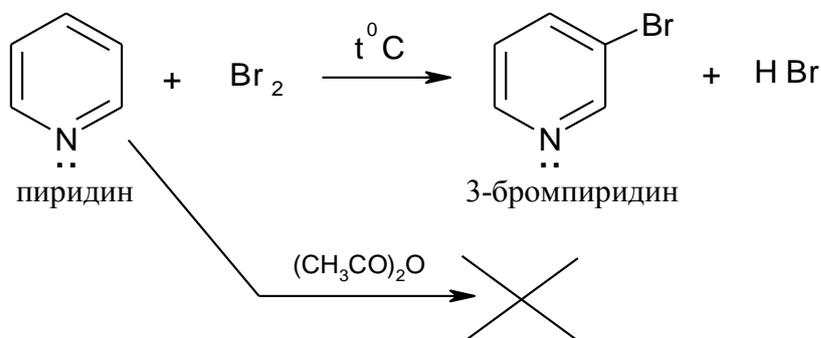


Наиболее легко замещение проходит в α-положение, где электронная плотность несколько выше, чем на других атомах углерода:

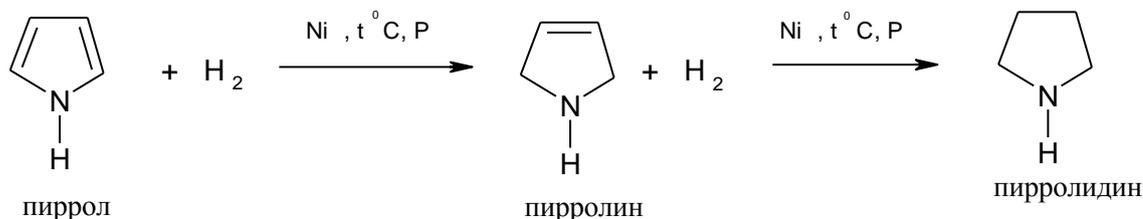


Прямое нитрование и сульфирование пиррола невозможны, потому что при действии сильных кислот пиррол осмоляется, это свойство называется ацидофобностью.

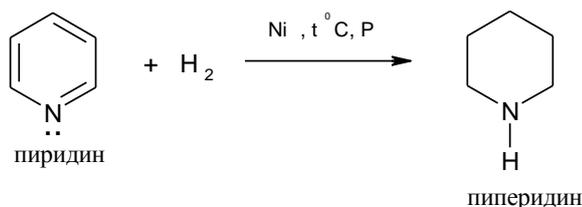
Пиридин содержит шесть электронов на шесть атомов цикла, при этом атом азота выступает в качестве акцептора электронов и в реакции электрофильного замещения вступает с большим трудом, легче всего в β-положение:



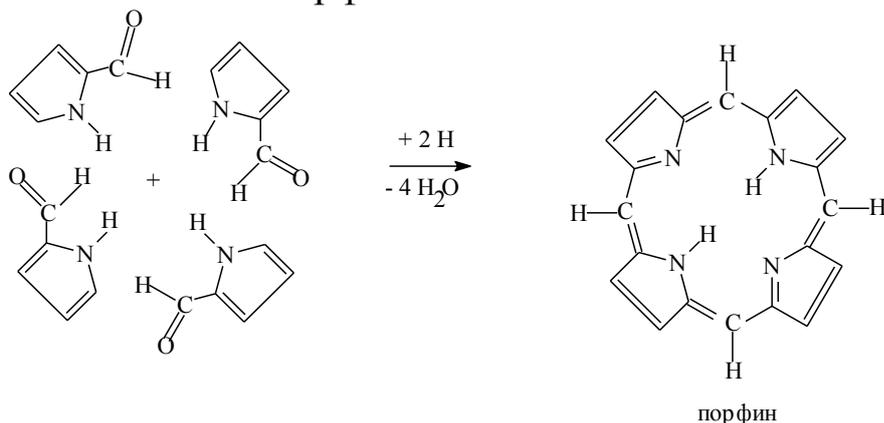
3. Гидрирование. Пиррол гидрируется очень легко и в этой реакции ведет себя подобно сопряженным диенам:



Гидрирование пиридина протекает в более жестких условиях, при этом разрушаются все π-связи:



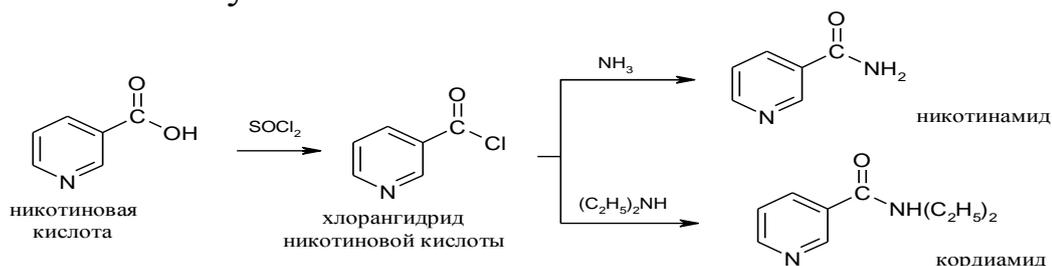
4. Образование порфина. При нагревании пиррол–2–альдегида с муравьиной кислотой образуется ароматическая гетероциклическая система порфин:



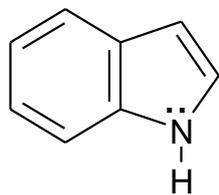
Тетрапиррольная структура является основой природных пигментов, таких как хлорофилл, билирубин, гемин и др. Большой вклад в процесс расшифровки строения хлорофиллов А и В внес немецкий химик Ганс Эйген Фишер. В 1930 г. Фишер был удостоен Нобелевской премии «за исследования строения гемина и хлорофилла, особенно за синтез гемина».

