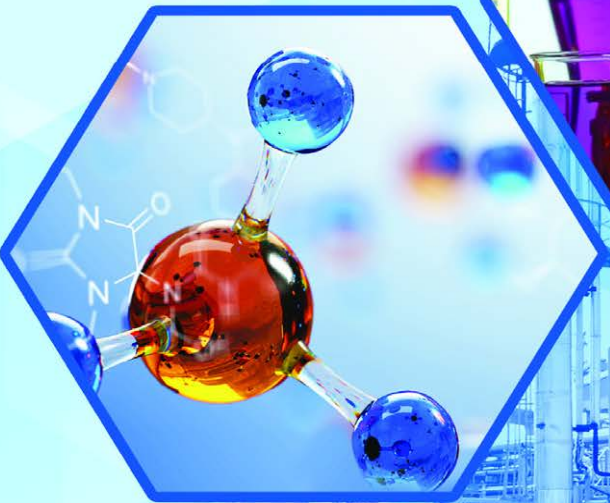
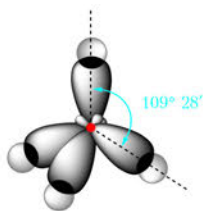


ХИМИЯ

10



sp^3 -гибридизация



метан



этан

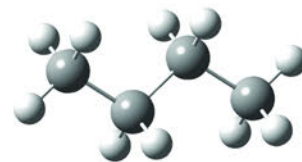


пропан

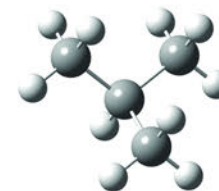


n-бутан

СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ

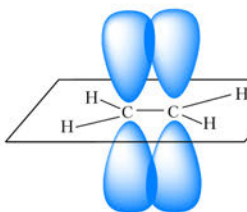


n-бутан

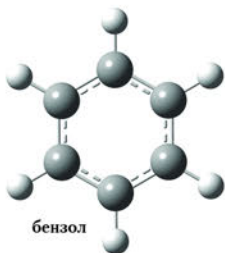
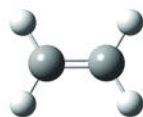


изобутан
(2-метилпропан)

sp^2 -гибридизация

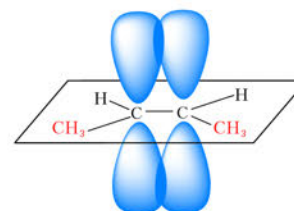


этилен



бензол

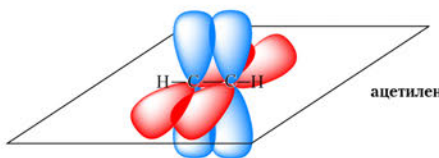
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ



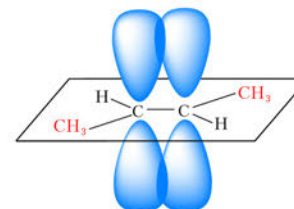
цис-бутен-2



sp -гибридизация



ацетилен



транс-бутен-2



ХИМИЯ

Учебное пособие для 10 класса учреждений общего среднего образования с русским языком обучения
(с электронным приложением для повышенного уровня)

*Допущено Министерством образования
Республики Беларусь*

Минск
«Адукацыя і выхаванне»
2019

Правообладатель Адукацыя і выхаванне

УДК 54(075.3=161.1)
ББК 24я721
Х46

Авторы: Т. А. Колевич, Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис,
И. Н. Варакса

Рецензенты: кафедра химии учреждения образования «Витебский государственный университет им. П. М. Машерова» (доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*); учитель химии квалификационной категории «учитель-методист» государственного учреждения образования «Средняя школа № 8 г. Могилёва» *С. П. Гузикова*

**Электронное приложение для повышенного уровня размещено
на ресурсе profil.adu.by**

При художественном оформлении учебного пособия использованы иллюстрации, приобретённые в установленном законодательством порядке на торговой площадке Shutterstock

ISBN 978-985-599-068-1

© Оформление. РУП «Издательство
“Адукацыя і выхаванне”», 2019

Правообладатель Адукацыя і выхаванне

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогие друзья!

Учебное пособие знакомит вас с основами органической химии — «химии живого». Все живые организмы преимущественно состоят из органических веществ, изучение которых составляет предмет органической химии. Для её успешного усвоения вам пригодятся знания, полученные при изучении неорганической химии. Вы узнаете, что и неорганическая, и органическая химия базируются на единых фундаментальных основах.

Все неорганические и органические вещества состоят из атомов, поэтому в начале курса вам предстоит получить представления о теории строения атома и закономерностях связывания атомов между собой в химические соединения. Далее вы познакомитесь с основами теории строения органических соединений.

Изучение органических соединений начинается с углеводов. Несмотря на одинаковый качественный состав, существует необъятное множество органических соединений углерода с водородом. Далее вы познакомитесь с кислородсодержащими и азотсодержащими органическими веществами, имеющими ряд свойств, которые позволяют их молекулам стать основой живых организмов. Таким образом, последовательное изучение органических соединений по мере усложнения их строения является своеобразным переходом «от вещества к существу» и позволит вам в конечном итоге получить представление о веществах и их превращениях, лежащих в основе всего живого.

Помимо биологической роли органические соединения являются основой многих объектов, широко используемых в повседневной жизни. Это предметы домашнего обихода, продукты питания, лекарства, красители, пищевые добавки, консерванты, химические средства защиты растений, ядохимикаты, моющие средства и многое другое. Знания об этих веществах не только расширят ваш кругозор, но и позволят грамотно ориентироваться в мире веществ, повысят общую экологическую культуру, необходимую каждому члену современного общества.

Для успешного усвоения учебной информации в конце параграфов даны вопросы и задания, которые могут быть выполнены как на уроке, так и после него. Усложнённые задания помечены звездочкой (*). В конце каждого параграфа приводятся основные его положения. Для лабораторных опытов и практических работ приведены инструкции по их выполнению.

Учебное пособие содержит также ссылки на дополнительные образовательные ресурсы. Эти ссылки приведены в виде QR-кодов. Для их просмотра используйте мобильное устройство (смартфон, планшет), в котором предусмотрено чтение QR-кодов. Запустите необходимое приложение и наведите веб-камеру устройства на приведённый QR-код. На экране устройства появится страница с соответствующим рисунком, текстом или видеозаписью. Ряд видеозаписей иллюстрирует изучаемые химические реакции (QR-код на голубом фоне), что позволяет получить более полное представление об их протекании. QR-коды на жёлтом фоне приведут вас к учебным материалам повышенного уровня. Эти материалы вы также можете найти на образовательном портале profil.adu.by.

Вместе с тем отметим, что возможности привлечения дополнительной информации в современном мире практически не ограничены, поэтому надеемся, что учебное пособие для многих из вас будет только первым шагом к дальнейшему изучению химии и других наук об окружающем мире!

ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

§ 1. Строение атома.

Состояние электрона в атоме. Атомная орбиталь

Из курса химии 7–9-го классов вы уже знаете, что вещества состоят из атомов. Например, молекулы воды состоят из атомов кислорода и водорода (рис. 1.1).

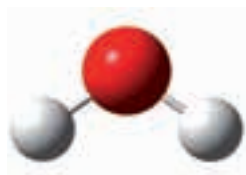


Рис. 1.1. Модель молекулы воды

В центре атома находится положительно заряженное ядро. Заряд ядра равен атомному номеру элемента в периодической системе. Вокруг ядра движутся отрицательно заряженные электроны, образуя электронную оболочку. Положительный заряд ядра компенсируется отрицательным зарядом электронов, поэтому атом электронейтрален.

Например, атом водорода состоит из ядра, заряд которого равен $1+$, и одного электрона. Заряд ядра атома гелия равен $2+$, поэтому в атоме гелия два электрона (рис. 1.2).

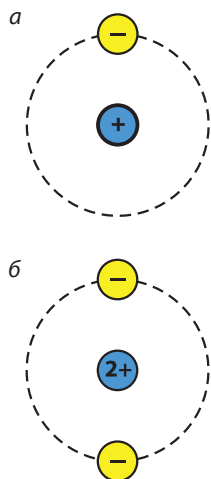


Рис. 1.2. Модели атомов: а — водорода; б — гелия

Атом — электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Если атом отдаёт электрон, то образуется положительно заряженный ион — катион. Если атом присоединяет электрон, то образуется отрицательно заряженный ион — анион (рис. 1.3).

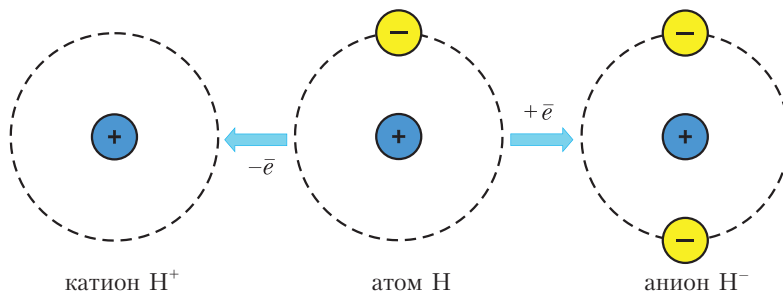


Рис. 1.3. Схема образования ионов из атома водорода



Рис. 1.4.
Электронное облако
атома водорода

Глядя на рисунки 1.2 и 1.3, можно ошибочно предположить, что электроны вращаются вокруг атомного ядра подобно тому, как планеты вращаются вокруг Солнца. В действительности траекторию движения электрона в атоме определить невозможно. Каждый электрон образует вокруг ядра облако отрицательного заряда определённой формы и размера — *электронное облако*. Например, единственный электрон в атоме водорода образует облако сферической формы (рис. 1.4).

Чтобы лучше представить электронное облако, проведём мысленный эксперимент. Допустим, у нас есть возможность фотографировать атом водорода в различные моменты времени, тогда на фотографиях мы будем видеть электрон в различных положениях относительно ядра (рис. 1.5). Если

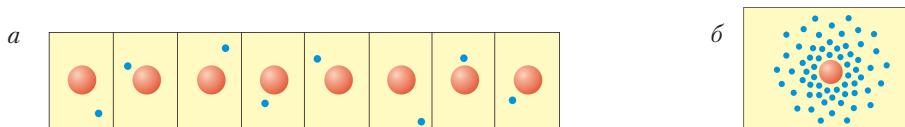


Рис. 1.5. «Мысленные фотографии» атома водорода:
a — полученные через равные промежутки времени; *б* — их наложение друг на друга

сделать много таких снимков и наложить фотографии друг на друга, по густоте точек мы увидим, насколько часто электрон оказывается в данной области пространства.

Из рисунка 1.4 видно, что электрон в атоме водорода чаще всего находится в непосредственной близости от ядра, по мере удаления от ядра вероятность обнаружить электрон резко снижается.

У электрона есть ещё одна особенность. В атоме водорода электрон может иметь не любые, а только определённые значения энергии. Эти значения энергии электрона в атоме водорода называются **энергетическими уровнями**. Энергетические уровни обозначаются номерами.

На рисунке 1.6 показаны энергетические уровни атома водорода.

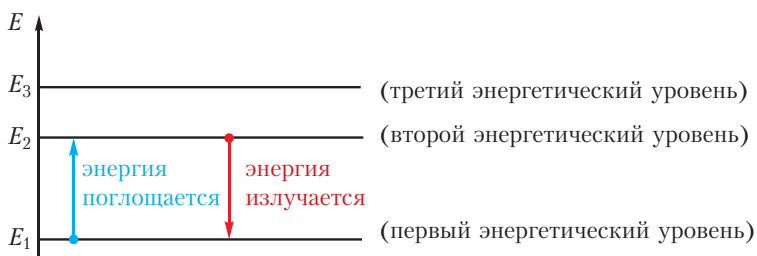


Рис. 1.6. Схема энергетических уровней электрона в атоме водорода

Электрону наиболее выгодно занимать первый уровень с наименьшей энергией, при этом он находится ближе к ядру.

Электрон может переходить с одного энергетического уровня на другой. При переходе с первого уровня на второй он поглощает порцию энергии, равную $E_2 - E_1$, при обратном переходе он излучает такую же порцию энергии.

Теперь мы можем уточнить понятие *орбиталь*, которое было введено в курсе химии 8-го класса. Вы уже знаете, что электрон в атоме может находиться только в определённых *состояниях*. Каждому состоянию соответствует определённое значение энергии и определённая форма электронного облака. Электронное состояние называется *орбиталью*.

Атомная орбиталь — состояние электрона в атоме, характеризующееся определённым значением энергии и формой электронного облака.

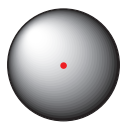


Рис. 1.7. s-Орбиталь

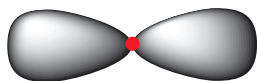


Рис. 1.8. p-Орбиталь

Электронное облако не имеет чётких границ, поэтому при изображении формы орбитали приводят не всё электронное облако, а лишь ту область пространства, внутри которой вероятность обнаружить электрон достаточно большая.

Орбитали могут иметь различную форму. Орбитали сферической формы называются *s*-орбиталями (рис. 1.7).

Орбитали в форме объёмной восьмёрки называются *p*-орбиталями (рис. 1.8).

В атомах имеются также *d*- и *f*-орбитали ещё более сложной формы, с ними можно ознакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



Атомные орбитали

Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Каждый электрон в атоме находится в состоянии с определённой энергией (занимает определённую атомную орбиталь).

Орбиталь характеризуется энергией и формой электронного облака.

Вопросы и задания

1. Ядро атома имеет положительный заряд. Почему в целом атом электронейтрален?
2. Определите число электронов в атомах азота, кислорода и углерода.
3. Определите число электронов в ионах Al^{3+} , Ca^{2+} , S^{2-} , Cl^- , F^- , Na^+ . Приведите примеры соединений, состоящих из этих ионов. Электронейтральные атомы каких химических элементов будут содержать такое же число электронов?
4. Что такое атомная орбиталь? Какую форму имеют *s*-, а какую *p*-орбитали?
5. Поглощая энергию, электрон в атоме водорода может переходить с одной орбитали на другую. Какие характеристики электрона (заряд, энергия, масса, форма электронного облака) будут при этом изменяться?

§ 2. Строение электронных оболочек атомов

Электроны в атомах занимают состояния с определёнными энергиями (орбитали). Чтобы это показать, орбитали изображают в виде клеток \square , а электроны — в виде стрелок \uparrow . Последнее позволяет отобразить такую характеристику электрона, как *спин* (от англ. *spin* — вращение). Чтобы понять, что такое спин, представим, что электрон в атоме не только движется вокруг ядра, но и вращается вокруг собственной оси. В зависимости от того, в какую сторону происходит вращение вокруг собственной оси (по часовой стрелке либо против), возможны два значения спина электрона. Электроны с противоположными спинами обозначают стрелками, направленными в разные стороны.

На одной орбитали могут разместиться не более двух электронов с противоположными спинами. Такие электроны называются *спаренными*. Два спаренных электрона образуют *электронную пару*:

$\uparrow\downarrow$ — заполненная орбиталь (электронная пара).

Если на орбитали имеется один электрон, то орбиталь называется частично или наполовину заполненной, а электрон — *неспаренным*:

\uparrow — частично или наполовину заполненная орбиталь (неспаренный электрон).

Орбитали с одинаковыми значениями энергии образуют *энергетический подуровень*. Энергетические подуровни обозначаются буквами *s*, *p*, *d*.

s-Подуровень состоит из одной орбитали \square , имеющей сферическую форму (рис. 1.7).

p-Подуровень состоит из трёх орбиталей $\square\square\square$, имеющих форму объёмных восьмёрок и ориентированных вдоль трёх координатных осей (рис. 2.1).

d-Подуровень состоит из пяти орбиталей $\square\square\square\square\square$, имеющих ещё более сложную форму.

Орбитали с близкими значениями энергии образуют *энергетический уровень*. На каждом энергетическом уровне имеется строго определённое число подуровней и, следовательно, орбиталей,

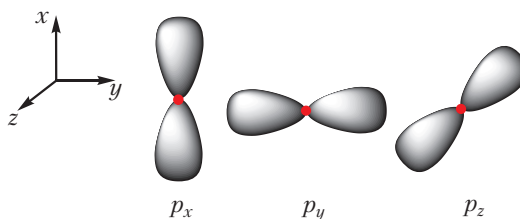


Рис. 2.1. *p*-Орбитали

причём их число увеличивается с возрастанием номера энергетического уровня (рис. 2.2).

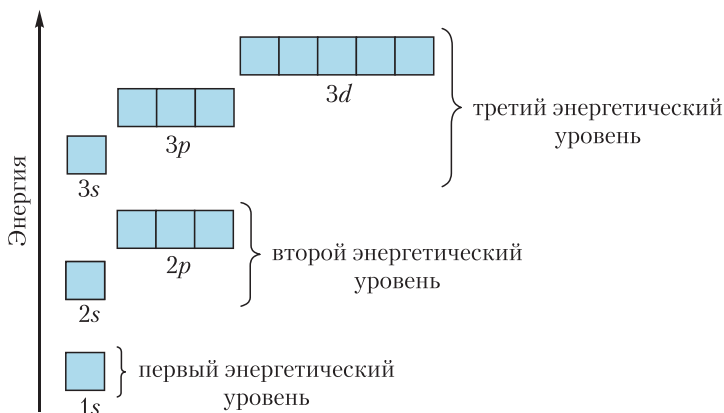


Рис. 2.2. Схема атомных орбиталей первого, второго и третьего энергетических уровней

Из рисунка 2.2 видно, что:

первый уровень состоит из одного подуровня — $1s$

второй — из двух подуровней — $2s$ и $2p$

третий — из трёх подуровней — $3s$ $3p$ и $3d$

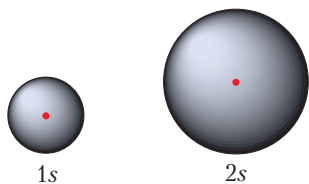


Рис. 2.3. s -Орбитали первого и второго энергетических уровней

С увеличением номера энергетического уровня размеры орбиталей увеличиваются, значения энергии электронов, занимающих эти орбитали, возрастают. Сравните размеры $1s$ - и $2s$ -орбиталей (рис. 2.3).

Электроны в атоме стремятся занимать состояния с наименьшей энергией.

Расположение электронов на атомных орбиталях отражает *электронно-графическая схема*.

Приведём электронно-графические схемы некоторых атомов. При этом будем учитывать, что сначала заполняются уровни и подуровни с меньшей энергией (рис. 2.2).

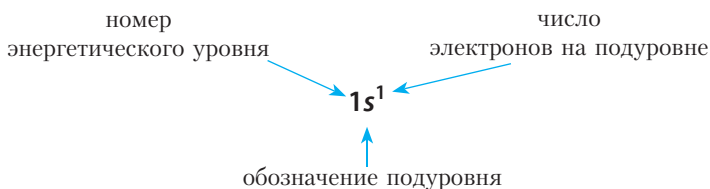
Элемент с атомным номером 1 — **водород (H)**. Заряд ядра атома водорода равен $1+$, поэтому в атоме водорода имеется один электрон, который располагается на орбитали с наименьшей энергией $1s$.

Электронно-графическая схема атома водорода:

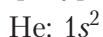


На практике пользоваться электронно-графической схемой не всегда удобно, проще для отображения строения электронной оболочки атома воспользоваться *формулой электронной конфигурации* (её также называют электронной конфигурацией).

Например, формула электронной конфигурации водорода:



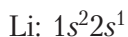
Элемент с атомным номером 2 — **гелий (He)**. Формула электронной конфигурации:



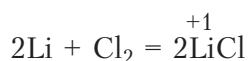
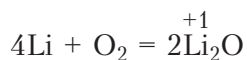
Первый энергетический уровень в атоме гелия *завершён*. Завершённая электронная оболочка устойчива, поэтому гелий не образует химических соединений, является благородным газом, существует в виде отдельных атомов (одноатомных молекул). Другие благородные газы — Ne, Ar и т. д. — также имеют устойчивые завершённые электронные оболочки.

Атомы остальных элементов не имеют завершённых оболочек, поэтому они образуют химические соединения. В этих соединениях атомы приобретают завершённые оболочки ближайших благородных газов.

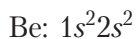
Элемент с атомным номером 3 — **литий (Li)**. Его электронная конфигурация:



Из электронной конфигурации атома лития видно, что, отдав один внешний электрон, атом приобретёт завершённую электронную оболочку, как у атома гелия. Для лития характерны реакции, в которых он отдаёт один электрон, то есть проявляет восстановительные свойства. В образующихся соединениях степень окисления лития равна +1:

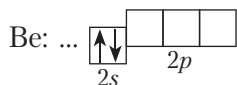


Элемент с атомным номером 4 — **бериллий (Be)**. Формула электронной конфигурации:



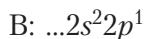
На первый взгляд может показаться, что строение внешнего энергетического уровня атома бериллия такое же, как у атома гелия, но свойства этих элементов совершенно различны. Бериллий — металл, в то время как гелий — благородный газ.

Рассмотрим электронно-графическую схему атома бериллия. Внутреннюю $1s$ -орбиталь приводить не будем, вместо неё на схеме многоточие. Напомним, что химические свойства атома определяются строением внешнего энергетического уровня. Электронно-графическая схема внешнего энергетического уровня атома бериллия имеет вид:

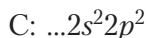
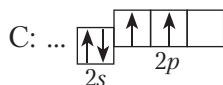


В отличие от атома гелия, внешний энергетический уровень атома бериллия не завершён. Чтобы приобрести устойчивую завершённую электронную оболочку, атом бериллия должен отдать два электрона, поэтому бериллий проявляет в соединениях степень окисления +2, его оксид имеет формулу BeO , а гидроксид — $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Элемент с атомным номером 5 — **бор (B)**. Его электронная конфигурация:



Следующий элемент — **углерод (C)**. Электронно-графическая схема и электронная конфигурация углерода:



Как видно из электронно-графической схемы, электроны в атоме углерода заполняют разные $2p$ -орбитали. Это объясняется тем, что, находясь на одной орбитали, одноименно заряженные электроны испытывают электростатическое отталкивание, которое уменьшается, если электроны находятся на разных орбиталях.

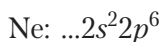
Приведём электронно-графические схемы и электронные конфигурации атомов остальных элементов второго периода:





Видно, что атому фтора до завершения электронной оболочки не хватает одного электрона, поэтому фтор легко принимает один электрон, проявляя степень окисления -1 . *Фтор — элемент с самыми ярко выраженными неметаллическими свойствами.*

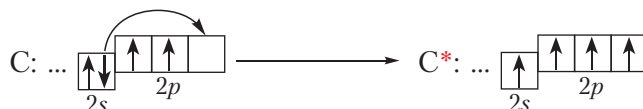
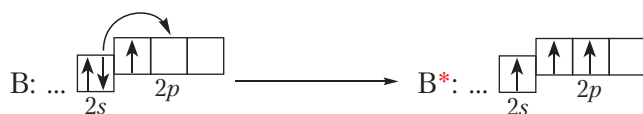
Последний элемент второго периода — **неон (Ne)** — имеет завершённую электронную оболочку:



Каждая из приведённых электронно-графических схем отражает наиболее энергетически выгодное состояние атома (ему соответствует наименьшая энергия). Такое состояние называется *основным*.

Поглощая энергию, атом может переходить в *возбуждённое* состояние, при этом один или несколько электронов переходят с одной орбитали на другую (рис. 1.6). Энергия атома в возбуждённом состоянии выше, чем в основном, поэтому в возбуждённом состоянии атом может находиться очень недолго и быстро возвращается в основное состояние.

Приведём примеры возбуждённых состояний атомов (обозначены*):



Особенности электронного строения атома углерода

В 10-м классе вы будете изучать органическую химию — химию соединений углерода. Уникальность этого элемента заключается в том, что число электронов на внешнем энергетическом уровне углерода (их четыре) равно числу орбиталей (которых также четыре). То есть у атома углерода внешний энергетический уровень заполнен *ровно наполовину*. В таком случае атому

невыгодно как отдавать, так и принимать электроны, а выгодно их обобществлять, образуя ковалентные связи. Поэтому атомы углерода образуют достаточно прочные связи друг с другом, соединяясь в длинные цепи или циклы. При этом каждый атом углерода образует четыре ковалентные связи.

На рисунке 2.4 показаны цепи и циклы из атомов углерода в молекулах органических веществ. Свободные валентности атомов углерода заполнены атомами водорода (белые шарики):

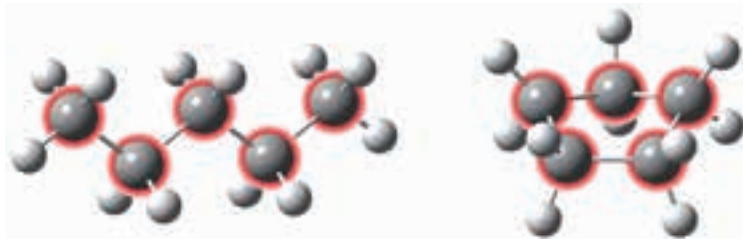
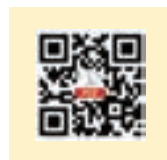


Рис. 2.4. Цепи и циклы из атомов углерода в молекулах органических веществ

Неудивительно, что углерод является основой множества органических соединений. Валентность углерода, равная четырём, даёт возможность образования разветвлённых структур и кратных (двойных и тройных) связей, что обуславливает многообразие органических соединений.

Со строением атомов химических элементов третьего периода вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Строение электронных оболочек элементов третьего периода

Строение электронной оболочки атома отображают при помощи электронно-графической схемы или формулы электронной конфигурации.

При составлении электронно-графической схемы учитывают, что в первую очередь электронами заполняются орбитали с наименьшей энергией и на одной орбитали могут разместиться не более двух электронов с противоположными спинами.

В атоме углерода число электронов на внешнем энергетическом уровне равно числу орбиталей, поэтому атомы углерода способны образовывать достаточно прочные ковалентные связи друг с другом, соединяясь в длинные цепи и циклы.

Вопросы и задания

1. Сколько электронов может располагаться на одной орбитали?
2. Сколько орбиталей имеется на первом и на втором энергетических уровнях соответственно?
3. Определите степени окисления элементов в следующих соединениях: HF, H₂SO₄, H₂, NH₃, CH₄.
4. Почему бериллий, имеющий электронную конфигурацию 1s²2s², является активным металлом, тогда как гелий с похожей электронной конфигурацией внешнего энергетического уровня (1s²) — благородным газом?
5. В чём уникальность строения атома углерода, позволяющего ему быть основой для молекул миллионов органических соединений?
6. Химический элемент, электронная конфигурация которого ...2s²2p², образует оксид, массовая доля кислорода в котором равна 72,7 %. Приведите химический символ элемента и формулу оксида.
7. Какие из приведённых электронных конфигураций соответствуют основному состоянию атома, а какие — возбуждённому:
 - а) 1s²2s²2p²; б) 1s²2s¹2p²; в) 1s²2s²2p⁵; г) 1s²2s²2p⁶; д) 1s²2s¹2p³?

§ 3. Типы химической связи

Из курса химии 7–9-го классов вы знаете, что при обычных условиях атомы большинства химических элементов в свободном виде (по отдельности) не существуют. Даже в простых веществах атомы связаны друг с другом химическими связями. Исключением являются лишь благородные газы.

Например, простое вещество водород состоит из молекул H₂, в которых два атома водорода связаны одной ковалентной связью: H—H.

Химическая связь — взаимодействие, связывающее отдельные атомы в химические соединения (молекулы или кристаллы).

Участвовать в образовании химических связей могут только те электроны, которые слабее всего связаны с ядром, то есть электроны внешнего энергетического уровня. Такие электроны называются *валентными*.

Валентные электроны принято обозначать точками, которые окружают символ химического элемента. Такие формулы называются *электронными формулами*.



электронные формулы атомов водорода и углерода

Видно, что атомы водорода и углерода имеют незавершённые электронные оболочки, поэтому отдельные атомы водорода и углерода не могут существовать при обычных условиях. В отличие от них атомы благородных газов, имеющие завершённые электронные оболочки, устойчивы. Электронные формулы атомов благородных газов гелия и неона следующие:



Окружность вокруг электронной формулы указывает на завершённость внешнего слоя. То есть атом гелия имеет завершённую двухэлектронную, а атом неона — восьмиэлектронную внешнюю оболочку. Отсюда следует важный вывод — атомы будут стремиться сформировать стабильные завершённые электронные оболочки за счёт отдачи, присоединения либо обобществления электронов. При этом образуются химические связи.

Пример 1. *Образование ионной связи между литием и фтором.*

На внешнем электронном слое атома лития находится один электрон, поэтому атом лития легко отдаёт этот электрон, приобретая завершённую электронную оболочку, как у ближайшего благородного газа — гелия. На внешнем слое атома фтора располагается семь электронов, поэтому фтор, наоборот, легко присоединяет один электрон, приобретая завершённую восьмиэлектронную внешнюю оболочку, как у атома неона:

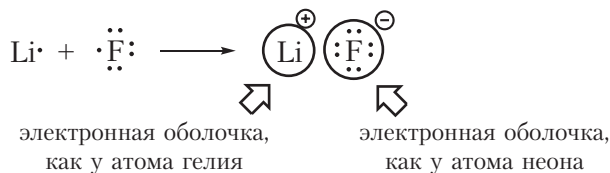
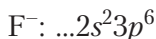
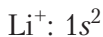


Рис. 3.1. Образование ионной связи между литием и фтором

При образовании фторида лития электрон от атома лития переходит к атому фтора. В результате образуются ионы Li^+ и F^- . Электронные конфигурации ионов Li^+ и F^- такие же, как у атомов гелия и неона соответственно:



Разноимённо заряженные ионы притягиваются друг к другу. Такая связь называется ионной. Ионная связь образуется между атомами металла

Существует три типа химической связи: ковалентная, ионная и металлическая.

Ковалентная связь образуется между атомами неметаллов в простых веществах (H_2 , F_2 , O_2), оксидах неметаллов (H_2O , CO_2), кислотах (HF , HCl , H_2SO_4 , HNO_3).

Ионная связь образуется между атомами металла и неметалла в солях ($NaCl$, KF), оксидах металлов (K_2O , BaO), гидроксидах металлов ($NaOH$, KOH).

Металлическая связь образуется между атомами металлов в простых веществах (Na , K , Cu) и металлических сплавах.

Вопросы и задания

1. Почему атомы большинства химических элементов не существуют при обычных условиях в свободном виде (в виде несвязанных между собой атомов)? Имеются ли исключения из этой закономерности?

2. Что такое валентные электроны? Укажите число валентных электронов в атомах водорода, углерода, азота.

3. При помощи электронных формул изобразите образование ковалентных связей в молекулах F_2 и N_2 . Электронную оболочку какого благородного газа приобретают атомы, образовавшие химическую связь в данных молекулах?

4. Определите тип химической связи в веществах: I_2 , H_2O , KCl , Na_2S , CO_2 , O_2 , CH_4 , Cu .

§ 4. Ковалентная связь

Основным типом химических связей в органических соединениях является ковалентная связь. Рассмотрим механизм её образования и основные характеристики.

Простейший пример соединения с ковалентной связью — молекула водорода H_2 . Атом водорода состоит из положительно заряженного ядра и одного неспаренного электрона, занимающего $1s$ -орбиталь. При сближении двух атомов водорода происходит перекрывание их электронных облаков:

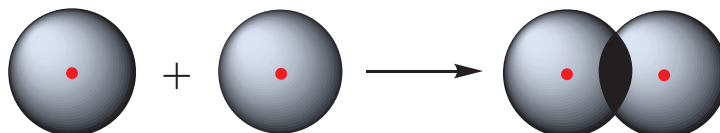


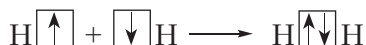
Рис. 4.1. Схема перекрывания электронных облаков атомов водорода

В результате в пространстве между ядрами происходит увеличение электронной плотности, то есть в этой области концентрируется отрицательный заряд. Этот отрицательный заряд притягивает положительно заряженные ядра, и между атомами формируется химическая связь. Образуется молекула водорода H—H , или H_2 . Такая связь называется **ковалентной**. Чем больше перекрываются электронные облака атомов, тем прочнее будет ковалентная связь.

Схему образования ковалентной связи между атомами водорода можно представить следующим образом:



или:



Из представленной схемы видно, что ковалентная связь осуществляется посредством *общей электронной пары*. В электронных формулах электронную пару обычно обозначают двумя точками, расположенными между атомами. Если вокруг таких атомов описать окружности, видно, что каждый атом водорода в молекуле имеет завершённую электронную оболочку, как у атома гелия:



В структурных формулах ковалентная связь обозначается чёрточкой:



Используя понятие общей электронной пары, можно дать краткое определение ковалентной связи.

Ковалентная связь — химическая связь, образованная посредством общих электронных пар.

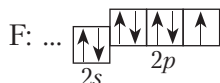
В молекуле водорода общая электронная пара формируется за счёт неспаренных электронов двух атомов водорода. Следовательно, можно заключить, что число ковалентных связей, которое может образовать элемент, равно числу неспаренных электронов в его атоме.

Например, в атоме водорода один неспаренный электрон, поэтому водород может образовать только одну ковалентную связь. Число ковалентных связей, которое образует данный атом в химическом соединении, называется его *валентностью*. Например, поскольку валентность водорода равна единице, то в структурных формулах от символа H следует рисовать одну чёрточку: H—H , H—Cl .

Рассмотрим основные характеристики ковалентной связи.

Кратность ковалентной связи

На внешнем слое атома фтора имеется один неспаренный электрон, поэтому валентность фтора в соединениях равна единице.



От символа F в структурных формулах следует рисовать одну чёрточку: F—F, H—F.

На рисунке 4.2. показана схема образования ковалентной связи в молекуле фтора:

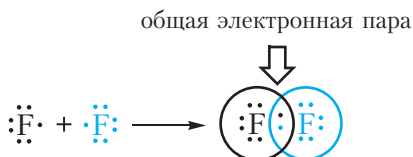
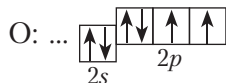


Рис. 4.2. Схема образования одинарной ковалентной связи в молекуле фтора F₂

В молекуле фтора атомы связывает одна общая электронная пара. Такая связь называется *одинарной*.

На внешнем слое атома кислорода имеется два неспаренных электрона, поэтому валентность кислорода в соединениях равна двум.



От символа O в структурных формулах следует рисовать две чёрточки: O=O, H—O—H.

На рисунке 4.3 показана схема образования ковалентной связи в молекуле кислорода:

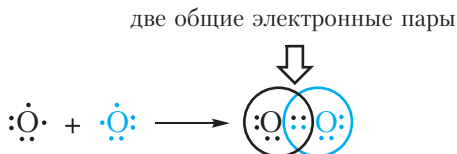
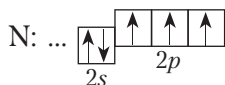


Рис. 4.3. Схема образования двойной ковалентной связи в молекуле кислорода O₂

В молекуле кислорода атомы связывают две электронные пары. Такая связь называется *двойной*. Двойная связь прочнее одинарной.

На внешнем слое атома азота имеется три неспаренных электрона, поэтому валентность азота в соединениях равна трём.



От символа N в структурных формулах следует рисовать три чёрточки:



На рисунке 4.4. показана схема образования ковалентной связи в молекуле азота:

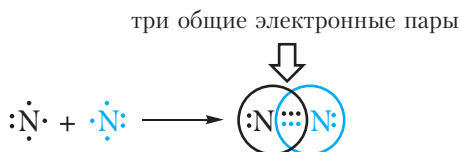
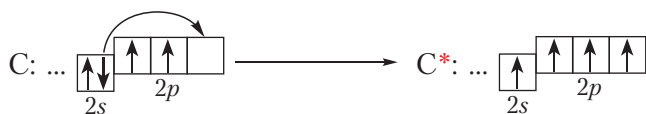


Рис. 4.4. Схема образования тройной ковалентной связи в молекуле азота N₂

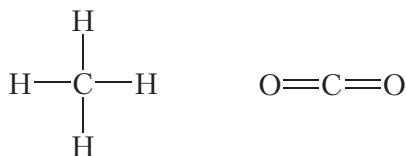
В молекуле азота атомы связывают три электронные пары. Такая связь называется *тройной*. Тройная связь прочнее одинарной и двойной.

Двойные и тройные связи имеют общее название **кратные**.

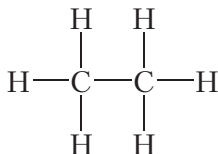
В основном состоянии на внешнем слое атома углерода имеется два неспаренных электрона. Однако, атом углерода легко переходит в возбуждённое состояние, в котором имеется четыре неспаренных электрона:



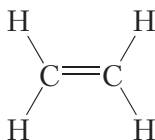
В связи с этим валентность углерода может быть равна четырём. В большинстве соединений углерод четырёхвалентен. Поэтому в структурных формулах от символа C следует рисовать четыре чёрточки:



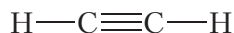
Атомы углерода могут связываться между собой как одинарными, так и кратными связями. Например, в молекуле *этана*, имеющего состав C_2H_6 , атомы углерода образуют только одинарные связи:



Двойной ковалентной связью атомы углерода соединены между собой в молекуле *этилена* (C_2H_4):



Тройная связь между атомами углерода имеется в молекуле *ацетилена* (C_2H_2):



Энергия и длина ковалентной связи

Важнейшими характеристиками ковалентной связи являются её *энергия* и *длина*.

Энергия, которую необходимо затратить для разрыва химической связи, называется *энергией связи*. Энергия связи измеряется в кДж/моль. Чем прочнее связь, тем больше энергии необходимо затратить на её разрыв, следовательно, тем больше энергия связи.

Энергия кратных связей больше, чем одинарных (табл. 4.1). Это вполне понятно, так как для разрушения двух или трёх связей требуется затратить больше энергии, чем для разрыва одной связи.

Атомы, соединённые химической связью, находятся на определённом расстоянии друг от друга. Расстояние между ядрами атомов, образующих связь, называется *длиной связи*.

Из данных таблицы 4.1 видно, что в ряду *этан* — *этилен* — *ацетилен*, с ростом кратности длина связи углерод-углерод уменьшается. То есть при образовании кратных связей атомы сильнее притягиваются друг к другу.

Таблица 4.1. Энергия и длина связи углерод-углерод в некоторых молекулах

Название вещества	Структурная формула	Энергия связи углерод-углерод, кДж/моль	Длина связи углерод-углерод, нм
Этан	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	350	0,154
Этилен	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	612	0,134
Ацетилен	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	833	0,120

Полярность ковалентной связи

В молекуле водорода H_2 ковалентная связь образуется между атомами одного элемента, поэтому общая электронная пара располагается симметрично (посередине) между ядрами атомов. Такая связь называется *ковалентной неполярной*.

Пример 1. Ковалентной неполярной связью соединяются между собой атомы неметаллов в простых веществах $\text{H}-\text{H}$, $\text{F}-\text{F}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{O}=\text{O}$, $\text{N}\equiv\text{N}$.

Кроме того, ковалентная неполярная связь образуется между атомами углерода в этане $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, этилене $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и ацетилене $\text{HC}\equiv\text{CH}$.

При образовании ковалентной связи между атомами разных химических элементов общая электронная пара смещается к более электроотрицательному атому. Такая связь называется *ковалентной полярной*.

Напомним, что **электроотрицательность** — это способность атома в химическом соединении притягивать к себе электроны других атомов. Самый электроотрицательный элемент — фтор (ЭО — 4,1).

Пример 2. Ковалентная полярная связь в молекуле фтороводорода HF .

Молекула $\text{H}-\text{F}$ образована атомами водорода и фтора. Электроотрицательность фтора выше, чем водорода, поэтому общая электронная пара будет смещена к более электроотрицательному атому фтора (рис. 4.5).

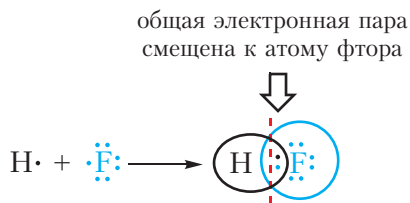
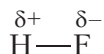


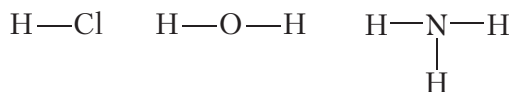
Рис. 4.5. Схема образования ковалентной связи в молекуле фтороводорода HF

В результате на атоме фтора возникает частичный отрицательный заряд, на атоме водорода — частичный положительный. Частичные, а не полные заряды возникают вследствие того, что общая электронная пара смещается к атому фтора, но полного перехода электрона от одного атома к другому не происходит. Частичный заряд обозначается греческой буквой δ (дельта):



Связь между атомами водорода и фтора является *ковалентной полярной*.

Ковалентная полярная связь возникает между атомами неметаллов с различной электроотрицательностью, например в молекулах хлороводорода, воды, аммиака:



Чем сильнее различаются между собой электроотрицательности атомов, образующих ковалентную связь, тем больше будут частичные заряды на атомах и тем более полярной будет связь.

Пример 3. Ковалентные полярные связи в молекулах фтороводорода HF и хлороводорода HCl.

Таблица 4.2. Электроотрицательности и частичные заряды на атомах в молекулах HF и HCl

Название вещества	Электроотрицательности элементов	Частичные заряды на атомах
Фтороводород	$\begin{array}{c} 2,2 \quad 4,1 \\ \text{H} - \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} +0,43 \quad -0,43 \\ \text{H} - \text{F} \end{array}$
Хлороводород	$\begin{array}{c} 2,2 \quad 2,8 \\ \text{H} - \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} +0,18 \quad -0,18 \\ \text{H} - \text{Cl} \end{array}$

Из таблицы 4.2 видно, что частичные заряды на атомах в молекуле HF значительно больше, чем в молекуле HCl. Следовательно, связь в молекуле HF более полярна, чем в HCl.

Ковалентная связь осуществляется посредством общих электронных пар. В электронных формулах общую электронную пару обозначают двумя точками, расположенными между атомами. В структурных формулах ковалентную связь обозначают чёрточкой.

Ковалентная связь образуется между атомами неметаллов. Между атомами одного и того же неметалла возникает ковалентная неполярная связь. Между атомами разных неметаллов — ковалентная полярная.

Ковалентная связь бывает одинарной, двойной и тройной. Двойная и тройная связи называются кратными.

Чем прочнее связь, тем больше энергия связи. Энергия кратных связей выше энергии одинарных связей. Кратные связи короче одинарных связей.

Вопросы и задания

1. При помощи электронных формул изобразите образование ковалентных связей в молекулах HCl, H₂O, NH₃, CH₄. Укажите валентности элементов в этих веществах.

2. Учитывая, что валентность водорода и хлора равна единице, углерода — четырём, а кислорода — двум, напишите структурные формулы молекул: CCl₄, CO₂, CH₃Cl, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₂H₅Cl.

3. В какой молекуле, H₂O или NH₃, ковалентные связи более полярные? Составьте структурные формулы этих молекул и укажите знаки частичных зарядов на атомах.

4. Напишите структурную формулу пероксида водорода H₂O₂. Укажите полярные и неполярные связи.

5. В какой молекуле, O₂ или H₂O₂, энергия связи кислород-кислород больше?

6. При сильном нагревании может происходить разрыв связей в молекулах. При этом молекулы распадаются на атомы. Какое вещество, Cl₂ или N₂, будет более устойчиво к нагреванию (термически устойчиво)?

§ 5. Предмет органической химии. Теория строения органических веществ

Изучая неорганическую химию, вы познакомились с веществами самого разнообразного состава, многие из которых являются основой минералов, строительных материалов, минеральных удобрений, драгоценных камней и т. д. При этом вы не встречали, чтобы какой-нибудь один химический элемент непременно присутствовал во всех неорганических веществах. Отличительной особенностью органических веществ является то, что в их состав наряду с другими элементами всегда входят атомы углерода. Изучение соединений углерода — их строения, химических свойств, способов получения — и составляет предмет органической химии.

Органическая химия — химия соединений углерода.

Наряду с углеродом в состав органических веществ чаще всего входят водород (CH_4 — метан), кислород (CH_3COOH — уксусная кислота) и азот ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — анилин), реже — галогены (CCl_4 — тетрахлорметан), сера (CH_3SH — метилмеркаптан) и другие элементы. Отметим, что некоторые соединения углерода относятся к неорганическим веществам. Вы познакомились с ними ранее. Это углекислый газ (CO_2), угольная кислота (H_2CO_3), её соли — карбонаты и некоторые другие вещества.

Число известных органических соединений значительно превышает число неорганических соединений. Такое многообразие обусловлено способностью атомов углерода соединяться друг с другом с образованием цепей и циклов, включающих сотни и даже тысячи атомов углерода.

Возникновение органической химии как науки

Следует отметить, что органические вещества известны человечеству с древних времён. Применяя сравнительно простые способы переработки растений, люди издавна умели получать тростниковый сахар, природные красители, растительные масла, уксус и т. д. Однако наука о соединениях углерода возникла лишь в начале XIX века, после того как химики научились определять состав веществ и выражать его в виде молекулярных формул. Тогда стало известно, что вещества растительного и животного происхождения содержат углерод.