5. Пиридиновый гетероцикл входит в состав целого ряда физиологически активных веществ, его производные широко применяют как лекарственные средства и даже как витамины.

Амид никотиновой кислоты, никотинамид, известен под названием витамина РР (потребность ~ 0,3–0,5 мг/сут). Его отсутствие в пище вызывает пеллагру. Никотиновая кислота является провитамином, т. е. предшественником витамина РР. Диэтиламид никотиновой кислоты, кордиамин используется как стимулятор центральной нервной системы. Эти производные никотиновой кислоты легко получают из самой кислоты.



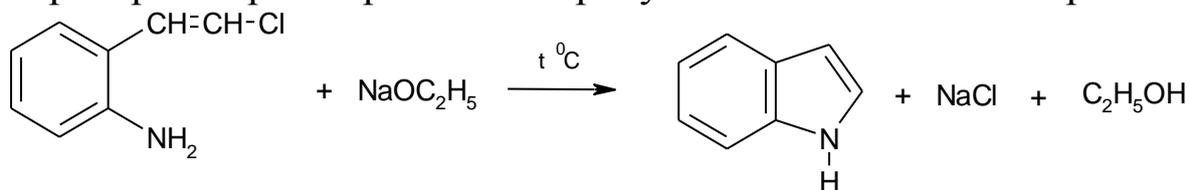
Индол и его производные. Индол относится к конденсированным гетероциклам, состоящим из бензольного и пиррольного колец. Индол обладает ароматическим характером, в системе сопряжения содержит 10 электронов ($4n + 2$ при $n = 2$).



индол (бензопиррол)

Индол обладает крайне неприятным запахом, но в очень малых концентрациях имеет запах жасмина и применяется в парфюмерии. Индол образуется в шечнике млекопитающих в результате расщепления гнилостными бактериями триптофана.

Индол можно получить циклизацией 2-амино-β-хлорстирола при нагревании в присутствии алкоголята натрия:

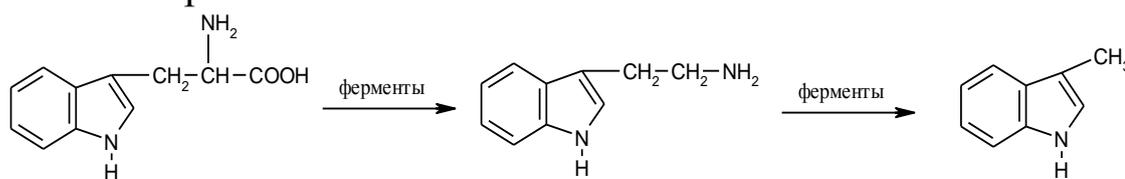


2-амино-β-хлорстирол

индол

Индол вступает в реакции электрофильного замещения преимущественно в β – положение пиррольного цикла, он проявляет свойства слабой кислоты, ацидофобен.

При гниении белков из триптофана образуются продукты его метаболизма триптамин и скатол:

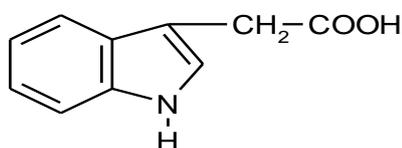


триптофан

триптамин

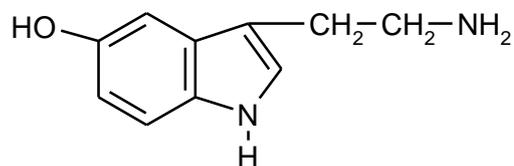
скатол

Индол входит в состав многих биологически активных соединений. Важным производным индола является гетероауксин – наиболее широко распространенный стимулятор прорастания семян и корнеобразования (стимулятор ауксинового типа действия):



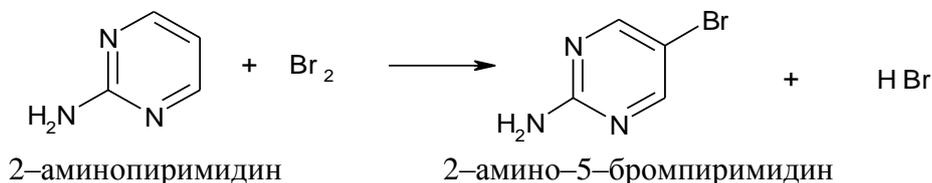
гетероауксин

Дальнейшим продуктом превращения триптофана в организме является образование серотонина, одного из нейромедиаторов головного мозга, нарушение обмена которого приводит к шизофрении:

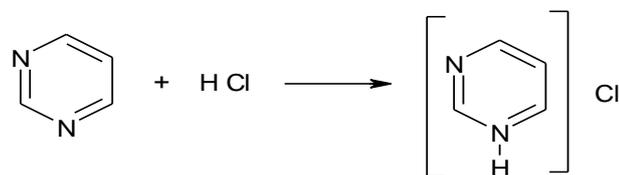


серотонин

Пиримидин и его производные. Пиримидин – бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде. Обладает свойствами сходными с пиридином, но еще более отличными от бензола. Наличие двух атомов азота в кольце больше, чем в пиридине, понижает электронную плотность на атомах углерода, что приводит к снижению его активности в реакциях электрофильного замещения и, напротив, облегчает реакции нуклеофильного замещения в сравнении с пиридином. Электрофильные реагенты вступают в реакции с пиримидином только в том случае, когда в кольце присутствуют электронодонорные заместители – гидроксильная, тиольная или аминогруппы. Наиболее легко реакция идет в 5 положение:



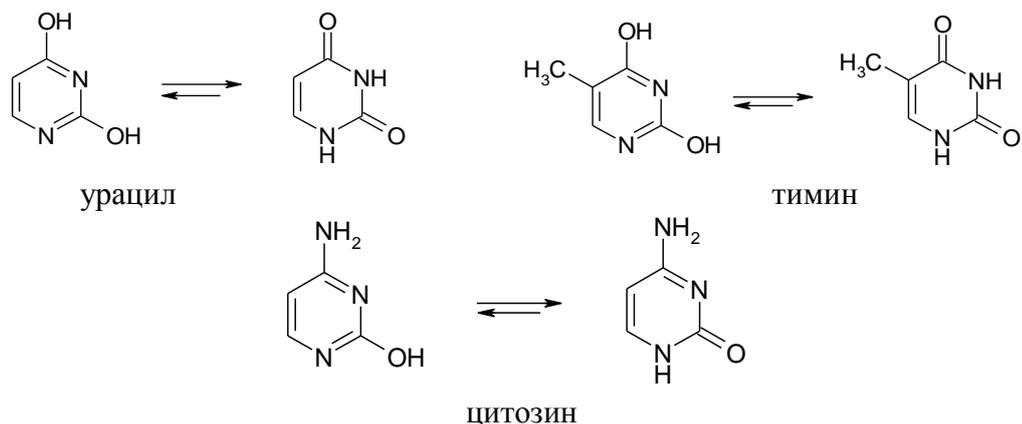
Пиридин является очень слабым основанием и образует соли с одним эквивалентом сильной кислоты, несмотря на наличие двух центров основности.



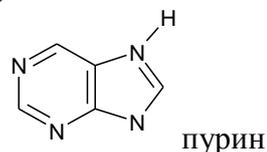
пиримидин

гидрохлорид пиримидина

Производные пиримидина – урацил, тимин и цитозин – называемые нуклеиновыми основаниями, являются компонентами нуклеиновых кислот. Эти производные существуют в лактимной и лактамной таутомерных формах, причем в равновесии преобладают лактамные формы:

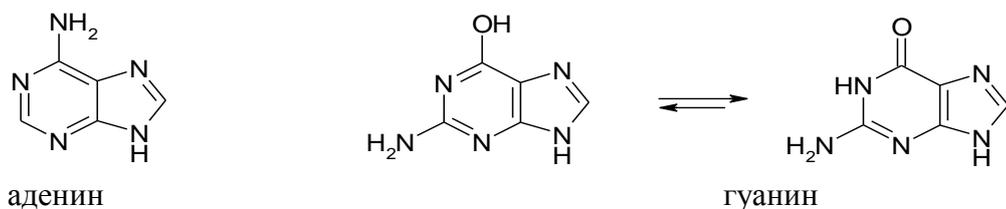


Пурин и его производные. Пурин является конденсированной гетероциклической системой имидазола и пиримидина. Пурин – ароматическое соединение, в сопряжении находится 10 электронов ($4n + 2$ при $n = 2$).



Пурин – бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Обладает амфотерными свойствами. Пуриновая система входит в состав нуклеиновых кислот, лекарственных веществ, витаминов, алколоидов.

Пуриновые нуклеиновые основания. В состав нуклеиновых кислот входят аденин и гуанин (в более устойчивой лактамной форме):



12.2 Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды)

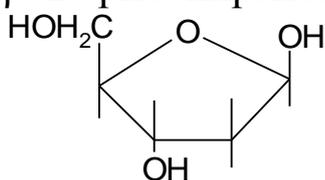
Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды) – высокомолекулярные органические соединения (биополимеры), состоящие из остатков фосфорной кислоты, углеводов и гетероциклических азотистых оснований. В зависимости от того, какой углевод входит в состав нуклеиновой кислоты – 2-дезоксирибоза или рибоза, различают дезоксирибонуклеиновую (ДНК) и рибонуклеиновую (РНК).

Молекулярная масса их колеблется от 25 тыс. до 1 млн.