В 1806 году шведский химик Я. Берцелиус предложил называть вещества, получаемые из живых организмов, органическими, а науку, изучающую их, — органической химией. Наличие углерода в каждом органическом веществе позволило Берцелиусу определить органическую химию как химию соединений углерода. Такое определение является общепринятым и в настоящее время. Вместе с тем Берцелиус ошибочно считал, что принципиальным отличием органических веществ от неорганических является то, что первые не могут быть получены в лаборатории, а создаются только живыми организмами под влиянием особой «жизненной силы». Теория «жизненной силы» получила название «витализм» (от лат. *vitalis* — жизненный). Этой теории вскоре был нанесён сокрушительный удар, когда в 1824 году из неорганических веществ немецким химиком Ф. Вёлером была синтезирована щавелевая кислота, а в 1828 году — мочеви́на. В 1845 году была получена уксусная кислота (А. Кольбе, Германия), а в 1854 году французский химик М. Бертелло синтетическим путём получил жиры. В настоящее время синтезированы многие органические вещества, не только имеющиеся в природе, но и не встречающиеся в ней, например лекарственные препараты, пластмассы, синтетические каучуки, жидкие кристаллы и многие другие. Таким образом, учение о «жизненной силе» потерпело полное поражение. Тем не менее, разделение химии на органическую (химию соединений углерода) и неорганическую сохранилось и по сей день.

Обнаружение углерода и водорода в составе органических веществ

В состав всех органических веществ входит углерод. Большинство органических соединений содержит также атомы водорода. Доказательством того, что в состав органических соединений входят углерод и водород, является следующий опыт.

В пробирку помещают оксид меди(II) и парафин. Парафин представляет собой смесь твёрдых углеводородов (органических веществ, состоящих из углерода и водорода). Пробирку закрепляют горизонтально в лабораторном штативе (рис. 5.1). На стенку пробирки ближе к горлышку осторожно помещают безводный сульфат меди(II).

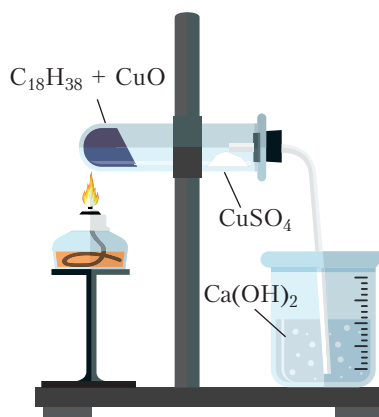


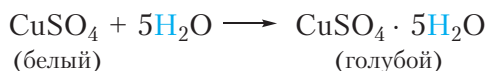
Рис. 5.1. Доказательство наличия углерода и водорода в составе органического вещества ($C_{18}H_{38}$)

Безводный сульфат меди(II) CuSO_4 имеет белый цвет, в отличие от голубого медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец трубки помещают в стаканчик с прозрачной известковой водой (водный раствор гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Пробирку нагревают в пламени спиртовки.

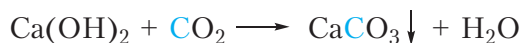
Оксид меди(II) в данном опыте выступает в роли окислителя. Он окисляет углеводороды до CO_2 и воды, при этом оксид меди(II) восстанавливается до меди. Например для углеводорода $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, входящего в состав парафина, протекающую реакцию можно отразить уравнением:



В ходе эксперимента наблюдаются следующие явления. На стенках пробирки появляются капельки воды, при этом белый сульфат меди(II) приобретает голубой цвет, так как превращается в медный купорос:



Выделяющийся углекислый газ вызывает помутнение известковой воды, так как образуется белый осадок CaCO_3 :



Остаток реакционной смеси приобретает красный оттенок из-за образования металлической меди. Таким образом, этот опыт доказывает наличие углерода и водорода в молекулах органического вещества.

Теория строения органических веществ

Теория строения органических веществ сформировалась во второй половине XIX века. К этому времени были получены и исследованы многие органические соединения, установлен их качественный и количественный состав, описаны свойства.

Так, в конце XVIII — начале XIX века были выделены важнейшие углеводороды (органические вещества, состоящие только из углерода и водорода) и установлены их молекулярные формулы. Однако оказалось, что

знания молекулярных формул, отражающих только состав вещества, явно недостаточно для понимания строения и свойств органических соединений. Приведём примеры некоторых противоречий, заводивших в тупик учёных первой половины XIX века.

Пример 1. *Молекулярные формулы простейших углеводородов метана, этана и пропана — CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 соответственно.*

К середине XIX века Э. Франкландом уже было предложено понятие валентности атомов, а А. Кекуле предположил, что атомы углерода четырёхвалентны. Если исходить из того, что водород одновалентен, то, рассматривая приведённые молекулярные формулы, можно ошибочно предположить, что только в метане CH_4 углерод имеет валентность, равную четырём, валентность углерода в этане C_2H_6 должна равняться трём, а в пропане C_3H_8 углерод должен иметь дробную валентность.

Пример 2. *Одинаковую формулу C_4H_{10} имеют два различных вещества.*

Температура кипения, одного из этих веществ равна $-0,5^\circ\text{C}$, тогда как температура кипения второго более, чем на 11°C ниже и составляет -12°C .

Накопление подобных необъяснимых на тот момент фактов стало предпосылкой создания новой теории — теории строения органических соединений. Её основные положения в середине XIX века сформулировал А. М. Бутлеров.

К тому времени было известно, что молекулы состоят из атомов, но учёные ещё не придавали значения тому, как атомы располагаются в молекуле, и считали, что познать это невозможно. А. М. Бутлеров высказал предположение о том, что атомы в молекуле соединены в определённой последовательности, которую можно установить химическими методами и отразить в структурной формуле.

Сформулируем важнейшие положения теории строения органических соединений А. М. Бутлерова:

1. Атомы, входящие в состав органических соединений, связаны друг с другом в определённой последовательности в соответствии с их валентностью.



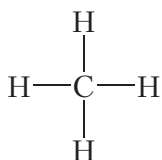
Рис. 5.2.
Александр Михайлович
Бутлеров (1828–1886)

2. Свойства вещества зависят не только от того, атомы каких элементов и в каком количестве входят в состав молекул, но и от последовательности соединения атомов в молекулах.

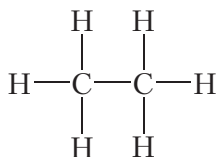
Данная теория открыла путь к широкому распространению структурных формул для отображения строения органических веществ.

Используем положения теории А. М. Бутлерова для объяснения противоречий, описанных в примерах 1 и 2.

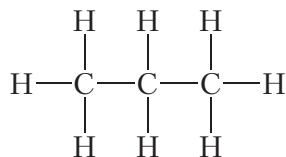
Сначала объясним строение молекул простейших углеводородов. Учитывая, что валентность углерода равна четырём, а валентность водорода — единице, структурная формула метана CH_4 следующая:



В молекуле этана C_2H_6 все атомы углерода и водорода входят в состав одной частицы. Для этого два атома углерода должны образовать друг с другом химическую связь. Оставшиеся три единицы валентности каждый атом углерода использует для соединения с тремя атомами водорода. Тогда структурная формула этана:



Аналогичные рассуждения для пропана C_3H_8 приводят к структурной формуле:



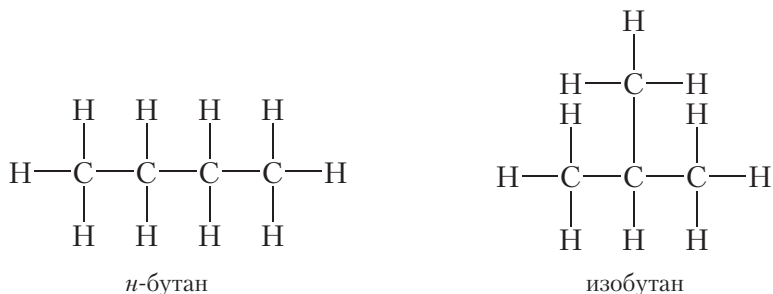
Как видно, во всех этих углеводородах углерод четырёхвалентен.

Рассмотрим теперь, какое влияние на свойства веществ оказывает последовательность связывания атомов в молекуле на примере соединения

с молекулярной формулой C_4H_{10} . Можно составить две цепи из четырёх атомов углерода: линейную и разветвлённую:



Таким образом, молекулярную формулу C_4H_{10} имеют два вещества:



Так как *n*-бутан (*n* — сокращённое от *нормальный*) и изобутан являются разными веществами, они должны иметь различные свойства. Действительно, температура кипения *n*-бутана равна $-0,5^\circ\text{C}$, тогда как температура кипения изобутана равна -12°C . Таким образом, теория Бутлерова позволила объяснить, почему соединения, имеющие совершенно одинаковый состав, могут обладать различными свойствами. Вещества, молекулы которых имеют одинаковый качественный и количественный состав, но разное строение, называются **изомерами**.

Дальнейшее развитие науки только дополняло и совершенствовало теорию А. М. Бутлерова, показало её справедливость не только для органических, но и для неорганических соединений. Структурные формулы, впервые предложенные А. М. Бутлеровым, и сегодня с успехом используются для отображения строения молекул как органических, так и неорганических соединений.

Значение теории состоит в систематизации огромного фактического материала, что дало возможность целенаправленного синтеза новых веществ с заданными свойствами.

Органическая химия — химия соединений углерода.

Органические соединения являются основой живых организмов.

В основе теории строения органических соединений А. М. Бутлерова лежат представления о том, что свойства веществ определяются не только их составом, но и последовательностью соединения атомов в молекуле.

Молекулы различных веществ могут иметь одинаковый состав, но разную последовательность соединения атомов в молекуле.

Вопросы и задания

1. Атомы какого элемента входят в состав всех органических веществ?
2. В чём сущность теории «жизненной силы»? Назовите учёных, внёсших значительный вклад в развитие органической химии.
3. Как можно доказать наличие атомов углерода и водорода в составе молекул органических соединений?
4. Сформулируйте важнейшие положения теории строения органических веществ. Справедлива ли эта теория для неорганических соединений?
5. Перечислите основные принципы строения молекул органических соединений. Чему равна валентность атомов углерода в составе органических веществ?
6. Какой тип химической связи преобладает в молекулах органических соединений?
7. При пропускании газообразных продуктов полного окисления органического вещества массой 0,508 г через избыток известковой воды было получено 3,600 г осадка. Вычислите массовую долю (%) углерода в органическом веществе.

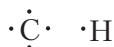
Глава 2

УГЛЕВОДОРОДЫ

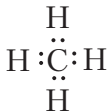
§ 6. Структурные формулы простейших углеводородов. Алканы. Изомерия алканов

Простейшими по составу органическими соединениями являются углеводороды. Молекулы углеводородов состоят только из двух элементов: углерода и водорода. Простейшим углеводородом является *метан*. Молекулярная формула метана — CH_4 . Молекулярная формула отражает только состав молекулы метана. Рассмотрим строение молекулы метана.

Атом углерода имеет четыре валентных электрона, атом водорода — один. Это можно наглядно отобразить при помощи электронных формул:



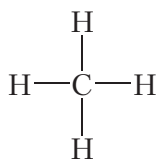
Очевидно, что один атом углерода может образовать четыре ковалентные связи с четырьмя атомами водорода:



При этом атомы приобретают завершённые внешние электронные оболочки, углерод — восьмиэлектронную, водород — двухэлектронную.

Приведённая электронная формула отражает строение молекулы метана CH_4 , в которой центральный атом углерода связан с четырьмя атомами водорода посредством четырёх общих электронных пар (четырёх ковалентных связей). На практике при отображении строения молекул органических

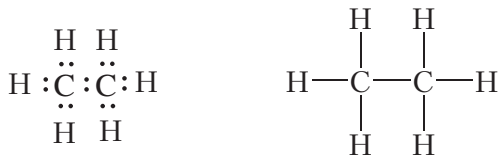
веществ удобнее пользоваться структурными формулами. Структурная формула метана:



Структурные формулы, в отличие от молекулярных, отражают не только состав, но и последовательность соединения атомов в молекуле.

Метан представляет собой бесцветный горючий газ без запаха, нерастворимый в воде. Температура кипения метана очень низка и составляет $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$. Метан является основным компонентом природного газа. Кроме этого, он встречается в месторождениях каменного угля, и его внезапные выбросы бывают причиной пожаров в угольных шахтах. Отсюда происходит название метана «рудничный газ». Выделения метана наблюдаются на торфяных болотах, этим обусловлено ещё одно его название — «болотный газ».

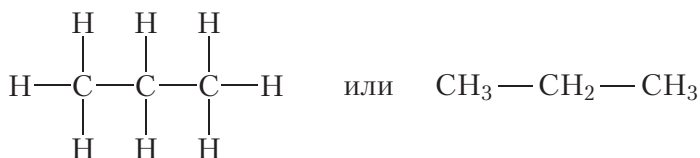
Составим структурную формулу следующего углеводорода — *этана*. Молекула этана содержит два атома углерода, соединённых одинарной связью. Учитывая, что углерод в органических веществах четырёхвалентен, легко составить электронную и структурную формулы молекулы этана:



Молекулярная формула этана — C_2H_6 . Этан, как и метан, бесцветный горючий, нерастворимый в воде газ, имеющий температуру кипения $-89\text{ }^{\circ}\text{C}$. Этан встречается в природе в составе природного газа.

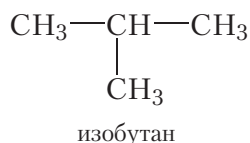
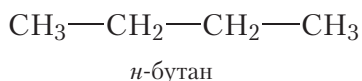
В органической химии обычно пользуются структурными, а не молекулярными формулами веществ. Для того чтобы структурные формулы не были слишком громоздкими, отдельные связи $\text{C} - \text{H}$ в них, как правило, не указывают. В этом случае структурная формула этана будет выглядеть гораздо компактнее: $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$.

Следующий углеводород — *пропан*. Молекула пропана содержит цепь из трёх атомов углерода, соединённых одинарными связями. Структурные формулы молекулы пропана:



Подсчитав число атомов углерода и водорода в структурной формуле пропана, можно записать его молекулярную формулу — C_3H_8 . Пропан так же, как метан и этан, является бесцветным горючим газом, входит в состав природного газа.

Из четырёх атомов углерода можно построить два вида цепей: нормальную (неразветвлённую) и разветвлённую. Структурные формулы соответствующих углеводородов:



Напомним, что для обозначения углеводородов, имеющих неразветвлённую (нормальную) цепь, в начале названия ставят букву «*n*» (§ 5).

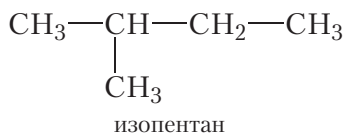
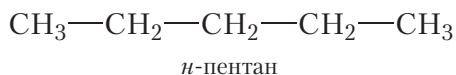
Как вы уже знаете из § 5, *n*-бутан и изобутан являются *изомерами*. Молекулы этих веществ имеют одинаковый качественный и количественный состав (молекулярная формула C_4H_{10}), но разное строение.

Изомерные *n*-бутан и изобутан при нормальных условиях — бесцветные газы без запаха, присутствуют в природном газе. Смесь пропана и изомерных бутанов, выделенными из природного газа, заполняют газовые баллоны, используемые в быту (рис. 6.1).



Рис. 6.1. Баллоны с бытовым газом

Из пяти атомов углерода, соединённых одинарными связями, можно построить молекулы трёх углеводородов:



Состав всех трёх углеводородов одинаков и соответствует молекулярной формуле C_5H_{12} . То есть приведённые углеводороды являются изомерами.

Очевидно, что для углеводородов с большим числом атомов углерода в молекуле число изомеров будет значительным. Так, например, изомерных углеводородов состава $C_{20}H_{42}$ насчитывается более 300 000, а число возможных изомерных веществ состава $C_{40}H_{82}$ составляет более чем 10^{12} .

Явление изомерии во многом обуславливает многообразие органических соединений, делает органическую химию поистине неисчерпаемой.

Мы рассмотрели строение углеводородов, в которых атомы углерода связаны между собой только одинарными связями, остальные связи углерод образует с атомами водорода. Состав таких углеводородов описывается молекулярными формулами CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} и т. д. Легко видеть, что для этих углеводородов можно предложить общую формулу:

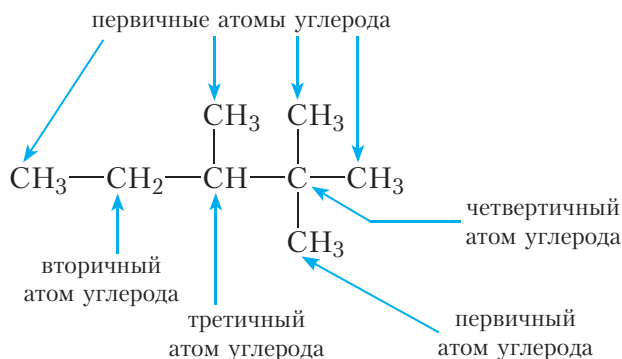


Все углеводороды нециклического строения, в молекулах которых имеются лишь одинарные связи, будут соответствовать данной общей формуле. Такие углеводороды называются *алканами*.

Атом углерода, связанный в углеродной цепи только с одним атомом углерода, называется *первичным*. Первичные атомы углерода являются концевыми элементами углеродной цепи. В молекуле этана оба атома углерода первичные.

Вторичный атом углерода связан с двумя атомами углерода. В молекуле пропана первый и третий атомы углерода являются первичными, второй атом — вторичным.

Третичный атом углерода связан с тремя атомами углерода; *четвертичный* — с четырьмя атомами углерода. Третичные и четвертичные атомы углерода являются точками разветвления углеродной цепи. Такие атомы углерода имеются в молекулах изопентана и неопентана (укажите их самостоятельно).



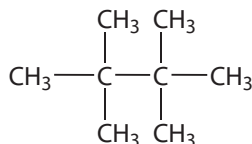
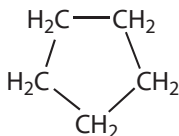
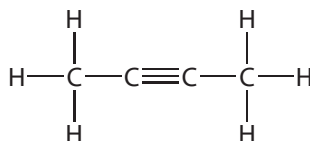
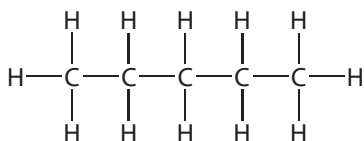
Углеводороды нециклического строения, в молекулах которых имеются только одинарные связи, называются алканами.

Общая формула алканов C_nH_{2n+2} .

Существуют два изомерных алкана состава C_4H_{10} и три изомерных алкана состава C_5H_{12} .

Вопросы и задания

1. Среди перечисленных укажите формулы алканов:

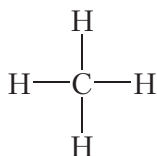


2. Напишите структурные формулы *n*-бутана и изобутана.
3. Что такое изомеры? Почему метан, этан и пропан не имеют изомеров?
4. Напишите структурные формулы всех углеводородов состава C_7H_{16} .
5. Составьте молекулярные формулы алканов, в молекулах которых содержится: а) восемь атомов углерода; б) двадцать атомов водорода.
6. Какое число атомов водорода — чётное или нечётное — может содержаться в составе молекул алканов и почему?
7. Для изомерных углеводородов состава C_4H_{10} укажите первичные, вторичные и третичные атомы углерода.

§ 7. Пространственное строение молекул алканов. sp^3 -Гибридизация

В предыдущем параграфе мы рассмотрели структурные формулы некоторых алканов. Структурные формулы отражают не только состав, но и последовательность соединения атомов в молекуле. В то же время структурные формулы могут не показывать пространственного строения молекулы.

Например, структурную формулу метана часто изображают следующим образом:



Экспериментально установлено, что молекула метана не является плоской, а имеет форму правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а в вершинах — атомы водорода:

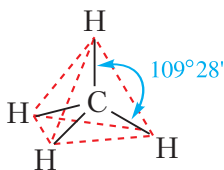
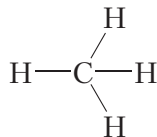


Рис. 7.1. Пространственное строение молекулы метана

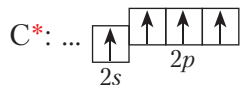
Угол между связями (*валентный угол*) в молекуле метана равен $109^{\circ}28'$.

В структурной формуле метана связи часто изображают под углом 90° . Возможны и другие варианты, например:



Все эти варианты структурных формул являются правильными, так как верно отображают последовательность соединения атомов в молекуле.

Рассмотрим строение молекулы метана более подробно. Образование связей в молекулах происходит в результате перекрывания атомных орбиталей. Строение электронной оболочки атома углерода в возбуждённом состоянии показывает электронно-графическая схема:



В возбуждённом состоянии у атома углерода имеется один электрон на s -орбитали и три электрона на p -орбиталях. При образовании ковалентных связей с атомами водорода возможны два способа перекрывания электронных облаков (рис. 7.2 и 7.3).

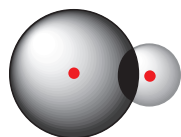


Рис. 7.2. Перекрытие $2s$ -облака атома углерода и $1s$ -облака атома водорода

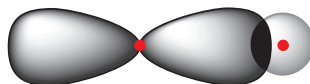


Рис. 7.3. Перекрытие $2p$ -облака атома углерода и $1s$ -облака атома водорода

Связь, образованная в результате перекрытия $2s$ -орбитали атома углерода и $1s$ -орбитали атома водорода (рис. 7.2), должна отличаться от трёх других связей, которые образуются в результате перекрытия $2p$ -орбиталей атома углерода и $1s$ -орбитали атома водорода (рис. 7.3). В действительности все четыре связи в молекуле метана совершенно одинаковы. Для объяснения этого факта используются представления о **гибридизации атомных орбиталей**.

При образовании ковалентных связей в молекуле метана четыре валентные орбитали атома углерода смешиваются и образуют четыре орбитали одинаковой формы (гибридные орбитали):

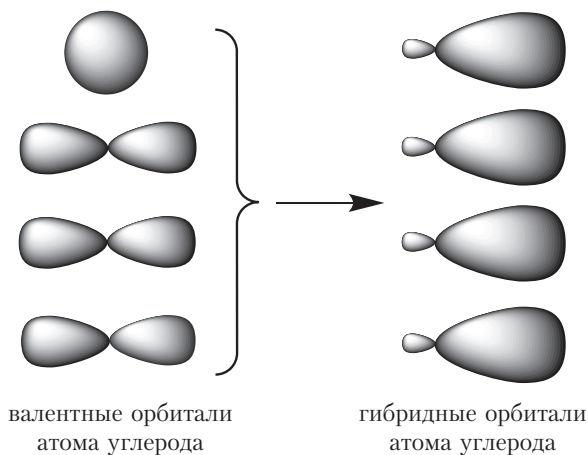


Рис. 7.4. sp^3 -Гибридизация орбиталей атома углерода

Рассмотрим, как располагаются четыре гибридные орбитали атома углерода в пространстве. Электронные облака имеют отрицательный заряд, следовательно, гибридные орбитали должны располагаться таким образом, чтобы электростатическое отталкивание одноименно заряженных

электронов было наименьшим. Данному условию отвечает расположение гибридных орбиталей под углом $109^{\circ}28'$ (рис. 7.5):

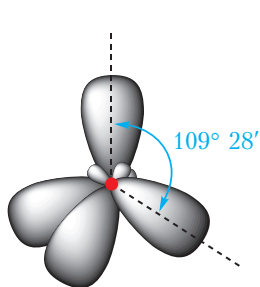


Рис. 7.5. Орбитали sp^3 -гибридизованного атома углерода

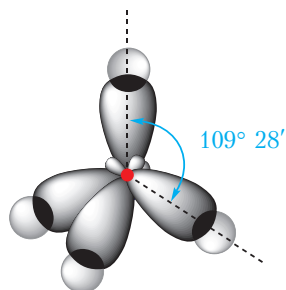


Рис. 7.6. Перекрытие электронных облаков атома углерода и четырёх атомов водорода в молекуле метана

Эти выводы подтверждаются результатами исследования с помощью физико-химических методов. Действительно, молекула метана имеет тетраэдрическую форму, угол между связями С—Н составляет $109^{\circ}28'$ (рис. 7.6).

Из схемы перекрывания электронных облаков в молекуле метана видно, что гибридные электронные облака атома углерода вытянуты к атомам водорода. Такие облака могут сильнее перекрываться с электронными облаками атомов водорода и, следовательно, образовывать более прочные связи.

В *sp^3 -гибридизации* участвуют четыре орбитали атома углерода — одна *s*- и три *p*-орбитали. sp^3 -Гибридные орбитали располагаются в пространстве под углом $109^{\circ}28'$.

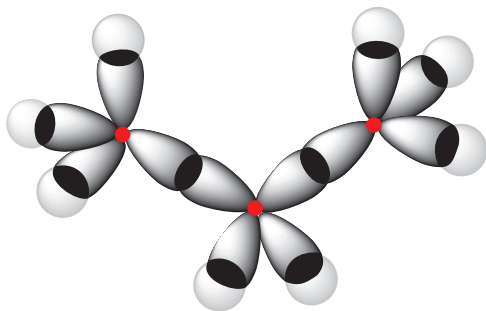


Рис. 7.7. Перекрытие электронных облаков в молекуле пропана C_3H_8

Молекулы других алканов так же, как и молекула метана, построены из sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Каждый sp^3 -гибридизованный атом углерода образует четыре ковалентные связи. Угол между этими связями приблизительно равен 109° (рис. 7.7).

Пространственное строение молекул органических соединений можно наглядно отобразить с помощью шаростержневых моделей.

Моделями атомов углерода являются шарики серого цвета с четырьмя отверстиями; моделями атомов водорода — шарики белого цвета с одним отверстием. Модели ковалентных химических связей — пластмассовые стержни. На рисунке 7.8 показаны шаростержневые модели молекул метана, пропана и *n*-бутана.

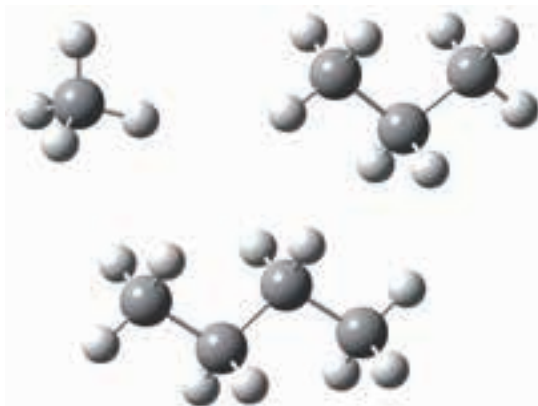
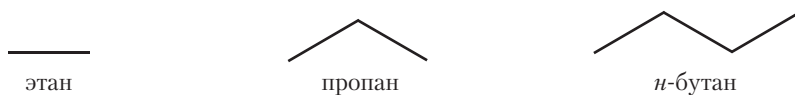


Рис. 7.8. Шаростержневые модели молекул метана, пропана и *n*-бутана

Видно, что атомы углерода в молекулах пропана и *n*-бутана не лежат на одной прямой. Например, углеродная цепь молекулы *n*-бутана имеет форму ломаной линии. Это объясняется тем, что угол между связями $C—C—C$ в молекулах алканов приблизительно равен 109° .

Для изображения структуры алканов и других органических веществ часто используют формулы, в которых вообще не указываются химические символы углерода и водорода. Формулы алканов в этом случае представляют собой ломаные линии, отображающие углеродный скелет молекулы. Такие формулы называются *скелетными формулами*. Очевидно, что скелетные формулы можно записывать для алканов, начиная с этана, при этом формула этана имеет вид чёрточки, а формула пропана представляет собой ломаную линию, состоящую из двух прямых, и т. д.:



Скелетные формулы органических соединений широко используются, наряду с обычными структурными формулами. Преимущество данных формул — компактность и быстрота написания. Кроме этого, скелетные

формулы, в отличие от структурных формул, дают представление о пространственном строении молекул органических соединений.

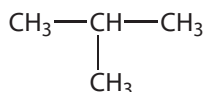
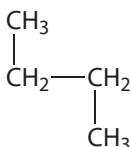
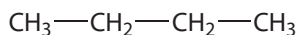
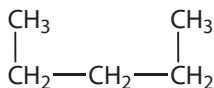
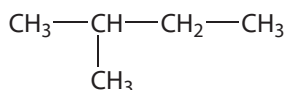
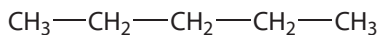
Молекулы алканов построены из sp^3 -гибридизованных атомов углерода.

Каждый sp^3 -гибридизованный атом углерода образует четыре ковалентные связи. Угол между этими связями приблизительно равен 109° .

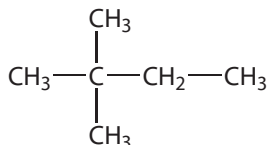
Углеродная цепь молекул алканов имеет форму ломаной линии.

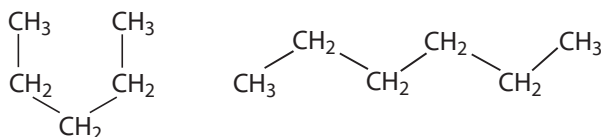
Вопросы и задания

1. Почему молекула метана не является плоской?
2. Изобразите перекрытие электронных облаков в молекуле этана. Укажите приблизительные значения валентных углов в этой молекуле.
3. Алкан, имеющий неразветвлённую цепь из шести атомов углерода, называется *n*-гексан. Составьте структурную формулу *n*-гексана. Почему углеродная цепь молекулы *n*-гексана не является прямой линией, а имеет форму ломаной линии? Может ли углеродная цепь молекулы *n*-гексана принимать другие пространственные формы?
4. Укажите, сколько различных веществ обозначено следующими структурными формулами:



5. Найдите изомеры среди веществ, формулы которых приведены ниже:





6. Чему равны значения длин связей C—C и валентных углов в молекулах алканов?

Лабораторный опыт 1

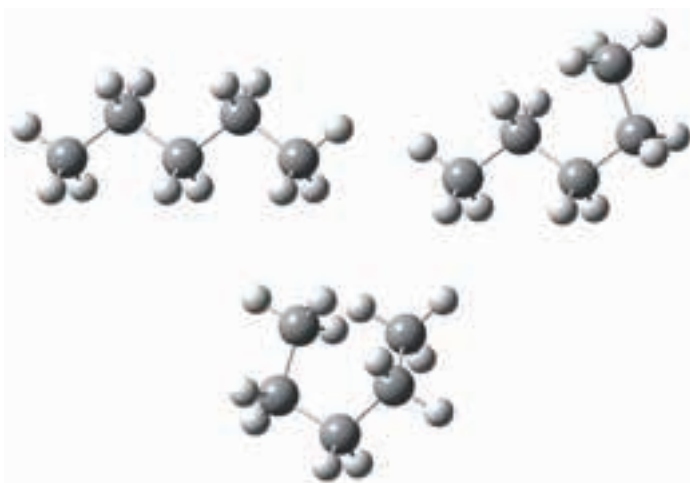
Изготовление шаростержневых моделей молекул углеводородов

Из предложенного комплекта шаров и стержней соберите модели молекул метана, этана, пропана, *n*-бутана и *n*-пентана.

В молекулах алканов легко происходит вращение вокруг связей углерод-углерод (видео 7.1). Благодаря этому, углеродная цепь молекул алканов может принимать различные пространственные формы. Путём вращения вокруг связей углерод-углерод придайте шаростержневой модели молекулы *n*-пентана пространственные формы, представленные на рисунке:



Видео 7.1.
Вращение вокруг
связи C—C



Шаростержневые модели молекулы *n*-пентана

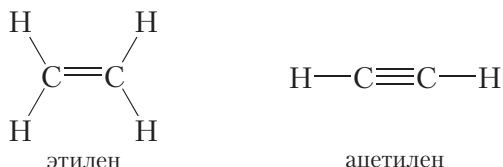
Нарушается ли последовательность соединения атомов в молекуле при вращении вокруг связей углерод-углерод? Являются ли структуры, представленные на рисунке, изомерами?

Соберите шаростержневые модели изомеров *n*-пентана. Можно ли получить эти модели, исходя из модели *n*-пентана, путём вращения вокруг связей углерод-углерод?

§ 8. Гомологический ряд и физические свойства алканов

Из материала предыдущих параграфов вы познакомились с органическими соединениями, относящимися к классу *алканов*. Алканы называют также *предельными* углеводородами. Название предельные углеводороды обусловлено тем, что молекулы алканов содержат предельно возможное число атомов водорода.

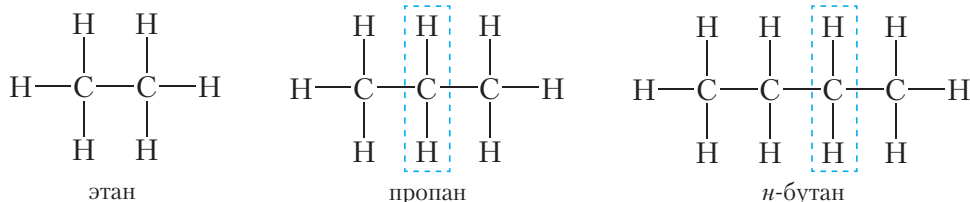
Атомы углерода в молекулах алканов соединены только одинарными связями. Такие вещества называют *насыщенными*. В отличие от насыщенных углеводородов, в молекулах *ненасыщенных* соединений имеются атомы углерода, связанные двойными или тройными связями. Примеры ненасыщенных углеводородов:



Ненасыщенные углеводороды будем изучать позднее, пока сосредоточим внимание на насыщенных углеводородах — алканах.

Мы пока познакомились лишь с несколькими представителями алканов, однако очевидно, что соединений этого класса может быть огромное число, как за счёт возможности образования углеродных цепей различной длины, так и за счёт изомерии. Состав всех алканов описывается общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Легко видеть, что состав молекулы этана отличается от состава молекулы метана на один атом углерода и два атома водорода — CH_2 . Такую же разницу в составе имеют молекулы пропана и этана, *n*-бутана и пропана:



В то же время состав *n*-бутана и этана различается на две группы CH_2 . Таким образом, молекулы алканов по составу отличаются друг от друга на одну или несколько групп CH_2 . При этом молекулы алканов имеют сходное строение: связи между атомами углерода одинарные, остальные

связи углерод образует с водородом. Поэтому разные алканы имеют похожие химические свойства.

Вещества, сходные по строению и химическим свойствам и отличающиеся по составу молекул на одну или несколько групп CH_2 , называются **гомологами** и образуют **гомологический ряд**.

Например, метан, этан и пропан являются гомологами.

Понятие «гомологический ряд» является важным в органической химии. По причине огромного множества органических соединений, изучение химических свойств каждого органического вещества не представляется возможным, поэтому сходные по строению вещества объединяют в гомологические ряды и изучают общие свойства представителей данного гомологического ряда. Мы не будем рассматривать отдельно химические свойства метана, затем свойства этана и т. д. Вместо этого изучим свойства, присущие всем алканам.

Рассмотрим физические свойства алканов. В таблице 8.1 приведены температуры кипения неразветвлённых алканов, молекулы которых содержат от одного до десяти атомов углерода.

Таблица 8.1. Температуры кипения неразветвлённых алканов

Молекулярная формула	Структурная формула	Температура кипения ($t_{\text{кип}}$, °C)
CH_4	CH_4	-162
C_2H_6	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	-89
C_3H_8	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	-42
C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_2\text{—CH}_3$	-0,5
C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_3\text{—CH}_3$	36
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_4\text{—CH}_3$	69
C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_5\text{—CH}_3$	98
C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_6\text{—CH}_3$	126
C_9H_{20}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_7\text{—CH}_3$	151
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_8\text{—CH}_3$	174

Из данных таблицы видно, что температуры кипения метана, этана, пропана и *n*-бутана ниже 0 °С, следовательно, эти вещества при нормальных условиях должны быть газообразными. Действительно, метан, этан, пропан и *n*-бутан при комнатной температуре являются бесцветными газами. Алканы с большим числом атомов углерода в молекуле (от 5 до 15) представляют собой жидкости со специфическим запахом. Эти алканы входят в состав бензина, керосина, многих растворителей. Алканы с ещё большим числом атомов углерода в молекуле (от 16 и более) представляют собой твёрдые вещества. Они хорошо знакомы вам — из твёрдых алканов изготавливают парафиновые свечи. Название *парафины* (от лат. *parum* — мало и *affinis* — имеющий сродство) — ещё одно название алканов. Это название указывает на низкую химическую активность алканов, химические свойства которых будут рассмотрены в дальнейшем.

Алканы нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях. Вспомните правило, известное вам из курса неорганической химии, «подобное растворяется в подобном». Это значит, что обычно хорошо смешиваются между собой вещества, имеющие сходное строение. Например, вода, молекулы которой являются полярными, хорошо растворяет вещества с ионными и ковалентными полярными связями — кислоты, щёлочи, соли. Напротив, вещества, молекулы которых образованы ковалентными неполярными либо малополярными связями, не растворяются в воде, зато растворяются в жидкостях, состоящих из неполярных молекул. Приведём пример: пятно от машинного масла на ткани практически невозможно удалить с помощью воды, но оно может быть с успехом удалено бензином, поскольку машинное масло и бензин состоят из веществ сходного строения, углеводородов.

Жидкие и твёрдые алканы имеют плотность менее 1 г/см³, то есть меньше плотности воды. Если поместить в химический стакан воду, а затем добавить пентан, то полученная смесь разделится на два слоя, причём пентан соберётся в верхней части, а снизу будет вода (рис. 8.1).

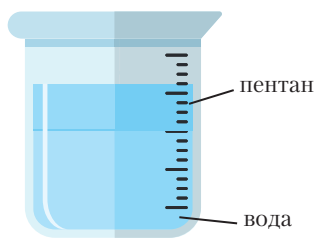


Рис. 8.1. Расслоение смеси пентана с водой

Такой же эффект наблюдается при попадании нефти в воду. При этом на поверхности воды образуется плёнка из нефти, что наносит огромный ущерб живым организмам. Поэтому аварии, связанные с разливом нефти, особенно опасны для окружающей среды.

Углеводороды, в молекулах которых атомы углерода соединены только одинарными связями, называются насыщенными.

Алканы являются насыщенными углеводородами.

Алканы называют также предельными углеводородами, поскольку молекулы алканов содержат предельно возможное число атомов водорода.

Молекулы алканов имеют сходное строение и по составу отличаются друг от друга на одну или несколько групп CH_2 .

Вещества, сходные по строению и химическим свойствам, отличающиеся по составу молекул на одну или несколько групп CH_2 , называются гомологами и образуют гомологический ряд.

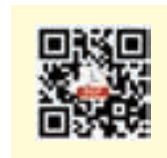
В гомологическом ряду алканов по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле растут температуры кипения.

Алканы не растворяются в воде, но растворяются в органических растворителях.

Вопросы и задания

1. Почему алканы называют предельными и насыщенными углеводородами?
2. Какие соединения образуют гомологический ряд? Являются ли гомологами метан и этилен?
3. Алкан, имеющий неразветвлённую цепь из пяти атомов углерода, называется *n*-пентан. Составьте формулы двух изомеров и двух гомологов *n*-пентана. Является ли углеводород состава C_7H_{16} гомологом пентана?
4. Приведите формулы газообразных при нормальных условиях алканов. Изобутан (изомер *n*-бутана) имеет температуру кипения, равную -12°C . В каком агрегатном состоянии находится изобутан при нормальных условиях?
5. В процессе ремонта автомобилей загрязнённые машинным маслом детали иногда промывают керосином. Можно ли для этой цели использовать воду либо водные растворы кислот или щелочей и почему?
6. Алканы содержатся в нефти. Какие физические свойства алканов объясняют образование плёнки на поверхности воды при попадании в неё нефтепродуктов?
7. Постройте график зависимости температуры кипения алканов от числа атомов углерода в их молекулах.
8. Среди перечисленных укажите формулы предельных углеводородов: C_2H_6 , C_3H_6 , C_8H_{14} , C_9H_{20} .

Вы можете познакомиться с особенностями газообразного состояния вещества, перейдя по ссылке в QR-коде.

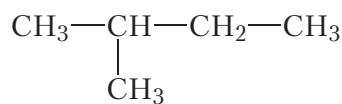


* Закон Авогадро.
Относительная плотность газов. Объёмная доля газа в смеси

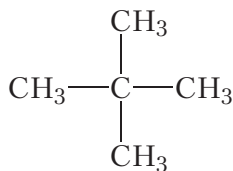
§ 9. Номенклатура алканов

В молекулах органических веществ атомы углерода, соединённые посредством ковалентных связей, могут образовывать линейные, разветвлённые и циклические структуры. Этим объясняется многообразие органических соединений, число которых намного больше, чем число известных неорганических веществ.

Многие органические вещества имеют одинаковый состав, но разное строение молекул. Вы уже знаете, что такие вещества называются изомерами. В случае алканов явление изомерии проявляется, начиная с четвёртого представителя гомологического ряда — бутана C_4H_{10} , для которого существует два изомера. Пентан C_5H_{12} имеет три изомера:

*n*-пентан

изопентан



неопентан

Рис. 9.1. Изомерные пентаны

Понятно, что название пентан является недостаточным, поскольку оно не показывает, о каком изомере (*n*-пентане, изопентане или неопентане) идёт речь.

Для алканов с большим числом атомов углерода в молекуле число изомеров огромно. Например, возможно существование 36 797 588 изомерных алканов состава $C_{25}H_{52}$, это почти сорок миллионов веществ! Возникает вопрос: как называть эти вещества? Для решения этой проблемы были разработаны правила составления названий органических соединений (номенклатура). В настоящее время наиболее широко используется номенклатура ИЮПАК (IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry).

Рассмотрим основные принципы номенклатуры органических соединений на примере алканов.

Углеродная цепь в молекулах алканов может иметь линейное и разветвлённое строение. Сначала рассмотрим названия неразветвлённых (нормальных) алканов (табл. 9.1).

Таблица 9.1. Формулы и названия неразветвлённых алканов

Молекулярная формула	Структурная формула	Название
CH_4	CH_4	метан
C_2H_6	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	этан
C_3H_8	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—H}_3$	пропан
C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_2\text{—CH}_3$	<i>n</i> -бутан
C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{—CH}_3$	<i>n</i> -пентан
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_4\text{—CH}_3$	<i>n</i> -гексан
C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3$	<i>n</i> -гептан
C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_6\text{—CH}_3$	<i>n</i> -октан
C_9H_{20}	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH}_3$	<i>n</i> -нонан
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_8\text{—CH}_3$	<i>n</i> -декан

Названия первых четырёх представителей гомологического ряда алканов — метана, этана, пропана, бутана — являются исторически сложившимися (*тривиальными*). Названия последующих алканов состоят из греческого числительного, обозначающего число атомов углерода в молекуле алкана, и суффикса *-ан*. Обратите внимание, что, начиная с бутана, в начале названия ставят букву «*n*». Это объясняется тем, что у бутана и последующих алканов имеются изомеры. Буква «*n*» в начале названия обозначает углеводород с неразветвлённой (нормальной) углеродной цепью.

Составить название **разветвлённого** алкана несколько сложнее. Будем руководствоваться очевидным принципом: если объект невозможно назвать целиком, разделим его на части и будем называть по частям. При этом логично представить молекулу разветвлённого строения как подобие дерева, имеющего ствол, к которому в определённых местах прикреплены веточки (рис. 9.2). В роли ствола — выступает самая длинная углеродная цепь, такую цепь называют **главной цепью**. «Веточки», соединённые со «стволом», представляют собой группы атомов $\text{CH}_3\text{—}$, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ и т. д. Такие группы называются **алкильными радикалами**, или **алкильными группами**.

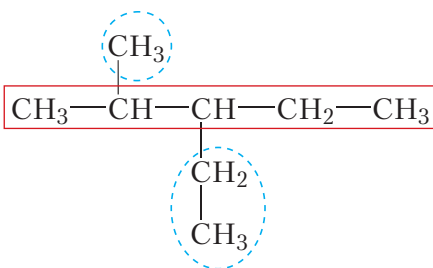


Рис. 9.2. Структурная формула разветвлённого алкана (главная цепь выделена красным цветом, алкильные радикалы — синим)

Алкильный радикал образуется в результате отрыва от молекулы алкана одного атома водорода. Разветвлённый алкан, представленный на рисунке 9.2, можно рассматривать как продукт замещения атомов водорода в неразветвлённом алкане (*n*-пентане) на алкильные радикалы (CH_3- и CH_3-CH_2-). Поэтому алкильные радикалы называют *заместителями*.

Название алкильного радикала составляют аналогично названию алкана, заменяя суффикс *-ан* на *-ил* (табл. 9.2).

Таблица 9.2. Формулы и названия алкильных радикалов

Молекулярная формула	Структурная формула	Название
CH_3-	CH_3-	метил
C_2H_5-	CH_3-CH_2-	этил
C_3H_7-	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	пропил

Перед построением названия атомы углерода в главной цепи нумеруют, начиная с того конца, к которому ближе разветвление:

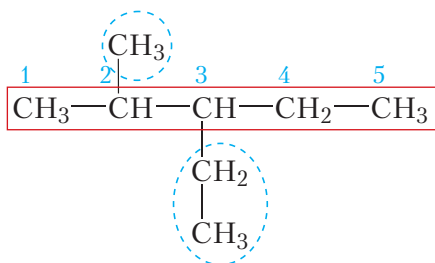
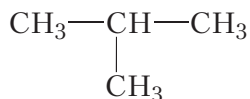


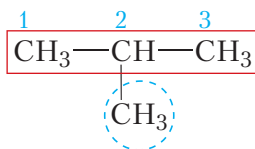
Рис. 9.3. Структурная формула разветвлённого алкана с пронумерованными атомами углерода главной цепи

В названии алкильные заместители перечисляют в алфавитном порядке, указывая цифрами положение каждого заместителя в главной цепи. В соответствии с приведёнными правилами название данного алкана 2-метил-3-этилпентан. Рассмотрим подробнее принципы построения названий алканов на конкретных примерах.