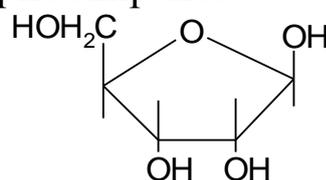
Нуклеиновые кислоты присутствуют в клетках всех живых организмов и выполняют важнейшие функции по хранению и передаче наследственной (генетической) информации, а также участвуют в синтезе белка. Нуклеиновые кислоты были открыты в 1869 швейцарским химиком Ф. Мишером в ядрах клеток.

При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь из азотсодержащих гетероциклических оснований (пиримидиновых и пуриновых), альдопентоз (2-дезоксирибозы или рибозы), а также фосфорной кислоты.

Углеводы нуклеиновых кислот. Нуклеотиды ДНК и РНК отличаются между собой природой углеводов и азотистых оснований, которые входят в их состав. Углеводом ДНК является 2-дезокси-β-D-рибопираноза, а РНК – β-D-рибопираноза:



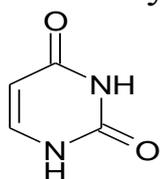
2-дезоксид-β-D-рибопираноза



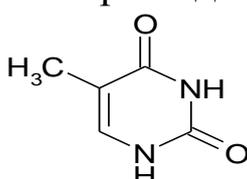
β-D-рибопираноза

Гетероциклические азотистые основания. В состав нуклеиновых кислот входят еще и гетероциклические азотистые основания: два пуриновых – аденин (А) и гуанин (Г), а также три пиримидиновых – тимин (Т), урацил (У) и цитозин (Ц).

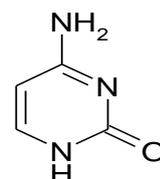
Нуклеиновые пиримидиновые основания



урацил (У)

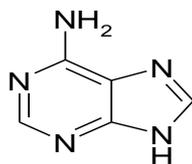


тимин (Т)

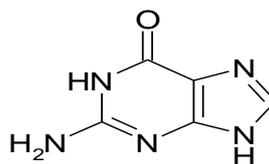


цитозин (Ц)

Нуклеиновые пуриновые основания



аденин (А)



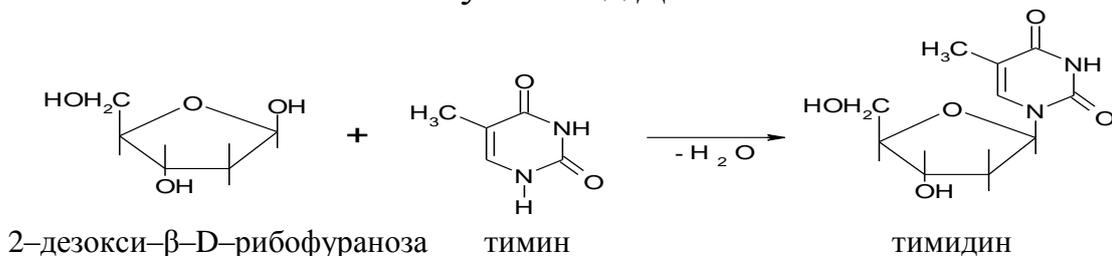
гуанин (Г)

В состав молекул РНК входят урацил, цитозин, аденин, гуанин, в состав ДНК – тимин, цитозин, аденин, гуанин.

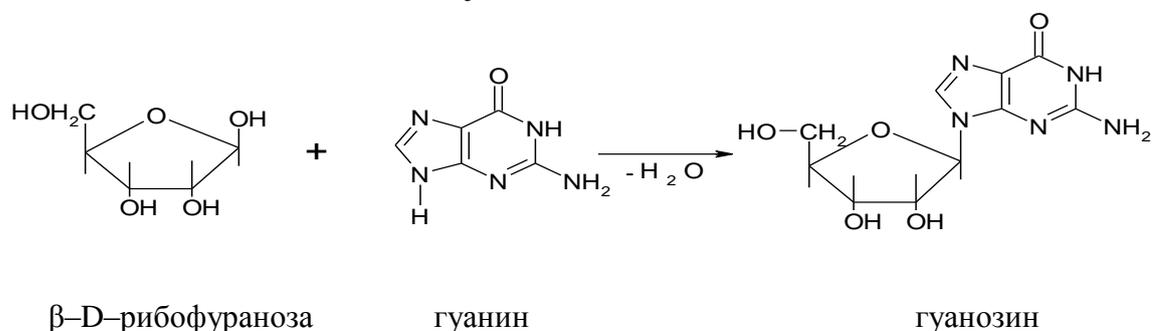
Нуклеозиды ДНК и РНК. Нуклеозиды – это двухкомпонентные системы, состоящие из углеводных остатков и азотистых ос-

нований, связанных β -гликозидной связью. В зависимости от природы углеводного остатка различают рибонуклеозиды и дезоксирибонуклеозиды. Названия нуклеозидов строятся от тривиального названия соответствующего азотистого основания с суффиксами –идин у пиримидиновых и –озин у пуриновых нуклеозидов.

Нуклеозид ДНК

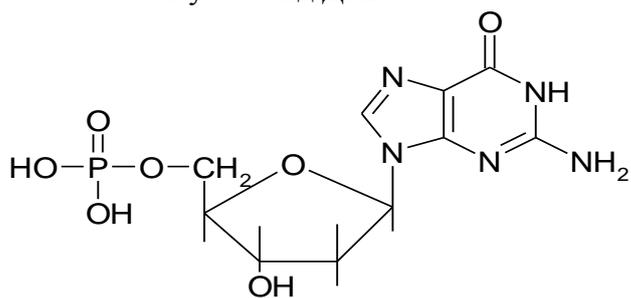


Нуклеозид РНК



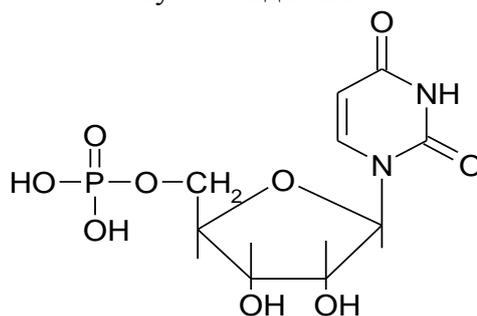
Строение нуклеотида ДНК и РНК. Нуклеотиды – это фосфаты нуклеозидов, т. е. сложные эфиры нуклеозидов и фосфорной кислоты.

Нуклеотид ДНК:



дезоксигуанозин-5'-монофосфат

Нуклеотид РНК:

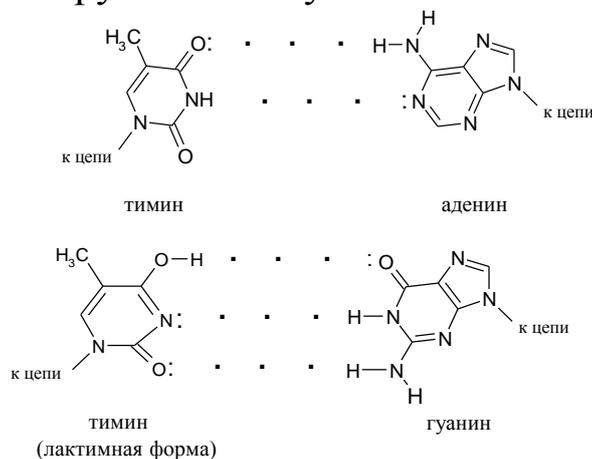


уридин-5'-монофосфат

Последовательность нуклеотидов в нуклеиновых кислотах определяет их первичную структуру. Соотношение азотистых оснований и последовательность их расположения вдоль полинуклеотидной цепи различны в каждой нуклеиновой кислоте и определяют первичную структуру полинуклеотида. Вторичная структура ДНК (Крик и Уотсон) имеет вид спиральной лестницы. Она

состоит из двух полинуклеотидных цепей, закрученных друг относительно друга в двойную правостороннюю спираль с диаметром 1,8 нм. Каждый виток спирали содержит по 10 нуклеотидов. Полинуклеотидные цепи спирали связаны друг с другом через определенные интервалы при помощи водородных связей, возникающих между направленными навстречу друг другу гетероциклами. Количество содержащегося в ДНК аденина всегда равно количеству тимина, а содержание гуанина, всегда равно содержанию цитозина (правило Чаргаффа). Комплементарность цепей составляет химическую основу важнейшей функции ДНК – хранения и передачи наследственных признаков. Сохранность нуклеотидной последовательности является залогом безошибочной передачи генетической информации. Однако нуклеотидная последовательность ДНК под воздействием различных факторов может подвергаться изменениям, которые называют мутациями.

Наиболее распространенный вид мутации – замена какой-либо пары оснований на другую. Одной из причин замены может явиться сдвиг таутомерного равновесия. Например, тимин в лактамной форме не образует водородные связи с гуанином, а в лактимной форме образует, что приводит к замене обычной пары тимин – аденин на пару тимин – гуанин.



Аналогичная картина наблюдается, когда сдвиг в сторону лактимной формы происходит у гуанина. Тогда он образует водородные связи с необычным для него основанием – тимином. Замена «нормальных» пар оснований передается при «переписывании» (транскрипции) генетического кода с ДНК на РНК и приводит в итоге к изменению аминокислотной последовательности в синтезируемом белке. При накоплении мутаций возрастает число ошибок в биосинтезе белка. Мутации под действием различ-

ных химических соединений, называемых мутагенными веществами, имеют большое значение для управления наследственностью с целью ее улучшения. Результаты этих исследований нашли применение в селекции сельскохозяйственных культур, создании штаммов микроорганизмов, производящих антибиотики, витамины, кормовые дрожжи.

РНК преимущественно находятся в рибосомах, а также протоплазме клеток. Сегодня доказано наличие в живой клетке по крайней мере трех видов РНК:

а) информационная РНК (и-РНК) несет «читанную» с ДНК информацию о том, какой структуры белок должен синтезироваться в конкретной клетке;

б) транспортная РНК (т-РНК) доставляет в рибосому аминокислоты, необходимые для синтеза белка;

в) рибосомальная РНК (р-РНК) осуществляет в рибосоме синтез белка.