Пример 1. Назовём простейший алкан разветвлённого строения:

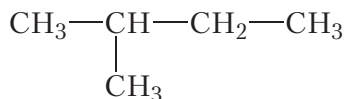


Главная цепь данной молекулы состоит из трёх атомов углерода. Алкан с таким числом атомов углерода называется пропан. К этой цепи в положении 2 присоединена метильная группа $\text{CH}_3\text{—}$.

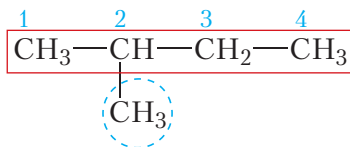


Название вещества **2-метилпропан**.

Пример 2. Составим название одного из изомеров пентана:

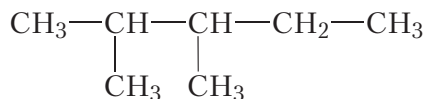


Находим в структурной формуле самую длинную углеродную цепь. Атомы углерода этой цепи нумеруем, начиная с того конца, к которому ближе разветвление:

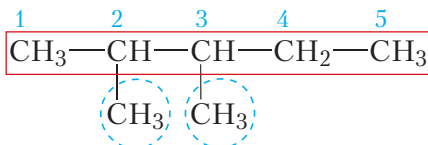


Как видно, главная цепь содержит четыре атома углерода. Алкан с четырьмя атомами углерода в молекуле — бутан. К атому углерода под номером 2 главной цепи присоединена метильная группа $\text{CH}_3\text{—}$. Следовательно, углеводород будет называться **2-метилбутан**.

Пример 3. Составим название одного из изомеров гептана:



Главная цепь содержит пять атомов углерода. Алкан с пятью атомами углерода — пентан.

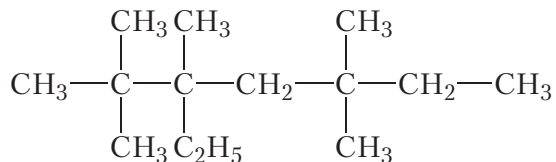


Данный пример интересен тем, что к главной цепи присоединены две метильные группы, они связаны со вторым и третьим атомами углерода. Отметим, что при наличии в молекуле нескольких одинаковых алкильных радикалов, их число обозначается дополнительной приставкой, например: *диэтил*-, *трипропил*-, *пентаметил*- и т. д. Поэтому в названии рассматриваемого алкана, перед названием углеводородного радикала (*метил*-) необходимо поставить приставку *ди*-. Название соединения **2,3-диметилпентан**.

Пример 4. Решим обратную задачу — напомним структурную формулу алкана по его названию. Название алкана: 2,2,3,5,5-пентаметил-3-этилгептан.

Из названия видно, что главная цепь состоит из семи атомов углерода (гептан), к которой в положениях 2, 3 и 5 присоединены пять метильных групп и в положении 3 — одна этильная группа.

Изображая цепь из семи атомов углерода и присоединяя к ней в соответствующих положениях перечисленные группы, получаем формулу вещества:



Как видно, принципы номенклатуры ИЮПАК позволяют дать названия алканам достаточно сложного строения и написать формулу вещества по его названию.

Для построения названий органических веществ используют номенклатуру ИЮПАК.

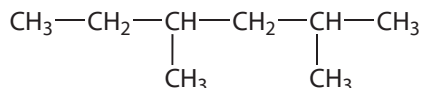
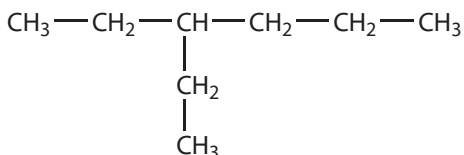
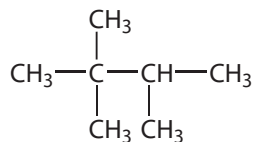
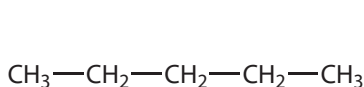
При построении названия разветвлённый алкан рассматривают как продукт замещения атомов водорода в неразветвлённом алкане на алкильные радикалы.

Название алкана состоит из названия главной цепи и названий заместителей с указанием их положения.

Вопросы и задания

1. Приведите структурные формулы углеводородных радикалов метила, этила и пропила.

2. Назовите по номенклатуре ИЮПАК вещества, формулы которых:



3. Составьте структурные формулы всех изомеров *n*-гексана. Назовите эти вещества по номенклатуре ИЮПАК.

4. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

- 2,4-диметилгептан;
- 3,3-диэтилгексан;
- 2,3,3,4-тетраметил-4,5-диэтилоктан.

5. Какие из приведённых названий алканов составлены правильно:

- 2,3,4-триметил-2-этилпентан;
- 1,1-диметил-3-этилпентан;
- 2,2,4,5-тетраметил-3-этилгептан;
- 3,3-диэтилпентан;
- 4,5-диметил-4-этилгексан?

Исправьте допущенные ошибки.

§ 10. Химические свойства, получение и применение алканов

Существует огромное число различных алканов. Их многообразие объясняется как возможностью образования углеродных цепей различной длины, так и изомерией. В связи с этим изучать химические свойства каждого алкана отдельно не представляется возможным. В то же время молекулы различных алканов имеют сходное строение: атомы углерода соединены между собой и атомами водорода одинарными ковалентными связями. Учитывая это, можно ожидать, что химические свойства различных алканов будут во многом сходными.

Все алканы характеризуются низкой химической активностью. Они не взаимодействуют с растворами кислот, оснований, солей. На них не действует такой сильный окислитель, как KMnO_4 , и такие сильные восстановители, как щелочные металлы. Вы знаете, что щелочные металлы очень активны и реагируют практически со всеми веществами, с которыми соприкасаются, в том числе легко окисляются кислородом воздуха. Чтобы уберечь щелочные металлы от окисления, их хранят под слоем керосина — смеси, состоящей в основном из насыщенных углеводородов. При этом алканы, входящие в состав керосина, не реагируют со щелочными металлами.

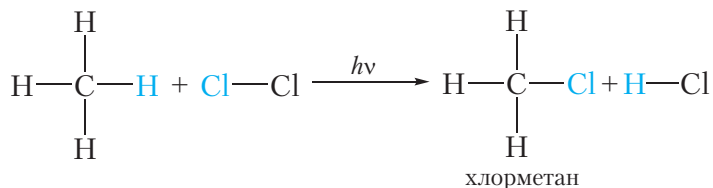
Из-за низкой химической активности алканов реакции с их участием протекают в жёстких условиях (при *нагревании* или *облучении ультрафиолетовым излучением*).

Мы изучим реакции алканов с галогенами (Cl_2 и Br_2) и кислородом (O_2), а также превращения, которые они претерпевают при нагревании.

1. Галогенирование. Взаимодействие с галогенами

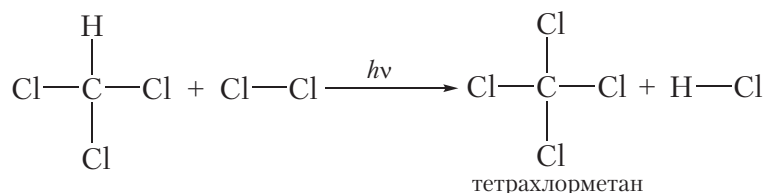
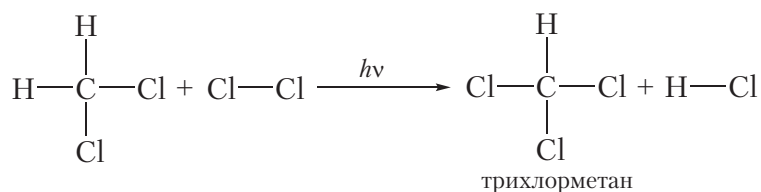
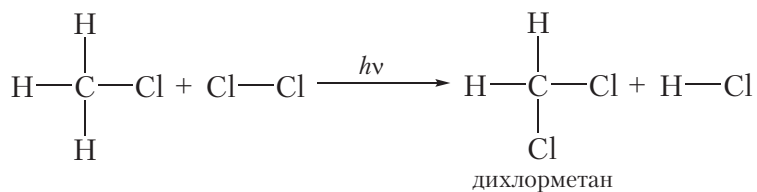
Взаимодействие алканов с галогенами — хлором и бромом — протекает при *нагревании* или *облучении ультрафиолетовым излучением*.

Если смесью газообразных метана и хлора заполнить стеклянный сосуд и поместить его в тёмное место, реакция протекать не будет. Однако при нагревании смеси или облучении её ультрафиолетовым излучением протекает химическая реакция замещения атомов водорода в молекуле метана на атомы хлора:

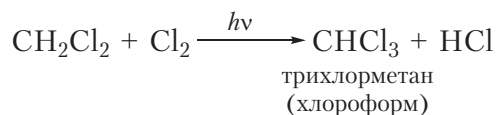
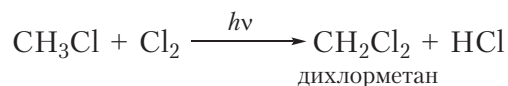
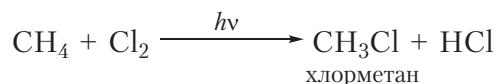


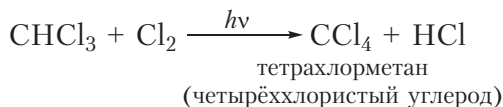
В уравнениях реакций, протекающих при облучении, над стрелкой записывают буквы $h\nu$. Данная реакция называется реакцией *галогенирования* и относится к реакциям *замещения*.

Если только один атом водорода в молекуле замещается на атом галогена, то реакцию называют *моногоалогенирование*. Приведённая выше реакция является реакцией монохлорирования метана. В избытке хлора оставшиеся три атома водорода молекулы метана могут последовательно замещаться на галоген:



Приведём уравнения реакций всех четырёх стадий хлорирования метана с использованием молекулярных формул:

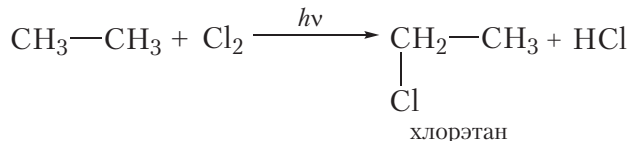




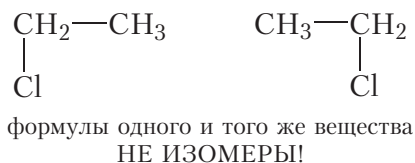
Рассмотрим реакции монохлорирования гомологов метана.

Монохлорирование этана

Для этана уравнение реакции следующее:



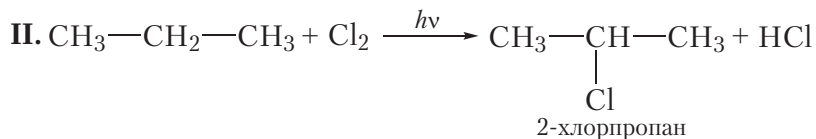
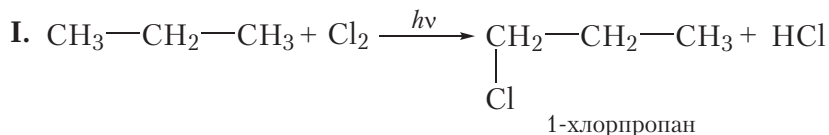
Отметим, что в названии «хлорэтан» нет необходимости указывать цифрой положение атома хлора. Это связано с тем, что при замещении любого атома водорода в молекуле этана на атом хлора образуется одно и то же вещество:



Таким образом, при монохлорировании этана так же, как и в случае метана, получается только одно органическое вещество — хлорэтан.

Монохлорирование пропана

При монохлорировании пропана образуется смесь двух органических веществ:

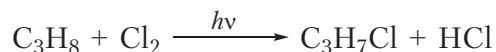


В случае I происходит замещение на галоген атома водорода при первом атоме углерода, продукт реакции 1-хлорпропан. В случае II замещается

атом водорода при *втором* атоме углерода, продуктом реакции является 2-хлорпропан. Обратите внимание на то, что при построении названий нумерацию атомов углерода начинают с того конца углеродной цепи, к которому ближе расположен атом хлора.

В результате реакции монохлорирования пропана образуются два продукта: 1-хлорпропан и 2-хлорпропан, имеющие одинаковые молекулярные формулы C_3H_7Cl . Это неудивительно, ведь 1-хлорпропан и 2-хлорпропан — изомеры.

Если мы запишем уравнение реакции монохлорирования пропана с использованием молекулярных формул, оно будет выглядеть следующим образом:



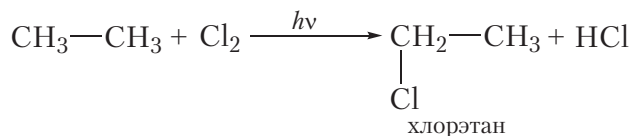
Уравнение реакции, записанное в таком виде, не только не позволяет определить, какой именно продукт (1-хлорпропан или 2-хлорпропан) имеется в виду, но и приводит к распространённому заблуждению, что при монохлорировании пропана образуется только один органический продукт — C_3H_7Cl , хотя на самом деле их два. Поэтому в органической химии при записи уравнений реакций обычно используют структурные, а не молекулярные формулы веществ.

В результате хлорирования алканов происходит замещение одного или нескольких атомов водорода в молекуле алкана на атомы галогена. Поэтому получающиеся органические вещества называют **галогенпроизводными алканов**.

Пример. Замещение двух атомов водорода хлором в молекуле этана.

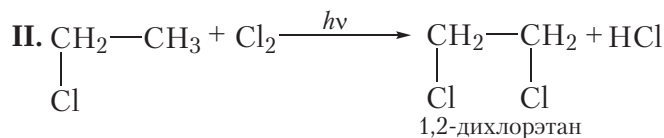
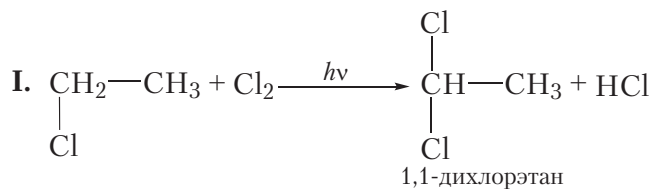
Реакция протекает в два этапа.

а) Первая стадия хлорирования этана. На первой стадии происходит замещение одного атома водорода. При этом образуется только одно органическое вещество — хлорэтан:



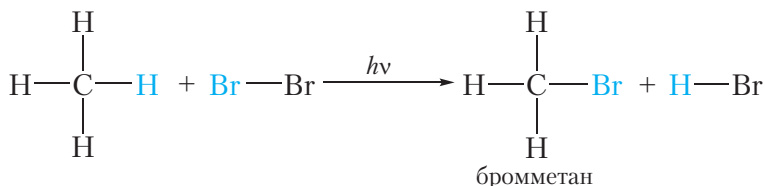
б) Вторая стадия хлорирования этана. На данной стадии происходит взаимодействие молекулы хлора с молекулой хлорэтана, образовавшегося

на первой стадии. Очевидно, что при этом могут образоваться два органических вещества:



Действительно, в результате хлорирования этана можно получить смесь двух дихлорпроизводных.

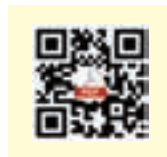
Алканы вступают в реакции замещения также с бромом. Например:



В заключение ещё раз обратим внимание, что реакции алканов с хлором и бромом протекают в жёстких условиях: при облучении или нагревании.

С механизмом реакции галогенирования алканов вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.

В реакциях галогенирования атомы водорода в молекуле алкана замещаются на атомы галогена, при этом углеродная цепь молекулы сохраняется. В других реакциях алканов их углеродный скелет изменяется или полностью разрушается. Рассмотрим такие реакции.

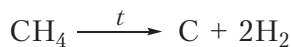


* Свободнорадикальный механизм

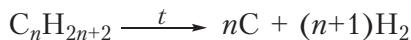
2. Пиролиз

При сильном нагревании алканов в их молекулах происходит разрыв связей С—С и С—Н. В результате молекулы алканов могут быть полностью разрушены с образованием углерода и водорода. Разложение

веществ при высоких температурах называют **пиролизом** (от греч. *пиро* — огонь, жар и *лизис* — разложение, распад). Например:



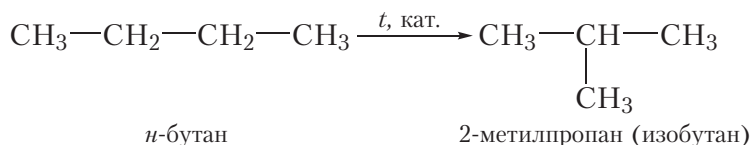
Общая схема реакции пиролиза алканов (n — число атомов углерода в молекуле алкана):



Эту реакцию используют в промышленности для получения сажи и водорода.

3. Изомеризация

Ещё одним химическим свойством алканов является **изомеризация**, то есть превращение одного изомера в другой. Это свойство возможно для алканов, начиная с бутана, так как метан, этан и пропан изомеров не имеют. Реакция изомеризации протекает при пропускании алкана через реактор, нагретый до высокой температуры, в присутствии катализатора. При этом молекулы алканов линейного строения превращаются в молекулы разветвлённого строения, например реакция изомеризации *n*-бутана:

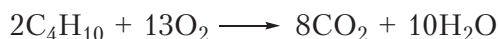


4. Горение. Взаимодействие с кислородом

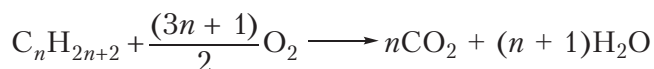
Важнейшее свойство алканов — **горение**. Алканы воспламеняются при поджигании. Уравнение реакции горения метана:



Эта реакция вам хорошо знакома, она протекает при поджигании газа в кухонной газовой плите, ведь метан — основной компонент природного газа. Смесью пропана и изомерных бутанов наполняют газовые баллоны. Уравнения реакций горения этих алканов:



Последующие члены гомологического ряда алканов также горят при поджигании. Можно записать общее уравнение реакции горения:



Видно, что при горении атомы водорода из молекулы алкана переходят в молекулы воды, а атомы углерода — в молекулы углекислого газа. Если горение алкана происходит в условиях недостатка кислорода, то, наряду с углекислым газом (CO_2), может образоваться угарный газ (CO) или углерод (C) в виде сажи:



Отметим, что свойство гореть в кислороде присуще почти всем органическим соединениям. Поскольку все органические вещества содержат углерод, то при их горении могут образовываться оксиды углерода и сажа.

Образование угарного газа (CO) при неполном сгорании органического вещества смертельно опасно из-за высокой токсичности CO . Отравление угарным газом может произойти при неправильной эксплуатации печей и каминов.

Как видно, химические свойства алканов не отличаются большим разнообразием. Для них характерны в основном реакции окисления (в частности, горения), разложения и изомеризации при высокой температуре, а также реакции замещения, в результате которых получают галогенпроизводные алканов.

Получение и применение алканов

Алканы входят в состав природного газа и нефти, поэтому основной метод их получения — выделение из природных источников (природного газа и нефти).

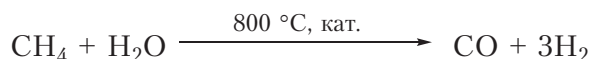
Вместе с тем, алканы могут быть получены из других органических веществ. Эти реакции мы будем рассматривать по мере дальнейшего изучения органической химии.



* Другие методы получения алканов

При горении алканов выделяется большое количество теплоты. В связи с этим, алканы используются в качестве топлива. Мы уже говорили, что метан является основным компонентом природного газа. Смесью пропана и изомерных бутанов заполняют газовые баллоны. Жидкие алканы входят в состав бензина и дизельного топлива.

Другим направлением использования алканов является получение из них различных веществ. То есть алканы применяются в качестве сырья в химической промышленности. Взаимодействием метана с водяным паром получают водород:



Этот процесс называют конверсией метана. Образующаяся смесь водорода и оксида углерода(II) называется *синтез-газом*. Из водорода, выделенного из синтез-газа, и азота воздуха получают аммиак. Эти процессы осуществляют в больших масштабах на предприятии ОАО «Гродно Азот».

Из алканов получают углеводороды с двойными и тройными связями (ненасыщенные углеводороды). Эти углеводороды являются химически более активными, и из них синтезируют множество полезных органических веществ. Способы получения и свойства ненасыщенных углеводородов рассмотрим в следующих параграфах.

Молекулы различных алканов имеют сходное строение, поэтому алканы обладают сходными химическими свойствами.

Алканы при повышенной температуре или облучении вступают в реакции замещения с галогенами (хлором и бромом), в результате которых углеродный скелет молекулы алкана сохраняется, а атомы водорода замещаются атомами галогенов.

При сильном нагревании алканов в их молекулах происходит разрыв связей С—С и С—Н. В результате молекулы алканов могут быть полностью разрушены с образованием углерода и водорода (пиролиз).

Нагревая алканы неразветвлённого строения в присутствии катализатора, можно получить разветвлённые алканы (изомеризация).

Алканы сгорают в кислороде. В результате реакции могут образовываться CO_2 , CO , C и H_2O .

Алканы содержатся в природном газе и нефти.

Алканы в основном используются в качестве топлива, а также для получения других веществ (водород, ненасыщенные углеводороды).

Вопросы и задания

1. Напишите уравнение реакции монобромирования этана.
2. Напишите уравнения реакций, которые протекают при взаимодействии *n*-бутана с хлором. Считайте, что только один атом водорода в молекуле *n*-бутана замещается на хлор. Подпишите названия образующихся органических веществ.
3. Сколько хлорпроизводных можно получить в результате хлорирования этана? Напишите уравнения реакций получения всех возможных хлорпроизводных этана, назовите хлорпроизводные. Можно ли при записи уравнений реакций в данном случае использовать молекулярные формулы?
4. Напишите уравнение реакции горения бутана в избытке кислорода. Какой объём (н. у.) углекислого газа образуется при сжигании 1 моль бутана?
5. Напишите уравнение реакции пиролиза метана с образованием водорода и углерода. Найдите массу углерода, который может быть получен при полном разложении 44,8 дм³ (н. у.) метана.
6. Назовите основные области применения алканов.

§ 11. Установление формулы органического вещества

Установление строения химического соединения является предметом научного исследования. Сложность данной проблемы зависит от сложности строения соединения. Первым этапом исследования, как правило, является определение молекулярной формулы вещества. Рассмотрим некоторые способы установления формул органических веществ на достаточно простых примерах.

Пример 1. *Более двух столетий назад химики уже умели определять качественный и количественный состав веществ. Например, было известно, что в состав одного из органических веществ входят углерод и водород, причём массовая доля углерода составляет 75 %, а водорода — 25 %. То есть в 100 г вещества содержится 75 г углерода и 25 г водорода. Используя эти данные, определите формулу органического вещества.*

Поскольку неизвестное органическое вещество состоит только из углерода и водорода, то его молекулярную формулу можно представить в виде C_xH_y . Таким образом, решение задачи сводится к нахождению индексов x и y в формуле вещества. Индексы x и y в формуле показывают количества атомов углерода и водорода в молекуле органического вещества, поэтому на первом этапе решения подобных задач необходимо найти простейшее целочисленное соотношение между количеством атомов углерода и водорода в неизвестном веществе:

$$x : y = n(C) : n(H).$$

По условию, масса атомов углерода равна 75 г, водорода — 25 г. Тогда:

$$x : y = n(C) : n(H) = \frac{m(C)}{M(C)} : \frac{m(H)}{M(H)} = \frac{75}{12} : \frac{25}{1} = 6,25 : 25.$$

Точность промежуточных вычислений должна соответствовать точности исходных данных, то есть промежуточные значения должны содержать не меньше значащих цифр, чем данные задачи.

Видно, что полученное соотношение не является целочисленным. Чтобы получить целочисленные значения индексов x и y , выполняют следующие действия: сначала все числа полученного соотношения делят на наименьшее (в одном случае уже будет единица), и при необходимости умножают полученные числа на натуральное число (2, 3 и т. д.) для получения целочисленного соотношения:

$$x : y = \frac{6,25}{6,25} : \frac{25}{6,25} = 1,00 : 4,00, \text{ или } 1 : 4.$$

Тогда формула соединения — CH_4 . Это вещество нам хорошо известно, оно называется **метан**.

Ответ: CH_4 .

Пример 2. *Некоторое органическое вещество состоит из углерода и водорода. Массовая доля углерода в веществе составляет 82,8 %. Установите молекулярную формулу вещества.*

Поскольку неизвестное органическое вещество состоит только из углерода и водорода, то его формула — C_xH_y . В условии задачи даны массовые доли элементов в веществе. В таких случаях при решении задачи удобно рассмотреть определённую массу вещества, которую обычно принимают

равной 100 г. В этом случае массовые доли элементов будут совпадать по величине с их массами. Тогда простейшее целочисленное соотношение индексов в формуле вещества:

$$x : y = n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{82,8}{12} : \frac{17,2}{1} = 6,90 : 17,2 = 1,00 : 2,49 = 2,00 : 4,98, \text{ или } 2 : 5.$$

Следовательно, *простейшая формула* органического вещества — C_2H_5 . Устойчивого органического вещества с такой формулой не существует. Действительно, формула C_2H_5 соответствует этильному радикалу. Чтобы определить *истинную формулу* органического вещества, будем учитывать, что удвоение, утроение и т. д. индексов в формуле не изменяет соотношение между ними. Удвоив индексы в *простейшей формуле* C_2H_5 , получим формулу C_4H_{10} . Эта формула соответствует углеводороду **бутану**. Таким образом, *истинная формула* вещества — C_4H_{10} .

Ответ: C_4H_{10} .

В рассмотренных примерах для определения формулы органического вещества нам было достаточно знать лишь массовые доли элементов в веществе. В то же время, в некоторых случаях, зная лишь массовые доли элементов в веществе, можно определить только простейшую, но не истинную формулу. В таких случаях для установления *истинной формулы* необходимы дополнительные данные. Как правило, это сведения о молярной массе соединения.

Пример 3. Молярная масса углеводорода равна 42 г/моль. Массовая доля углерода в углеводороде составляет 85,7 %. Установите молекулярную формулу углеводорода.

Формула углеводорода — C_xH_y . Найдём простейшее целочисленное соотношение индексов в формуле вещества:

$$x : y = n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{85,7}{12} : \frac{14,3}{1} = 7,14 : 14,3 = 1,00 : 2,00, \text{ или } 1 : 2.$$

Следовательно, *простейшая формула* углеводорода — CH_2 . Удвоив индексы в *простейшей формуле* CH_2 , получим формулу C_2H_4 . Эта формула соответствует углеводороду **этилену**. Если утроить индексы в *простейшей формуле* CH_2 , то получится формула C_3H_6 . Данная формула соответствует углеводороду **пропилену**. То есть, найденному соотношению индексов соответствует множество веществ, поэтому в данном случае, используя лишь

массовые доли элементов, невозможно установить истинную формулу вещества.

Для установления истинной формулы сравним молярную массу углеводорода с молярной массой простейшей формулы CH_2 :

$$\frac{M(\text{углеводорода})}{M(\text{CH}_2)} = \frac{42}{14} = 3.$$

Следовательно, чтобы получить истинную формулу, необходимо увеличить индексы в простейшей формуле CH_2 в 3 раза. Тогда истинная формула углеводорода — C_3H_6 .

Ответ: C_3H_6 .

В составе органических соединений, наряду с углеродом и водородом, часто присутствует кислород. Выведем молекулярную формулу кислородсодержащего соединения.

Пример 4. Установите простейшую формулу вещества, содержащего 37,50 % углерода, 12,50 % водорода и 50,00 % кислорода (по массе).

Простейшее целочисленное соотношение индексов в формуле вещества:

$$\begin{aligned} x : y : z = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) &= \frac{37,50}{12} : \frac{12,50}{1} : \frac{50,00}{16} = \\ &= 3,125 : 12,50 : 3,125 = 1 : 4 : 1. \end{aligned}$$

Простейшая формула вещества CH_4O . Этой молекулярной формуле соответствует метиловый спирт $\text{CH}_3\text{—OH}$.

Ответ: CH_4O или $\text{CH}_3\text{—OH}$.

В рассмотренных примерах для установления формул мы использовали сведения о массовых долях элементов в веществе. Формулу органического вещества можно вывести также на основании данных эксперимента по сжиганию определённой массы органического вещества.

Пример 5. В результате сжигания 1,50 г органического вещества получено 2,20 г углекислого газа и 0,90 г воды. Молярная масса вещества равна 60 г/моль. Установите формулу вещества.

Поскольку при сжигании вещества образовались только углекислый газ и вода, то в состав вещества могли входить лишь атомы углерода, водорода и кислорода. Тогда формула вещества — $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Соотношение индексов в формуле будем находить из условия:

$$x : y : z = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}).$$

Составим схему реакции:



Из схемы реакции видно, что углерод из органического вещества переходит в CO_2 , водород — в H_2O . Таким образом количества углерода и водорода в CO_2 и H_2O будут такими же, как в органическом веществе.

Найдём количество углерода в CO_2 :

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{2,20}{44} = 0,05 \text{ моль.}$$

В молекуле воды содержится два атома водорода, следовательно, количество (моль) водорода в два раза больше количества воды:

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{0,90}{18} = 0,1 \text{ моль.}$$

Определим количество (моль) атомов кислорода в веществе. Для этого рассчитаем массы углерода и водорода в данной порции вещества:

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 0,05 \cdot 12 = 0,6 \text{ г;}$$

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу и количество кислорода в веществе:

$$m(\text{O}) = m(\text{вещества}) - m(\text{C}) - m(\text{H}) = 1,5 - 0,6 - 0,1 = 0,8 \text{ г;}$$

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{0,8}{16} = 0,05 \text{ моль.}$$

Простейшее целочисленное соотношение индексов в формуле вещества:

$$x : y : z = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 0,05 : 0,1 : 0,05 = 1 : 2 : 1.$$

Таким образом, *простейшая формула* органического вещества — CH_2O .

Для установления истинной формулы сравним молярную массу вещества с молярной массой простейшей формулы CH_2O :

$$\frac{M(\text{вещества})}{M(\text{CH}_2\text{O})} = \frac{60}{30} = 2.$$

Следовательно, чтобы получить истинную формулу, необходимо увеличить индексы в простейшей формуле CH_2O в два раза. Тогда истинная

формула вещества — $C_2H_4O_2$. Одним из веществ, имеющих такую молекулярную формулу, является уксусная кислота CH_3COOH .

Ответ: $C_2H_4O_2$.

Обобщим вышеизложенное. Зная количества (моль) элементов в веществе можно установить *простейшую формулу* вещества. Для вывода истинной формулы зачастую необходимы дополнительные данные, например сведения о молярной массе вещества.

Вывод формулы органического вещества обычно состоит из следующих этапов:

- а) вычисление количества (моль) элементов в веществе;*
- б) определение простейшего целочисленного соотношения между вычисленными количествами элементов — установление простейшей формулы вещества;*
- в) установление истинной формулы вещества.*

Для установления простейшей формулы достаточно знать количества (моль) элементов в веществе.

Для определения истинной формулы часто требуются дополнительные данные, например сведения о молярной массе вещества.

Вопросы и задания

1. Углевдород содержит 81,8 % углерода по массе. Установите формулу углеводорода.

2. Газообразный углеводород имеет плотность 0,714 г/дм³ (н. у.). Определите молярную массу углеводорода. Выведите его молекулярную формулу.

3. Углевдород содержит 83,72 % углерода и 16,28 % водорода по массе. Установите его простейшую и истинную формулы. Напишите структурные формулы всех веществ, удовлетворяющих условию задачи.

4. Молярная масса вещества **A** равна 72 г/моль. При сгорании 1,44 г этого вещества в избытке кислорода получили углекислый газ массой 4,4 г и воду массой 2,16 г. Установите молекулярную формулу вещества **A** и приведите структурные формулы всех веществ, имеющих такую молекулярную формулу.

5. В результате сжигания в кислороде органического соединения массой 1,38 г получено 2,64 г CO_2 и 1,62 г воды. Установите молекулярную формулу органического соединения, если известно, что его молекула содержит один атом кислорода. Напишите возможные структурные формулы этого соединения.

6*. Углевдород сожгли в избытке кислорода. После удаления избыточного кислорода газообразная смесь продуктов сгорания имеет среднюю молярную массу,

равную 30 г/моль (110 °С, атмосферное давление). Установите молекулярную формулу углеводорода.

Вы можете познакомиться с циклоалканами — насыщенными углеводородами, в молекулах которых имеется цикл из атомов углерода, перейдя по ссылке в QR-коде.

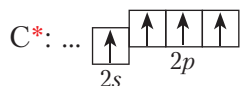


* Циклоалканы

§ 12. Алкены. Строение молекул

Атомы углерода могут быть связаны между собой не только одинарными, но и двойными связями. Простейшим углеводородом, содержащим двойную связь, является *этилен* $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Рассмотрим строение его молекулы.

Как и в случае алканов, углерод в молекуле этилена четырёхвалентен. Образование четырёх связей происходит за счёт четырёх атомных орбиталей:



Напомним, что в молекулах изученных нами алканов каждый атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации (§ 7). То есть одна s - и три p -орбитали атома углерода смешиваются, образуя четыре одинаковые по форме sp^3 -гибридные орбитали. Эти орбитали располагаются в пространстве на максимальном удалении друг от друга под углом примерно 109° .

Двойная связь в молекуле этилена образуется между атомами углерода, находящимися в состоянии sp^2 -гибридизации. В sp^2 -гибридизации принимают участие: одна s - и две p -орбитали (рис. 12.1).

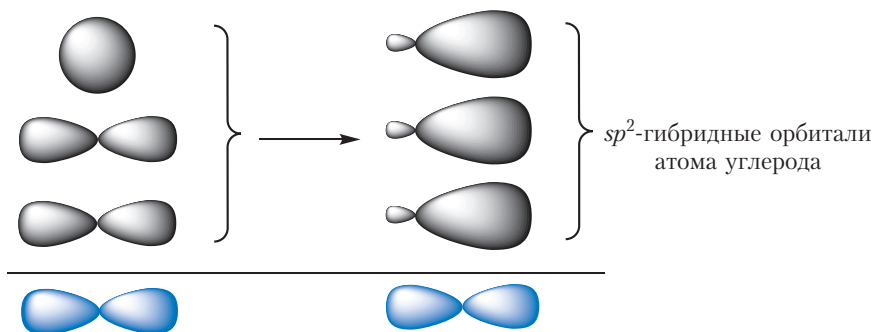


Рис. 12.1 sp^2 -Гибридизация орбиталей атома углерода

Три sp^2 -гибридные орбитали располагаются на максимальном удалении друг от друга. Это достигается, если они находятся в одной плоскости под углом 120° (рис. 12.2).

Одна p -орбиталь атома углерода (рис. 12.3, синего цвета) сохраняет свою первоначальную форму и располагается перпендикулярно плоскости, в которой лежат три sp^2 -гибридные орбитали.

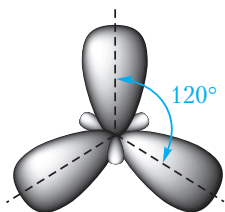


Рис. 12.2. sp^2 -Гибридные орбитали атома углерода

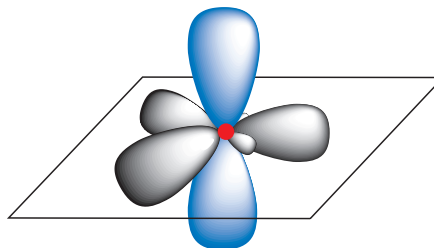


Рис. 12.3. Орбитали sp^2 -гибридизованного атома углерода

За счёт перекрывания гибридных орбиталей каждый атом углерода образует три связи — одну с соседним атомом углерода и две — с атомами водорода (рис. 12.4).

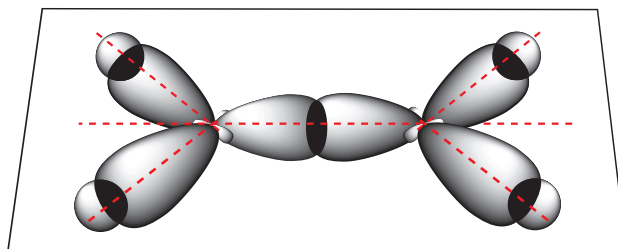


Рис. 12.4. Схема образования σ -связей в молекуле этилена

Как видно из рисунка 12.4, при образовании этих связей электронные облака перекрываются вдоль линии, соединяющей ядра атомов. Такие связи называются σ -связями (сигма-связями). Вторая связь между атомами углерода в молекуле этилена образуется за счёт бокового перекрывания негибридных p -орбиталей (рис. 12.5).

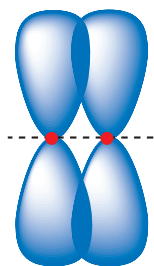


Рис. 12.5. Схема образования π -связи

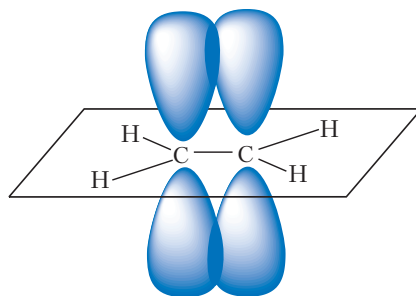
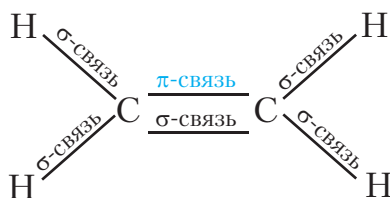


Рис. 12.6. Схема образования π -связи в молекуле этилена

Такая связь называется **π -связью**.

Таким образом, атомы углерода в молекуле этилена связаны двойной связью, одна из которых σ -связь, а другая — π -связь.

Все одинарные связи являются σ -связями. Двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связи. Всего в молекуле этилена имеется пять σ -связей и одна π -связь:



Так как π -связь образуется за счёт слабого бокового перекрывания орбиталей, она менее прочная, чем σ -связь, которая образована за счёт перекрывания орбиталей, вытянутых навстречу друг другу. Тем не менее, атомы углерода, связанные двойной связью, сильнее сближаются друг с другом.

В молекуле этилена расстояние между атомами углерода равно 0,134 нм, что заметно меньше, чем в молекуле этана (0,154 нм).

Строение молекулы этилена может быть отображено с помощью шаростержневой модели (рис. 12.7).

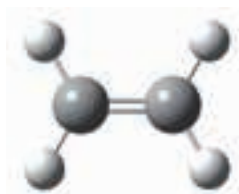
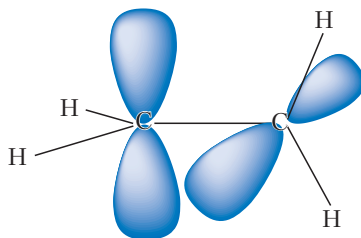


Рис. 12.7.
Шаростержневая модель молекулы этилена

Молекула этилена плоская, валентные углы примерно равны 120° . В плоскости молекулы располагается система σ -связей, а π -связь образуется

в результате перекрывания электронных облаков над и под плоскостью молекулы (рис. 12.6).

Как вы уже знаете (§ 7), в молекулах алканов легко происходит вращение вокруг одинарных связей С — С. Вокруг двойной связи С = С подобное вращение невозможно, так как оно приведёт к тому, что электронные облака π -связи разомкнутся, π -связь при этом разрушится:



Этилен является простейшим представителем **алкенов** — нециклических углеводородов, молекулы которых содержат одну двойную связь.

Ближайший гомолог этилена — *пропилен* $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$. Молекулярная формула пропилена C_3H_6 . Соседние члены гомологического ряда, как и в случае алканов, различаются по составу на группу CH_2 . Совершенно очевидно, что следующий гомолог должен иметь состав C_4H_8 . Отсюда легко можно вывести общую формулу алкенов — C_nH_{2n} .

Углеводороды нециклического строения, в молекулах которых имеется одна двойная связь, называются алкенами.

Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

Атомы углерода, образующие двойную связь, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

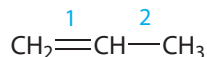
Ковалентная связь, образованная за счёт перекрывания электронных облаков вдоль линии, соединяющей ядра атомов, называется σ -связь.

Ковалентная связь, образованная за счёт бокового перекрывания негибридных p -орбиталей, называется π -связь.

Двойная связь включает одну σ - и одну π -связь. π -Связь менее прочная, чем σ -связь.

Вопросы и задания

1. Нарисуйте схему перекрывания атомных орбиталей при образовании σ - и π -связей в молекуле этилена.
2. Какая из связей углерод-углерод в молекуле пропилена имеет меньшую длину?



Какая из указанных связей прочнее?

3. Для алкенов характерны реакции присоединения по месту двойной связи. Какая связь, σ - или π - будет при этом разрываться и почему?
4. Сколько σ -связей в молекуле этана? Имеются ли π -связи в молекуле этана или других алканов?

5. На рисунке приведена шаростержневая модель молекулы пропилена. Сколько σ - и π -связей в молекуле пропилена? В каком состоянии гибридизации находятся атомы углерода, связанные двойной связью в молекуле пропилена? В каком состоянии гибридизации находится атом углерода метильной группы в молекуле пропилена?

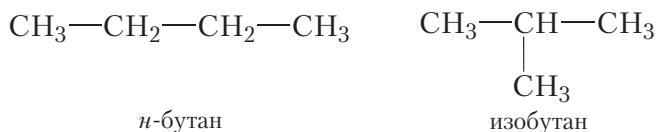


§ 13. Алкены. Структурная изомерия и номенклатура

Структурная изомерия алкенов

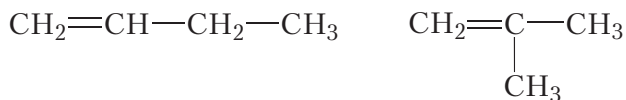
Ранее отмечалось, что многообразие органических соединений во многом обусловлено явлением изомерии — возможностью существования соединений одинакового состава, но различного строения. Соединения, имеющие одинаковую молекулярную, но разную *структурную* формулу, называются *структурными изомерами*. Рассмотрим структурную изомерию алкенов.

Очевидно, что не существует алкенов, изомерных этилену и пропилену. Аналогичная ситуация наблюдалась и для алканов с числом атомов углерода, равным два и три — у этана и пропана также нет изомеров. Явление изомерии у алканов проявляется, начиная с бутана. Вспомним строение молекул *n*-бутана и изобутана:



Изомеры бутана имеют разное строение углеродного скелета: у *n*-бутана линейное, у изобутана — разветвлённое.

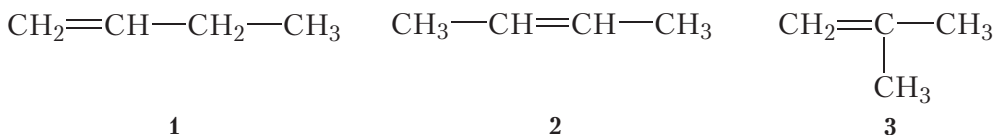
Рассмотрим возможное строение алкенов состава C_4H_8 . Так же, как и для алканов, для алкенов имеет место изомерия углеродного скелета:



Кроме того, у алкенов появляется новый вид структурной изомерии — изомерия положения двойной связи:



Таким образом, существует три изомерных алкена состава C_4H_8 . Напишем структурные формулы этих изомеров:



Соединения 1 и 2 являются *изомерами положения двойной связи*. Соединение 3 является *изомером углеродного скелета* по отношению к соединениям 1 и 2.

Как видно, возможности изомерии алкенов более широкие, чем алканов. Это объясняется тем, что наряду с изомерией углеродного скелета, для алкенов возможна изомерия положения двойной связи.

Вы можете познакомиться с межклассовой изомерией алкенов и циклоалканов, перейдя по ссылке в QR-коде.

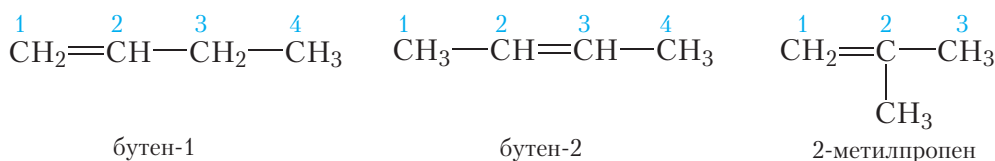


* Межклассовая изомерия алкенов и циклоалканов

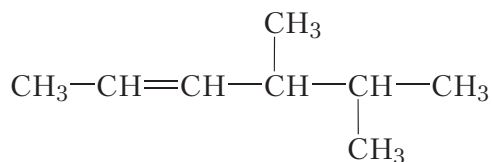
Номенклатура алкенов

В отличие от алканов, в названии алкенов вместо суффикса *-ан* используется суффикс *-ен*, обозначающий двойную связь. Атомы углерода главной цепи нумеруют, начиная с того конца, к которому ближе двойная связь. Положение двойной связи указывают номером атома углерода, от которого она *начинается*.

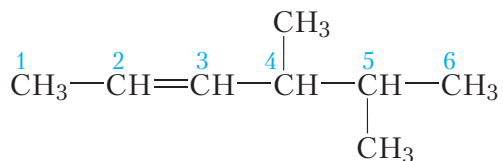
Этилен в соответствии с правилами номенклатуры называется *этен*. Пропилен — *пропен*. Назовём изомерные алкены состава C_4H_8 :



Рассмотрим более сложный пример. Назовём алкен, структурная формула которого:



Выберем главную цепь соединения. В данном случае выбор не представляет трудностей, это самая длинная горизонтально расположенная цепь, она включает двойную связь. Пронумеруем атомы углерода. Нумерацию начинаем с того конца, к которому ближе двойная связь:



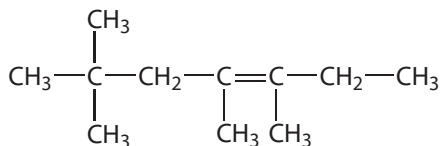
Главная цепь включает шесть атомов углерода, двойная связь начинается со второго атома углерода, поэтому на конце названия будет суффикс *-ен* с цифрой 2. Положения двух метильных групп при четвёртом и пятом атомах углерода обозначаются, как и в случае алканов, соответствующими номерами. В итоге, название соединения: **4,5-диметилгексен-2**.

Возможности изомерии в ряду алкенов шире, чем у алканов, так как кроме изомерии углеродного скелета возможна изомерия положения двойной связи.

Принципы построения названий алкенов похожи на рассмотренные ранее для алканов. Положение двойной связи указывается номером атома углерода главной цепи, с которого начинается C=C связь. Атомы углерода главной цепи нумеруют с того конца, к которому ближе двойная связь.

Вопросы и задания

1. Напишите структурные формулы алкенов состава C_5H_{10} и дайте им названия.
2. Назовите алкен, структурная формула которого:

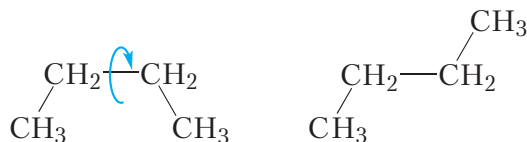


3. Напишите структурные формулы следующих алкенов:
 - а) 2,3,4-триметилпентен-1;
 - б) 4,5-диметил-3-этилгексен-2.

§ 14. Пространственная изомерия алкенов

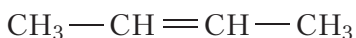
В предыдущем параграфе мы рассмотрели разновидности *структурной изомерии* алкенов — изомерию положения двойной связи и изомерию углеродного скелета. Кроме структурной изомерии для алкенов возможна пространственная изомерия. Это связано с тем, что молекулы алкенов, даже имея одинаковую последовательность соединения атомов и одинаковое положение двойной связи, могут различаться расположением атомов в пространстве.

Как мы уже знаем, в молекулах алканов легко происходит вращение вокруг одинарных связей углерод-углерод (лаб. опыт 1, с. 43). Благодаря этому углеродная цепь может принимать различные пространственные формы. Например, для молекулы *n*-бутана:

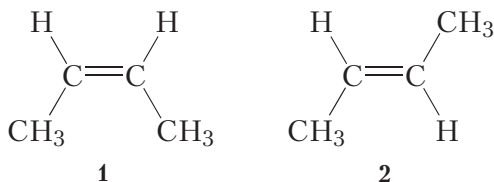


В одном из учебников по органической химии совокупность молекул алканов сравнили со скоплением непрерывно извивающихся червячков.

Иначе обстоит дело в случае алкенов. Рассмотрим строение молекулы бутена-2:

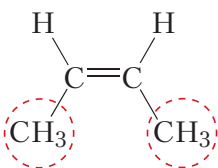


Атомы углерода, соединённые двойной связью, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации (§ 12), поэтому для молекулы бутена-2 возможны две плоские структуры:



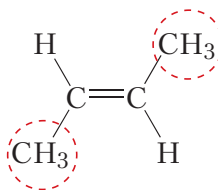
В структуре **1** метильные группы расположены по одну сторону относительно двойной связи, в структуре **2** — по разные стороны. Из-за невозможности вращения вокруг двойной связи структуры **1** и **2** не могут превращаться друг в друга при обычных условиях и поэтому обозначают различные вещества, то есть изомеры.

Если заместители (в данном случае метильные группы) находятся по одну сторону двойной связи:



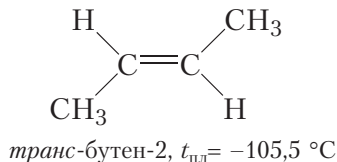
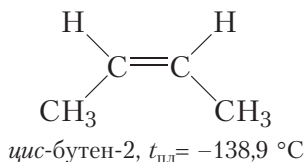
соответствующий изомер называется **цис-изомером**.

В случае расположения заместителей по разные стороны двойной связи:



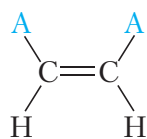
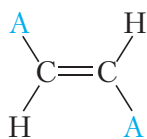
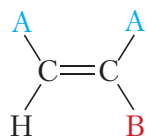
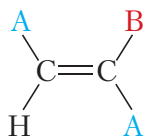
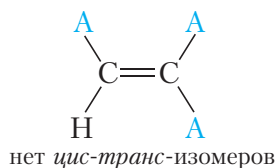
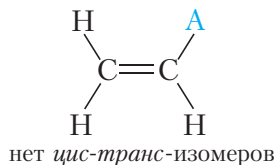
соответствующий изомер называется **транс-изомером**.

Следовательно, бутен-2 существует в виде двух изомеров, в молекулах которых последовательность соединения атомов и положение двойной связи совершенно одинаковые, но пространственное расположение атомов различается.

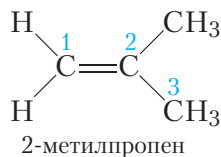
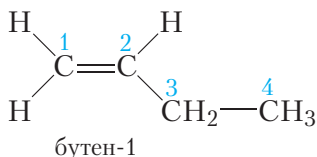


Поскольку *цис*-бутен-2 и *транс*-бутен-2 являются разными веществами (изомерами), они имеют различные свойства. Температура плавления *цис*-бутена-2 составляет $-138,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, у *транс*-бутена-2 она более чем на $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше ($-105,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Пространственная изомерия возможна только тогда, когда каждый из атомов углерода, соединённых двойной связью, имеет заместитель или два разных заместителя. Если хотя бы один атом углерода, соединённый двойной связью, не имеет заместителей или имеет одинаковые заместители, то пространственная изомерия невозможна:

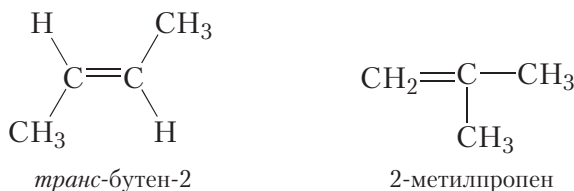
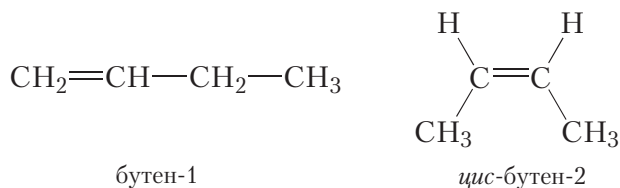

цис-изомер

транс-изомер

цис-изомер

транс-изомер


Структурными изомерами бутена-2 являются бутен-1 и 2-метилпропен. Рассмотрим строение их молекул на предмет возможности существования пространственных изомеров:



Очевидно, что перестановка местами двух атомов водорода группы $\text{CH}_2=$ не изменяет молекулы ни бутена-1, ни 2-метилпропена. Отсюда следует, что среди изомерных бутенов только бутен-2 может существовать в виде пространственных изомеров.

Таким образом, существует четыре изомерных бутена:



Цис-бутен-2 и транс-бутен-2 являются пространственными изомерами.

Для алкенов возможна структурная и пространственная изомерия. Пространственные изомеры имеют одинаковую последовательность соединения атомов и одинаковое положение двойной связи, но различаются пространственным расположением атомов в молекуле.

Возникновение пространственной изомерии у алкенов обусловлено невозможностью вращения вокруг двойной связи.

Алкены, имеющие заместители у атомов углерода, связанных двойной связью, могут существовать в виде пространственных цис- и транс-изомеров.

Вопросы и задания

1. Что такое пространственная изомерия алкенов? Чем она отличается от изомерии углеродного скелета и изомерии положения двойной связи?
2. Почему возможно вращение вокруг одинарной связи углерод–углерод и невозможно вокруг двойной связи?
3. Для каких из приведённых ниже соединений возможна цис-транс-изомерия: а) пентен-2; б) 2-метилбутен-2; в) 2-метилпропен; г) гексен-3. Напишите формулы цис- и транс-изомеров.

4. Установите строение молекулы алкена и дайте ему название по номенклатуре ИЮПАК, если про этот алкен известно следующее: а) молярная масса алкена равна 56 г/моль; б) молекулы алкена имеют неразветвлённое строение; в) алкен не может существовать в виде *цис*-, *транс*-изомеров.

§ 15. Физические и химические свойства алкенов

Физические свойства

По физическим свойствам алкены мало отличаются от алканов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Так, алкены с числом атомов углерода в молекуле 2–4 при комнатной температуре являются бесцветными газами. Алкены с числом атомов углерода в молекуле от 5 до 17 – жидкости. Алкены с ещё бóльшим числом атомов углерода в молекуле (от 18 и более) представляют собой твёрдые вещества. Температуры кипения некоторых алкенов неразветвлённого строения приведены в таблице 15.1.

Таблица 15.1. Температуры кипения алкенов

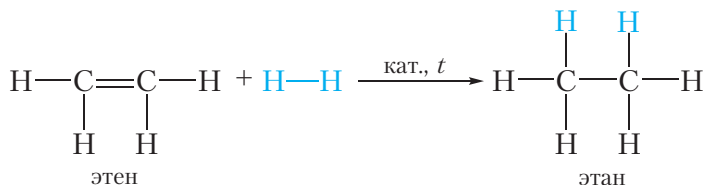
Название	Структурная формула	Температура кипения ($t_{\text{кип}}$, °C)
Этен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-104
Пропен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-48
Бутен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-6
Пентен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	30
Гексен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	64
Гептен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	93
Октен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	122

Так же, как и алканы, алкены нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Плотность алкенов меньше, чем у воды.

Химические свойства

Благодаря наличию в молекуле π -связи реакционная способность алкенов намного выше, чем у алканов. Напомним, что для алканов характерны реакции замещения. Для алкенов характерными являются **реакции присоединения**:



Эти реакции сопровождаются разрывом π -связи, так как она менее прочная, чем σ -связь.

В реакции присоединения алкены вступают в более мягких условиях, чем алканы в реакции замещения. Реакции замещения для алкенов нехарактерны.

Реакции присоединения

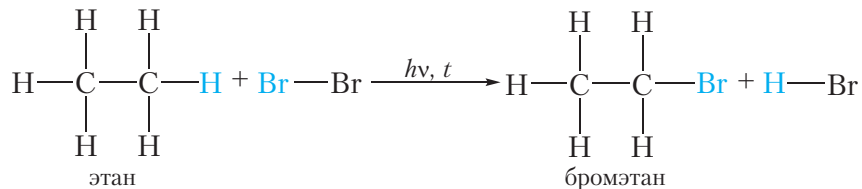
1. Галогенирование. Присоединение галогенов

Алкены так же, как и алканы, взаимодействуют с галогенами. Однако в случае алкенов происходит реакция присоединения, а не замещения. Сравним эти реакции.

Бромирование этилена (реакция **присоединения**):



Бромирование этана (реакция **замещения**):



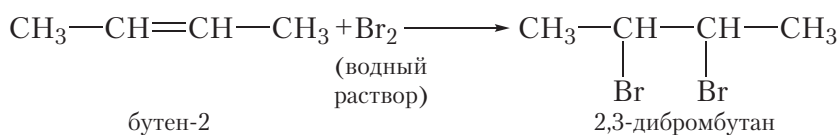
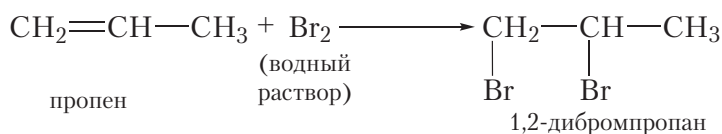
Этилен реагирует с водным раствором брома (бромной водой) при обычных условиях, в то время как реакция этана с бромом возможна только в жёстких условиях — при нагревании или ультрафиолетовом облучении.

При пропускании этилена через бромную воду протекает реакция присоединения брома по двойной связи. В результате оранжевый раствор брома обесцвечивается.

В молекуле этана нет двойных связей, поэтому при пропускании этана через бромную воду химическая реакция не протекает и раствор брома остаётся оранжевым.

Следовательно, **реакция с бромной водой является качественной реакцией на двойную связь.**

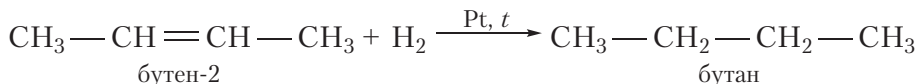
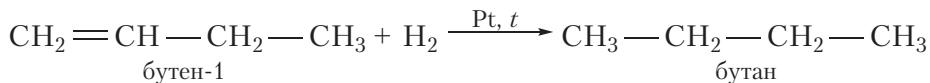
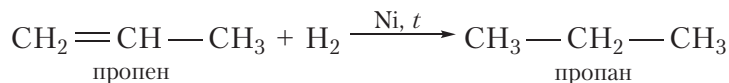
Подобно этилену, другие алкены легко присоединяют бром, обесцвечивая бромную воду:



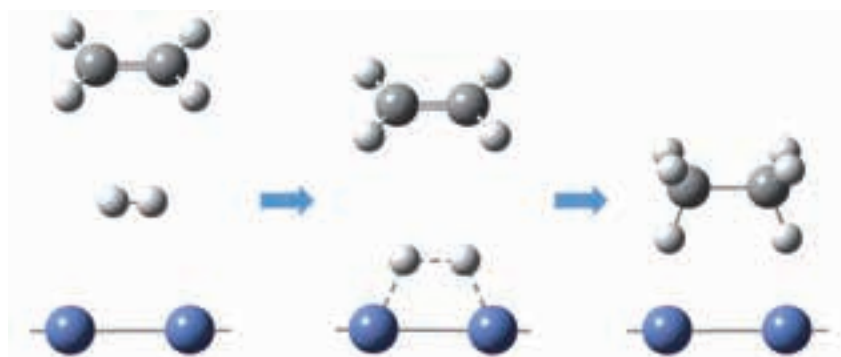
2. Гидрирование. Присоединение водорода

Присоединение водорода к органическому веществу называется реакцией *гидрирования*. При обычных условиях алкены не присоединяют водород. Для протекания реакции необходим катализатор (Pt или Ni).

В результате гидрирования алкенов образуются алканы. В начале данного параграфа приведено уравнение реакции гидрирования этена. Приведём уравнения реакций гидрирования некоторых других алкенов:



Как вы уже знаете, катализатор ускоряет протекание химической реакции, но сам при этом не расходуется. Роль катализатора в реакции гидрирования заключается в том, чтобы ослабить химическую связь в молекуле водорода и, таким образом, активировать эту молекулу для реакции присоединения:

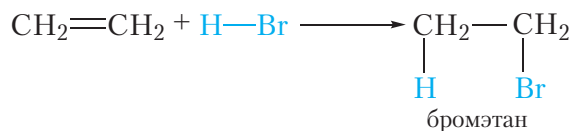


Поверхность катализатора Поверхность катализатора Поверхность катализатора

Рис. 15.1. Каталитическое гидрирование этилена

3. Гидрогалогенирование. Присоединение галогеноводородов

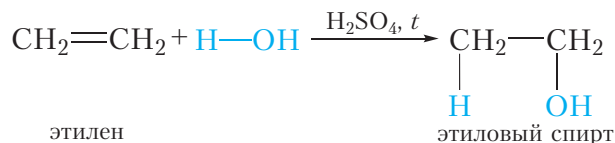
Алкены могут вступать в реакции присоединения не только с простыми, но и со сложными веществами. Например, этилен легко присоединяет бромоводород:



Реакции присоединения галогеноводородов к органическим веществам называются реакциями *гидрогалогенирования*. Эти реакции протекают при обычных условиях.

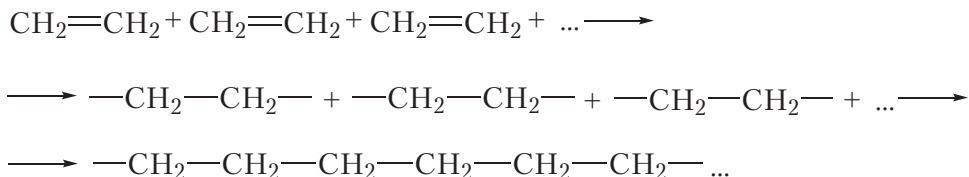
4. Гидратация. Присоединение воды

Гидратацией называется реакция присоединения воды к органическому веществу. При нагревании в присутствии катализатора (H_2SO_4) этилен присоединяет воду. При этом образуется этиловый спирт:



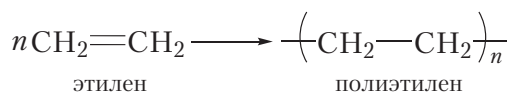
Реакция полимеризации

За счёт раскрытия двойных связей отдельные молекулы этилена могут соединяться друг с другом, образуя длинные цепи. Схематично этот процесс можно изобразить так:

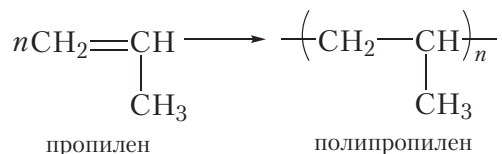


В результате соединения сотен или даже тысяч молекул этилена образуется одна гигантская молекула — *полимер*. Протекающая реакция называется *реакцией полимеризации*.

Более кратко процесс полимеризации этилена можно выразить следующим уравнением:



Полимеризоваться могут и другие алкены, в частности пропилен:



Исходное вещество в реакции полимеризации называется *мономером*, а продукт — *полимером*. Молекулы полимера также называют *макромолекулами*.

Число мономерных звеньев в молекуле полимера называется *степенью полимеризации*. В формуле полимера степень полимеризации обозначают индексом «*n*».

Полиэтилен и полипропилен нам хорошо знакомы. Из полиэтилена изготавливают полиэтиленовую плёнку, посуду, предметы домашнего обихода и т. д. Полипропилен очень похож на полиэтилен и отличается от него только повышенной прочностью и термостойкостью. Из полипропилена изготавливают плёнку для теплиц, корпуса автомобильных аккумуляторов и многое другое. Со многими полимерами вы познакомитесь далее.

Реакции окисления

1. Горение. Взаимодействие с кислородом

Так же, как и алканы, алкены горят с образованием углекислого газа и воды:

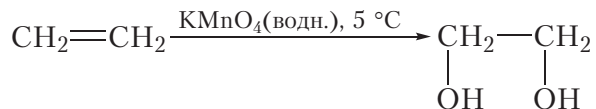


Приведём уравнение реакции горения алкенов в общем виде:



2. Неполное окисление. Реакция с KMnO_4

Окисление алкенов может протекать и без разрушения углеродного скелета. Так, при пропускании этилена через разбавленный водный раствор перманганата калия (KMnO_4) фиолетового цвета окраска исчезает. Перманганат калия расщепляет π -связь в молекуле этилена, при этом σ -связь между атомами углерода сохраняется. Протекание этой реакции отобразим не с помощью уравнения, а упрощенно в виде *схемы*. Схема реакции окисления этилена водным раствором перманганата калия выглядит следующим образом:



В схемах обычно изображают формулы исходного органического вещества и продукта его превращения. При этом легче проследить за изменениями органического вещества в ходе реакции. В схемах, как правило, ставят коэффициенты только перед формулами органических веществ. Формулы реагентов, под действием которых происходит превращение органического вещества, принято писать над стрелкой. В данном случае это перманганат калия (KMnO_4) и растворитель (вода).

Из схемы видно, что π -связь в ходе данной реакции раскрывается, к атомам углерода присоединяются две кислородсодержащие группы — OH , то есть этилен окисляется. В результате образуется этиленгликоль, представитель многоатомных спиртов.

Написание схем часто оказывается более удобным, чем уравнений, поэтому их широко используют в органической химии.

Так же, как и реакция с бромной водой, **реакция с раствором перманганата калия является качественной реакцией на двойную связь**. В результате данной реакции наблюдается обесцвечивание фиолетового раствора перманганата калия.



Видео 15.1.
Качественные реакции
на двойную связь

Характерными для алкенов являются реакции присоединения по двойной связи. При этом происходит расщепление π -связи. Алкены могут присоединять галогены, водород, галогеноводороды, воду.

Реакция полимеризации — это многократно повторяющаяся реакция присоединения. В результате этой реакции образуются гигантские молекулы полимеров, широко применяемых в нашей жизни.

Низкомолекулярное вещество, из которого синтезируют полимер, называется мономером; число мономерных звеньев в макромолекуле полимера называется степенью полимеризации.

Реакции обесцвечивания бромной воды и раствора перманганата калия являются качественными реакциями на двойную связь.

Вопросы и задания

1. Напишите уравнения реакций присоединения к этилену и пропилену: а) водорода; б) хлора. Назовите продукты реакций. Как на практике можно различить метан и этилен?
2. Напишите уравнение реакции бромоводорода с бутеном-2. Назовите продукт реакции.
3. К бромной воде добавили избыток раствора гексена-1 в гептане. Какие явления будут наблюдаться при этом? Напишите уравнение протекающей реакции.
4. Напишите схему реакции взаимодействия пропилена с водным раствором перманганата калия.
5. В результате полимеризации этилена получен полимер массой 140 г, содержащий $1,505 \cdot 10^{22}$ макромолекул. Вычислите: а) среднюю молярную массу полимера; б) степень полимеризации.



* Правило
Марковникова

6. После пропускания через склянку с бромной водой (избыток) 20 дм³ (н. у.) смеси этана и этилена масса склянки увеличилась на 20 г. Определите объём (н. у.) этана в смеси газов.

Вы можете познакомиться с особенностями протекания реакций присоединения к несимметричным алкенам, перейдя по ссылке в QR-коде.

§ 16. Получение и применение алкенов

Алкены являются химически более активными веществами, чем алканы, поэтому в составе природных источников углеводородов (нефти и природном газе) их содержание невелико.

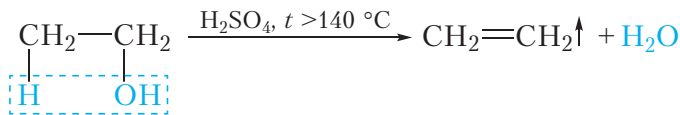
Основная область применения алкенов — получение полимеров посредством реакции полимеризации. Промышленное производство алкенов и полимеров на их основе занимает важное место в экономике многих стран. В нашей стране полиэтилен и полипропилен получают в Новополоцке (ОАО «Нафтан»).

Рассмотрим способы получения этилена и других алкенов.

1. Дегидратация спиртов

Алкены можно получить в результате реакции отщепления воды от спиртов. Реакция отщепления молекулы воды называется реакцией *дегидратации* (приставка *де-* означает отщепление).

Этилен образуется в результате реакции дегидратации этилового спирта. Для этого смесь этилового спирта с концентрированной серной кислотой нагревают в пробирке с газоотводной трубкой (см. видео 15.1, с. 85). При этом от молекулы спирта отщепляется молекула воды и образуется этилен. Уравнение реакции:



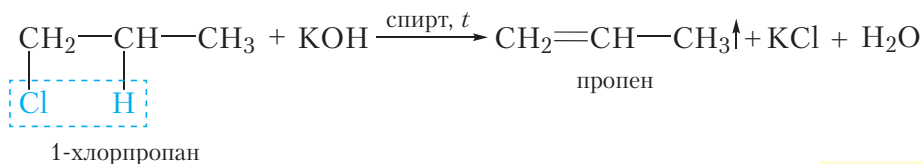
Выделяющийся этилен легко обнаружить с помощью качественных реакций на алкены. Если этилен пропустить через бромную воду либо разбавленный водный раствор перманганата калия, они обесцветятся.

В предыдущем параграфе мы изучали обратную реакцию — присоединение воды к молекуле этилена с образованием этилового спирта. Катализатором и прямой и обратной реакции является серная кислота, но условия

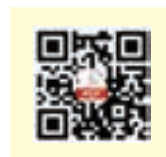
их протекания различны. Для протекания реакции *дегидратации* требуется более высокая температура и концентрированная (практически не содержащая воды) серная кислота. Для реакции *гидратации* алкенов используют избыток воды. Напомним, что условия протекания реакции принято указывать над стрелкой в уравнении реакции. Из приведённого примера видно, что в зависимости от условий реакция может протекать в прямом либо в обратном направлении. Поэтому следует *обязательно* указывать условия протекания химических реакций.

2. Дегидрогалогенирование галогенпроизводных алканов

Дегидрогалогенированием называется реакция отщепления галогеноводородов от молекул органических веществ. Таким способом можно получить алкены из галогенпроизводных алканов. При действии спиртового раствора щелочи от молекулы галогенпроизводного отщепляется молекула галогеноводорода и образуется алкен:



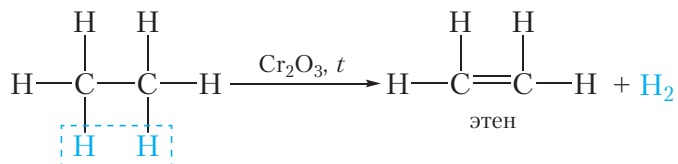
Вы можете познакомиться с другими методами получения алкенов, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Получение алкенов

3. Дегидрирование алканов

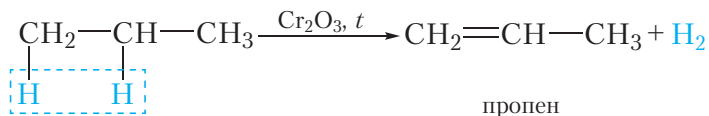
Дегидрированием называется реакция отщепления от органического вещества молекулы водорода (H_2). Два атома водорода отщепляются от двух соседних атомов углерода, при этом образуется алкен. Уравнение реакции дегидрирования этана:



Напомним, что над стрелкой в уравнении принято указывать условия протекания реакции. Большинство органических реакций не могут протекать при обычных условиях, поэтому следует *обязательно* указывать условия их протекания! Так, реакция дегидрирования алканов протекает при температуре около $500\text{ }^\circ\text{C}$ и на катализаторе Cr_2O_3 . В предыдущем параграфе

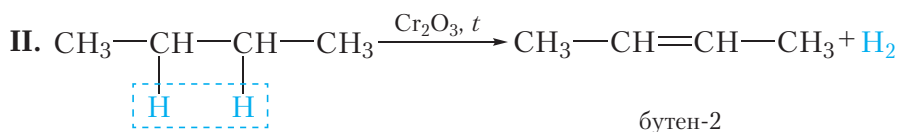
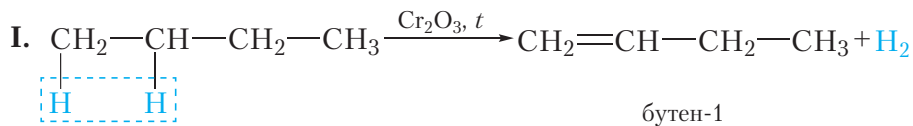
мы изучали обратную реакцию — присоединение водорода к алкенам. Напомним, что эта реакция протекает на платиновом или никелевом катализаторе при 100–200 °С.

Рассмотрим дегидрирование других алканов. В случае пропана реакция протекает согласно уравнению:



В данном случае может получиться только один алкен — пропен.

При дегидрировании бутана образуется смесь алкенов:



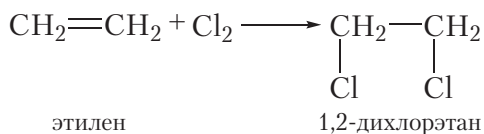
Алкены получают также в результате переработки нефти. С этой темой вы познакомитесь далее.

Применение алкенов

Основная область применения алкенов — получение полимеров. Из этилена и пропилена получают полиэтилен и полипропилен, из которых изготавливают самые разнообразные изделия, используемые в быту и промышленности.

Реакцией гидратации этилена получают этиловый спирт.

В результате присоединения хлора к этилену получают 1,2-дихлорэтан, который применяют в качестве растворителя:



Этилен ускоряет созревание различных плодов (груш, дынь, помидоров и т. д.). С целью лучшего сохранения плоды можно транспортировать

неспелыми и доводить их до созревания на месте, вводя в воздух хранилищ этилен.

Кроме этого, алкены применяются для синтеза различных органических веществ.

Интересно знать

Яблоки при хранении выделяют этилен, поэтому для ускорения созревания некоторых фруктов, например бананов, в ёмкость, где они хранятся, помещают несколько кусочков яблока. Попробуйте осуществить этот эксперимент дома с зелёными бананами.

В отличие от алканов, содержание алкенов в природных источниках невелико, поэтому их необходимо получать с помощью химических реакций.

Алкены получают дегидратацией спиртов, дегидрогалогенированием галогенпроизводных алканов, дегидрированием алканов.

Алкены используются в качестве мономеров при производстве полимеров и для синтеза различных органических веществ.

Вопросы и задания

1. Напишите уравнения реакций получения: а) этилена из этилового спирта; б) пропилена из 2-бромпропана; в) пропилена из пропана. Укажите условия протекания этих реакций. Все указанные реакции можно провести в обратном направлении. Запишите уравнения обратных реакций и укажите условия их протекания.

2. Предложите два способа получения хлорэтана из этилена. Напишите уравнения протекающих реакций.

3. Сколько алкенов может быть получено при дегидрировании 2-метилбутана? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

4. При полном сгорании углеводорода **A** образовалось 27 г воды и 33,6 дм³ (н. у.) углекислого газа.

а) Установите простейшую формулу углеводорода **A**.

б) В результате пропускания данного углеводорода в смеси с избытком водорода над никелевым катализатором при нагревании получен углеводород **B**, имеющий плотность 1,964 г/дм³ (н. у.).

Выведите молекулярные формулы углеводородов **A** и **B**.

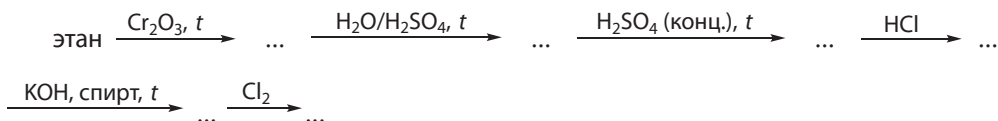
5. В результате гидрирования алкена **X** образуется алкан, при хлорировании которого можно получить только два изомерных монохлорсодержащих вещества. При взаимодействии алкена **X** с бромной водой образуется вещество состава C₆H₁₂Br₂, имеющее

симметричное строение. Приведите структурную формулу алкена **X** и составьте уравнения всех протекающих реакций.

6. Алкан и алкен содержат одинаковое количество атомов углерода в молекулах. Массовая доля (%) водорода в алкане на 2,38 единицы больше, чем в алкене. Установите молекулярную формулу алкена.

7. Вычислите массу полиэтилена, который может быть получен из 200 м^3 (н. у.) этана, если выход продукта реакции дегидрирования составляет 96 %, а полимеризации 98 %.

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



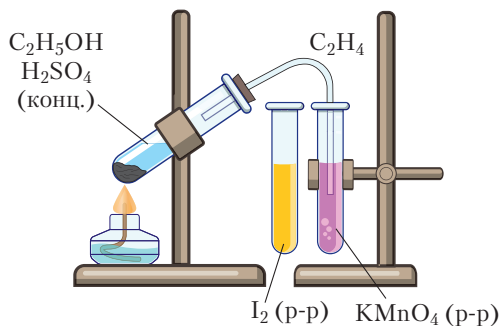
Практическая работа 1

Получение этилена и изучение его свойств

Цель работы. Получение этилена и проведение качественных реакций на двойную связь.

Оборудование и реактивы: пробирка с газоотводной трубкой, штатив с пробирками, спиртовка, спички, смесь этанола с концентрированной серной кислотой, раствор иода (используется вместо бромной воды), раствор перманганата калия.

Ход работы. Поместите в пробирку, снабжённую газоотводной трубкой, немного сухого песка (он необходим для обеспечения равномерного кипения содержимого пробирки), затем выданную вам смесь этанола и серной кислоты (примерно 5 см^3). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, поместите её конец в стаканчик с водой. Проверьте прибор на герметичность, нагрев его руками. Убедившись в герметичности прибора, осторожно начинайте нагревание смеси этанола с серной кислотой с помощью спиртовки. Конец газоотводной трубки поместите сначала в пробирку с раствором иода, затем в пробирку с раствором перманганата калия. Что при этом наблюдается?



Прибор для получения этилена

Убедившись в герметичности прибора, осторожно начинайте нагревание смеси этанола с серной кислотой с помощью спиртовки. Конец газоотводной трубки поместите сначала в пробирку с раствором иода, затем в пробирку с раствором перманганата калия. Что при этом наблюдается?

Опишите наблюдаемые явления, напишите соответствующие уравнения и схемы реакций.

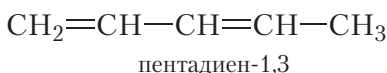
§ 17. Алкадиены

Известны углеводороды с двумя двойными связями в молекуле. Напомним, что наличие двойной связи углерод-углерод обозначается суффиксом *-ен*, а соответствующий класс соединений называется алкены. Наличие в молекуле двух двойных связей обозначается *-диен*, а соответствующий класс соединений называется **алкадиены**.

Выведем общую молекулярную формулу алкадиенов. Напомним, что общая формула алканов C_nH_{2n+2} . Из предыдущего параграфа вы узнали, что молекула алкена образуется в результате отщепления от молекулы алкана двух атомов водорода. Таким образом, образование одной двойной связи приводит к уменьшению содержания водорода в молекуле на два атома, поэтому общая формула алкенов C_nH_{2n} . Образование ещё одной двойной связи уменьшит содержание атомов водорода в молекуле ещё на два, следовательно, общая формула алкадиенов C_nH_{2n-2} .

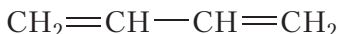
Названия алкадиенов составляются по тем же правилам, как и алкенов, только суффикс *-ен* заменяется на *-диен*.

Приведём несколько примеров формул и названий алкадиенов:



Как видно, взаимное расположение двойных связей в молекулах алкадиенов может быть различным.

Наибольший практический интерес представляют алкадиены, в молекулах которых двойные связи разделены *одной одинарной* связью. Такие алкадиены называются *сопряжёнными* алкадиенами. Простейшим представителем сопряжённых диенов является бутадиен-1,3:

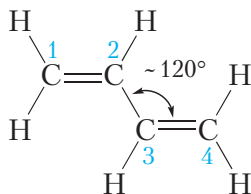


Это бесцветное газообразное вещество с резким запахом ($t_{кип} = -4 \text{ }^\circ\text{C}$). Рассмотрим его строение подробнее.

Строение бутадиена-1,3

Все четыре атома углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Три гибридные орбитали каждого атома углерода располагаются в одной плоскости под углами 120° . Соответственно, атомы

в молекуле бутадиена-1,3 также располагаются в одной плоскости, валентные углы примерно равны 120° :



Негибридные p -орбитали каждого атома углерода располагаются перпендикулярно плоскости молекулы. При перекрывании негибридных p -орбиталей образуются π -связи:

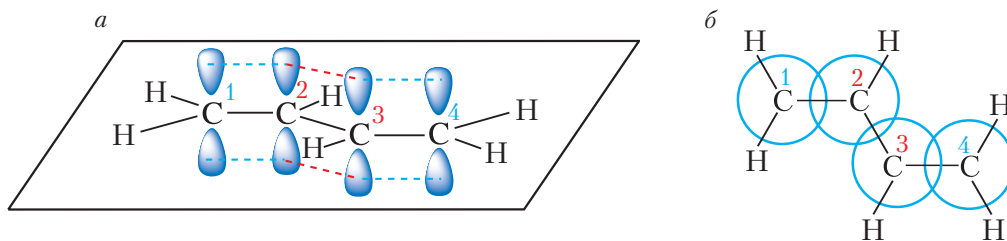


Рис. 17.1. Схема образования π -связей в молекуле бутадиена-1,3:
а — вид сбоку; б — вид сверху

Из рисунка 17.1, б видно, что перекрывание негибридных p -орбиталей происходит между связанными двойными связями атомами углерода С(1)=С(2) и С(3)=С(4). Но, кроме того, в данной молекуле имеется перекрывание p -орбиталей между *вторым* и *третьим* атомами углерода. Таким образом, π -связи в молекуле бутадиена-1,3 не являются изолированными, они образуют единую *сопряжённую* систему, охватывающую все четыре атома углерода. Другими словами, π -электроны в молекуле бутадиена не принадлежат отдельным связям. В этом случае говорят, что π -электроны *делокализованы*.

Сопряжение приводит к некоторому выравниванию длин двойных и одинарных связей в молекуле бутадиена-1,3.

Из рисунка 17.2 видно, что двойные связи в молекуле бутадиена-1,3 несколько длиннее, чем в молекуле этилена, в то время как связь С(2)—С(3) в молекуле бутадиена-1,3 существенно короче, чем в молекуле этана. Эффект сопряжения оказывает влияние и на химические свойства диенов, о которых пойдёт речь ниже.

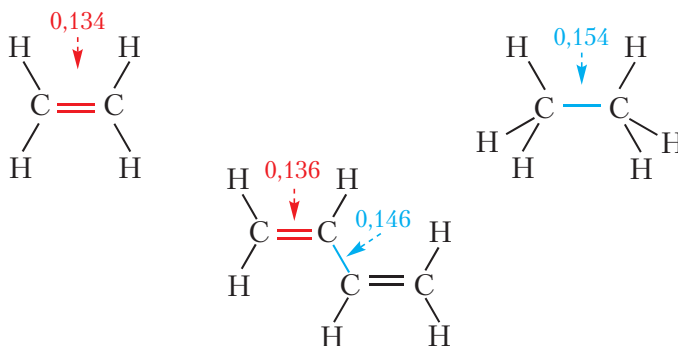
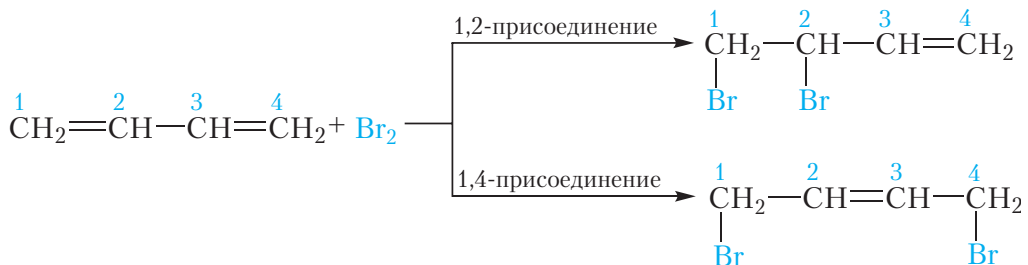


Рис. 17.2. Длины связей (нм) в молекуле бутадиена-1,3 в сравнении с длинами связей в молекулах этилена и этана

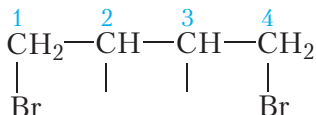
Химические свойства сопряжённых алкадиенов

1. Галогенирование. Присоединение галогенов

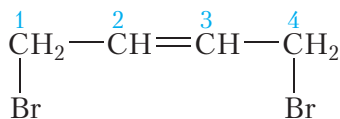
Так как в молекулах алкадиенов имеются двойные связи, для них, как и для алкенов, характерны реакции присоединения. Алкадиены обесцвечивают бромную воду, присоединяют галогеноводороды, водород и т. д. Однако из-за эффекта сопряжения реакции присоединения здесь имеют свои особенности. Так, в случае присоединения к молекуле бутадиена-1,3 одной молекулы брома могут быть получены два продукта. Один из них образуется в результате присоединения молекулы брома по любой из двойных связей (продукт *1,2-присоединения*). В этом случае бутадиен-1,3 ведёт себя подобно алкенам. Другой продукт получается в результате *1,4-присоединения*:



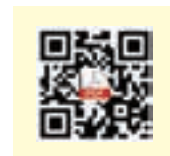
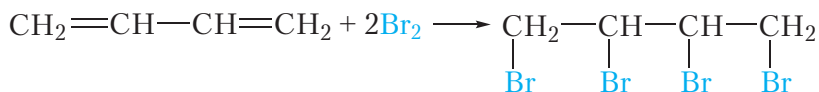
Процесс 1,4-присоединения можно схематично представить следующим образом. Атомы брома присоединяются по крайним атомам углерода:



При этом у второго и третьего атомов углерода появляются свободные валентности, за счёт которых образуется π -связь в середине молекулы:



В молекулах продуктов 1,2- и 1,4-присоединения имеется двойная связь, поэтому каждая такая молекула может присоединить ещё одну молекулу брома. При наличии достаточного количества брома образуется вещество, содержащее четыре атома брома в молекуле:

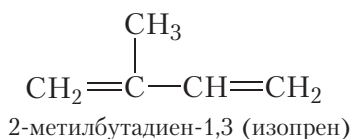


* Гидрирование диенов

2. Полимеризация

Благодаря наличию двойных связей алкадиены так же, как и алкены, могут вступать в реакцию полимеризации. Полимеризация сопряжённых алкадиенов имеет большое промышленное значение, поскольку на этом процессе основано производство *каучуков* — полимеров, обладающих высокой эластичностью и имеющих широкое практическое применение.

Кроме синтетических каучуков, получаемых в промышленности по реакции полимеризации сопряжённых диенов, существует *натуральный каучук*. Натуральный каучук встречается в природе и представляет собой продукт полимеризации 2-метилбутадиена-1,3, или *изопрена*:



Натуральный каучук получают из млечного сока некоторых растений, в основном из бразильской гевеи. Для этого на стволах деревьев гевеи делают надрезы. Сок, выделяющийся из надрезов, содержит до 40–50 % растворённого полиизопрена (натурального каучука).

Из-за широкого применения изделий на основе каучука, уже в начале XX века объёмы производства натурального каучука оказались недостаточными, поэтому началась интенсивная разработка методов получения синтетических аналогов. Синтез каучука полимеризацией бутадиена-1,3 в промышленном масштабе впервые в мире был осуществлён в СССР в 1930 году на основе способа, разработанного С. В. Лебедевым.

Свойства каучука. Важнейшим свойством каучука является эластичность, то есть способность растягиваться и сжиматься, а затем восстанавливать прежнюю форму после прекращения действия силы. Высокая эластичность каучука объясняется тем, что его макромолекулы имеют форму спиралей, которые могут растягиваться и сжиматься, подобно пружинам.

Эластичность каучука проявляется только при небольших нагрузках. Если каучук растягивать с достаточно большой силой, произойдёт не только выпрямление макромолекул, но и смещение их относительно друг друга. Последнее приведёт к необратимой деформации образца.

Вулканизация каучука. Натуральный и синтетический каучуки используются преимущественно в виде *резины*, так как она обладает значительно более высокой прочностью, эластичностью и рядом других ценных свойств. Для получения резины каучук подвергают *вулканизации* — нагреванию каучука с серой. При этом сера вступает в химическое взаимодействие со спиралевидными молекулами каучука, как бы «сшивая» их друг с другом (рис. 17.3).

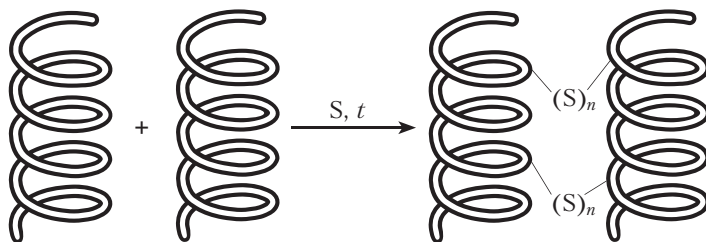


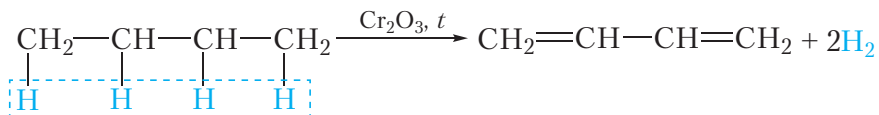
Рис. 17.3. Схема вулканизации каучука

«Сшитые» молекулы не могут смещаться относительно друг друга даже при высоких нагрузках, поэтому в результате вулканизации повышается эластичность материала.

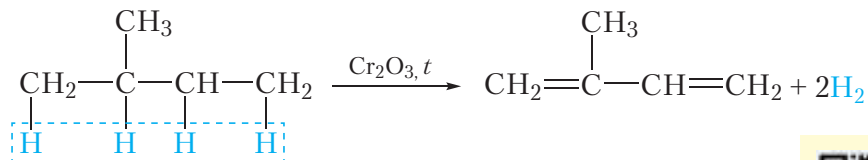
Получение сопряжённых алкадиенов

Мономеры для производства каучуков — бутадиен-1,3 и изопрен — в настоящее время синтезируют из продуктов нефтепереработки.