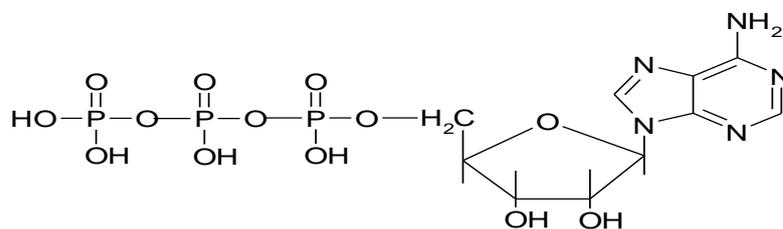
Нуклеотиды имеют большое значение не только как строительный материал для нуклеиновых кислот. Они участвуют в биохимических процессах, и особенно важны в роли коферментов, т. е. веществ, тесно связанных с ферментами и необходимых для проявления ферментативной активности.

Во всех тканях организма в свободном состоянии содержатся моно-, ди- и трифосфаты нуклеозидов. Особенно широко известны аденинсодержащие нуклеотиды – аденозин-5'-фосфат (АМР), аденозин-5'-дифосфат (АДР) и аденозин-5'-трифосфат (АТР) (для этих соединений, наряду с приведенными сокращенными обозначениями латинскими буквами, в отечественной литературе используют сокращения соответствующих русских названий – АМФ, АДФ, АТФ). В ряде биохимических реакций участвуют такие нуклеотиды, как гуанозинтрифосфат (GTP), уридинтрифосфат (UTP), цитидинтрифосфат (CTP). Их дифосфатные формы обозначаются соответственно GDP, UDP и CDP.

Нуклеотиды, фосфорилированные в разной степени, способны к взаимопревращениям путем наращивания или отщепления фосфатных групп. Дифосфатная группа содержит одну, а трифосфатная – две ангидридные связи, называемые макроэргическими, поскольку они обладают большим запасом энергии. Необходимые для образования такой связи энергетические затраты покрываются за счет энергии, выделяющейся в процессе метаболизма углеводов. При

расщеплении макроэргической связи P~O (обозначаемой волнистой линией) выделяется ~ 32 кДж/ моль. С этим связана важнейшая роль АТФ как «поставщика» энергии во всех живых клетках.

Аденозинтрифосфат (АТФ) является универсальным переносчиком фосфорной кислоты при различных жизненных процессах. АТФ содержит в своем составе две ангидридные связи, называемые макроэргическими, поскольку они обладают большим запасом энергии. За счет этого в клетке при обычной температуре могут идти такие реакции, которые вне клетки при такой температуре вообще не идут.



аденозинтрифосфат (АТФ)

Контроль за наследованием свойств живой клетки нуклеиновые кислоты осуществляют на молекулярном уровне. Двойная альфа-спираль ДНК является хранилищем наследственной информации организма. Она записана в виде последовательности оснований в полинуклеотидной цепи: условно – это сообщение, написанное при помощи алфавита, состоящего из четырех букв А (аденин), Г (гуанин), Т (тимин) и Ц (цитозин). При помощи такого «алфавита» в длинной полинуклеотидной цепи на определенных участках, называемых генами, закодирована информация об отдельных признаках живых организмов.

Однако, ДНК это не только хранилище информации; она же ее и использует, как руководящую в биосинтезе белка. Эти функции обеспечиваются следующими свойствами ДНК: а) способность к редупликации (удвоению) – синтезу других молекул ДНК, идентичных исходным; б) способность региоселективно направлять синтез белков на получение специфичных для данного вида белковых макромолекул. Под воздействием ферментов α -спираль ДНК деспирализуется на отдельном участке или по всей длине. Тогда каждая отдельная полинуклеотидная цепь, или ее участок, благодаря комплементарности, будет «подбирать» из среды именно те нуклеозиды, которые могут образовывать с ней

водородные связи (напомним, что это А^{...}Т и Г^{...}Ц). Ферменты будут сшивать эти зафиксированные нуклеозиды фосфорно-кислотными связями в новую двойную комплементарную цепь (лестницу).

Обе получившиеся в результате редупликации «лестницы», будут точными копиями исходной матричной ДНК. Формирование структуры полипептидной цепи специфического белка происходит с учетом последовательности азотистых оснований в закрепленной в рибосоме и-РНК. Наследственная информация закодирована при помощи алфавита, состоящего из 4 букв (четыре азотистых основания). Причем, генетический код в и-РНК является троичным; т. е. число оснований, кодирующих поступления и месторасположение остатка одной аминокислоты равно трем. Эти тройки (кодона) уже известны для всех 20 аминокислот (так, сочетание оснований – кодон ГУА соответствует аспарагиновой кислоте, АЦА – аспаргину, УГУ – валину, УУУ – фенилаланину и т. д.). В согласии со структурой кодона, т-РНК приносит в рибосому соответствующую аминокислоту, которая фиксируется в нужном месте на м-РНК, а р-РНК при участии фермента полимеразы амидной связью окончательно закрепляет аминокислоту на растущей цепи. Освободившаяся после этого т-РНК направляется за очередной молекулой аминокислоты. Кодоны и-РНК точно соответствуют антикодонам т-РНК (принцип ключ-замок), поэтому ошибки (сбои – мутации) в синтезе белка бывают очень редко.

Таким образом, структура синтезируемой макромолекулы белка предопределяется структурой молекулы нуклеиновой кислоты.