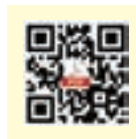
Бутадиен образуется при дегидрировании бутана:



Изопрен получают дегидрированием 2-метилбутана:



С другими методами получения сопряжённых диенов вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Другие методы
получения диенов

Углеводороды нециклического строения, в молекулах которых имеются две двойные связи, называются алкадиенами.

Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Алкадиены, в молекулах которых двойные связи $\text{C}=\text{C}$ разделены одной одинарной связью, называются сопряжёнными алкадиенами. В молекулах сопряжённых алкадиенов π -электроны делокализованы.

Сопряжённые алкадиены способны вступать в реакции 1,2- и 1,4-присоединения.

В результате реакции полимеризации сопряжённых алкадиенов образуются каучуки — полимеры, обладающие высокой эластичностью и имеющие большое практическое значение.

Нагреванием каучука с серой получают резину. Этот процесс называется вулканизацией.

Бутадиен-1,3 и изопрен получают по реакции дегидрирования бутана и 2-метилбутана соответственно.

Вопросы и задания

1. Напишите структурные формулы двух сопряжённых алкадиенов состава C_5H_8 и назовите их. Какое из приведённых вами веществ может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров?

2. Напишите уравнения протекающих реакций и назовите вещества, которые получаются в результате присоединения к молекуле бутадиена-1,3: а) одной молекулы брома; б) одной молекулы водорода; в) двух молекул брома. Учтите возможность образования продуктов 1,2- и 1,4-присоединения.

3. Напишите формулы возможных продуктов, образующихся при последовательном присоединении к молекуле бутадиена-1,3 сначала одной молекулы брома, а затем одной молекулы хлора.

4. Какими особенностями строения объясняется эластичность каучука?

5. Как опытным путём доказать наличие двойных связей в макромолекулах каучука?

6. Приведите формулы натурального и синтетического (бутадиенового) каучуков. Являются ли гомологами их мономеры?

7*. Один из видов синтетических каучуков — бутилкаучук — характеризуется такими ценными свойствами, как высокая эластичность, химическая стойкость, газонепроницаемость. Он используется для изготовления автомобильных камер, мембран, прорезиненных тканей, электроизоляционных материалов и др. Бутилкаучук синтезируют путём совместной полимеризации 2-метилпропена (изобутилена) и изопрена. Макромолекулы бутилкаучука содержат звенья обоих мономеров.

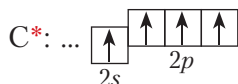
а) Напишите структурные формулы мономерных звеньев бутилкаучука.

б) Бутилкаучук массой 26,22 г может обесцветить 48 г 5%-го раствора брома в CCl_4 . Рассчитайте, сколько мономерных звеньев изобутилена приходится на одно мономерное звено изопрена в бутилкаучуке.

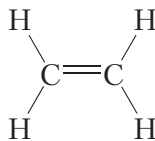
§ 18. Алкины

Атомы углерода могут быть связаны между собой не только одинарными или двойными, но также тройными связями. Простейшим углеводородом, содержащим тройную связь, является *этин*, или *ацетилен*, $\text{HC} \equiv \text{CH}$. Рассмотрим его строение.

Каждый атом углерода в ацетилене образует четыре химические связи. Образование этих связей происходит за счёт четырёх атомных орбиталей:



Вспомним строение этилена:



Атомы углерода в этой молекуле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. За счёт sp^2 -гибридных орбиталей каждый атом углерода образует три σ -связи: две связи с атомами водорода и одну — с соседним углеродом:

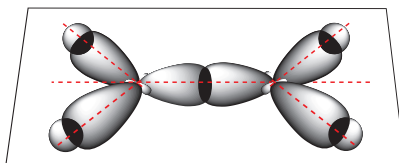


Рис. 18.1. Образование σ -связей в молекуле этилена

Вторая связь между атомами углерода образуется за счёт бокового перекрывания *негибридных p-орбиталей* атомов углерода — это π -связь:

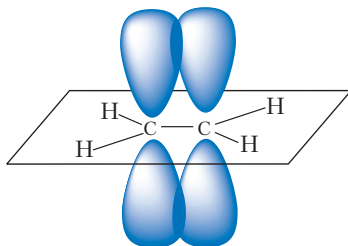


Рис. 18.2. Образование π -связи в молекуле этилена

Таким образом, двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связи.

В молекуле ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ имеется тройная связь. Она состоит из одной σ - и двух π -связей. Так как π -связи образуются за счёт перекрывания негибридных p -орбиталей, то в гибридизации будут принимать участие *одна s-* и *одна p-* орбитали атомов углерода. Такой тип гибридизации называется *sp-гибридизация*:

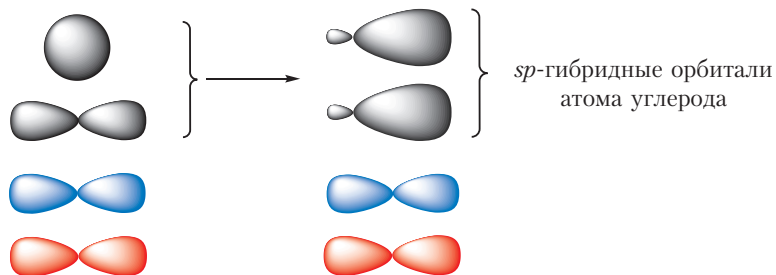


Рис. 18.3. sp -Гибридизация орбиталей атома углерода

sp -Гибридные орбитали располагаются на одной прямой, под углом 180° . Две не участвующие в гибридизации p -орбитали атома углерода сохраняют свою первоначальную форму и располагаются взаимно перпендикулярно:

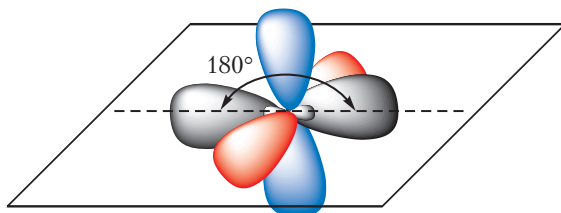


Рис. 18.4. Орбитали sp -гибридизованного атома углерода

За счёт перекрывания гибридных орбиталей каждый атом углерода образует две σ -связи — одну связь с атомом водорода и одну — с соседним углеродом:



Рис. 18.5. Образование σ -связей в молекуле ацетилена

Орбитали, не участвующие в гибридизации, формируют две π -связи между атомами углерода:

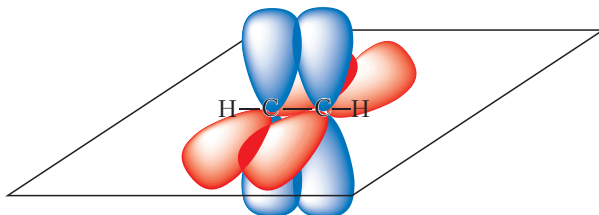
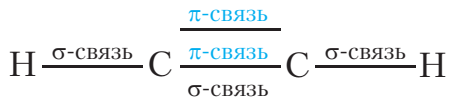


Рис. 18.6. Образование π -связей в молекуле ацетилена

Таким образом, в молекуле ацетилена имеется три σ -связи и две π -связи:



Молекула ацетилена линейная, валентный угол равен 180° . Связь между атомами углерода тройная:



Рис. 18.7. Модель молекулы ацетилена

Тройная связь короче двойной и одинарной: в молекуле ацетилена длина связи между атомами углерода равна 0,120 нм. Напомним, что в молекулах этилена и этана длина связи между атомами углерода составляет 0,134 и 0,154 нм соответственно.

Ацетилен является простейшим представителем **алкинов** — нециклических углеводородов, молекулы которых содержат одну тройную связь.

Ближайший гомолог ацетилену — *пропин* $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$. Молекулярная формула пропина C_3H_4 . Так как соседние члены гомологического ряда различаются по составу на группу CH_2 , очевидно, что следующий гомолог должен иметь состав C_4H_6 . Отсюда легко можно вывести общую формулу алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Как вы уже знаете, общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ имеют также алкадиены.

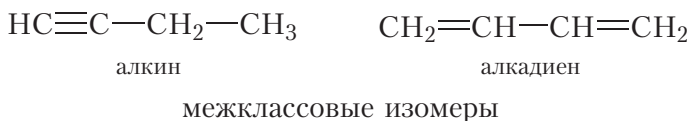
Изомерия алкинов

Алкинам так же, как и алкенам, свойственна изомерия положения кратной связи и изомерия углеродного скелета:



Обратите внимание, что у алкинов изомерия углеродного скелета возможна, начиная с вещества, содержащего пять атомов углерода в молекуле.

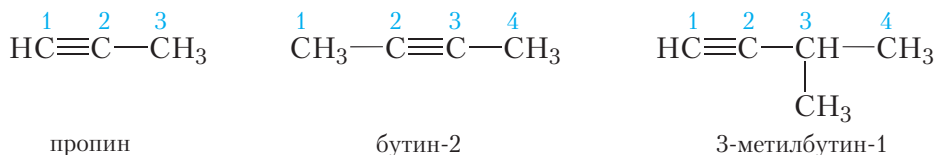
Как уже упоминалось, алкины и алкадиены имеют одинаковую общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Поэтому алкины могут быть изомерны алкадиенам. Такие изомеры называются *межклассовыми*. Например, формулу C_4H_6 имеют вещества:



Номенклатура алкинов

Названия алкинов строятся так же, как и названия алкенов, но суффикс *-ен* в конце названия заменяется на суффикс *-ин* (он обозначает одну тройную связь). Цифрой в конце названия указывается положение тройной связи.

Приведём несколько примеров формул и названий алкинов:



Обратите внимание:

а) в названии «пропин» нет необходимости указывать положение тройной связи;

б) атомы углерода главной цепи нумеруют, начиная с того конца, к которому ближе тройная связь.

Физические свойства

Физические свойства алкинов подобны свойствам соответствующих алкенов. Так, алкины с числом атомов углерода в молекуле 2–4 при комнатной температуре являются бесцветными газообразными веществами. Алкины с числом атомов углерода в молекуле от 5 до 16 – жидкости. Алкины с числом атомов углерода в молекуле больше 16 представляют собой твёрдые вещества. Температуры кипения некоторых алкинов неразветвлённого строения приведены в таблице 18.1.

Таблица 18.1. Температуры кипения алкинов

Название	Структурная формула	Температура кипения ($t_{\text{кип}}$, °C)
Этин	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-84
Пропин	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-23
Бутин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	8
Пентин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	39
Гексин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	71
Гептин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	100
Октин-1	$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	126

Алкины нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях.

Плотность жидких и твёрдых алкинов меньше, чем у воды.

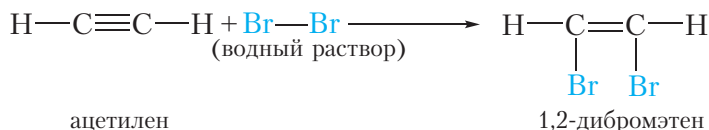
Химические свойства алкинов

Химические свойства алкинов сходны со свойствами алкенов, так как в молекулах веществ обоих классов имеется кратная связь. Характерными для алкинов являются реакции присоединения по тройной связи, сопровождающиеся

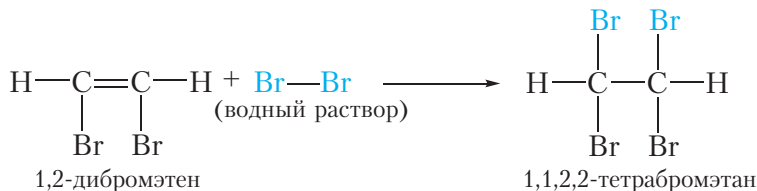
разрывом π -связей, так как они менее прочные, чем σ -связь. Так же, как и алкены, алкины могут присоединять галогены, водород, галогеноводороды, причём одна молекула алкина может присоединить две молекулы указанных веществ.

1. Галогенирование. Присоединение галогенов

Алкины, подобно алкенам, обесцвечивают бромную воду:



Образующийся 1,2-дибромэтен содержит двойную связь, поэтому при избытке брома вступает в реакцию присоединения. В итоге образуется тетрабромпроизводное алкана:



В отличие от алкенов, состав продуктов реакции алкинов с бромом зависит от количественного соотношения реагентов. При недостатке брома могут образовываться соединения, содержащие двойную связь, тогда как в избытке образуются насыщенные соединения.

Две предыдущие реакции можно объединить в одну:



Таким образом, при пропускании ацетилена через бромную воду, протекает реакция присоединения брома по тройной связи. В результате оранжевый раствор брома обесцвечивается. Подобное явление наблюдалось и для алкенов.

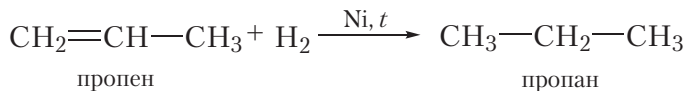
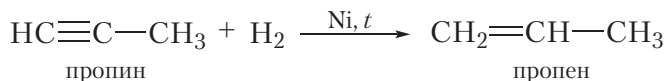
Следовательно, **реакция с бромной водой является качественной реакцией на кратную (двойную или тройную) связь.**

Так же, как этилен, ацетилен обесцвечивает водный раствор перманганата калия. Следовательно, **реакция с раствором перманганата калия также является качественной реакцией на кратную (двойную или тройную) связь.**

2. Гидрирование. Присоединение водорода

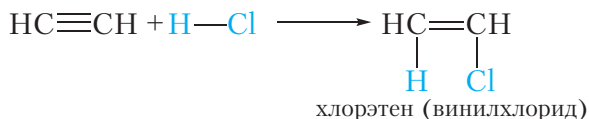
В результате гидрирования алкинов сначала образуются алкены, а затем алканы. Для протекания реакции необходим катализатор (Pt или Ni).

Приведём уравнения реакций, протекающих при гидрировании пропина:



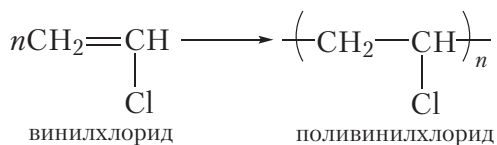
3. Гидрогалогенирование. Присоединение галогеноводородов

Алкины могут присоединять молекулы сложных веществ. В результате присоединения молекулы хлороводорода к молекуле ацетилена образуется хлорэтен:



Углеводородный радикал $\text{CH}_2=\text{CH}-$ имеет тривиальное название *винил*. Поэтому хлорэтен ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$) часто называют *винилхлоридом*. Винилхлорид – бесцветный газ со слабым сладковатым запахом, очень ядовит, $t_{\text{кип}} = -14^\circ\text{C}$.

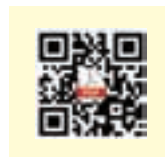
Молекула винилхлорида содержит двойную связь, поэтому он, подобно алкенам, вступает в реакцию полимеризации:



Продукт реакции полимеризации винилхлорида – *поливинилхлорид*, или сокращенно ПВХ, широко используется для изготовления оконных рам,

дверей, линолеума, электроизоляции проводов, искусственной кожи и других изделий.

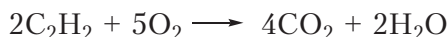
С особенностями присоединения галогеноводородов и воды к гомологам ацетилену вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Присоединение галогеноводородов и воды к гомологам ацетилену

4. Горение. Взаимодействие с кислородом

Как и все углеводороды, алкины горят. Уравнение реакции горения ацетилену:



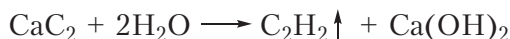
При горении ацетилену в кислороде выделяется большое количество теплоты, температура пламени настолько высока, что им можно сваривать и резать металлы. Поэтому ацетиленовое пламя используется при сварке и ремонте металлических изделий.

Получение ацетилену

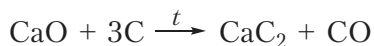
1. Карбидный способ

Ацетилен получают в результате действия воды на карбид кальция CaC_2 . Чистый карбид кальция представляет собой твёрдое белое вещество без запаха. Технический продукт имеет серый цвет и неприятный запах из-за наличия примесей.

Карбид кальция бурно реагирует с водой, при этом выделяется ацетилен:



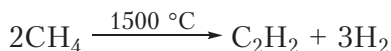
Для получения карбида кальция используют известняк (CaCO_3), при прокаливании которого образуется оксид кальция. Затем оксид кальция спекают с углём в электропечи при температуре примерно 2000°C :



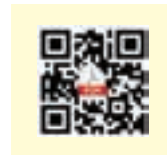
2. Пиролиз метана

Ещё одним способом получения ацетилену является частичное термическое разложение метана. Вы уже знаете, что если алканы нагреть до высокой температуры (подвергнуть пиролизу), то они разлагаются на углерод и водород (§ 10). Оказывается, одним из промежуточных продуктов пиролиза метана является ацетилен. Чтобы предотвратить разложение ацетилену,

образующегося при высокой температуре (примерно 1500 °С), продукты реакции быстро охлаждают. Протекающий процесс можно отобразить уравнением:



С другими методами получения алкинов вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Методы
получения алкинов

Углеводороды нециклического строения, в молекулах которых имеется одна тройная связь, называются алкинами.

Общая формула алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Тройная связь в молекулах алкинов включает одну σ - и две π -связи.

Характерными для алкинов являются реакции присоединения по тройной связи. При этом происходит расщепление π -связей. Алкины могут присоединять галогены, водород, галогеноводороды.

Реакции обесцвечивания раствора перманганата калия и бромной воды являются качественными реакциями на кратную (двойную и тройную) связь.

Ацетилен получают действием воды на карбид кальция и пиролизом метана.

Алкины изомерны алкадиенам.

Вопросы и задания

1. Изобразите шаростержневую модель молекулы бутина-2. Укажите типы гибридизации атомов углерода в данной молекуле и валентные углы. Может ли бутин-2 существовать в виде пространственных *цис*- и *транс*-изомеров?

2. Существует ли углеводород разветвлённого строения, содержащий в молекуле четыре атома углерода и: а) двойную связь; б) тройную связь?

3. Напишите структурные формулы изомерных алкинов состава C_5H_8 . Дайте им названия. * Напишите структурные формулы межклассовых изомеров того же состава.

4. Напишите уравнение реакции присоединения одной молекулы брома к молекуле бутина-2. Назовите продукт реакции.

5. В результате неполного гидрирования алкина получается алкен, при взаимодействии которого с бромной водой образуется дибромпроизводное алкана

состава $C_4H_8Br_2$, молекула которого имеет симметричное строение. Приведите структурную формулу алкина и алкена, а также уравнения всех протекающих реакций.

6. При осуществлении сварочных работ для получения ацетилена из карбида кальция используются генераторы ацетилена, один из которых изображён на рисунке. Какой объём ацетилена ($дм^3$, н. у.) можно получить из 3 кг технического карбида кальция, содержащего 22 % примесей?



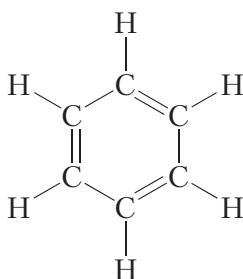
§ 19. Ароматические углеводороды. Бензол, строение молекулы

Название «ароматические соединения» возникло потому, что первые известные представители этого класса, полученные ещё в начале XIX века, обладали приятным запахом. Позднее оказалось, что большинство веществ, которые по строению и химическим свойствам принадлежат к этой же группе, не имеют приятного запаха. Однако исторически сложившееся общее название этих соединений сохранилось.

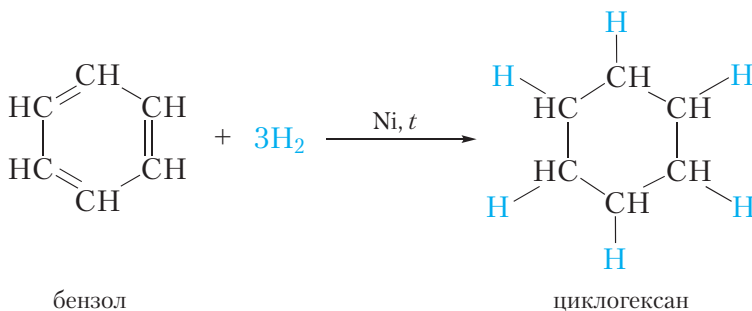
Простейшим представителем ароматических углеводородов является бензол. Его молекулярная формула C_6H_6 .

Бензол — легкокипящая ($t_{кип} = 80\text{ }^\circ\text{C}$), бесцветная, нерастворимая в воде жидкость с характерным запахом. При охлаждении бензол легко застывает в белую кристаллическую массу с температурой плавления $5,5\text{ }^\circ\text{C}$.

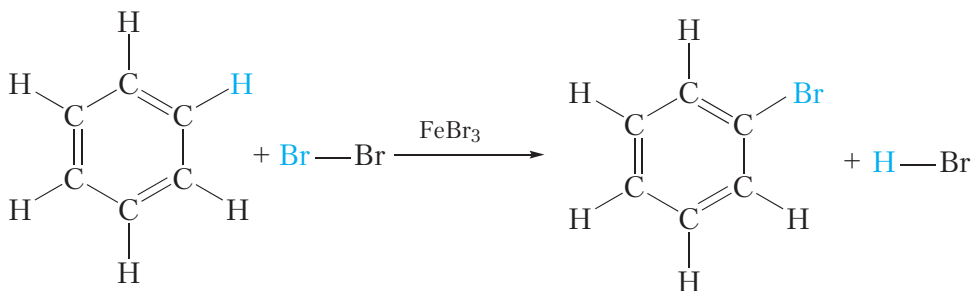
Открыл бензол великий английский физик Майкл Фарадей. В 1825 году ему удалось выделить бензол из каменноугольной смолы. Позже были установлены простейшая CH и молекулярная C_6H_6 формулы бензола. Однако долгое время не удавалось установить строение молекулы данного вещества. Через сорок лет после открытия бензола немецкий химик Август Кекуле сделал правильное предположение о циклическом строении молекулы бензола и предложил следующую структурную формулу:



Представленная формула бензола называется формулой Кекуле. Формула Кекуле показывает, что молекула бензола имеет плоское строение, валентные углы равны 120° . Из формулы Кекуле также следует, что для гидрирования молекулы бензола до циклогексана требуются три молекулы водорода:



Все эти выводы подтверждаются экспериментальными данными. Однако формула Кекуле не объясняет ряд особых свойств бензола. Так, бензол **не вступает в качественные реакции на двойную С=С связь**. Он, в отличие от алкенов, не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия. В присутствии катализатора бензол реагирует с галогенами, однако при этом происходит не присоединение галогена, а замещение атома водорода в молекуле бензола на галоген:



Кроме того, экспериментально установлено, что все связи углерод-углерод в молекуле бензола имеют одинаковую длину. Столь необычные свойства бензола удалось объяснить только в XX веке, используя современную теорию строения вещества.

Из формулы Кекуле следует, что двойные связи в молекуле бензола являются сопряжёнными. На примере бутадиена-1,3 мы видели, что сопряже-

ние ведёт к некоторому выравниванию длин двойных и одинарных связей. В молекуле бензола сопряжение настолько сильное, что длины всех связей углерод-углерод становятся одинаковыми:

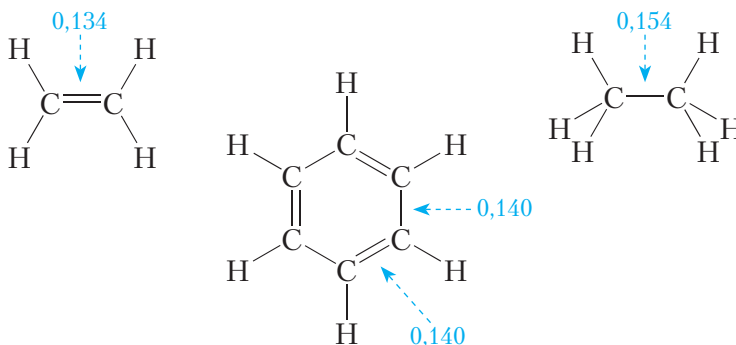


Рис. 19.1. Длины связей (нм) в молекуле бензола в сравнении с длинами связей в молекулах этилена и этана

Таким образом, в молекуле бензола нет двойных и одинарных связей. Каждый атом углерода в молекуле бензола, как и в бутадиене-1,3, находится в состоянии sp^2 -гибридизации. π -Электроны *делокализованы* и образуют не три отдельные π -связи, а единую π -систему (*сопряжённую систему π -связей*):

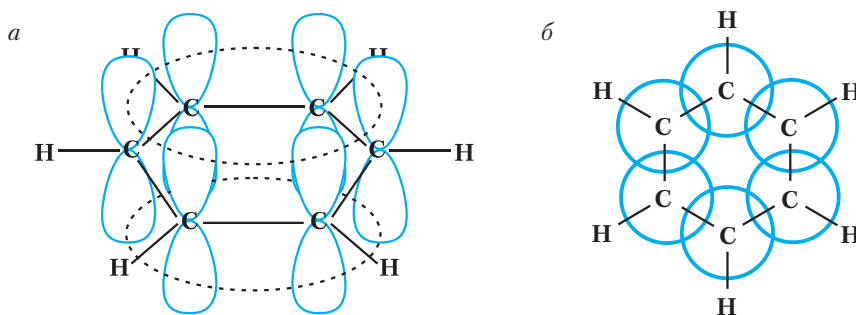
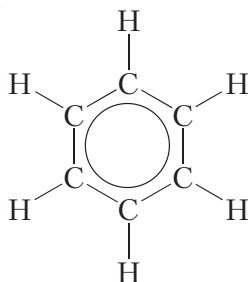


Рис. 19.2. Схема образования единой системы π -электронов в молекуле бензола: а — вид сбоку; б — вид сверху

Поскольку π -электроны распределяются в молекуле бензола равномерно между всеми атомами углерода, то связи между всеми атомами углерода оказываются совершенно одинаковыми.

Чтобы показать равномерность распределения π -электронов в молекуле бензола, его структурную формулу часто изображают в виде шестиугольника с окружностью внутри:

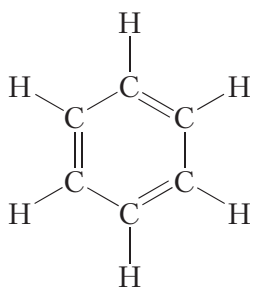


В данной формуле шестиугольник отображает σ -связи между атомами углерода, а окружность — систему π -связей.

Шаростержневая модель молекулы бензола:



Наряду с формулой бензола, в которой показана делокализация π -электронов, нередко пользуются формулой Кекуле, учитывая при этом, что она не совсем точно передаёт строение бензола:



Широко используются также более компактные скелетные формулы бензола:



Делокализация π -электронов придаёт молекуле бензола дополнительную устойчивость. Поэтому для бензола характерны реакции, в которых сопряжённая система π -связей в молекуле сохраняется. Такими реакциями являются реакции замещения (см. уравнение реакции с бромом, с. 108).

Как уже отмечалось, бензол является простейшим представителем ароматических углеводородов. Его гомологи могут рассматриваться как продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные радикалы. Формулы и названия некоторых гомологов бензола приведены на рисунке 19.3.

Как видно, для построения названий веществ, в молекулах которых с бензольным кольцом соединено несколько углеводородных радикалов, атомы углерода бензольного кольца нумеруют таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера, и при помощи цифр в названии указывают положение заместителей.

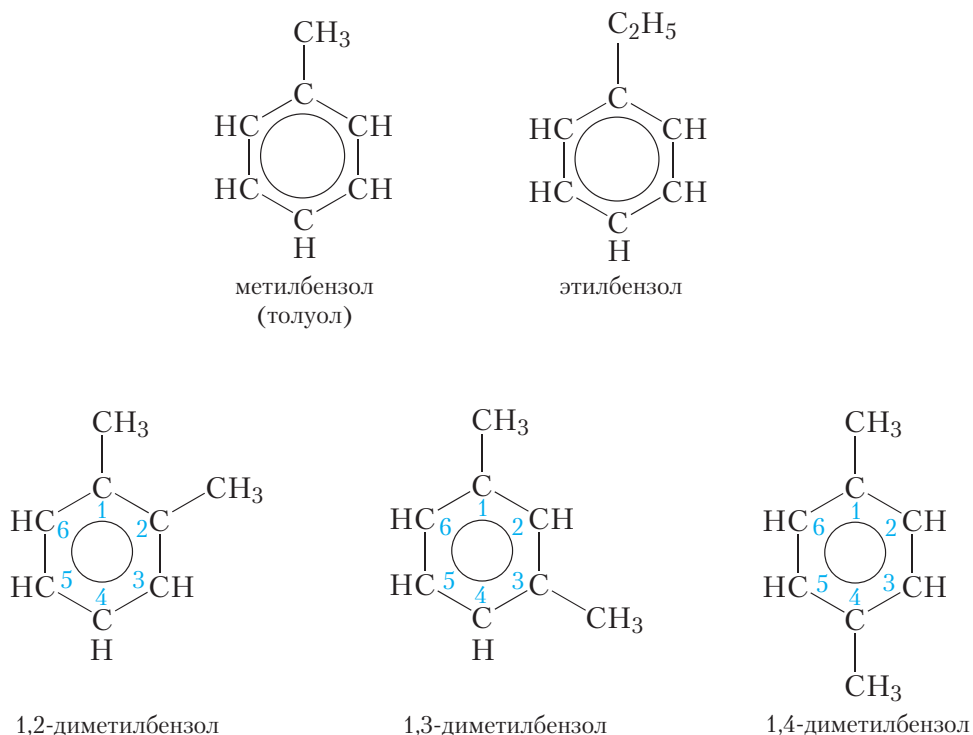


Рис. 19.3. Структурные формулы и названия некоторых гомологов бензола

Бензол C_6H_6 — простейший представитель класса ароматических углеводородов.

Молекула бензола имеет плоское строение, валентные углы равны 120° , длины всех связей углерод-углерод одинаковы.

π -Электроны в молекуле бензола делокализованы и образуют единую сопряжённую систему π -связей.

Сопряжённая система π -связей придаёт молекуле бензола повышенную устойчивость, поэтому для бензола характерны реакции, в которых сопряжённая система сохраняется.

Вопросы и задания

1. В чём состоит главная особенность строения молекулы бензола? Почему бензол не вступает в качественные реакции на двойные $C=C$ связи?
2. Какие химические реакции (присоединения или замещения) более характерны для бензола и почему? Приведите уравнения реакций этена с бромной водой и бензола с бромом в присутствии катализатора.
3. Напишите структурную формулу ближайшего гомолога бензола — толуола. Сколько атомов углерода в молекуле толуола лежит в одной плоскости?
4. Среди веществ, приведённых на рисунке 19.3, укажите изомеры.
5. Выведите общую формулу гомологического ряда бензола.
6. В результате сжигания 1,17 г твёрдого при нормальных условиях углеводорода было получено 2,016 dm^3 (н. у.) углекислого газа и 0,81 г воды. Углеводород не обесцвечивает бромную воду. Установите структурную формулу этого соединения.

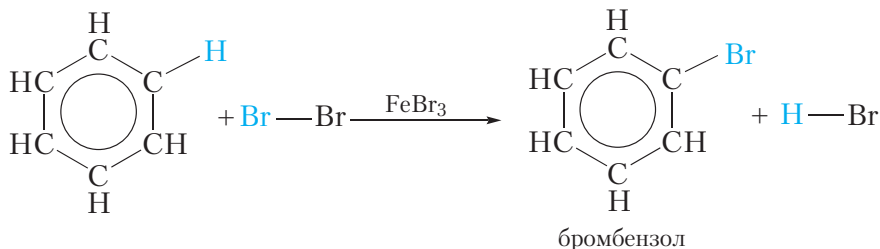
§ 20. Химические свойства, получение и применение бензола

Химические свойства бензола

Как вы уже знаете, в молекуле бензола имеется устойчивая сопряжённая система π -связей. Поэтому для бензола характерны реакции замещения, так как в этих реакциях сопряжённая система сохраняется. Наоборот, реакции присоединения для бензола малохарактерны. Так, бензол не обесцвечивает бромную воду, но в присутствии катализатора он вступает с бромом в реакцию замещения.

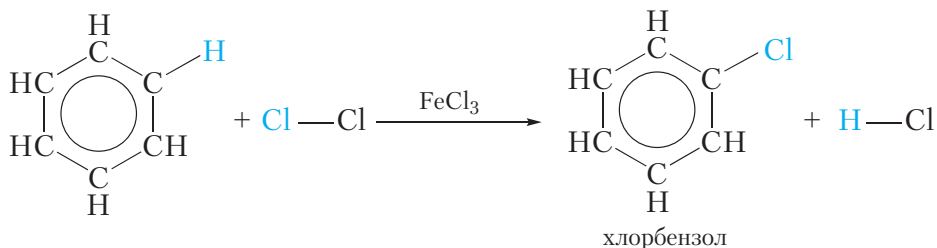
1. Галогенирование

Для осуществления этой реакции бензол смешивают с бромом в колбе и добавляют катализатор FeBr_3 . При этом протекает реакция замещения одного атома водорода на бром:



О протекании реакции можно судить по выделению бромоводорода, изменяющего цвет влажной индикаторной бумажки, помещённой в верхнюю часть колбы. Продукт бромирования бензола называется *бромбензол*.

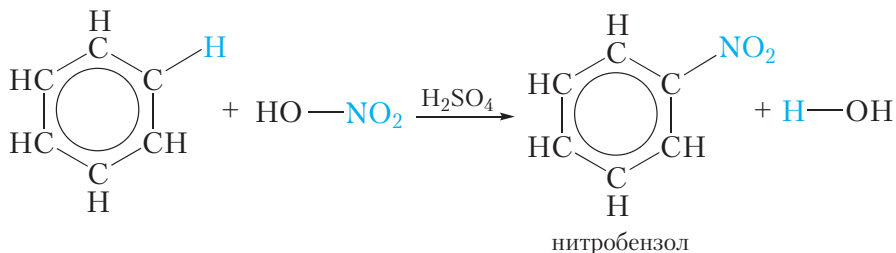
Как видно, в этой реакции единая система π -электронов сохраняется. Подобным образом проводят и хлорирование бензола:



2. Нитрование

Так называются реакции, в результате которых в молекулу органического соединения вводится группа ---NO_2 , называемая *нитрогруппой*.

Если к смеси концентрированных азотной и серной кислот прибавить бензол, происходит реакция нитрования бензола, в результате которой образуется тяжёлая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля — нитробензол:



Данная реакция так же, как и галогенирование, относится к реакциям замещения — один атом водорода в молекуле бензола замещается на группу $—NO_2$.

Смесь концентрированных азотной и серной кислот называется *нитрующей смесью*. В нитрующей смеси азотная кислота выполняет роль нитрующего реагента, а серная кислота является катализатором.

С нитрованием гомолога бензола — толуола, продуктом которого является взрывчатое вещество, вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.

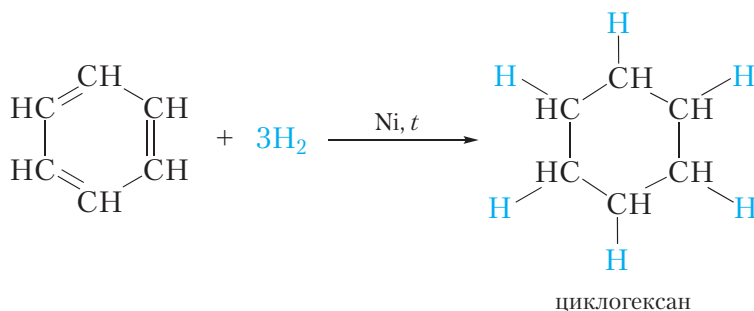


* Нитрование толуола

3. Гидрирование

В жёстких условиях бензол может вступать в реакции присоединения.

Примером реакции присоединения с участием бензола является его гидрирование, которое протекает при температуре около $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ под давлением в присутствии катализаторов гидрирования (никель или платина). При этом одна молекула бензола присоединяет сразу три молекулы водорода и превращается в циклогексан:



Реакция гидрирования бензола протекает в более жёстких условиях, чем гидрирование алкенов, так как в молекуле бензола в ходе гидрирования разрушается устойчивая сопряжённая система π -связей.

С реакцией присоединения хлора к бензолу вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Хлорирование бензола

4. Горение

Подобно всем углеводородам, бензол горит. Уравнение реакции горения бензола:



Получение бензола

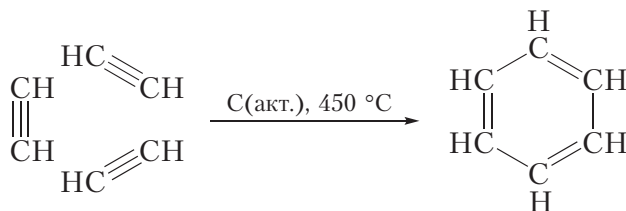
Из природных источников

Благодаря высокой устойчивости сопряжённой системы π -связей, ароматические фрагменты встречаются в составе каменного угля. Поэтому одним из способов получения бензола является переработка каменного угля. При сильном нагревании без доступа воздуха каменный уголь подвергается сложным химическим превращениям. В результате образуется много летучих продуктов, из которых, наряду с другими веществами, извлекают бензол.

Бензол получают также в результате переработки нефти. Эти процессы будут рассмотрены в следующем параграфе.

Из ацетилена

Бензол можно получить из ацетилена:



В данной реакции из трёх молекул ацетилена образуется одна циклическая молекула бензола, поэтому эта реакция называется реакцией *циклотримеризации*. Данная реакция протекает при пропускании ацетилена над нагретым активированным углём.

Применение бензола

Значительная часть бензола используется для синтеза других веществ. Так, нитрованием бензола получают нитробензол, который является исходным веществом для синтеза анилина (§ 45). Хлорированием бензола получают хлорбензол, который применяется для получения фенола (§ 27), пестицидов и т. д. Из бензола получают этилбензол. Дегидрированием этилбензола синтезируют винилбензол (стирол), который является сырьём для производства полимеров.

Бензол и некоторые его гомологи применяются в качестве растворителей органических веществ, однако из-за высокой токсичности бензола его применение в этом качестве ограничено.

Для бензола характерны реакции замещения, в которых сопряжённая система π-связей сохраняется.

Бензол не обесцвечивает бромную воду, но в присутствии катализатора вступает с бромом в реакцию замещения с образованием бромбензола.

В жёстких условиях бензол вступает в реакцию присоединения с водородом. В результате образуется циклогексан.

Бензол получают в результате переработки нефти и каменного угля. Кроме того, бензол может быть получен по реакции циклотримеризации ацетилена.

Вопросы и задания

1. Как распознать на основании химических свойств три жидкости: бензол, гексан и гексен-1? Приведите уравнения соответствующих реакций. Укажите условия их протекания. Опишите наблюдаемые явления.

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия метана и бензола с хлором. Укажите условия их протекания. Почему обе реакции называются реакциями замещения?

3. Известно, что в присутствии платины этилен присоединяет водород даже при комнатной температуре. Бензол в этих условиях водород не присоединяет. Реакция присоединения водорода к бензолу протекает в жёстких условиях — при температуре 200 °С под давлением и в присутствии никеля в качестве катализатора. Объясните, с чем связано такое различие в реакционной способности этилена и бензола.

4. Приведите уравнение реакции циклотримеризации ацетилена в присутствии активированного угля. Какие продукты могут образоваться при циклотримеризации пропина в подобных условиях? Приведите их структурные формулы и дайте им названия.

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

метан → ацетилен → бензол → нитробензол.

§ 21. Природные источники углеводородов и их использование

Изученные нами углеводороды имеют большое практическое значение, так как широко используются в качестве топлива, а также служат сырьём для получения множества органических веществ.

Наиболее важные источники углеводородов — природный газ и нефть.

Природный газ

Основной составной частью природного газа является метан. Кроме метана, в природном газе присутствуют этан, пропан и бутаны. Обычно чем выше молекулярная масса углеводорода, тем меньше его содержание в природном газе. Состав природного газа различных месторождений неодинаков. В таблице 21.1 приведено примерное содержание веществ в природном газе.

Таблица 21.1. Примерный состав природного газа

Формула вещества	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	N_2 и др. газы
Содержание в % по объёму	70–98	< 5	< 2	< 1	< 10

Природный газ используется в основном в качестве топлива. Он имеет ряд преимуществ над твёрдым и жидким топливом: при его сгорании выделяется больше тепла, он не оставляет золы, продукты его сгорания более экологически чистые. Природный газ используется на тепловых электростанциях, в качестве горючего для газовых плит, топлива для автомобилей и т. д.

Нефть

Физические свойства и состав нефти

Нефть представляет собой маслянистую жидкость обычно тёмного цвета со своеобразным запахом (рис. 21.1). Она легче воды и в воде не растворяется. Основными компонентами нефти являются жидкие и растворённые в них твёрдые углеводороды. То есть нефть является смесью углеводородов. В основном это алканы, циклоалканы и ароматические углеводороды. Соотношение этих углеводородов в нефти различных месторождений может существенно различаться.

Для того чтобы выделить из нефти полезные для нужд человека продукты, её подвергают переработке.

Первичная переработка нефти

Нефть не имеет определённой температуры кипения, так как является смесью углеводородов, имеющих различные температуры кипения. В процессе нагревания нефти из неё выделяют сначала наиболее лёгкие углеводороды (они имеют низкие температуры кипения), а затем более тяжёлые.



Рис. 21.1. Нефть

Смесь углеводородов, собранных в процессе перегонки нефти в определённом интервале температур, называется *фракцией*.

Рассмотрим некоторые фракции нефти.

Бензиновая фракция перегоняется в интервале температур от 40 до 200 °С и содержит углеводороды C_5 — C_{11} . Как следует из названия, эта фракция используется для получения бензина.

Лигроин перегоняется при температуре от 120 до 240 °С и содержит углеводороды C_8 — C_{14} . Лигроин применяется для получения бензина и дизельного топлива, а также в качестве растворителя.

Керосин — перегоняется в интервале температур от 180 до 300 °С и содержит углеводороды C_{12} — C_{18} . Он применяется как горючее для реактивных двигателей (авиационный керосин), для бытовых нагревательных приборов, в качестве растворителя и для получения дизельного топлива.

Процесс перегонки нефти не сопровождается изменением структуры образующих её углеводородов, а заключается только в разделении на отдельные компоненты, то есть является физическим процессом. Такой процесс называют *первичной переработкой нефти*.

Октановое число бензина

Одной из важнейших характеристик бензина является его детонационная стойкость. Детонационная стойкость показывает способность бензина «сопротивляться» самовоспламенению при сжатии в цилиндре двигателя. Чтобы понять это, рассмотрим, как работает двигатель автомобиля (рис. 21.2).

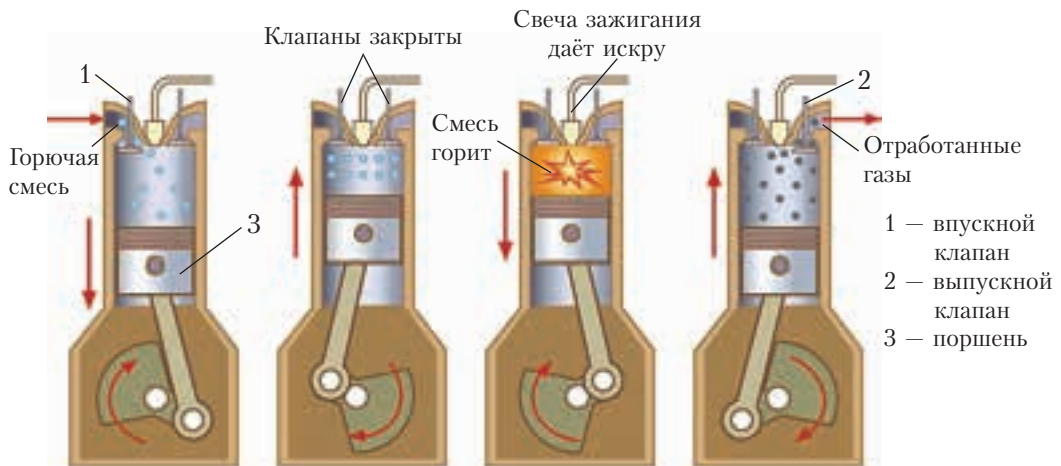


Рис. 21.2. Схема работы двигателя внутреннего сгорания

Смесь паров бензина с воздухом поступает в цилиндр двигателя. Когда поршень цилиндра достигает верхней точки, то есть максимально сжимает смесь, искра свечи зажигания её воспламеняет. Образовавшиеся газы толкают поршень вниз, он совершает работу, в результате которой автомобиль движется. Это описание касается нормальной работы двигателя. Но возможна ситуация, когда бензиново-воздушная смесь воспламенится в цилиндре до поджигания за счёт повышения её температуры при сжатии. Этот процесс называется *детонацией*. Детонация очень вредна для двигателя, она снижает мощность и приводит к преждевременному износу деталей и даже к поломке двигателя.

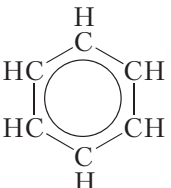
Для характеристики детонационной стойкости бензинов используется *октановое число*. Октановое число изооктана (2,2,4-триметилпентана), обладающего высокой детонационной стойкостью, принято за 100. Октановое число *n*-гептана, чрезвычайно легко детонирующего, принято за 0. Смесь *n*-гептана и изооктана имеет октановое число, равное содержанию в ней изооктана (в процентах по объёму). Например, смесь, содержащая 92 % по объёму изооктана и 8 % *n*-гептана, имеет октановое число равное 92. Если бензин имеет октановое число, равное 92, то это значит, что он допускает такое же сжатие в цилиндре без детонации, как смесь из 92 % изооктана и 8 % *n*-гептана. Октановые числа фигурируют в названии марки бензина, например АИ-92, АИ-95 и др. Проезжая мимо автозаправочной станции, можно убедиться, что чем выше октановое число, тем дороже бензин.

Оказывается, что наиболее стойкими к детонации являются ароматические углеводороды и углеводороды разветвлённого строения. Эти углеводороды характеризуются высокими октановыми числами, иногда больше 100. Октановые числа неразветвлённых углеводородов, наоборот, низкие (табл. 21.2).

Таблица 21.2. Октановые числа некоторых углеводородов

Название углеводорода	Структурная формула	Октановое число
<i>n</i> -Гептан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	0
<i>n</i> -Пентан	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	62

Окончание таблицы 21.2

Название углеводорода	Структурная формула	Октановое число
2,2-Диметилбутан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	92
Изооктан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	100
Бензол		113

В нефти преобладают углеводороды неразветвлённого строения. Поэтому бензин, получаемый в процессе перегонки нефти, имеет низкое октановое число (обычно ниже 65) и не может использоваться в двигателях современных автомобилей. В связи с этим, фракции нефти, полученные при перегонке, подвергают дальнейшей переработке, связанной с изменением структуры входящих в них углеводородов. Эти процессы называются *вторичной переработкой нефти*.

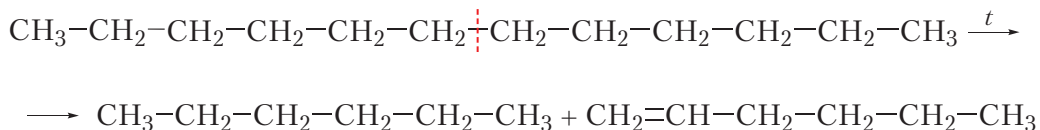
Вторичная переработка нефти

Крекинг

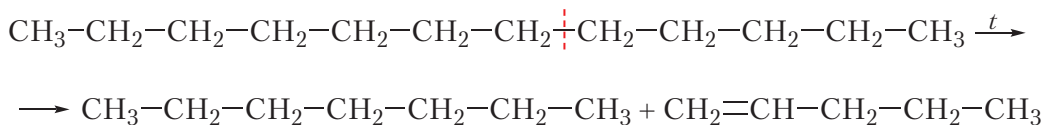
Бензиновая фракция составляет лишь небольшую долю от всей добываемой нефти, и получаемый в процессе перегонки бензин не может удовлетворить спрос на него. Поэтому одной из задач вторичной переработки нефти является превращение тяжёлых углеводородов в углеводороды бензиновой

фракции. Для этого молекулы с большим числом атомов углерода расщепляются на более мелкие. Этот процесс называется *крекингом*.

При высоких температурах происходит расщепление химических связей углерод-углерод, в результате чего молекулы углеводов с длинной цепью атомов углерода превращаются в углеводороды с более короткой цепью, например:



Как видно из приведённого примера, из углеводорода состава $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ образовалась смесь алкана и алкена с числом атомов углерода в молекулах, равным 6, что соответствует бензиновой фракции. Следует отметить, что расщепление молекулы исходного вещества может происходить по любой связи углерод-углерод, например:



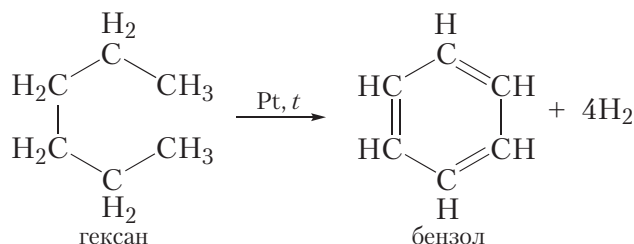
В результате образуется смесь предельных и непредельных углеводов преимущественно неразветвлённого строения. Описанный процесс называется *термическим крекингом*. Термический крекинг проводится при температурах до 800 °С. Чем выше температура крекинга, тем сильнее дробятся молекулы исходных веществ. Так, при температурах около 800 °С образуется большое количество газообразных алкенов (этена, пропена и бутенов), которые используются для получения полимеров.

Недостатком термического крекинга является большое содержание в его продуктах углеводов неразветвлённого строения. Поэтому полученный таким способом бензин имеет невысокое октановое число (обычно не выше 70).

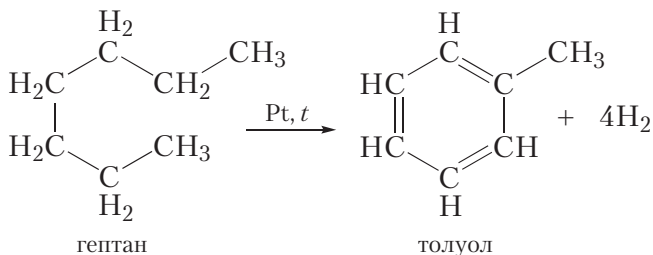
Бензин с более высоким октановым числом можно получить в результате *каталитического крекинга*. Каталитический крекинг осуществляется при более низких температурах (400–500 °С) в присутствии катализаторов. В этих условиях, наряду с расщеплением молекул, происходит изомеризация получающихся углеводов (§ 10), то есть образуются углеводороды разветвлённого строения.

Риформинг

Ещё более эффективным способом получения бензина с высоким октановым числом, является *риформинг* — процесс превращения алканов в ароматические углеводороды при нагревании на катализаторе. Например, при нагревании гексана на платиновом катализаторе он превращается в бензол:



В аналогичных условиях гептан превращается в толуол:



Как видно, в ходе описанных реакций от молекул алканов отщепляются четыре молекулы водорода и образуются циклические ароматические углеводороды, поэтому данные процессы называют дегидроциклизацией, или ароматизацией, алканов. Дегидроциклизация алканов используется не только для повышения октанового числа бензина, но и с целью получения бензола и его гомологов.

Использование процессов вторичной переработки нефти позволяет довести выход бензина с 15 % (первичная переработка) до примерно 60 %. Кроме этого, в процессах вторичной переработки образуется большое число ценных веществ, которые являются сырьём для получения полимеров и других продуктов.

Защита окружающей среды

Описанные процессы связаны с переработкой гигантских объёмов нефти, которые составляют несколько миллиардов тонн в год. В связи с этим,

первостепенное значение имеет *защита окружающей среды* при добыче нефти и её переработке.

Попадание нефти и нефтепродуктов в окружающую среду чрезвычайно опасно. Это связано как с пожаро- и взрывоопасностью углеводородов, так и с токсичностью компонентов нефти и продуктов их превращений. Загрязнение нефтью может достигать очень больших масштабов. Так, одна тонна нефти способна покрыть тонкой плёнкой участок поверхности моря площадью до тысячи гектаров. Поэтому в настоящее время актуальны вопросы, связанные не только с эффективностью добычи и переработки нефти, но и с безопасностью этих процессов. Кроме этого, большое внимание приходится уделять проблемам безопасности при транспортировке и использовании нефти и нефтепродуктов, а также разработке методов ликвидации последствий аварийных ситуаций, связанных с попаданием этих веществ в окружающую среду.

Как видно, проблем очень много, поэтому охрана окружающей среды должна обеспечиваться в целом ряде отраслей промышленности, связанных как с добычей нефти, так и с её транспортировкой, переработкой и использованием.

На стадии *добычи* в настоящее время актуальна задача повышения эффективности использования существующих месторождений с целью наиболее полного извлечения нефти из недр. Чтобы повысить нефтеотдачу, применяются методы подачи в нефтяные пласты воды и различных растворов. Это позволяет обеспечивать высокий уровень добычи без необходимости освоения новых месторождений.

Экологически безопасная *переработка* нефти должна быть безотходной. Это касается в первую очередь глубокой переработки всех компонентов нефти в необходимые продукты. Данную проблему во многом решает совершенствование технологии производства. Кроме этого, нефтеперерабатывающие предприятия оснащаются системами очистки (отстаивание, фильтрация, микробиологическая и химическая очистка сточных вод и др.).

Охрана окружающей среды на стадии *транспортировки* нефти связана с совершенствованием правил техники безопасности и разработкой методов очистки нефтяных ёмкостей (в основном, танкеров) от остатков нефти во избежание попадания её в окружающую среду. Ликвидация последствий *чрезвычайных ситуаций* в случае загрязнения нефтью осуществляется с применением новейших научно-технических достижений (локализация зон загрязнения и последующий сбор нефти).

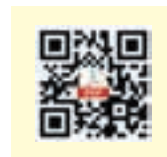
Большое значение для охраны окружающей среды имеет также разработка прогрессивных *энергосберегающих технологий*, позволяющих

сократить потребление нефтепродуктов и тем самым снизить опасность и ущерб для окружающей среды.

В последние годы наметилась тенденция постепенного перехода от автомобилей, работающих на углеводородном топливе, к электромобилям. Это, несомненно, будет способствовать улучшению состояния окружающей среды.

Каждый из нас может внести свою лепту в эту деятельность, просто не забыв выключить свет, отменив неактуальную поездку на автомобиле и т. д. Осознавая масштабы деятельности человека, в том числе в использовании нефти, важно понять, что сохранение нашей замечательной планеты — дело каждого из нас.

С основными предприятиями нефтехимической промышленности нашей страны вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Предприятия
нефтехимии
Республики Беларусь

Основные природные источники углеводородов — природный газ и нефть.

Вся добываемая нефть подвергается переработке. Переработка бывает первичная и вторичная.

В процессе первичной переработки нефть путём перегонки разделяют на отдельные фракции, которые в дальнейшем используются как топливо, сырьё для химической промышленности и для вторичной переработки.

Вторичная переработка нефти заключается в изменении строения молекул углеводородов, входящих в её состав. В результате увеличивается выход бензина и повышается его октановое число. В процессе вторичной переработки нефти также получают многие ценные продукты для химической промышленности.

Одна из важнейших проблем переработки нефти — защита окружающей среды.

Вопросы и задания

1. Что такое природный газ и нефть? Какие углеводороды входят в их состав? Какое значение имеют природный газ и нефть в нашей жизни?

2. В чём заключается первичная переработка нефти? Почему у нефти нет определённой температуры кипения? Что такое нефтяные фракции?

3. В процессе перегонки нефти получен бензин, детонационные свойства которого такие же, как у смеси одинаковых объёмов изооктана и *n*-гептана. Чему равно октановое число полученного бензина?

4. Что такое вторичная переработка нефти? С какой целью она осуществляется?

5. В результате крекинга *n*-нонана получена смесь углеводородов, среди которых были вещества **A** и **B**. Известно, что вещество **A** не обесцвечивает бромную воду, но вступает в реакцию дегидроциклизации с образованием толуола. Вещество **B** обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 . В присутствии серной кислоты вещество **B** присоединяет воду, при этом образуется этанол. Установите формулы веществ **A** и **B**. Напишите уравнения всех описанных в задаче реакций и укажите условия их протекания.

6. Для растворения лаков и красок широко используются растворители 645 и 646, которые содержат 50 % толуола (по массе). Рассчитайте объём гептана плотностью $0,68 \text{ г/см}^3$, который потребуется для получения 1 кг толуола, если выход продукта реакции дегидроциклизации составляет 90 %.

7. Каковы основные направления охраны окружающей среды при нефтепереработке?

8*. Качество топлива для двигателей внутреннего сгорания характеризуется при помощи октанового числа.

- Приведите структурную формулу изооктана.
- Приведите структурные формулы и названия двух изомеров *n*-гептана, содержащих пять атомов углерода в главной цепи.
- Смешали 20 дм^3 изооктана и 5 дм^3 *n*-гептана. Укажите октановое число полученной смеси.
- Массовая доля углерода в углеводороде **A** неразветвлённого строения, октановое число которого равно 25, составляет 83,72 %. Установите молекулярную формулу углеводорода **A**.

- Какую массу (кг) *n*-гептана необходимо добавить к изооктану массой 20 кг, чтобы получить топливо с таким же октановым числом, как у углеводорода **A**? Плотность изооктана равна плотности *n*-гептана и составляет $0,68 \text{ г/см}^3$.



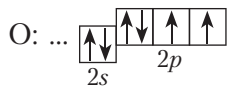
Глава 3

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 22. Насыщенные одноатомные спирты. Изомерия, номенклатура, классификация

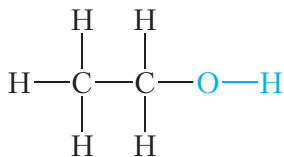
В предыдущих параграфах мы изучали углеводороды — органические вещества, состоящие из двух химических элементов — углерода и водорода. В состав органических веществ могут входить и другие элементы. В данном разделе мы будем изучать строение и свойства спиртов. В состав спиртов, кроме углерода и водорода, входят атомы кислорода.

Один из представителей класса спиртов — этиловый спирт — имеет молекулярную формулу C_2H_6O . Попробуем составить структурную формулу этилового спирта. На внешнем электронном слое атома кислорода имеется два неспаренных электрона:

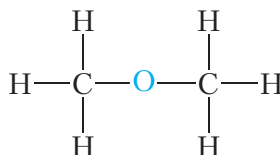


Следовательно, валентность кислорода равна двум, поэтому от символа O в структурных формулах следует рисовать две чёрточки.

Тогда можно предложить два вещества, имеющие молекулярную формулу C_2H_6O :



этиловый спирт



диметилвый эфир

Первое соединение относится к классу *спиртов*. В молекулах спиртов содержится группа —ОН, которая называется *гидроксильной группой*. Чтобы подчеркнуть, что в молекуле этилового спирта имеется гидроксильная группа, его молекулярную формулу обычно записывают так: C_2H_5OH . Наличие гидроксильной группы в молекулах спиртов обуславливает их характерные химические свойства, поэтому группу —ОН называют *функциональной группой*. В молекулах спиртов может содержаться не одна, а две и более гидроксильные группы.

Спирты — органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, соединённых с углеводородным радикалом.

Второе соединение относится к классу *простых эфиров*. В молекулах простых эфиров нет гидроксильной группы. Атом кислорода в молекулах простых эфиров связан с двумя углеводородными радикалами.

Этиловый спирт и диметиловый эфир имеют одинаковую молекулярную формулу, но разное строение. Следовательно, они являются изомерами.

Строение молекул спиртов

В молекулах насыщенных одноатомных спиртов имеется одна гидроксильная группа —ОН, соединённая с алкильным радикалом.

Простейшим представителем насыщенных одноатомных спиртов является *метиловый спирт*. Его формула $CH_3—OH$. Метиловый спирт представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом и температурой кипения $65\text{ }^{\circ}C$. Метиловый спирт чрезвычайно ядовит. Попадание в организм человека всего лишь 30 мл метилового спирта может привести к смерти. Ещё меньшее количество метилового спирта приводит к потере зрения.

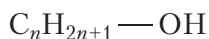
Ближайший гомолог метилового спирта — этиловый спирт, формула которого $CH_3—CH_2—OH$, или $C_2H_5—OH$.

Этиловый спирт — бесцветная жидкость с характерным запахом и температурой кипения $78\text{ }^{\circ}C$. Этиловый спирт входит в состав алкогольных напитков. К сожалению, многие люди злоупотребляют алкогольными напитками, нанося непоправимый вред своему здоровью. Злоупотребление этиловым спиртом приводит к тяжёлому заболеванию — алкоголизму.

Метиловый и этиловый спирты практически невозможно различить по внешнему виду и запаху. В то же время метиловый спирт значительно

более токсичен, чем этиловый. В этом состоит особая опасность метилового спирта. Он может присутствовать в различных технических спиртосодержащих жидкостях. Бытовые отравления метиловым спиртом часто связаны с употреблением таких жидкостей.

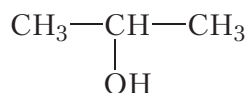
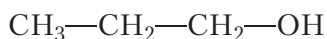
Составим общую формулу гомологов метилового спирта. В их молекулах группа —ОН соединена с алкильным радикалом. Алкильный радикал образуется в результате отрыва от молекулы алкана одного атома водорода. Общая формула алканов C_nH_{2n+2} . Если удалить из молекулы один атом водорода, получится формула алкильного радикала C_nH_{2n+1} —. Тогда общая формула гомологов метилового спирта:



Изомерия спиртов

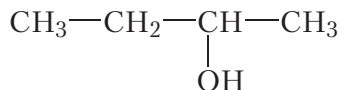
Метиловый спирт не имеет изомеров. Этиловый спирт также не имеет изомеров, относящихся к классу спиртов. Единственный изомер этилового спирта — диметиловый эфир — является простым эфиром.

Следующие представители ряда насыщенных одноатомных спиртов содержат три атома углерода в молекуле (C_3H_7OH). В этом случае гидроксильная группа может быть связана с первым или вторым атомом углерода. Структурные формулы изомерных спиртов:

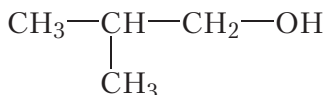


Эти соединения являются изомерами положения функциональной группы.

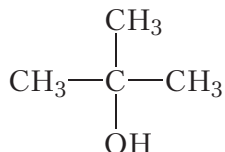
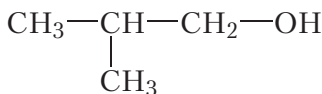
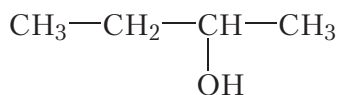
Спирты, содержащие четыре атома углерода в молекуле (C_4H_9OH), также могут различаться положением функциональной группы:



Кроме того, для них возможна изомерия углеродного скелета:



Учитывая рассмотренные виды изомерии, можно составить формулы четырёх изомерных спиртов состава C_4H_9OH :

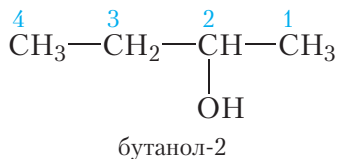
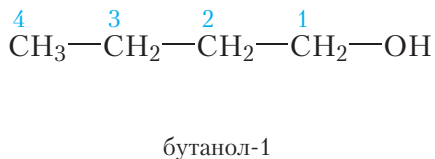
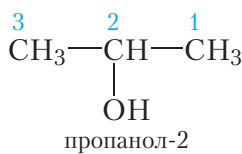
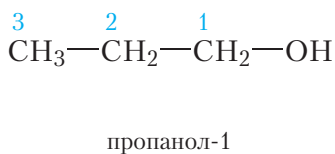
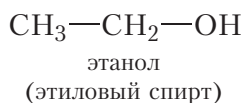
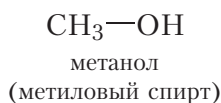


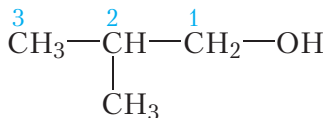
Очевидно, что с увеличением числа атомов углерода в молекуле число изомеров будет возрастать.

Номенклатура спиртов

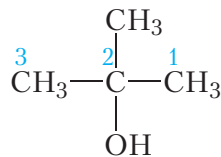
Название насыщенного одноатомного спирта состоит из названия соответствующего углеводорода и суффикса *-ол*, обозначающего гидроксильную группу. Атомы углерода главной цепи нумеруют начиная с того конца, к которому ближе гидроксильная группа. В конце названия указывают положение гидроксильной группы в главной цепи.

Назовём все упомянутые нами спирты. В скобках приведены тривиальные названия некоторых спиртов, которые широко используются наряду с систематическими названиями.





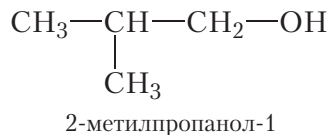
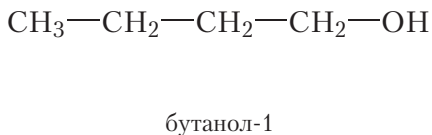
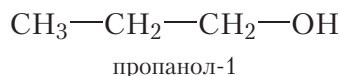
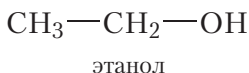
2-метилпропанол-1



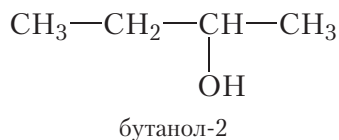
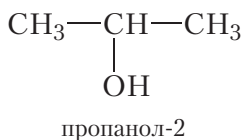
2-метилпропанол-2

Атомы углерода в молекулах органических веществ бывают первичными, вторичными, третичными и четвертичными (§ 6). Первичный атом углерода соединён только с одним атомом углерода, вторичный — с двумя, третичный — с тремя и четвертичный — с четырьмя атомами углерода. В зависимости от того, к какому атому углерода (первичному, вторичному или третичному) присоединена группа —ОН, различают первичные, вторичные или третичные спирты.

Из вышеперечисленных спиртов первичными являются этанол, пропанол-1, бутанол-1 и 2-метилпропанол-1:



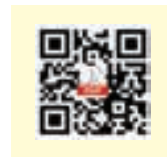
Вторичные спирты — пропанол-2 и бутанол-2:



Представителем третичных спиртов является 2-метилпропанол-2:



С ненасыщенными спиртами вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Ненасыщенные спирты

Спирты — органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, соединённых с углеводородным радикалом.

Наличие гидроксильной группы в молекулах спиртов обуславливает их характерные химические свойства. Поэтому группу —ОН называют функциональной группой.

Общая формула насыщенных одноатомных спиртов $C_nH_{2n+1}—OH$.

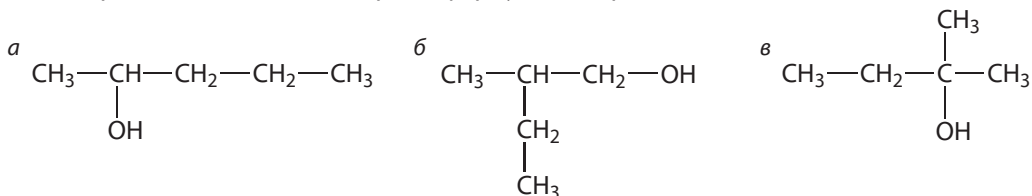
В зависимости от того, к какому атому углерода (первичному, вторичному или третичному) присоединена группа —ОН, различают первичные, вторичные или третичные спирты.

Вопросы и задания

1. Напишите общую формулу гомологического ряда, к которому относятся метиловый и этиловый спирты. В чём заключается опасность этих спиртов для организма человека?

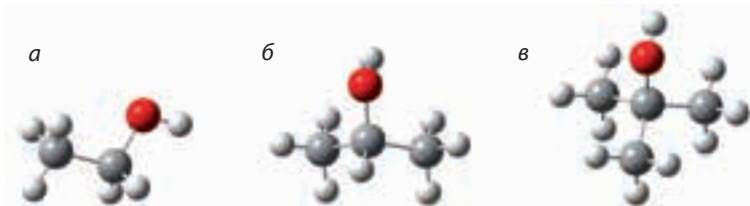
2. Одним из представителей класса простых эфиров является диэтиловый эфир $C_2H_5—O—C_2H_5$. Диэтиловый эфир — бесцветная жидкость с характерным запахом, имеет температуру кипения, равную $35\text{ }^\circ\text{C}$. Используется в медицине для анестезии, применяется в качестве растворителя. Приведите формулы спиртов, изомерных диэтиловому эфиру.

3. Приведите названия спиртов, формулы которых:



Найдите среди названных веществ первичный, вторичный и третичный спирты. Существуют ли четвертичные спирты?

4. Приведите названия спиртов, шаростержневые модели молекул которых:



Найдите среди названных веществ первичный, вторичный и третичный спирты.

5. Напишите структурные формулы и названия восьми изомерных спиртов состава $C_5H_{11}OH$. Отнесите каждый из них к первичным, вторичным или третичным.

§ 23. Физические свойства спиртов.

Водородная связь и её влияние на свойства спиртов

При обычных условиях спирты представляют собой бесцветные жидкости с характерным запахом. Высшие спирты, молекулы которых содержат большое число атомов углерода, — твёрдые вещества, похожие на парафин.

Интересно знать

Многие спирты обнаружены в природных объектах. Так, известный сорняк борщевик содержит метанол; к классу спиртов относится холестерин, который при неправильном питании откладывается на стенках сосудов и препятствует кровотоку. Вместе с тем, многие спирты имеют приятный запах, например ментол, содержащийся в листьях, стеблях и корнях мяты:

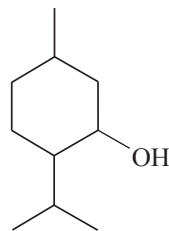


Рис. 23.1. Мята и ментол

В таблице 23.1 приведены структурные формулы, названия и температуры кипения насыщенных одноатомных спиртов.

Таблица 23.1. Структурные формулы, названия и температуры кипения насыщенных одноатомных спиртов $C_nH_{2n+1}-OH$

Формула	Название	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
CH_3-OH	метанол	65
CH_3-CH_2-OH	этанол	78
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	пропанол-1	97
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	бутанол-1	118
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	пентанол-1	138

Межмолекулярное взаимодействие и водородная связь

Из таблицы 23.1 видно, что в отличие от углеводородов, в гомологическом ряду насыщенных одноатомных спиртов отсутствуют газообразные вещества. Даже простейший спирт — метанол — при обычных условиях жидкость с температурой кипения $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Изучая физические свойства алканов (§ 8), мы видели, что их температуры кипения растут с увеличением размеров молекул. На рисунке 23.2 изображены шаростержневые модели молекул метана, этана, пропана, и указаны их температуры кипения:

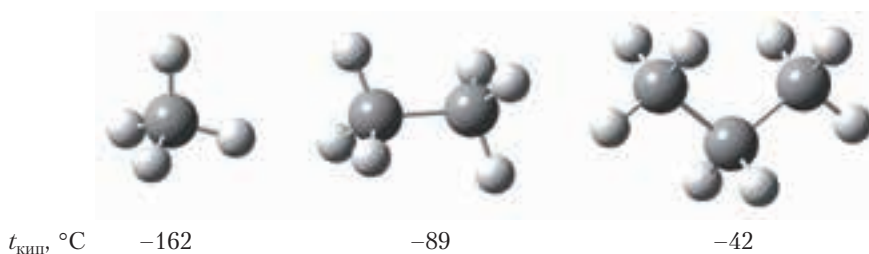


Рис. 23.2. Шаростержневые модели молекул алканов и их температуры кипения

Размеры молекул этана и метанола близки, поэтому можно было бы ожидать, что эти вещества будут иметь близкие температуры кипения. Тем не менее, температуры кипения этана и метанола различаются более чем на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и составляют -89 и $+65\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно:

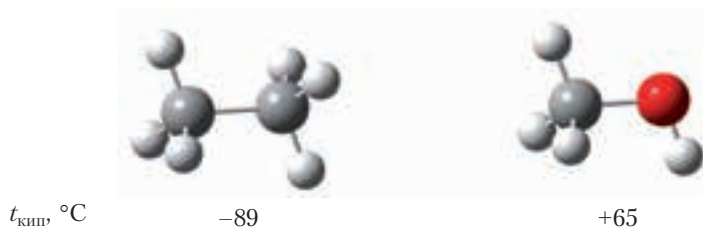


Рис. 23.3. Шаростержневые модели молекул этана и метанола и их температуры кипения

В чём же причина аномально высоких температур кипения спиртов? Объяснение этого явления заключается в следующем. Молекулы жидкости находятся близко друг к другу. Это возможно благодаря тому, что молекулы притягиваются, то есть существуют силы, которые удерживают молекулы

жидкости вместе. Из курса химии 8-го класса вы знаете, что эти силы называются силами межмолекулярного взаимодействия. Чтобы превратить жидкость в газ, необходимо преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия:



Рис. 23.4. Схема перехода воды из жидкого в газообразное состояние

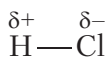
Очевидно, что чем сильнее взаимодействие между молекулами вещества, тем выше его температура кипения.

Силы межмолекулярного взаимодействия имеют электростатическую природу. Очень слабым будет взаимодействие между молекулами, имеющими малые размеры и на атомах которых отсутствуют частичные электрические заряды, то есть между маленькими неполярными молекулами.

Пример. Температуры кипения азота N_2 и кислорода O_2 очень низкие и равны -196 и -183 °С соответственно. Это объясняется тем, что молекулы этих веществ имеют малые размеры, связи в молекулах неполярные, частичные заряды на атомах отсутствуют, поэтому молекулы очень слабо притягиваются друг к другу.

В ряду «метан — этан — пропан» с ростом размеров молекул увеличивается площадь их соприкосновения и, следовательно, увеличивается межмолекулярное взаимодействие (рис. 23.2). Поэтому в гомологическом ряду алканов по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле растут температуры кипения.

Межмолекулярное взаимодействие усиливается при появлении в молекуле полярных связей. В молекулах с ковалентными *полярными* связями электронная плотность распределена неравномерно. Например, в молекуле хлороводорода HCl общая электронная пара смещена к более электроотрицательному атому хлора. В результате на атоме хлора возникает частичный отрицательный заряд, на атоме водорода — частичный положительный (§ 4).



Благодаря наличию частичных зарядов атом водорода одной молекулы HCl будет притягиваться к атому хлора другой молекулы:



Рис. 23.5. Взаимодействие между молекулами хлороводорода

Температура кипения хлороводорода равна $-61\text{ }^\circ\text{C}$.

Ещё более сильное взаимодействие имеется между молекулами спиртов. Рассмотрим это на примере метилового спирта. Атом водорода гидроксильной группы ---O---H молекулы метанола образует с атомом кислорода сильнополярную связь. Это объясняется тем, что кислород — один из самых электроотрицательных элементов, уступает по электроотрицательности только фтору. Таким образом, атом водорода, соединяясь с кислородом, практически лишается своего электронного облака. Обладая малыми размерами и, в отличие от других атомов, не имея внутренних электронных слоёв, такой атом водорода способен проникать в электронные оболочки атомов других молекул. В результате между молекулами метанола возникает особый тип межмолекулярного взаимодействия — *водородная связь*:

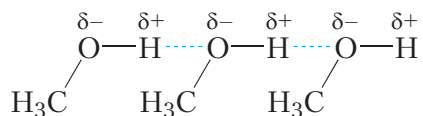


Рис. 23.6. Образование водородных связей между молекулами метилового спирта

Водородную связь принято обозначать пунктирной линией. Водородные связи достаточно сильно удерживают молекулы метанола друг возле друга, поэтому температура кипения метанола ($+65\text{ }^\circ\text{C}$) значительно выше температуры кипения этана ($-89\text{ }^\circ\text{C}$), между молекулами которого водородные связи отсутствуют, несмотря на то, что размеры молекул этих веществ близки.

Энергия водородной связи примерно в 10 раз меньше энергии ковалентной связи, поэтому водородную связь не принято считать отдельным типом химической связи. Это особый вид сильного *межмолекулярного взаимодействия*.

Молекулы спиртов образуют водородные связи не только между собой, но и с молекулами воды (рис. 23.7).

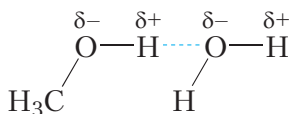


Рис. 23.7. Образование водородной связи между молекулами метилового спирта и воды

Растворимость спиртов в воде

Рассматривая растворимость спиртов, снова вспомним принцип «подобное растворяется в подобном». В отличие от углеводородов, в молекулах спиртов имеется полярная группа —ОН. Полярная группа —ОН придаёт спиртам растворимость в воде, молекулы которой являются полярными. Углеводородный радикал, напротив, «мешает» спиртам растворяться в воде:



Рис. 23.8. Влияние углеводородного радикала и гидроксильной группы на способность спиртов растворяться в воде

Действительно, метанол, этанол и изомерные пропанола смешиваются с водой в любых соотношениях, с увеличением числа атомов углерода в молекуле спирта растворимость в воде уменьшается.

Как видно, наличие гидроксильных групп в молекулах спиртов придаёт этим веществам свойства, отличные от свойств углеводородов. Спирты имеют высокие температуры кипения, низшие спирты хорошо растворяются в воде. Химические свойства спиртов также имеют ряд особенностей, об этом пойдёт речь в следующем параграфе.

При переходе вещества из жидкого состояния в газообразное преодолеваются силы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому, чем сильнее взаимодействие между молекулами вещества, тем выше его температура кипения.

Особым видом межмолекулярного взаимодействия является водородная связь.

Благодаря наличию полярных групп —ОН между молекулами спиртов образуются водородные связи, поэтому температуры кипения спиртов намного выше температур кипения алканов с таким же числом атомов углерода в молекулах.

Полярная группа —ОН придаёт спиртам растворимость в воде. Метанол, этанол и изомерные пропанолаы неограниченно растворимы в воде, с увеличением числа атомов углерода в молекуле спирта растворимость в воде уменьшается.

Вопросы и задания

1. Как наличие гидроксильных групп в молекулах спиртов отражается на их физических свойствах?
2. Почему температуры кипения спиртов гораздо выше, чем углеводородов с таким же числом атомов углерода в молекуле?
3. Почему температура кипения диметилового эфира ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) намного ниже, чем температура кипения этилового спирта ($78\text{ }^{\circ}\text{C}$)?
4. Почему температура кипения растёт в ряду веществ: метанол, этанол, пропанол-1?
5. Объясните, почему с ростом числа атомов углерода в молекулах спиртов их растворимость в воде уменьшается.
- 6*. Одна молекула воды может образовать четыре водородные связи. Сколько водородных связей может образовать одна молекула метанола?

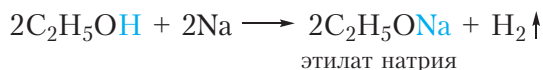
§ 24. Химические свойства, получение и применение спиртов

Многие химические свойства спиртов определяются наличием в их молекулах гидроксильной группы, поэтому гидроксильную группу называют функциональной.

Рассмотрим химические свойства насыщенных одноатомных спиртов.

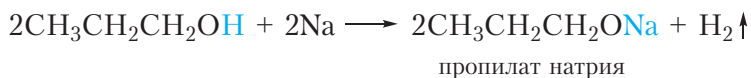
1. Взаимодействие со щелочными металлами

Если в стакан с этиловым спиртом поместить кусочек натрия, начнётся бурная реакция, сопровождающаяся выделением водорода:



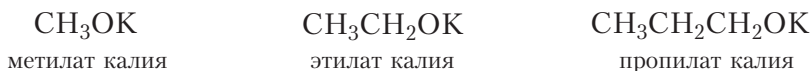
В этой реакции происходит замещение атома водорода гидроксильной группы атомом металла.

Так же реагируют с натрием и другие спирты. Приведём уравнение реакции пропанола-1 с натрием:

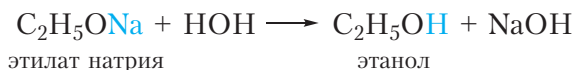


При взаимодействии с активными металлами спирты проявляют кислотные свойства. Кислотные свойства спиртов выражены очень слабо (слабее, чем у воды!), поэтому спирты не изменяют окраску индикаторов, *не реагируют со щелочами* и могут взаимодействовать только с самыми активными металлами, например со щелочными металлами натрием и калием.

Продукты замещения атома водорода гидроксильной группы спирта атомом металла называются *алкоголятами*. Приведём названия некоторых алкоголятов:



Алколяты представляют собой твёрдые солеподобные вещества. Они разлагаются водой с образованием спирта и щёлочи:

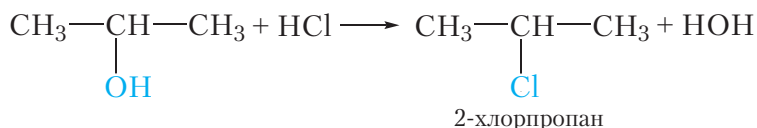


2. Взаимодействие с галогеноводородами

Спирты взаимодействуют с галогеноводородами (HCl, HBr, HI). При этом гидроксильная группа замещается на галоген. Приведём уравнение реакции этилового спирта с бромоводородом:



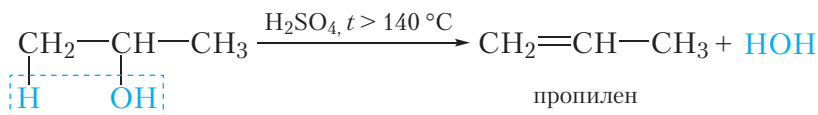
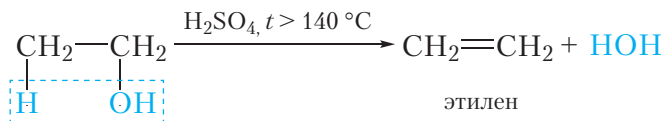
Так же реагируют с галогеноводородами и другие спирты. Например, при взаимодействии пропанола-2 с хлороводородом происходит замещение гидроксильной группы и образуется 2-хлорпропан:



3. Дегидратация. Отщепление воды

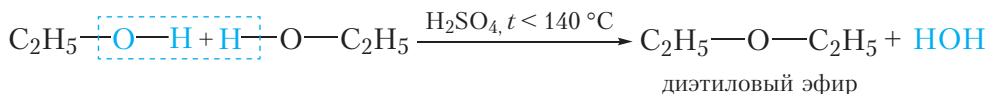
При нагревании с сильными водоотнимающими средствами, такими как концентрированная серная кислота, от спиртов отщепляется молекула воды. Реакция отщепления молекулы воды называется реакцией *дегидратации* (§ 16).

Приведём уравнения реакций дегидратации этанола и пропанола-2:



В данных реакциях от одной молекулы спирта отщепляется одна молекула воды. Такая реакция называется **внутримолекулярной дегидратацией**. В результате внутримолекулярной дегидратации спиртов образуются алкены.

При менее сильном нагревании одна молекула воды может отщепляться от двух молекул спирта:

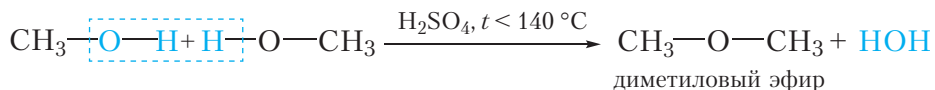


Эта реакция называется **межмолекулярной дегидратацией**.

В результате межмолекулярной дегидратации спиртов образуются простые эфиры. Строение простых эфиров можно выразить следующей формулой: $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$. Углеводородные радикалы в молекуле простого эфира могут быть одинаковыми или различными. Простые эфиры изомерны спиртам (§ 22).

Продукт реакции межмолекулярной дегидратации этилового спирта — диэтиловый эфир — представляет собой бесцветную жидкость со специфическим запахом и низкой температурой кипения ($t_{\text{кип}} = 35^\circ\text{C}$). Он используется в медицинской практике для наркоза и дезинфекции кожи при проведении инъекций.

Приведём уравнение реакции межмолекулярной дегидратации метанола:



При этом образуется диметиловый эфир — газообразное при нормальных условиях вещество с температурой кипения -25°C .

Обратите внимание, что температуры кипения простых эфиров намного ниже, чем изомерных спиртов. На рисунке 24.1 изображены шаростержневые модели молекул этанола и диметилового эфира и указаны их температуры кипения.

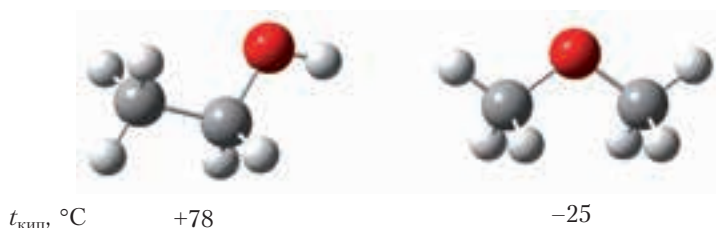
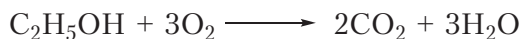


Рис. 24.1. Шаростержневые модели молекул этанола и диметилового эфира и их температуры кипения

Этанол и диметиловый эфир являются изомерами, их молекулы имеют примерно одинаковые размеры, поэтому, казалось бы, температуры кипения должны быть близки. Тем не менее, температура кипения этанола более чем на 100°C выше температуры кипения диметилового эфира. Напомним, что высокие температуры кипения спиртов объясняются образованием водородных связей между их молекулами. Водородная связь образуется между атомом водорода гидроксильной группы одной молекулы спирта и атомом кислорода другой молекулы. Между молекулами простых эфиров водородные связи не образуются, так как в молекулах простых эфиров нет гидроксильных групп.

4. Окисление

Спирты горят при поджигании, в этом мы можем убедиться, зажигая спиртовку:



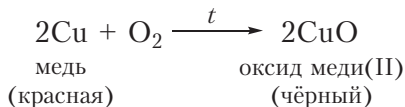
В результате образуются углекислый газ и вода. Такая реакция называется полным окислением.



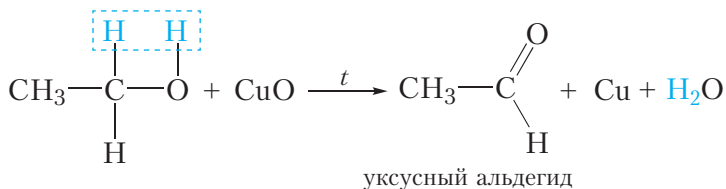
Видео 24.1.

Окисление этанола
оксидом меди(II)

Возможно и неполное окисление спиртов. Его можно осуществить следующим образом. Нагреем в пламени спиртовки медную проволоку до красного каления. При этом блестящая поверхность проволоки покрывается чёрным налётом оксида меди(II) вследствие окисления меди:



После этого раскалённую проволоку быстро поместим в стакан с небольшим количеством этилового спирта. Проволока при этом опять становится блестящей (видео 24.1). Это свидетельствует о том, что из чёрного оксида меди(II) образовалась медь. То есть произошло восстановление оксида меди(II). Восстановителем является этиловый спирт. В ходе реакции он окисляется до уксусного альдегида:

* Окисление
вторичных спиртов

Уксусный альдегид имеет яблочный запах, который ощущается при проведении описанного эксперимента.

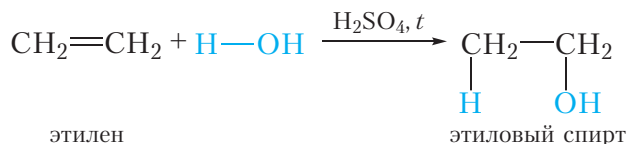
С окислением вторичных спиртов вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.

Получение и применение спиртов

Некоторые реакции, в результате которых образуются спирты, вы уже знаете (§ 15).

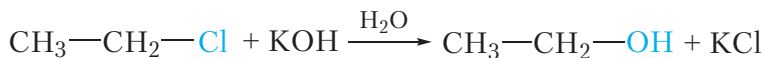
1. Гидратация алкенов

Спирты образуются в результате присоединения воды к алкенам. Эта реакция называется реакцией гидратации:



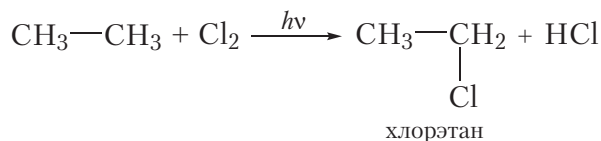
2. Взаимодействие галогеналканов с водным раствором щёлочи

Спирты можно получить из галогеналканов, действуя на них водным раствором щёлочи:

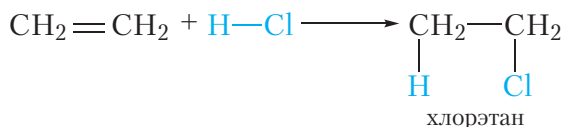


В результате реакции атом галогена замещается на гидроксильную группу.

В свою очередь, галогенпроизводные алканов могут быть получены из углеводородов. Например, хлорэтан образуется при взаимодействии этана с хлором:

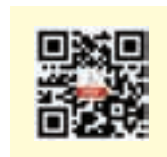


Хлорэтан можно получить также из этилена путём присоединения к нему хлороводорода:



Таким образом, можно синтезировать спирты, используя в качестве исходных веществ углеводороды.

Метанол и этанол применяются в качестве растворителей. Кроме того, они используются в химической промышленности в качестве реагентов для получения многих органических веществ. Этанол используется в пищевой промышленности.



* Промышленное получение метанола

Спирты реагируют со щелочными металлами, при этом атом водорода гидроксильной группы замещается атомом металла.

Спирты взаимодействуют с галогеноводородами, при этом гидроксильная группа замещается на галоген.

Спирты вступают в реакции внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации с образованием алкенов и простых эфиров.

Спирты вступают в реакции окисления. При полном окислении спиртов образуются углекислый газ и вода. Неполным окислением первичных спиртов могут быть получены альдегиды.

Спирты получают взаимодействием галогеналканов с водным раствором щёлочи и присоединением воды к алкенам.