Контрольные вопросы и задания

271. Фуран, нахождение в природе, строение, свойства. Из фурана последовательно получите тиофен, тетра-йодтиофен.

272. Тиофен, нахождение в природе, строение, свойства. Из тиофена последовательно получите пиррол, 2-бромпиррол, 2-бромпирролидин.

273. Пиррол, нахождение в природе, строение, свойства. Из пиррола получите К-пиррол, фуран, тиофен.

274. Хлорофилл. Его строение и роль в жизни растений.

275. Пиримидин и его природные производные. Их биологическое значение.

276. Индол и его важнейшие природные производные. Декарбоксилированием триптофана получите соответствующий первичный амин, назовите его.

277. Пиридин, строение, кислотнo-основные свойства. Важнейшие природные производные.

278. Из пиридина получите 3-бромпиридин, пиридин-3-сульфокиcлоту, 2-аминопиридин, хлорид пиридилия, N-оксид пиридина.

279. Пурип, строение, биологическое значение природных производных пурина.

270. Дезоксирибонуклеиновые кислоты, их биологическая роль. Напишите уравнения образования нуклеотида из аденина, β -D-дезокси-2-рибозы и фосфорной кислоты.

281. Рибонуклеиновые кислоты, их биологическая роль. Напишите уравнения образования нуклеотида из гуанина,

β -D-рибозы и фосфорной кислоты.

282. Какие компоненты входят в состав нуклеотидов? Постройте нуклеотид из урацила, соответствующей пентозы и фосфорной кислоты.

283. Какие компоненты входят в состав нуклеотидов? Постройте нуклеотид из тимина, соответствующей пентозы и фосфорной кислоты.

284. Как по химическому строению отличаются нуклеотиды ДНК и РНК? Приведите примеры.

285. Напишите схему частичного и полного гидролиза нуклеотида дезоксиаденозин-3-фосфата.

286. Понятие об алкалоидах. Напишите формулы никотина, конина, хинина, анабазина. Их использование в сельском хозяйстве.

287. Из каких мономерных единиц построены нуклеиновые кислоты?

288. Чем по строению отличаются нуклеотиды от нуклеозидов.

289. Чем по химическому строению отличаются молекулы ДНК и РНК?

Заключение

Изучение химии на ранних курсах формирует у обучающихся прочный фундамент знаний, являющихся основой для изучения общих и специальных дисциплин на более поздних курсах.

В учебном пособии рассмотрены теоретические основы неорганической и органической химии, изучаемые в вузе, а также некоторые вопросы тесно связанные со специальными прикладными задачами.

В пособии представлены разделы, посвященные классификации неорганических и органических соединений и химических свойств. Материал, изложенный в пособии, содержит таблицы, схемы, иллюстрации. Каждый раздел заканчивается индивидуальными заданиями для самостоятельной работы, которые направлены на практическое закрепление материала, изложенного в разделе.

Знания в области химии необходимы специалистам в любых областях, так как без них невозможно развитие научно-технического прогресса.

Список литературы

1. Глинка Н. Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка. – М.: Интеграл-пресс, 2006. – 728 с.
2. Коровин Н. В. Общая химия: учебник для вузов / Н. В. Коровин. – 8-е изд., 2007. – 557 с.
3. Хомченко И. Г. Общая химия: учебник для вузов / И. Г. Хомченко. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Новая волна: ОНИКС, 2005. – 464 с.
4. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2002. – 373 с.
5. Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 2003. – 352 с.
6. Угай А. Я. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / А. Я. Угай. – М.: Высш. шк., 2002. – 528 с.
7. Общая химия: учебник / под. ред. Е. И. Соколовской. – М.: Изд-во МГУ, 2002. – 640 с.
8. Ершов Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник / Ю. А. Ершов. – М.: Высш. шк., 2007. – 559 с.
9. Князев Д. А. Неорганическая химия / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – М.: Высш. шк., 2005. – 360 с.
10. Горленко В. А. Органическая химия: учеб. пособие Части 1–2 / В. А. Горленко, Л. В. Кузнецова, Е. А. Яныкина. – М.: МПГУ, 2012. – 294 с. – Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/757733>.
11. Горленко В. А. Органическая химия: учеб. пособие Части 3–4 / В. А. Горленко, Л. В. Кузнецова, Е. А. Яныкина. – М.: МПГУ, 2012. – 414 с. – Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/757103>.
12. Горленко В. А. Органическая химия: учеб. пособие Части 5–6 / В. А. Горленко, Л. В. Кузнецова, Е. А. Яныкина. – М.: МПГУ, 2012. – 398 с. – Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/757756>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А 1 - Варианты и номера вопросов для выполнения контрольной работы