Вопросы и задания

1. Напишите уравнение реакции пропанола-2 с натрием. Какой объём (н. у.) водорода выделится при растворении 1,2 г натрия в избытке пропанола-2?
2. Напишите уравнения реакций: а) этанола с иодоводородом; б) пропанола-2 с бромоводородом; в) 2-метилпропанола-2 с хлороводородом. Назовите образующиеся галогенпроизводные по номенклатуре ИЮПАК.
3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить метанол из метана.
4. Предложите два способа получения этанола из этана.
5. Даны реагенты: натрий, бромоводород, гидроксид калия, бромная вода. С какими из перечисленных веществ реагирует этанол? Напишите уравнения реакций.
6. Этиловый спирт объёмом 50 см^3 смешали с концентрированной серной кислотой и нагрели до $150 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом выделился этилен объёмом $5,3 \text{ дм}^3$ (н. у.). Рассчитайте, какая часть (%) этанола подверглась внутримолекулярной дегидратации. Плотность этанола $0,79 \text{ г/см}^3$.
7. Какой объём этанола можно получить гидратацией 100 м^3 (н. у.) этилена, если выход продукта реакции составляет 95 %? Плотность этанола $0,79 \text{ г/см}^3$.

Лабораторный опыт 2

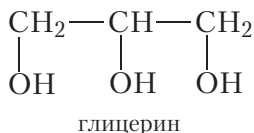
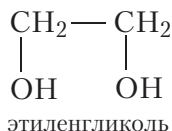
Окисление этанола оксидом меди(II)

Медную проволоку прокалите в пламени спиртовки до красного каления. При этом поверхность меди покрывается чёрным налётом вследствие окисления до оксида меди(II), который имеет чёрный цвет. После этого быстро опустите раскалённую проволоку в пробирку с этиловым спиртом. Наблюдается исчезновение чёрного налёта и поверхность медной проволоки становится блестящей. Если опыт проделать несколько раз, ощущается яблочный запах, присущий уксусному альдегиду.

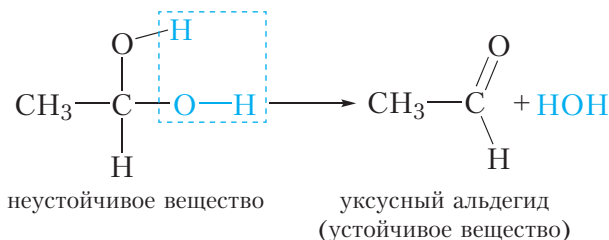
Объясните наблюдаемые явления, напишите уравнения протекающих реакций.

§ 25. Многоатомные спирты

В молекулах многоатомных спиртов, в отличие от одноатомных, содержится не одна, а несколько гидроксильных групп. Приведём формулы простейших двухатомного и трёхатомного спиртов:



Обратите внимание, что в молекулах многоатомных спиртов гидроксильные группы находятся у разных атомов углерода. Вещества, в которых две гидроксильные группы соединены с одним и тем же атомом углерода, неустойчивы и не могут быть получены в свободном виде. Такие вещества сразу же отщепляют молекулу воды:



В связи с этим молекула двухатомного спирта должна содержать не менее двух атомов углерода, трёхатомного — трёх и т. д.

Простейший двухатомный спирт называется *этиленгликоль*, трёхатомный — *глицерин*. Эти вещества похожи друг на друга по физическим свойствам и представляют собой бесцветные вязкие жидкости. Между молекулами многоатомных спиртов, как и между молекулами одноатомных спиртов, образуются водородные связи, поэтому этиленгликоль и глицерин имеют высокие температуры кипения: 198 °С и 290 °С соответственно. Полярные гидроксильные группы придают многоатомным спиртам растворимость в воде. Этиленгликоль и глицерин смешиваются с водой в любых соотношениях.

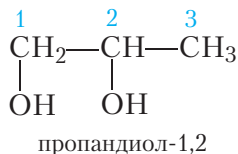
Названия многоатомных спиртов строят так же, как и названия одноатомных. Наличие в молекуле двух гидроксильных групп обозначается сочетанием *-диол*, трёх *-триол* и т. д. Назовём этиленгликоль и глицерин по номенклатуре ИЮПАК:



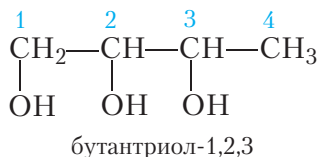
Состав молекул этиленгликоля и глицерина различается на группу $\text{CH}-\text{OH}$, а не CH_2 :



То есть этиленгликоль и глицерин не являются гомологами. Ближайшим гомологом этиленгликоля является пропандиол-1,2:



Ближайший гомолог глицерина — бутантриол-1,2,3:

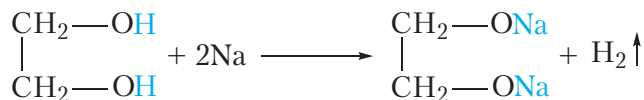


Химические свойства многоатомных спиртов

Молекулы многоатомных спиртов содержат гидроксильные группы. Поэтому многоатомные спирты могут вступать в те же химические реакции, что и одноатомные спирты.

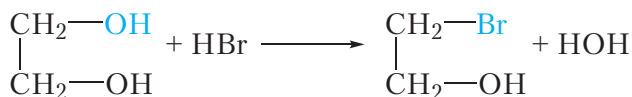
1. Взаимодействие со щелочными металлами

Так же, как и одноатомные, многоатомные спирты реагируют со щелочными металлами. В ходе реакции атомы водорода гидроксильных групп замещаются на атомы металла:



2. Взаимодействие с галогеноводородами

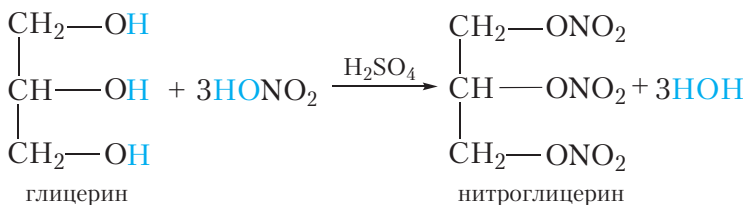
При взаимодействии с галогеноводородами гидроксильные группы в молекулах многоатомных спиртов замещаются на атомы галогена. Приведём уравнение реакции этиленгликоля с бромоводородом:



Замещение второй гидроксильной группы протекает труднее, чем первой.

3. Взаимодействие с азотной кислотой

При взаимодействии многоатомных спиртов с азотной кислотой в молекулу спирта вместо атомов водорода гидроксильных групп вводятся группы —NO₂. Реакция протекает в присутствии концентрированной серной кислоты, которая является катализатором. Приведём уравнение реакции глицерина с азотной кислотой:



Продукт реакции — нитроглицерин — бесцветная маслянистая жидкость. Он легко взрывается (склонен к детонации), поэтому в чистом виде не используется. Нитроглицерин является сосудорасширяющим средством, поэтому он входит в состав лекарственных препаратов.

Со щелочными металлами, галогеноводородами и азотной кислотой реагируют не только многоатомные, но и одноатомные спирты. В то же время многоатомные спирты могут вступать в реакции, которые не протекают в случае одноатомных спиртов. Такой реакцией является взаимодействие многоатомных спиртов с гидроксидом меди(II).

Многоатомные спирты, в отличие от одноатомных, содержат в молекуле несколько гидроксильных групп. Простейший двухатомный спирт — этиленгликоль; трёхатомный — глицерин.

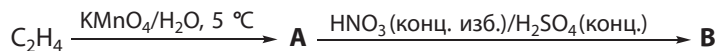
Как и одноатомные спирты, этиленгликоль и глицерин взаимодействуют со щелочными металлами и галогеноводородами.

В результате реакции между глицерином и азотной кислотой образуется нитроглицерин. Нитроглицерин является сосудорасширяющим средством, поэтому он входит в состав лекарственных препаратов.

Качественной реакцией на многоатомные спирты является образование раствора васильково-синего цвета при взаимодействии со свежесождённым гидроксидом меди(II).

Вопросы и задания

1. Напишите структурные формулы этиленгликоля и глицерина. Являются ли эти вещества гомологами?
2. Почему этиленгликоль и глицерин имеют высокие температуры кипения и хорошо растворяются в воде?
3. Напишите структурную формулу ближайшего гомолога этиленгликоля. Приведите его название по номенклатуре ИЮПАК и напишите уравнение реакции его с натрием.
4. Укажите реактив, который позволяет различить водные растворы этанола и этиленгликоля. Напишите уравнение реакции.
5. Напишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения органических веществ:



6. К этиленгликолю массой 6,2 г прибавили натрий массой 3,45 г. Найдите объём (н. у.) водорода, выделившийся после полного завершения реакции.

Лабораторный опыт 3

Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди(II)

В пробирку налейте 1–2 см³ раствора щёлочи, затем немного раствора сульфата меди(II). Происходит выпадение осадка гидроксида меди(II). После этого налейте в пробирку 1–2 см³ раствора глицерина. Наблюдается растворение осадка гидроксида меди(II) и образование прозрачного раствора васильково-синего цвета.

§ 26. Взаимосвязь между углеводородами и спиртами

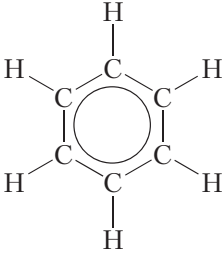
В органической химии вещества классифицируют в зависимости от строения их молекул.

Простейшими по составу органическими соединениями являются углеводороды. Молекулы углеводородов состоят только из двух элементов: углерода и водорода. К углеводородам относятся алканы, алкены, алкадиены, алкины и арены. В молекулах алканов содержатся только одинарные связи. В молекулах алкенов имеется одна двойная связь, в молекулах алкадиенов — две двойные связи. Молекулы алкинов содержат одну тройную связь. Ароматические углеводороды содержат в молекулах бензольное кольцо (табл. 26.1).

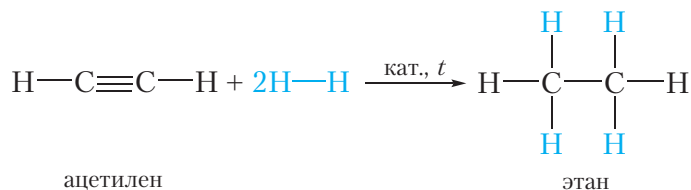
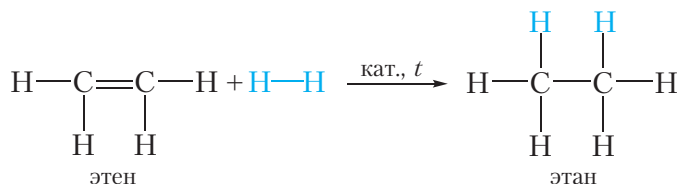
Таблица 26.1. Классы углеводородов

Название класса	Структурная формула представителя класса	Общая формула
Алканы	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	C_nH_{2n+2}
Алкены	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	C_nH_{2n}
Алкины	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	C_nH_{2n-2}
Алкадиены	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \quad \quad \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \quad \quad / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	C_nH_{2n-2}

Окончание таблицы 26.1

Название класса	Структурная формула представителя класса	Общая формула
Арены		C_nH_{2n-6}

Знание химических свойств органических веществ позволяет предложить способы получения соединений одного класса из соединений другого класса. Например, алканы можно получить из алкенов и алкинов при помощи реакции гидрирования:



Приведём примеры задач, которые можно решить, используя знания о взаимосвязи соединений различных классов.

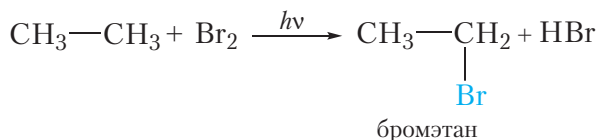
Пример 1. Предложите способ получения этилового спирта из этана. Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их протекания.

Рассмотрим структурные формулы этана и этилового спирта:

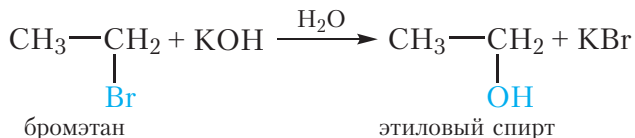


Видно, что этиловый спирт можно рассматривать как продукт замещения атома водорода в молекуле этана на гидроксильную группу —ОН. Однако мы не знаем химических реакций, позволяющих непосредственно заместить атом водорода в молекуле углеводорода на гидроксильную группу. Следовательно, для получения этанола из этана потребуется несколько стадий.

На первой стадии получим из этана бромэтан:



В отличие от атома водорода, атом брома в молекуле бромэтана может быть замещён на группу —ОН действием водного раствора щёлочи:



Пример 2. *Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить этиловый спирт из метана.*

Рассмотрим структурные формулы метана и этилового спирта:

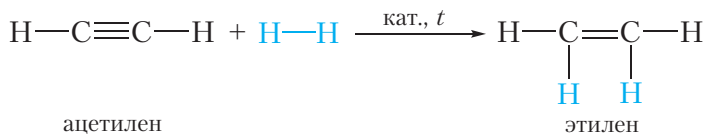


В молекуле этилового спирта содержится два атома углерода, в то время как в молекуле метана — только один. Следовательно, сначала необходимо

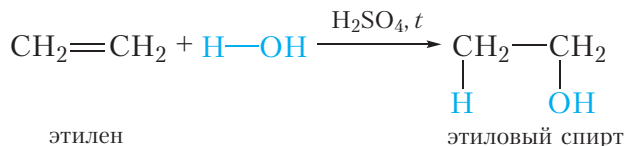
превратить метан в органическое вещество, содержащее два атома углерода в молекуле. Такое превращение происходит при пиролизе метана:



В результате реакции образуется ацетилен. В молекуле ацетилена имеется два атома углерода. Однако мы не знаем способов получения этилового спирта непосредственно из ацетилена, поэтому на следующей стадии осуществим гидрирование ацетилена до этилена:



Присоединением воды к этилену получим этиловый спирт:



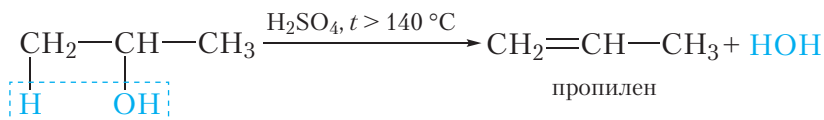
Пример 3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить 1,2-дихлорпропан из пропанола-2.

Рассмотрим структурные формулы пропанола-2 и 1,2-дихлорпропана:

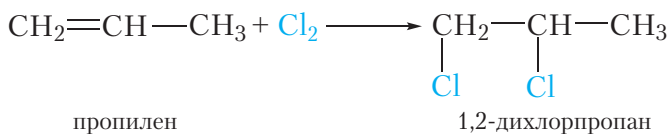


1,2-Дихлорпропан можно получить присоединением хлора к пропилену. Пропилен можно получить отщеплением молекулы воды от пропанола-2.

Таким образом на первой стадии получаем из пропанола-2 пропилен:



На следующей стадии получаем 1,2-дихлорпропан присоединением хлора к пропилену:



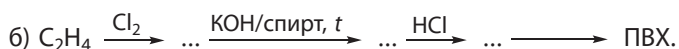
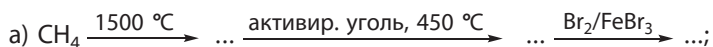
Знание химических свойств органических веществ позволяет предложить способы получения соединений одного класса из соединений другого класса.

Насыщенные спирты можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в молекулах алканов на гидроксильные группы —ОН. Однако осуществить непосредственное замещение атома водорода в молекуле алкана на гидроксильную группу довольно трудно.

На практике получение спиртов из алканов можно осуществить через галогенпроизводные или через ненасыщенные углеводороды.

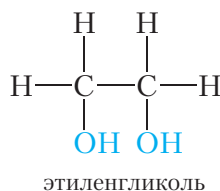
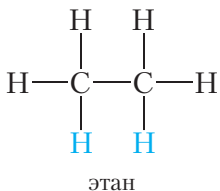
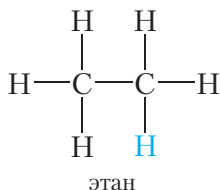
Вопросы и задания

1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить 1,2-дибромэтан из метана.
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить полиэтилен из метана.
3. Предложите двухстадийный синтез пропилена из пропана. Напишите уравнения протекающих реакций.
4. Предложите способ получения ацетилена из этанола, не используя реакцию дегидрирования. Напишите уравнения протекающих реакций.
5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

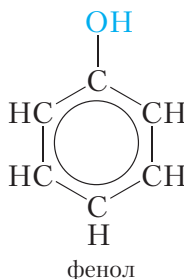
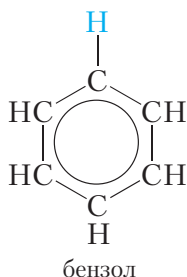


§ 27. Фенолы

Мы познакомились с насыщенными одноатомными и многоатомными спиртами. Эти соединения можно рассматривать как продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекулах алканов на гидроксильные группы —ОН:



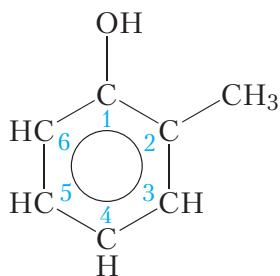
Если в молекуле бензола один атом водорода заменить на гидроксильную группу, то получим соединение, которое называется *фенол*:



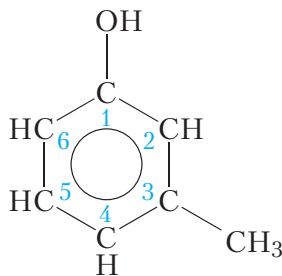
Фенол представляет собой бесцветные кристаллы с характерным запахом и температурой плавления 41 °С. Фенол умеренно растворим в воде. При комнатной температуре в 100 г воды можно растворить примерно 6,5 г фенола.

Обратите внимание на то, что в молекуле фенола гидроксильная группа *непосредственно* связана с бензольным кольцом. Органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп,

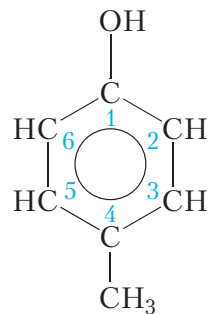
непосредственно связанных с бензольным кольцом, называются **фенолами**. Одноатомные фенолы содержат в молекуле одну гидроксильную группу:



2-метилфенол



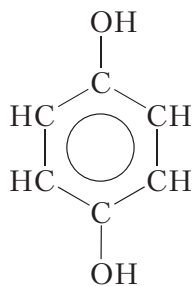
3-метилфенол



4-метилфенол

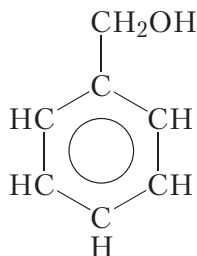
При построении названий изомерных метилфенолов нумерацию начинают с атома углерода, с которым связана гидроксильная группа.

Многоатомные фенолы содержат в молекуле несколько гидроксильных групп:



гидрохинон

Фенолы следует отличать от **ароматических спиртов**. В молекулах ароматических спиртов, в отличие от фенолов, гидроксильные группы присоединены не к бензольному кольцу, а к боковой цепи:



бензиловый спирт

Бензиловый спирт представляет собой жидкость с температурой замерзания $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и температурой кипения $205\text{ }^{\circ}\text{C}$. Несмотря на то, что состав молекул фенола и бензинового спирта различается на группу CH_2 , они не являются гомологами, поскольку относятся к разным классам соединений — фенолов и спиртов. Как мы увидим позднее, химические свойства фенолов и спиртов заметно различаются.

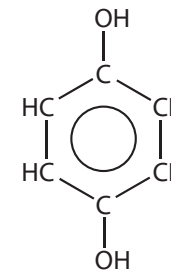
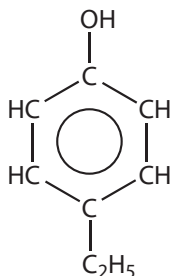
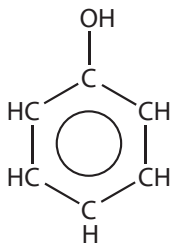
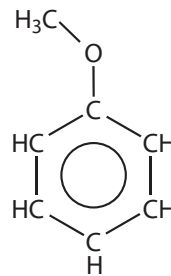
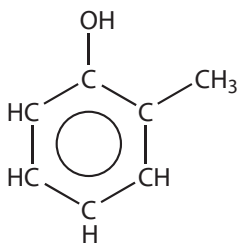
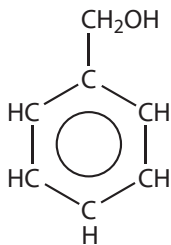
Фенолы — органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных с бензольным кольцом.

Одноатомные фенолы содержат в молекуле одну гидроксильную группу, многоатомные — несколько гидроксильных групп.

Фенолы следует отличать от ароматических спиртов. В молекулах ароматических спиртов, в отличие от фенолов, гидроксильные группы присоединены не к бензольному кольцу, а к боковой цепи.

Вопросы и задания

1. Являются ли гомологами фенол и бензиловый спирт? Напишите формулы изомеров бензинового спирта, относящихся к классу фенолов, дайте им названия.
2. Среди перечисленных веществ найдите гомологи и изомеры.



3. Изобразите образование водородных связей между молекулами фенола.

4. Сколько существует трёхатомных фенолов с шестью атомами углерода в молекуле? Напишите их структурные формулы, найдите их тривиальные названия в литературе. Чем известны некоторые из этих соединений?

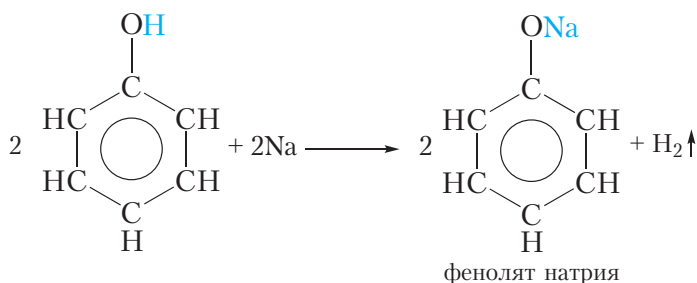
§ 28. Химические свойства, получение и применение фенола

Химические свойства фенола

В молекуле фенола имеется гидроксильная группа, следовательно, можно ожидать, что фенол будет проявлять химические свойства, присущие спиртам. В то же время из-за влияния бензольного кольца на гидроксильную группу некоторые свойства фенола отличаются от химических свойств спиртов.

1. Взаимодействие со щелочными металлами

Подобно спиртам, фенол реагирует со щелочными металлами. Если в расплавленный фенол поместить кусочек металлического натрия, наблюдается выделение водорода (температура плавления фенола невысока и составляет всего 41 °С). В ходе реакции атом водорода гидроксильной группы замещается на атом натрия:

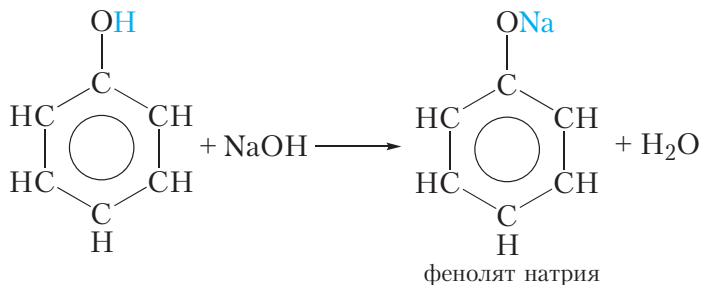


В результате образуется *фенолят натрия*. Феноляты, подобно алкоголям, представляют собой твёрдые солеподобные вещества.

Реакция фенола со щелочными металлами свидетельствует о том, что фенол, как и спирты, проявляет слабые кислотные свойства.

2. Взаимодействие со щелочами (отличие фенола от спиртов)

Кислотные свойства фенола выражены сильнее, чем у спиртов. Это проявляется в том, что в отличие от спиртов, фенол взаимодействует со щелочами:

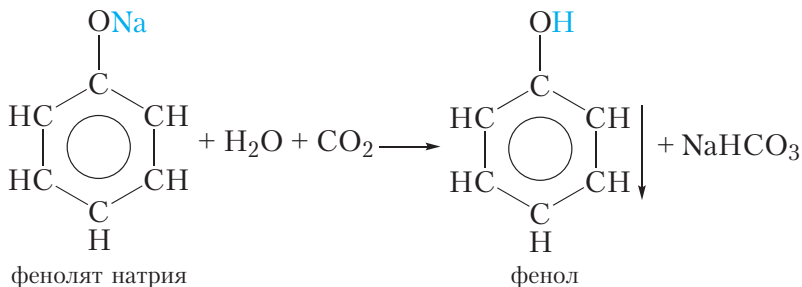


Образующийся фенолят натрия хорошо растворяется в воде. Таким образом фенол умеренно растворим в воде, но хорошо растворяется в растворе гидроксида натрия, так как при этом образуется растворимый фенолят натрия.

Усиление кислотных свойств фенола по сравнению со спиртами обусловлено влиянием бензольного кольца, которое приводит к уменьшению прочности связи O—H. В результате атом водорода гидроксильной группы молекулы фенола может замещаться на атом металла не только при взаимодействии со щелочными металлами, но и со щелочами.

По кислотным свойствам фенол превосходит не только спирты, но и воду. Поэтому феноляты, в отличие от алкоголятов, не разлагаются водой. Наличие у фенола кислотных свойств отражает его тривиальное название — *карболовая кислота*.

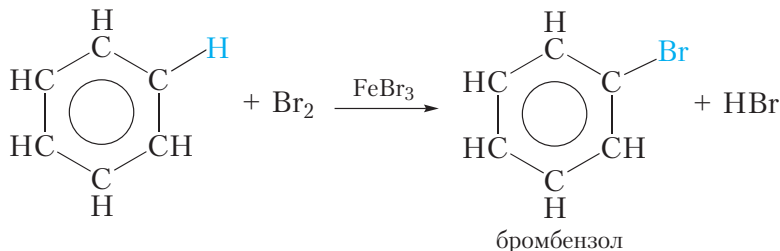
Тем не менее фенол — очень слабая кислота. Даже угольная кислота сильнее фенола и поэтому вытесняет его из фенолята натрия:



Эту реакцию можно осуществить следующим образом. Через раствор фенолята натрия пропускают углекислый газ, при этом наблюдается помутнение раствора, так как образующийся фенол выпадает в осадок.

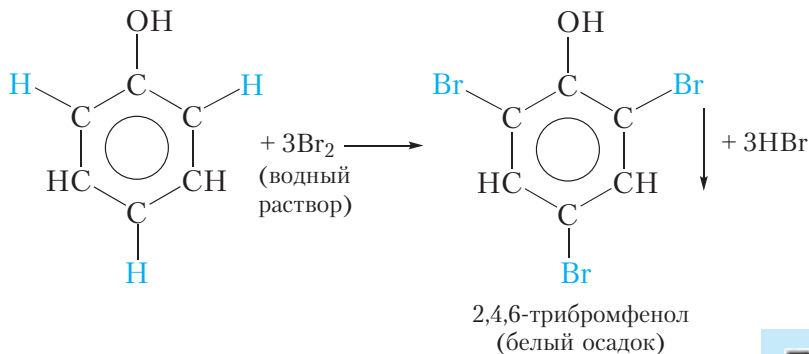
3. Взаимодействие с бромной водой (отличие фенола от бензола)

В молекуле фенола содержится бензольное кольцо, следовательно, можно ожидать, что фенол будет проявлять химические свойства, присущие ароматическим углеводородам, например бензолу. Как вы уже знаете, для бензола характерны реакции замещения атомов водорода. Так, бензол в присутствии катализатора реагирует с бромом. При этом протекает реакция замещения одного атома водорода на бром:



Бромную воду бензол не обесцвечивает!

В молекуле фенола гидроксильная группа влияет на свойства бензольного кольца, облегчая замещение атомов водорода, поэтому взаимодействие фенола с бромом легко протекает и без катализатора. Так, при смешивании разбавленного раствора фенола с бромной водой наблюдается обесцвечивание бромной воды и выпадение белого осадка. Уравнение протекающей реакции:



В результате реакции происходит замещение трёх атомов водорода бензольного кольца атомами брома и образуется 2,4,6-трибромфенол. Отметим, что замещение атома водорода бензольного кольца атомом брома возможно и для бензола, но условия протекания реакции гораздо более жёсткие, чем для фенола. Для этого требуется бром, а не бромная

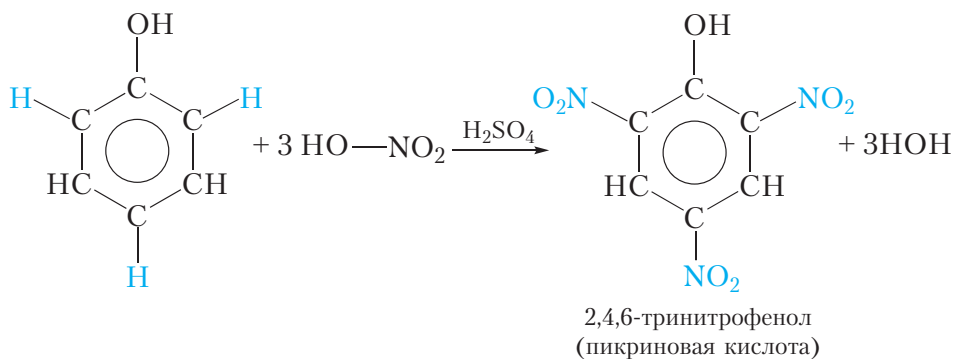


Видео 28.1.
Качественные
реакции на фенол

вода, а также катализатор. Бромирование фенола протекает в мягких условиях, что свидетельствует о повышенной реакционной способности бензольного кольца фенола. Это обусловлено влиянием гидроксильной группы, которая облегчает замещение атомов водорода в положениях 2, 4, 6 бензольного кольца молекулы фенола.

4. Взаимодействие с азотной кислотой

При взаимодействии фенола со смесью концентрированных азотной и серной кислот можно заместить три атома водорода бензольного кольца на группы $-\text{NO}_2$:



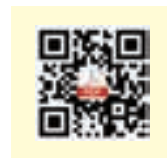
В результате реакции образуется 2,4,6-тринитрофенол. Кислотные свойства 2,4,6-тринитрофенола выражены значительно сильнее, чем у фенола. Тривиальное название 2,4,6-тринитрофенола — **пикриновая кислота**. Пикриновая кислота и её соли являются взрывчатыми веществами.

Рассмотренные химические свойства фенола демонстрируют взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений: бензольное кольцо усиливает кислотность гидроксильной группы молекулы фенола, в свою очередь, гидроксильная группа влияет на бензольное кольцо, облегчая замещение атомов водорода в положениях 2, 4, 6.

Применение фенола

Основная часть фенола используется для получения различных полимеров, из которых изготавливают пластмассы, волокна и другие полезные материалы.

Фенол используется также для получения лекарственных препаратов, красителей и других веществ.



* Промышленное
получение фенола

Фенол является ядовитым веществом. Ещё более опасными являются хлорпроизводные фенола. Учитывая, что хлор используется при очистке воды, загрязнение питьевой воды фенолом представляет огромную опасность. Поэтому важной проблемой является охрана окружающей среды от промышленных отходов, содержащих фенол.

В молекуле фенола имеется гидроксильная группа и бензольное кольцо, поэтому фенол проявляет некоторые свойства, присущие спиртам и ароматическим углеводородам.

Под влиянием бензольного кольца происходит уменьшение прочности связи O—H в молекуле фенола по сравнению со спиртами, поэтому кислотные свойства фенола выражены сильнее, чем у спиртов. В отличие от спиртов, фенол взаимодействует со щелочами.

Гидроксильная группа молекулы фенола влияет на бензольное кольцо, облегчая замещение атомов водорода в положениях 2, 4, 6, поэтому, в отличие от бензола, фенол обесцвечивает бромную воду.

Фенол используется для получения пластмасс, волокон, лекарств, красителей и других веществ.

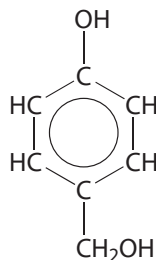
Вопросы и задания

1. Почему при пропускании углекислого газа через прозрачный водный раствор фенолята натрия наблюдается помутнение раствора? Напишите уравнение протекающей реакции.

2. Напишите уравнение реакции, протекающей при добавлении к водному раствору фенола бромной воды. Назовите образовавшееся органическое вещество.

3. В трёх неподписанных пробирках находятся водные растворы веществ: этанола, глицерина и фенола. В вашем распоряжении имеются водные растворы веществ: сульфата меди(II), гидроксида натрия и брома. Как при помощи имеющихся реактивов различить вещества в пробирках? Подробно опишите ход эксперимента и наблюдения.

4. Имеется вещество следующего строения:



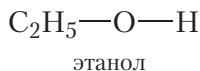
Напишите уравнения реакций этого вещества с: а) натрием; б) водным раствором гидроксида натрия; в) бромоводородом. Рассчитайте объём 20%-го (по массе) раствора гидроксида натрия плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$, который потребуется для полного взаимодействия с указанным веществом массой 24,8 г.

5. Продукт нитрования фенола — пикриновая кислота — в начале прошлого века широко использовалась в качестве взрывчатого вещества, однако от снаряжения ею боеприпасов со временем пришлось отказаться вследствие высокой коррозионной активности. Чем обусловлены кислотные свойства пикриновой кислоты? Натриевая соль пикриновой кислоты (пикрат натрия) также является взрывчатым веществом. Напишите уравнение реакции образования пикрата натрия при взаимодействии пикриновой кислоты со щёлочью.

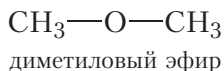
§ 29. Альдегиды. Номенклатура. Изомерия. Физические свойства

Строение альдегидной группы

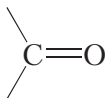
Вы уже знаете, что атомы кислорода в молекулах органических соединений могут выступать в качестве «мостиков» между алкильным радикалом и атомом водорода (спирты):



либо между двумя алкильными группами (простые эфиры):

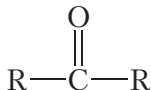


Кроме этого, атом кислорода может быть связан с атомом углерода двойной связью:



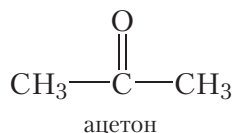
Данная формула отражает строение новой функциональной группы, которая входит в состав множества органических соединений. Эта группа называется *карбонильной группой*.

Как видно, атом углерода карбонильной группы образует две связи с атомом кислорода. Две оставшиеся связи атом углерода может образовывать с углеводородными радикалами:



Такие органические соединения относятся к классу **кетонов**.

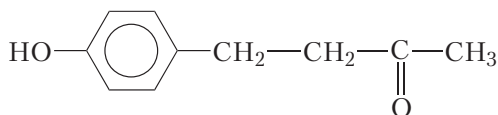
Углеродные радикалы в молекулах кетонов могут быть как одинаковыми, так и различными. В молекуле простейшего кетона оба радикала — метильные группы. Этот кетон называется *ацетон*:



Ацетон представляет собой легкокипящую жидкость ($t_{\text{кип}} = 56\text{ }^\circ\text{C}$) с характерным запахом, неограниченно смешивающуюся с водой. Используется в качестве растворителя и в органическом синтезе.

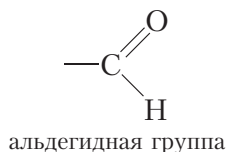
Интересно знать

Еще один известный кетон — *кетон малины* — также имеет в составе молекулы карбонильную группу, это соединение более сложного строения:

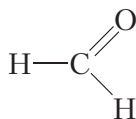


Кетон малины содержится, естественно, в малине, обуславливает её характерный запах. Синтетический кетон малины применяется в качестве добавки к пищевым продуктам и косметическим средствам.

Если соединить карбонильную группу с атомом водорода, то получится *альдегидная группа*:



Соединения, содержащие альдегидную группу, относятся к классу **альдегидов**. В молекуле простейшего представителя этого класса соединений альдегидная группа связана с атомом водорода:



Это соединение называется *муравьиный альдегид*, или *формальдегид*, и представляет собой бесцветный ядовитый газ с резким запахом, который хорошо растворяется в воде. 40%-й водный раствор формальдегида называется *формалин* и используется для консервации биологических тканей.

Атом углерода альдегидной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Из **одной s -** и **двух p -**орбиталей формируются три гибридные орбитали, за счёт которых атом углерода образует три σ -связи. Негибридная p -орбиталь атома углерода участвует в образовании π -связи с атомом кислорода:

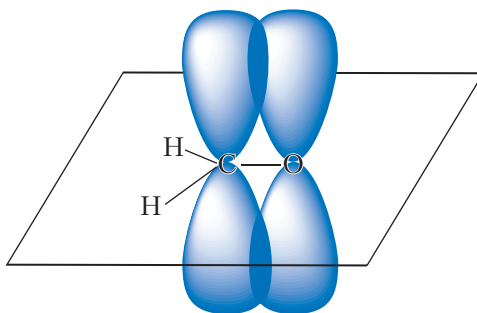
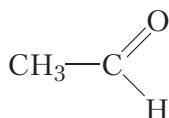


Рис. 29.1. Схема образования π -связи в молекуле формальдегида

Молекула формальдегида плоская, валентные углы близки к 120° . Шаростержневая модель молекулы формальдегида:



В молекуле ближайшего гомолога формальдегида альдегидная группа связана с метильным радикалом:



Название этого соединения — *уксусный альдегид*, или *ацетальдегид*. Уксусный альдегид при н. у. представляет собой бесцветную жидкость с запахом яблок. Температура кипения уксусного альдегида 21 °С.

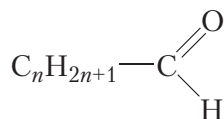
Шаростержневая модель молекулы уксусного альдегида:



Наличие группы $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ (или —СНО) в молекулах альдегидов

обуславливает их характерные химические свойства. Поэтому альдегидную группу называют *функциональной группой*. Таким образом, альдегиды — органические соединения, в молекулах которых содержится группа —СНО, соединённая с атомом водорода или углеводородным радикалом.

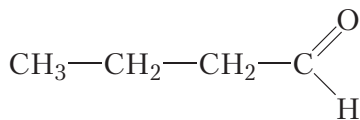
Составим общую формулу гомологов уксусного альдегида. В молекулах таких альдегидов группа —СНО соединена с алкильным радикалом или водородом. Как вы уже знаете, алкильный радикал образуется в результате отрыва от молекулы алкана одного атома водорода. Общая формула алкильных радикалов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{—}$. Тогда общая формула гомологов уксусного альдегида:



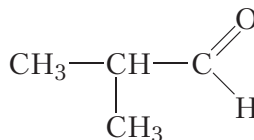
Обратите внимание, что для муравьиного альдегида $n = 0$.

Изомерия альдегидов

Для альдегидов возможна изомерия углеродного скелета. Этот вид изомерии появляется начиная с вещества, содержащего четыре атома углерода в молекуле:

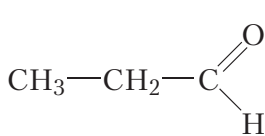


неразветвлённый
углеродный скелет

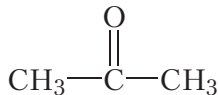


разветвлённый
углеродный скелет

Так как альдегидная группа всегда располагается в начале молекулы, то изомерия, связанная с положением альдегидной группы, невозможна. Однако альдегиды могут быть изомерны кетонам:



альдегид



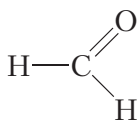
кетон

Нетрудно убедиться, что оба приведённых вещества имеют одинаковую молекулярную формулу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, то есть являются изомерами.

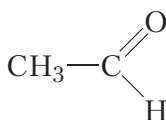
Номенклатура альдегидов

Муравьиный альдегид и уксусный альдегид — тривиальные, то есть исторически сложившиеся, названия. По систематической номенклатуре названия альдегидов образуются путём прибавления к названию соответствующего алкана суффикса *-аль*, который обозначает альдегидную группу. Нумерацию атомов углерода главной цепи всегда начинают с атома углерода альдегидной группы.

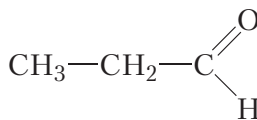
Назовём все упомянутые выше альдегиды:



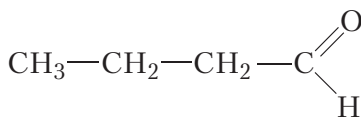
метаналь



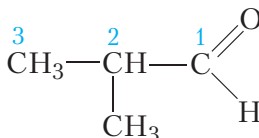
этаналь



пропаналь

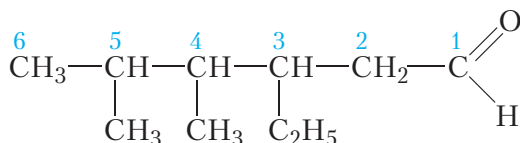


бутаналь



2-метилпропаналь

Рассмотрим более сложный случай. Назовём альдегид следующего строения:



Главная цепь состоит из шести атомов углерода. Соответствующий алкан называется гексан. Третий, четвертый и пятый атомы углерода главной цепи связаны с алкильными радикалами, названия которых перечисляются в алфавитном порядке. Принадлежность соединения к классу альдегидов указываем при помощи суффикса *-аль*. Тогда название альдегида — **4,5-диметил-3-этилгексаналь**.

Физические свойства альдегидов

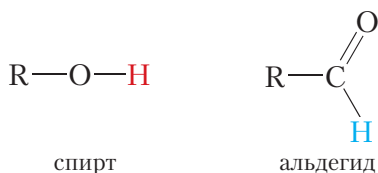
В таблице 29.1 приведены формулы, названия и температуры кипения некоторых альдегидов.

Таблица 29.1. Формулы, названия и температуры кипения некоторых альдегидов

Формула	Название	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
$\text{H}-\text{CHO}$	метаналь	-20
CH_3-CHO	этаналь	21
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$	пропаналь	49
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$	бутаналь	76
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$	пентаналь	103

Как видно из таблицы, температуры кипения альдегидов значительно ниже, чем спиртов с таким же числом атомов углерода в молекуле. Так, температура кипения метанола равна $+65^\circ\text{C}$, метаналь -20°C . Это свидетельствует о том, что взаимодействие между молекулами альдегидов слабее, чем между молекулами спиртов.

Напомним, что причиной высоких температур кипения спиртов является наличие между их молекулами водородных связей. Водородные связи достаточно сильно удерживают молекулы спиртов друг возле друга, затрудняя переход в газообразное состояние. Между молекулами альдегидов, в отличие от спиртов, водородные связи не образуются, так как в альдегидах отсутствуют атомы водорода, связанные с атомом кислорода.



Связь С—Н альдегидной группы является малополярной, поэтому положительный заряд на атоме водорода альдегидной группы не достаточен, для образования водородной связи с атомом кислорода соседней молекулы. Вследствие этого температуры кипения альдегидов ниже, чем у спиртов с тем же числом атомов углерода.

Простейшие альдегиды — *метаналь, этаналь, пропаналь* — хорошо растворяются в воде. С увеличением размера углеводородного радикала растворимость в воде уменьшается.



Рис. 29.2. Французские духи с ароматами альдегидов

Chanel № 5, Lancome Climat, Givenchy L'Interdit содержат октаналь ($C_8H_{16}O$), нонаналь ($C_9H_{18}O$), лауриновый альдегид ($C_{12}H_{24}O$) (рис. 29.2).

Мы познакомились с органическими соединениями, молекулы которых содержат карбонильную группу — альдегидами и кетонами. В следующем параграфе рассмотрим химические свойства альдегидов, их получение и применение.

Интересно знать

Альдегиды, молекулы которых содержат неразветвлённую цепь из 8–12 атомов углерода, имеют приятные запахи при сильном разбавлении (в чистом виде — очень резкие) и входят в состав известнейших парфюмерных композиций. Точный состав этих композиций является коммерческой тайной, известно лишь, что духи

Альдегиды — органические соединения, молекулы которых содержат альдегидную группу, соединённую с атомом водорода или углеводородным радикалом.

Общая формула гомологов уксусного альдегида C_nH_{2n+1} — СНО.

Названия альдегидов образуются путём прибавления суффикса -аль, обозначающего альдегидную группу, к названию соответствующего алкана.

Температуры кипения альдегидов ниже, чем у спиртов, вследствие невозможности образования водородных связей между их молекулами.

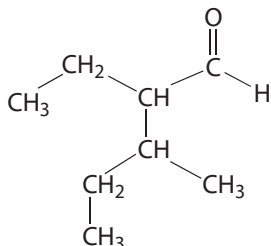
Вопросы и задания

1. Приведите структурную формулу муравьиного альдегида. Сколько σ - и π -связей в молекуле этого альдегида?

2. Напишите структурную формулу простейшего кетона. Как называется это соединение? Где вы с ним встречаетесь в быту? Напишите структурную формулу кетона, содержащего четыре атома углерода в молекуле.

3. Напишите структурные формулы всех изомерных альдегидов состава C_4H_9-CHO и дайте им названия.

4. Назовите альдегид следующего строения:



5. Чем объясняется повышение температуры кипения в ряду веществ: метаналь, этаналь, пропаналь?

6. Почему температура кипения этанала ($21\text{ }^\circ\text{C}$) значительно ниже температуры кипения этанола ($78\text{ }^\circ\text{C}$)?

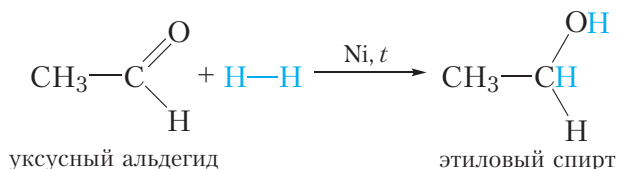
§ 30. Химические свойства, получение и применение альдегидов

Химические свойства альдегидов

Химические свойства альдегидов прежде всего обусловлены наличием в их молекулах альдегидной группы. По месту двойной связи альдегидной группы могут протекать реакции присоединения.