Последние цифры шифра		Вариант	Номера вопросов															
00	25		1.1	2.1	16	30	3.1	45	60	75	90	120	135	150	170	210	230	271
01	26	2	1.2	2.2	17	31	3.2	46	74	76	91	121	136	151	171	211	231	272
02	27	3	1.3	2.3	18	32	3.3	47	61	77	92	122	137	152	172	212	232	273
03	28	4	1.4	2.4	19	33	3.4	48	62	78	93	123	138	153	173	213	233	274
04	29	5	1.5	2.5	20	34	3.5	49	63	79	94	124	139	154	174	214	234	275
05	30	6	1.6	2.6	21	35	3.6	50	64	80	95	125	140	155	175	215	235	276
06	31	7	1.7	2.7	22	36	3.7	51	65	81	96	126	141	156	176	216	236	277
07	32	8	1.8	2.8	23	37	3.8	52	66	82	97	127	142	157	177	217	237	278
08	33	9	1.9	2.9	24	38	3.9	53	67	83	98	128	143	158	178	218	238	279
09	34	10	1.10	2.10	25	39	3.10	54	68	84	99	129	144	159	179	219	239	280
10	35	11	1.11	2.11	26	40	3.11	55	69	85	100	130	145	160	180	220	240	281
11	36	12	1.12	2.12	27	41	3.12	56	70	86	101	131	146	161	181	221	241	282
12	37	13	1.13	2.13	28	42	3.13	57	71	87	102	132	147	162	182	222	242	283
13	38	14	1.14	2.14	29	43	3.14	58	72	88	103	133	148	163	183	223	243	284
14	39	15	1.15	2.15	30	44	3.15	59	73	89	104	134	149	164	184	224	244	285
15	40	16	1.2	2.2	17	31	3.1	46	61	76	91	121	138	165	185	225	245	286
16	41	17	1.4	2.4	19	33	3.3	48	63	78	93	123	140	166	186	226	246	287
17	42	18	1.6	2.6	21	35	3.4	50	65	80	95	125	142	167	187	227	247	288
18	43	19	1.7	2.7	23	37	3.6	52	67	82	97	126	144	168	188	228	248	289
19	44	20	1.9	2.8	25	39	3.7	54	69	84	99	128	146	169	189	229	249	255
20	45	21	1.11	2.10	27	41	3.8	56	62	86	101	129	148	153	190	211	250	256
21	46	22	1.13	2.12	29	43	3.10	58	64	88	103	131	126	164	191	214	251	257
22	47	23	1.8	2.14	16	44	3.11	47	66	77	105	133	129	159	192	221	252	258
23	48	24	1.15	2.3	18	32	3.13	49	68	79	106	135	137	155	193	218	253	259
24	49	25	1.13	2.15	20	38	3.15	51	71	81	107	137	125	161	194	225	254	260

Оглавление

Введение	3
1 Классификация неорганических соединений.....	4
2 Современные представления о строении атома, периодическом законе Д.И. Менделеева.....	8
2.1 Строение атома.....	8
2.2 Периодический закон и периодическая система Д. И. Менделеева.....	15
3 Современные представления о химической связи и строении молекул.....	20
3.1 Комплексные соединения	28
4 Растворы и их свойства.....	32
4.1 Концентрация растворов.....	32
4.2 Теория электролитической диссоциации.....	34
4.3 Ионное произведение воды.....	41
5 Химия р-элементов, их соединений. Применение в промышленности и сельском хозяйстве	52
5.1 Общая характеристика элементов III A – подгруппы	52
5.2 Общая характеристика р-элементов IV A-подгруппы.....	53
5.3 Общая характеристика р-элементов V A-подгруппы.....	57
5.4 Общая характеристика р-элементов VI A-подгруппы.	64
5.5 Общая характеристика р-элементов VII A-подгруппы.....	68
5.6 Общая характеристика р-элементов VIII A-подгруппы.	78
6 Химия металлов	80
6.1 Особенности s-, p-металлов I A – IVA-групп	83
6.2 Особенности d-металлов I-VIII групп.....	86
7 Предмет и задачи органической химии. Углеводороды	90
7.1 Предельные углеводороды (алканы).....	90
7.2 Циклические углеводороды	94
7.3 Алкены (олефины)	96
7.4 Алкадиены	100
7.5 Алкины.....	104
7.6 Ароматические углеводороды (арены)	108
8 Гидроксильные и карбонильные соединения.....	115
8.1 Гидроксильные соединения	115
8.2 Карбонильные соединения.....	122
9 Карбоновые кислоты.....	132
9.1 Предельные карбоновые кислоты	132
9.2 Непредельные карбоновые кислоты.....	142
9.3 Жиры	144
10 Углеводы (сахара)	152
10.1 Моносахариды (монозы)	152
10.2 Дисахариды (биозы).....	160
10.3 Полисахариды (полиозы)	163
11 Азотсодержащие соединения.....	167
11.1 Амины	167
11.2 Аминокислоты. Белки.....	172
12 Гетероциклические соединения (гетероциклы). Нуклеиновые кислоты.....	181
12.1 Гетероциклические соединения (гетероциклы)	181
12.2 Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды).....	189
Заключение.....	197
Список литературы.....	198

Учебное издание

Кайгородова Елена Алексеевна
Гавриленко Денис Валерьевич
Макарова Наталья Анатольевна

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ:
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Учебное пособие

В авторской редакции

Макет обложки Н. П. Лиханская

Подписано в печать 18.06.2020. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. – 11,7. Уч.-изд. л – 9,1.

Тираж 50 экз. Заказ № 144

Типография Кубанского государственного аграрного университета.
350044, г. Краснодар, ул. Калинина, 13