1. Гидрирование. Присоединение водорода

Молекула альдегида может присоединить по двойной связи молекулу водорода. Такая реакция сопровождается разрывом π -связи в молекуле альдегида, так как она менее прочная, чем σ -связь:



Условия протекания данной реакции схожи с реакцией гидрирования алкенов: смесь водорода с парами альдегида пропускают над нагретым никелевым катализатором.

Продуктом присоединения водорода к альдегиду является первичный спирт.

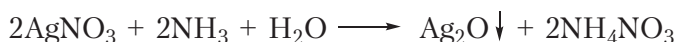
В результате присоединения водорода молекула альдегида восстанавливается, поэтому реакцию с водородом также называют реакцией восстановления альдегидов.

2. Окисление

Альдегидная группа легко окисляется. В качестве окислителей могут выступать ионы металлов, расположенных в ряду активности правее водорода — ионы серебра (Ag^+) и меди (Cu^{2+}).

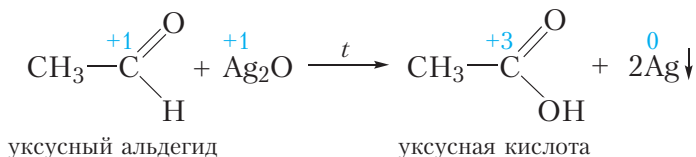
Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра

Если к разбавленному раствору нитрата серебра приливать раствор аммиака, то выпадает белый осадок оксида серебра:



Этот осадок сразу же растворяется в избытке аммиака. Образующийся прозрачный раствор называется аммиачным раствором оксида серебра. Если к этому раствору прибавить раствор уксусного альдегида и смесь осторожно нагреть, то вскоре на стенках пробирки образуется блестящий зеркальный налёт серебра, благодаря чему эта реакция называется реакцией «серебряного зеркала».

В протекающей реакции уксусный альдегид окисляется до уксусной кислоты, а оксид серебра восстанавливается с образованием металлического серебра:



Реакция «серебряного зеркала» является качественной реакцией на альдегиды.

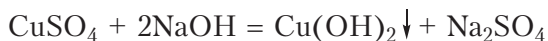
Окисление альдегидов гидроксидом меди(II)

В качестве окислителя альдегидов до соответствующих кислот может быть использован также гидроксид меди(II). Для проведения такой реакции

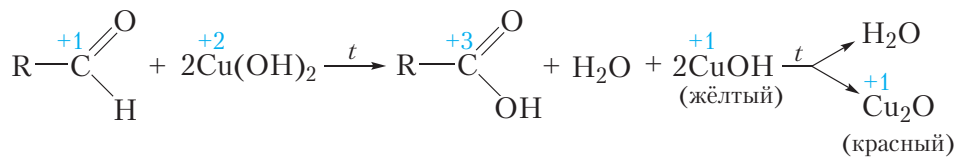


Видео 30.1. Реакция «серебряного зеркала»

в пробирку помещают раствор сульфата меди(II), затем прибавляют раствор щёлочи. При этом выпадает голубой осадок гидроксида меди(II):



Затем в пробирку с осадком добавляют водный раствор альдегида и смесь нагревают. В процессе нагревания изначально голубой осадок становится жёлтым, а при дальнейшем нагревании — красным. Уравнение протекающей реакции:



Как видно из приведённого уравнения реакции, в результате восстановления гидроксида меди(II) образуется жёлтый осадок гидроксида меди(I), который при нагревании разлагается с образованием красного оксида меди(I).

Как и в случае реакции «серебряного зеркала», продуктом окисления альдегида является карбоновая кислота.

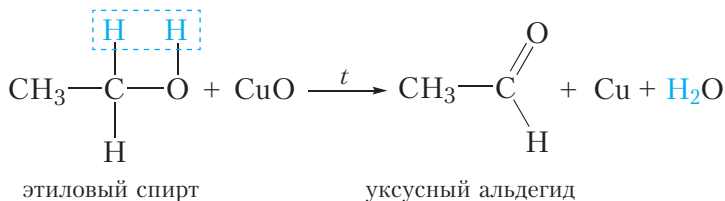
Реакция окисления альдегидов гидроксидом меди(II) так же, как и реакция «серебряного зеркала», является качественной реакцией на альдегиды.

Способность альдегидов окисляться до карбоновых кислот и восстанавливаться до спиртов особенно наглядно демонстрирует взаимосвязь между классами органических соединений, благодаря которой вещества одного класса могут быть получены из представителей других классов.

Получение альдегидов

1. Неполное окисление спиртов

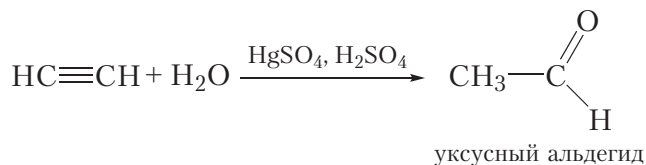
Как вы уже знаете, альдегиды могут быть получены при неполном окислении первичных спиртов оксидом меди(II) (§ 24). Так, при окислении этилового спирта образуется уксусный альдегид:



Для проведения реакции медную проволоку прокалывают в пламени спиртовки, в результате поверхность проволоки покрывается чёрным оксидом меди(II). Затем проволоку погружают в этиловый спирт, при этом оксид меди(II) окисляет спирт до уксусного альдегида и образуется медь, поэтому проволока снова становится блестящей (видео 24.1, с. 141).

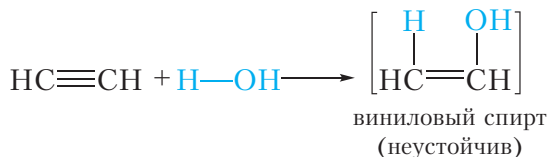
2. Гидратация ацетилена

Уксусный альдегид можно получить по реакции присоединения воды к ацетилену в присутствии солей ртути и серной кислоты:

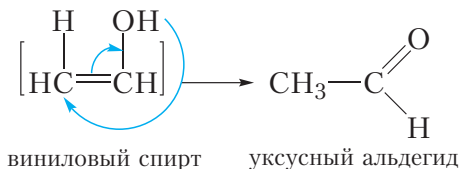


Эта реакция носит имя русского химика Михаила Григорьевича Кучерова.

Рассмотрим подробнее, как протекает данная реакция. Сначала молекула воды присоединяется по одной π -связи молекулы ацетилена. При этом образуется неустойчивый виниловый спирт:



Напомним, что радикал $\text{CH}_2=\text{CH}$ — имеет тривиальное название *винил*. Спирты, у которых гидроксильная группа находится при двойной связи $\text{C}=\text{C}$, неустойчивы, поэтому виниловый спирт сразу же превращается в уксусный альдегид:

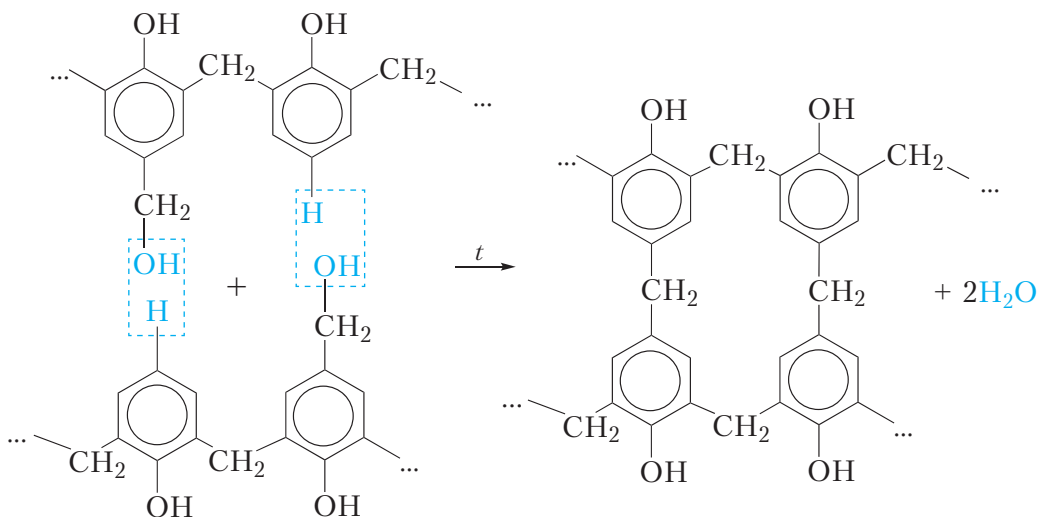


С промышленным методом получения уксусного альдегида вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Получение уксусного альдегида

За счёт групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ при нагревании до $130\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ такой полимер «сшивается», образуя очень твёрдую и прочную фенолформальдегидную смолу с «сетчатой» структурой:



Материалы на основе фенолформальдегидных смол обычно изготавливают, смешивая расплавленный полимер линейного строения с наполнителем (древесная мука, стружки, асбест и др.). Далее полученный материал прессуют при нагревании. При этом расплавленный полимер хорошо заполняет форму, а затем затвердевает, образуя «сетчатую» структуру. В результате получается монолитное твёрдое изделие. Некоторые материалы, в которых фенолформальдегидная смола выступает в качестве связующего, вам хорошо знакомы. Например, некоторые виды ДСП (древесностружечная плита) представляют собой смесь древесных стружек, скреплённых между собой фенолформальдегидным полимером.

В процессе образования фенолформальдегидной смолы из низкомолекулярных веществ — фенола и формальдегида в результате отщепления воды образуется высокомолекулярное вещество. Такой процесс называется *поликонденсацией*. Следует различать процессы поликонденсации и полимеризации. В процессе поликонденсации наряду с высокомолекулярным соединением образуется побочный низкомолекулярный продукт. В рассмотренной реакции поликонденсации фенола с формальдегидом этим продуктом является вода.

В процессе полимеризации высокомолекулярное вещество (полимер) образуется в результате многократно повторяющейся реакции присоединения. Поэтому, в отличие от поликонденсации, процесс полимеризации не сопровождается образованием побочных низкомолекулярных продуктов.

Уксусный альдегид в больших количествах используется для производства уксусной кислоты, а также других органических веществ.

Альдегиды вступают в реакции присоединения по месту двойной связи $C=O$. В результате присоединения водорода альдегиды восстанавливаются, образуя первичные спирты.

Альдегиды окисляются гидроксидом меди(II) и аммиачным раствором оксида серебра до карбоновых кислот. Эти реакции являются качественными реакциями на альдегидную группу.

Альдегиды могут быть получены окислением первичных спиртов оксидом меди(II).

Уксусный альдегид можно получить присоединением воды к ацетилену в присутствии солей ртути и серной кислоты.

Альдегиды используются для получения пластмасс, лекарственных препаратов, для синтеза органических веществ, а также в парфюмерии.

Вопросы и задания

1. Какие спирты образуются в результате восстановления водородом этанала и 2-метилпропаналя? Напишите уравнения реакций, назовите образующиеся продукты.

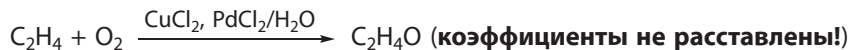
2. Напишите уравнение реакции пропаналя с гидроксидом меди(II) при нагревании. Опишите наблюдаемые явления.

3. В результате нагревания водного раствора вещества **A** с аммиачным раствором оксида серебра образуется кислота **B**, а стенки пробирки покрываются серебряным налётом.

При пропускании смеси вещества **A** с водородом над нагретым никелевым катализатором образуется спирт **B**. При нагревании спирта **B** с концентрированной серной кислотой получается углеводород **Г**, немного легче воздуха. Установите формулы веществ **A—Г** и приведите уравнения реакций, описанных в задании.

4. В результате окисления 2,15 г гомолога уксусного альдегида аммиачным раствором Ag_2O было получено 5,4 г серебра. Установите молекулярную формулу альдегида.

5. Одним из современных промышленных методов получения уксусного альдегида является окисление этилена хлоридом палладия в присутствии хлорида меди(II) и кислорода воздуха (Вакер-процесс):



Для синтеза этанала в промышленных условиях смесь этилена и кислорода пропускают через реактор, содержащий раствор хлоридов палладия и меди(II) при температуре 130 °С и давлении 400 кПа. Известно, что степень превращения веществ в реакторе в указанных условиях составляет 25 %. Укажите массу этанала, образующегося из этилена объёмом (н. у.) 10 м³ и достаточного количества кислорода.



6*. При действии воды на твёрдое вещество **A** образуется газ (н. у.) **B**, легче воздуха. При пропускании **B** через горячий водный раствор содержащий серную кислоту и сульфат ртути(II) образуется органическое вещество **B**. Вещество **B** можно также получить двухстадийным синтезом. Сначала вещество **B** гидрируют на специальных катализаторах. При этом образуется газ (н. у.) **Г**, легче воздуха. Затем смесь газа **Г** и кислорода поглощают водным раствором, содержащим смесь CuCl_2 и PdCl_2 . При этом образуется вещество **B**.

- Приведите формулы веществ **A**, **B**, **B** и **Г**.
- Напишите уравнения всех описанных в задаче реакций.
- При гидрировании вещества **B** образуется вещество **Д**, имеющее только один изомер (вещество **Е**). Приведите формулы и названия веществ **Д** и **Е**, а также уравнение реакции гидрирования вещества **B**.
- Температура кипения какого вещества (**Д** или **Е**) выше и почему?

Лабораторный опыт 4

Окисление альдегида гидроксидом меди(II)

В пробирку налейте 1–2 см³ раствора щёлочи, затем — несколько капель раствора сульфата меди(II). Добавьте к полученной смеси выданный вам раствор альдегида. Нагрейте содержимое пробирки с помощью спиртовки. При этом в пробирке сначала образуется жёлтый осадок, который затем становится кирпично-красным.

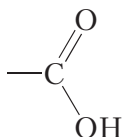
Напишите уравнения протекающих реакций и объясните наблюдаемые явления.

Обратите внимание на то, что избыточное количество сульфата меди(II) приводит к образованию излишнего количества гидроксида меди(II), который в процессе нагревания разлагается с образованием чёрного осадка CuO , поэтому эффект восстановления меди на этом фоне становится незаметным.

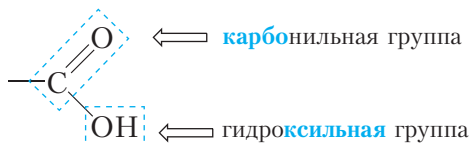
§ 31. Карбоновые кислоты. Классификация

Вы уже знакомы со спиртами и альдегидами — органическими соединениями, молекулы которых содержат гидроксильные и альдегидные группы. Наличие этих групп обуславливает характерные химические свойства указанных классов соединений, поэтому данные группы называют функциональными.

В молекулах *карбоновых кислот* содержится *карбоксильная* функциональная группа:



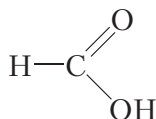
Как видно, карбоксильная группа сочетает в себе карбонильную и гидроксильную группы:



Название «карбоксильная группа» также является сочетанием названий этих двух групп.

Формула карбоксильной группы в сокращённом виде: —COOH.

В молекуле простейшей карбоновой кислоты, карбоксильная группа связана с атомом водорода:

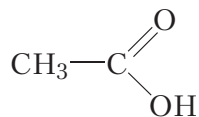


Это соединение называется *муравьиная кислота*.

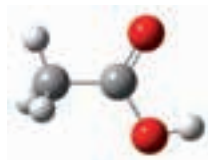
Шаростержневая модель молекулы муравьиной кислоты:



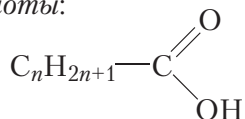
В молекуле ближайшего гомолога муравьиной кислоты карбоксильная группа связана с метильным радикалом:



Название этого соединения вам хорошо знакомо — это *уксусная кислота*. Шаростержневая модель молекулы уксусной кислоты:



Составим общую формулу гомологов уксусной кислоты. В молекулах таких кислот группа —COOH соединена с алкильным радикалом или водородом. Общая формула алкильных радикалов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$. Тогда общая формула *гомологов уксусной кислоты*:



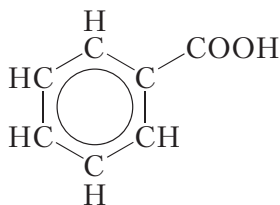
Обратите внимание, что для муравьиной кислоты $n = 0$.

В рассмотренных кислотах углеводородный радикал не содержит кратных связей. Такие карбоновые кислоты называются *насыщенными*.

Углеводородный радикал карбоновых кислот может содержать одну или несколько кратных связей. Такие кислоты называются *ненасыщенными карбоновыми кислотами*. Простейшая ненасыщенная карбоновая кислота — **акриловая**. Её структурная формула:

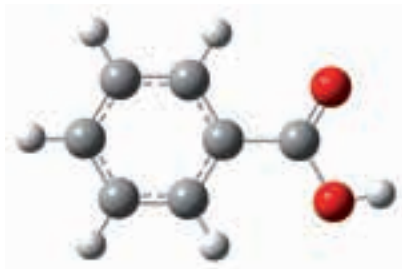


Карбоновые кислоты, в молекулах которых имеются бензольные кольца, называются *ароматическими карбоновыми кислотами*. Простейшим представителем таких кислот является бензойная кислота:



бензойная кислота

Шаростержневая модель молекулы бензойной кислоты:



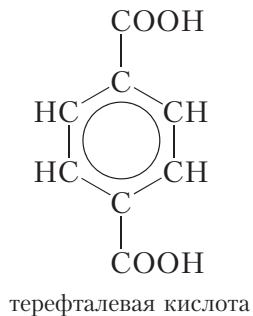
Молекулы карбоновых кислот могут содержать не только одну, но и несколько карбоксильных групп. Число карбоксильных групп в молекуле карбоновой кислоты определяет её *основность*. Кислоты, содержащие одну карбоксильную группу, являются одноосновными — это муравьиная, уксусная, акриловая, бензойная и другие кислоты.

Простейшим представителем двухосновных карбоновых кислот является щавелевая кислота:



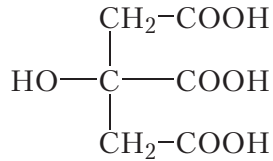
Щавелевая кислота содержится в листьях щавеля и поэтому получила такое название.

Ароматической двухосновной карбоновой кислотой является терефталевая кислота:



Терефталевая кислота используется в производстве синтетического волокна лавсан (§ 38).

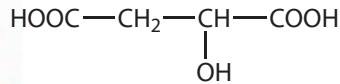
Примером трёхосновной кислоты является лимонная кислота:



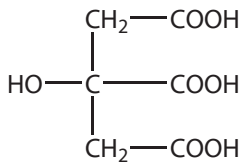
лимонная кислота

Она содержится в лимонах.

Многие карбоновые кислоты присутствуют в продуктах природного происхождения, этим обусловлены и их названия (рис. 31.1).



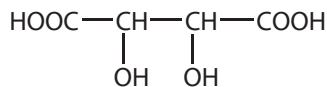
яблочная кислота



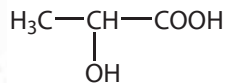
лимонная кислота



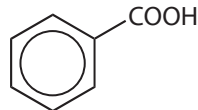
щавелевая кислота



виноградная кислота



молочная кислота



бензойная кислота



Рис. 31.1. Карбоновые кислоты в природе

Карбоновые кислоты — органические соединения, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп — COOH, соединённых с углеводородным радикалом или атомом водорода.

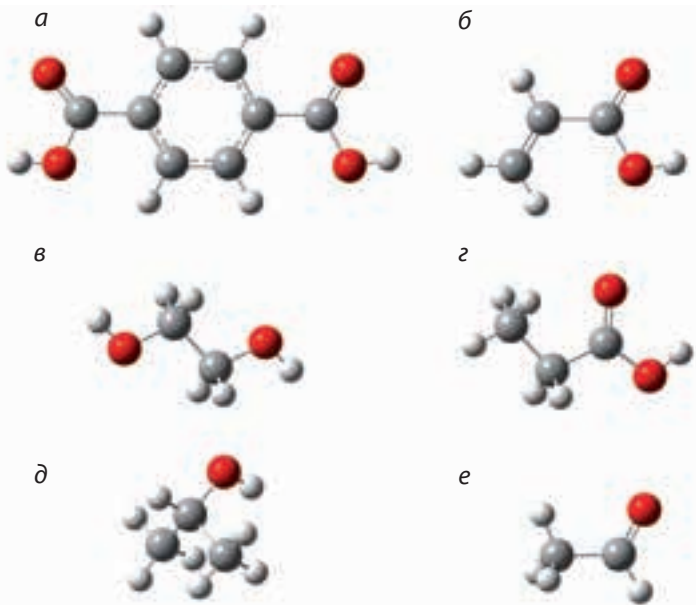
Число карбоксильных групп в молекуле карбоновой кислоты определяет её основность.

Общая формула гомологов уксусной кислоты $C_nH_{2n+1}COOH$ — COOH.

Карбоновые кислоты могут быть насыщенными, ненасыщенными, ароматическими, одноосновными и многоосновными.

Вопросы и задания

1. Изобразите структурную формулу карбоксильной группы.
2. Напишите структурные формулы одной насыщенной и одной ненасыщенной карбоновой кислоты, молекулы которых содержат по четыре атома углерода.
3. Составьте структурную формулу двухосновной карбоновой кислоты, молекула которой содержит три атома углерода.
4. На рисунке приведены шаростержневые модели молекул:



Укажите модели, соответствующие насыщенной одноосновной карбоновой кислоте, двухосновной кислоте, одноатомному спирту, многоатомному спирту, альдегиду и ненасыщенной одноосновной карбоновой кислоте.

§ 32. Насыщенные одноосновные карбоновые кислоты. Номенклатура. Изомерия. Физические свойства

В молекуле первого представителя гомологического ряда насыщенных одноосновных карбоновых кислот карбоксильная группа связана с атомом водорода:



Как вы уже знаете, это соединение называется **муравьиная кислота**. Муравьиная кислота впервые была выделена из лесных муравьёв, чем и обусловлено её название. В природе муравьиная кислота встречается также в крапиве, некоторых фруктах, едких выделениях медуз и т. д. Муравьиная кислота при комнатной температуре представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, температура кипения 101 °С.

Формула следующего представителя гомологического ряда насыщенных одноосновных карбоновых кислот:

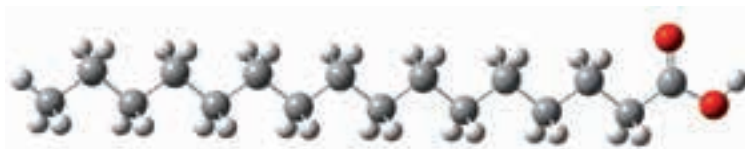


Это соединение называется **уксусная кислота**. Уксусная кислота так же, как и муравьиная, при комнатной температуре — бесцветная жидкость с резким запахом. Температура кипения уксусной кислоты составляет 118 °С.

Молекулы гомологов уксусной кислоты отличаются от неё на одну или несколько групп CH_2 и имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{COOH}$.

Известны гомологи уксусной кислоты, углеводородный радикал которых включает достаточно длинную цепь из атомов углерода. Важнейшими представителями таких кислот являются пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$.

В молекулах пальмитиновой и стеариновой кислот углеводородные радикалы имеют неразветвлённое строение. Шаростержневая модель молекулы пальмитиновой кислоты:

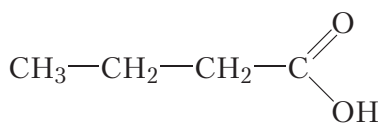


Пальмитиновая и стеариновая кислоты выделены из продуктов переработки жиров и имеют название *высшие жирные кислоты*.

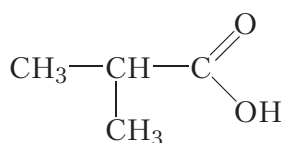
Эти кислоты представляют собой твёрдые бесцветные вещества, нерастворимые в воде. Температуры плавления пальмитиновой и стеариновой кислот составляют 63 и 70 °С соответственно.

Изомерия

Для карбоновых кислот возможна изомерия углеродного скелета. Этот вид изомерии так же, как и в случае альдегидов, появляется, начиная с вещества, содержащего четыре атома углерода в молекуле:



неразветвлённый
углеродный скелет



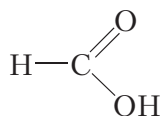
разветвлённый
углеродный скелет

Так как карбоксильная группа всегда располагается в начале молекулы, то изомерия, связанная с положением карбоксильной группы, невозможна.

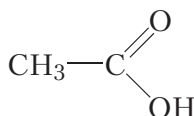
Номенклатура

Названия *муравьиная* и *уксусная* кислоты являются исторически сложившимися, или тривиальными, названиями. По систематической номенклатуре карбоксильная группа обозначается сочетанием «-овая кислота». Название кислоты состоит из названия алкана с тем же, что и у кислоты, числом атомов углерода в молекуле и окончания «-овая кислота». Нумерацию атомов углерода главной цепи всегда начинают с атома углерода карбоксильной группы.

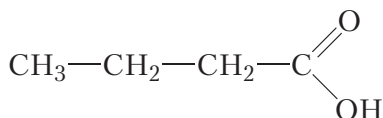
Назовём все упомянутые выше карбоновые кислоты:



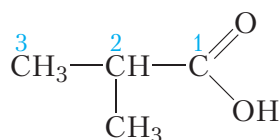
метановая кислота



этановая кислота

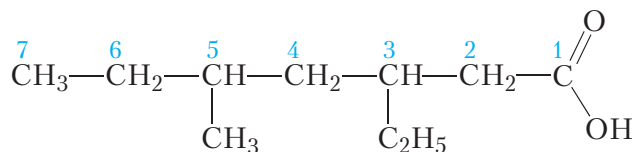


бутановая кислота



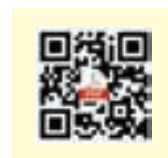
2-метилпропановая кислота

Используя правила систематической номенклатуры, можно назвать карбоновые кислоты, молекулы которых имеют более сложное строение, например:



Главная цепь состоит из семи атомов углерода. Соответствующий алкан называется гептан. Третий и пятый атомы углерода главной цепи связаны с алкильными радикалами, названия которых перечисляются в алфавитном порядке. Принадлежность соединения к классу карбоновых кислот указываем при помощи сочетания «-овая кислота». Тогда название карбоновой кислоты — **5-метил-3-этилгептановая кислота**.

С межклассовой изомерией карбоновых кислот и сложных эфиров вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Изомерия карбоновых кислот и сложных эфиров

Физические свойства

В таблице 32.1 приведены формулы, названия и температуры кипения некоторых карбоновых кислот.

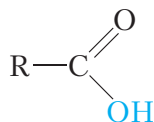
Таблица 32.1. Формулы, названия и температуры кипения некоторых карбоновых кислот

Формула	Название	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
$\text{H} - \text{COOH}$	метановая кислота	101
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	этановая кислота	118
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	пропановая кислота	141
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	бутановая кислота	164
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	пентановая кислота	185

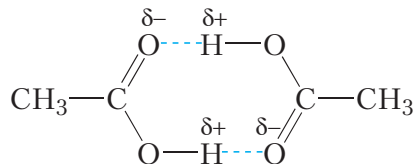
Как видно из данных таблицы, температуры кипения карбоновых кислот значительно выше, чем у альдегидов с тем же числом атомов углерода

в молекуле. В отличие от альдегидов, среди карбоновых кислот нет газообразных при комнатной температуре веществ. Отсутствие газообразных веществ мы уже встречали в гомологическом ряду одноатомных спиртов (§ 23). В параграфе 23 указана причина высоких температур кипения спиртов — образование между их молекулами водородных связей. Образование водородных связей между молекулами спиртов возможно благодаря наличию полярных групп —ОН.

В молекулах карбоновых кислот, как и в спиртах, имеется группа —ОН:



Поэтому между молекулами карбоновых кислот также образуются водородные связи:



Водородные связи достаточно сильно удерживают молекулы карбоновых кислот друг возле друга, затрудняя переход в газообразное состояние, поэтому карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения.

Простейшие представители карбоновых кислот при обычных условиях представляют собой жидкости с резким запахом. С увеличением размера углеводородного радикала температуры кипения карбоновых кислот увеличиваются. Высшие карбоновые кислоты — пальмитиновая и стеариновая — твёрдые вещества.

Муравьиная, уксусная и пропановая кислоты смешиваются с водой в любых соотношениях, то есть можно приготовить водные растворы этих кислот любого состава. По мере увеличения числа атомов углерода в углеводородном радикале растворимость карбоновых кислот в воде уменьшается. Высшие карбоновые кислоты — пальмитиновая и стеариновая — в воде нерастворимы.

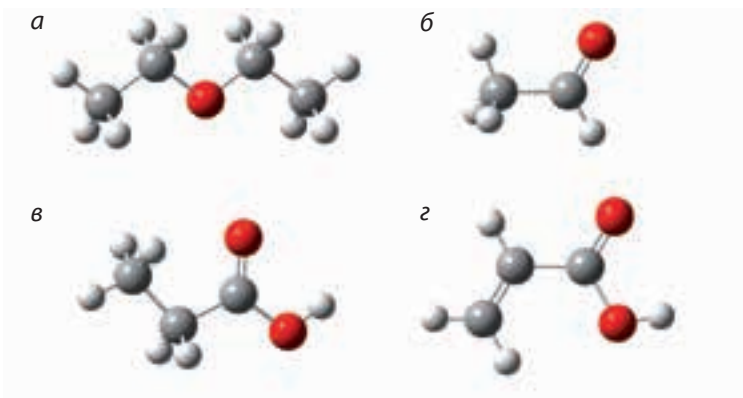
По систематической номенклатуре карбоксильная группа обозначается сочетанием «-овая кислота».

В соответствии с систематической номенклатурой название карбоновой кислоты состоит из названия углеводорода с тем же, что и у кислоты, числом атомов углерода в молекуле и окончания «-овая кислота». Нумерацию атомов углерода главной цепи начинают с атома углерода карбоксильной группы.

Между молекулами карбоновых кислот образуются водородные связи, что обуславливает их высокие температуры кипения.

Вопросы и задания

1. Укажите шаростержневую модель пропановой кислоты:



Напишите структурные формулы одноосновных карбоновых кислот состава $C_5H_{10}O_2$ и назовите их по систематической номенклатуре.

2. На рисунке приведены модели молекул муравьиной и уксусной кислот:

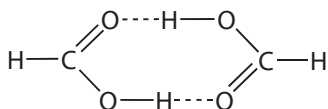


Укажите типы гибридизации атомов углерода в молекулах этих соединений и приблизительные значения валентных углов.

3. Расположите в порядке увеличения температуры кипения следующие вещества: этанол, уксусный альдегид, уксусная кислота. Ответ поясните.

4. Изобразите образование водородных связей между молекулами уксусной кислоты и воды.

5. За счёт образования водородных связей в парах муравьиная кислота существует как в виде отдельных молекул, так и в виде циклических димеров:



Определите среднюю молярную массу паров, состоящих из муравьиной кислоты и её димера, если известно, что в парах на 100 отдельных молекул муравьиной кислоты приходится 30 молекул димера.

§ 33. Химические свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот

Химические свойства карбоновых кислот во многом обусловлены наличием в их молекулах карбоксильной группы.

1. Кислотные свойства

Кислотные свойства карбоновых кислот выражены значительно сильнее, чем у спиртов и фенола. В водном растворе молекулы карбоновых кислот диссоциируют на катион водорода H^+ и анион кислотного остатка $RCOO^-$:



В таблице 33.1 приведены формулы и названия кислотных остатков некоторых карбоновых кислот.

Таблица 33.1. Формулы и названия кислотных остатков карбоновых кислот (в скобках приведены тривиальные названия)

Формула	Название
H-COO—	метаноат (формиат)
CH ₃ —COO—	этаноеат (ацетат)

Окончание таблицы 33.1

Формула	Название
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} -$	пропаноат
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} -$	бутаноат
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} -$	пентаноат

При диссоциации карбоновых кислот образуются ионы H^+ , поэтому растворы карбоновых кислот изменяют окраску индикаторов и имеют кислый вкус. От слова «кислый» и происходит название «кислоты». Действительно, присутствие карбоновых кислот во многих овощах и фруктах придаёт им кислый вкус (рис. 31.1, с. 180).

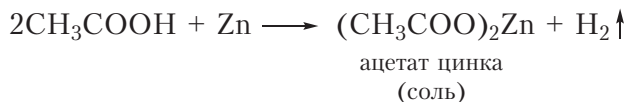
Для обнаружения ионов H^+ в лаборатории используют *индикаторы*. Растворы карбоновых кислот изменяют окраску лакмуса с фиолетовой на розовую, а метилоранжа с оранжевой на красную. Растворы спиртов и фенола на индикаторы не действуют.

Карбоновые кислоты являются слабыми кислотами, то есть диссоциируют на ионы в незначительной степени. Например, в растворе уксусной кислоты с массовой долей CH_3COOH , равной 6 %, только одна из примерно 250 молекул диссоциирует на катион водорода и анион кислотного остатка. Поскольку в растворе карбоновой кислоты преобладают молекулы, а не ионы, в ионных уравнениях реакций формулы карбоновых кислот следует записывать в молекулярном виде.

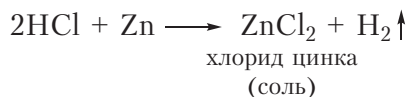
Образование ионов водорода в результате диссоциации обуславливает проявление карбоновыми кислотами свойств, общих с неорганическими кислотами. Рассмотрим их и сравним со свойствами неорганических кислот.

Взаимодействие с металлами

Карбоновые кислоты взаимодействуют с активными металлами, например, с Mg, Al, Zn. В результате образуется соль карбоновой кислоты и выделяется водород:



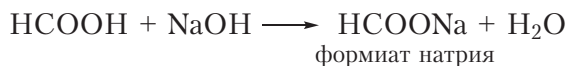
Сравните приведённое уравнение реакции с уравнением, описывающим взаимодействие цинка с соляной кислотой:



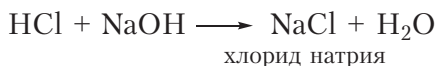
Следует отметить, что при взаимодействии цинка с сильной соляной кислотой наблюдается более интенсивное выделение водорода, чем при взаимодействии со слабыми карбоновыми кислотами.

Взаимодействие с гидроксидами металлов

Как и неорганические кислоты, карбоновые кислоты реагируют с гидроксидами металлов, при этом образуется соль карбоновой кислоты и вода:

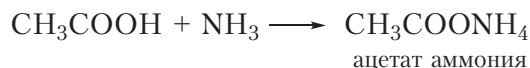


Подобным образом с гидроксидом натрия реагирует и соляная кислота:

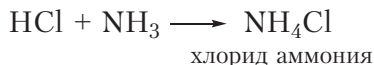


Взаимодействие с аммиаком

Карбоновые кислоты вступают в реакцию с аммиаком с образованием солей аммония:

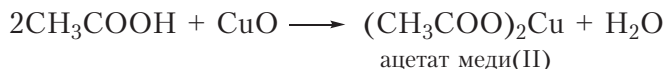


Сравните приведённое уравнение реакции с уравнением, описывающим взаимодействие аммиака с соляной кислотой:



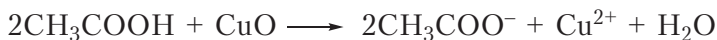
Взаимодействие с оксидами металлов

Карбоновые кислоты взаимодействуют с оксидами металлов, при этом образуется соль и вода:



При нагревании в пробирке чёрного порошка CuO с бесцветным раствором уксусной кислоты наблюдается постепенное растворение осадка и

окрашивание раствора в голубой цвет (рис. 33.1). Голубую окраску раствору придают ионы меди Cu^{2+} . Процесс перехода ионов Cu^{2+} в раствор наглядно отражает ионное уравнение данной реакции:

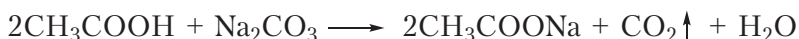


Взаимодействие с солями угольной кислоты

Карбоновые кислоты сильнее угольной кислоты, поэтому вытесняют её из солей. Напомним, что угольная кислота неустойчива и сразу же распадается на воду и углекислый газ:



Поэтому при действии карбоновых кислот на соли угольной кислоты наблюдается выделение газа:



Взаимодействие с солями угольной кислоты — качественная реакция на карбоновые кислоты.

Эту реакцию часто осуществляют в быту. Во многих кулинарных рецептах так описывается приготовление разрыхлителя для теста: «берём соду, погашенную уксусом». Формула пищевой соды — NaHCO_3 . Приведём уравнение реакции, которая при этом происходит:



2. Взаимодействие со спиртами. Этерификация

Помимо проявления типичных кислотных свойств, карбоксильная группа карбоновой кислоты может участвовать в других химических реакциях. Одной из таких реакций является образование сложных эфиров при взаимодействии со спиртами:

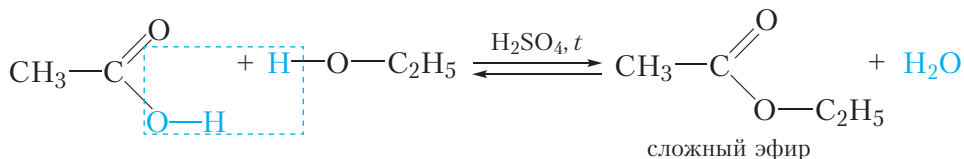


Рис. 33.1. Растворение оксида меди(II) в уксусной кислоте



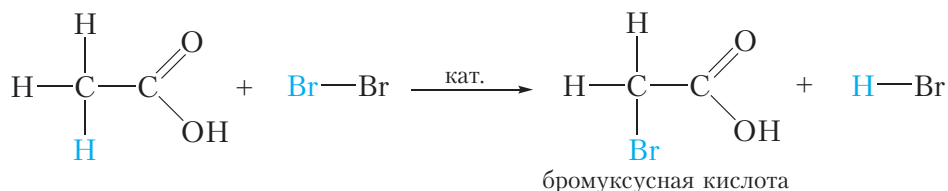
Видео 33.1. Взаимодействие карбоната натрия с уксусной кислотой

На практике данную реакцию проводят следующим образом. В пробирку помещают по 2–3 см³ концентрированной уксусной кислоты и этилового спирта, затем добавляют 1–2 капли концентрированной серной кислоты (она является катализатором). После непродолжительного нагревания смеси чувствуется специфический приятный запах. Этот запах свидетельствует об образовании нового вещества — *сложного эфира*.

Протекающая реакция носит название *реакция этерификации*. Подробнее сложные эфиры будут рассмотрены в следующем разделе.

3. Замещение атома водорода в углеводородном радикале на галоген

Важным свойством карбоновых кислот является способность вступать в реакцию замещения атомов водорода углеводородного радикала на галоген (хлор или бром):



Эту реакцию проводят в присутствии красного фосфора.

Следует отметить, что в подобных реакциях происходит замещение атома водорода при соседнем с карбоксильной группой атоме углерода. В результате образуются галогензамещённые карбоновые кислоты, которые широко используются в органическом синтезе. Появление атома галогена рядом с карбоксильной группой приводит к усилению кислотных свойств. Так, бромуксусная кислота примерно в 70 раз сильнее уксусной.



* Производные карбоновых кислот

С некоторыми производными карбоновых кислот вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.

Карбоновые кислоты являются слабыми кислотами. В водном растворе они обратимо диссоциируют на катион водорода H⁺ и анион кислотного остатка RCOO⁻.

Образование ионов водорода в результате диссоциации обуславливает проявление карбоновыми кислотами свойств, общих с неорганическими кислотами: они изменяют окраску индикаторов, реагируют с активными металлами, оксидами и гидроксидами металлов, аммиаком, вытесняют угольную кислоту из солей.

Карбоновые кислоты в присутствии серной кислоты реагируют со спиртами с образованием сложных эфиров. Такая реакция называется реакцией этерификации.

Атом водорода в углеводородном радикале карбоновой кислоты может замещаться на атом галогена.

Вопросы и задания

1. В какие цвета окрашивает раствор уксусной кислоты: а) лакмус; б) фенолфталеин; в) метилоранж?

2. Напишите уравнения реакций (в молекулярной и ионной формах) взаимодействия уксусной кислоты со следующими веществами: а) гидроксид калия; б) магний; в) оксид кальция; г) карбонат бария.

3. В четырёх неподписанных пробирках находятся водные растворы веществ: этанол, глицерин, этаналь и уксусная кислота. В вашем распоряжении имеются водные растворы веществ: сода (NaHCO_3), сульфат меди(II) и гидроксид натрия. Как при помощи имеющихся реактивов различить вещества в пробирках? Подробно опишите ход эксперимента и наблюдения. Составьте соответствующие уравнения реакций.

4. Вещество **A** состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, имеющее неразветвлённый углеродный скелет, реагирует с металлическим натрием с образованием органического вещества **B**. При дегидратации вещества **A** образуется алкен **B**, способный существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров.

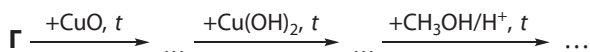
а) Приведите формулу алкена **B** и соответствующие формулы и названия *цис*- и *транс*-изомеров.

б) Приведите структурные формулы веществ **A** и **B**.

в) Напишите уравнения всех описанных в задаче реакций и укажите условия их протекания.

г) Вещество **Г** является изомером вещества **A**. Вещество **Г** не содержит третичных атомов углерода и реагирует с металлическим натрием. Приведите структурную формулу вещества **Г**.

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



Практическая работа 2

Сравнение свойств карбоновых и неорганических кислот

Цель работы: исследовать химические свойства карбоновых кислот и сравнить их с химическими свойствами неорганических кислот.

Оборудование и реактивы: штатив с пробирками, спиртовка, держатель для пробирок, водные растворы уксусной и хлороводородной кислот, оксид меди(II), растворы щёлочи и соды, цинк (гранулы), растворы индикаторов, индикаторная бумага. Для дополнительного эксперимента — различные фрукты и ягоды.

Ход работы

Осуществите взаимодействие уксусной и хлороводородной кислот с выданными вам веществами. Сравните наблюдаемые явления. Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионной формах.

Дополнительный эксперимент

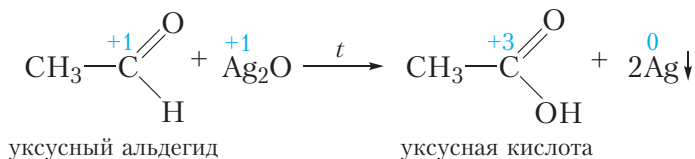
Испытайте растворами лакмуса, метилоранжа и индикаторной бумагой соки лимона, яблока, клюквы и других кислых плодов. Убедитесь в присутствии кислот в их составе.

§ 34. Получение и применение насыщенных одноосновных карбоновых кислот

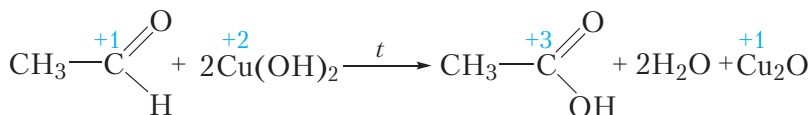
Получение

1. Окисление альдегидов и спиртов

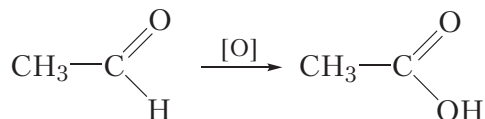
Как вы уже знаете, карбоновые кислоты образуются при окислении альдегидов:



или



В органической химии в схемах процессов окисления часто используют символ кислорода в квадратных скобках [O]. Тогда приведённые выше уравнения реакций можно записать в виде схемы:



приправа к пище и консервант. Кроме этого, уксусная кислота используется для получения ацетатного шёлка (§ 44) и синтеза лекарств. Так, аспирин является сложным эфиром уксусной кислоты.

Сложные эфиры карбоновых кислот применяются в качестве растворителей и душистых веществ.

Натриевые и калиевые соли пальмитиновой и стеариновой кислот обладают моющими свойствами и являются составной частью моющих средств.

Карбоновые кислоты могут быть получены окислением альдегидов и спиртов.

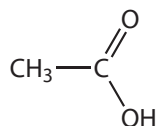
Уксусную кислоту получают окислением бутана кислородом на катализаторе.

Вопросы и задания

1. Какой спирт следует окислить для получения кислоты, формула которой $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$? Напишите схему данной реакции. Дайте названия органическим веществам.

2. Приведите структурную формулу и название карбоновой кислоты **X**, являющейся изомером бутановой кислоты. Как можно получить кислоту **X**, имея в распоряжении соответствующий альдегид, сульфат меди(II), раствор гидроксида натрия и дистиллированную воду? Напишите уравнения всех необходимых реакций, укажите условия их протекания и объясните наблюдаемые явления.

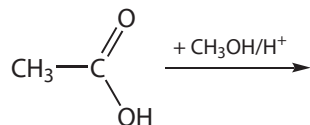
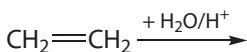
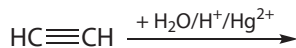
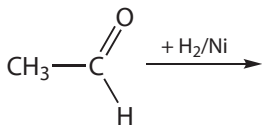
3. Укажите утверждения, справедливые для вещества, формула которого:



1. Применяется в пищевой промышленности
2. Вытесняет угольную кислоту из солей
3. В отличие от этанола, реагирует с раствором гидроксида натрия
4. Окрашивает метилоранж в красный цвет
5. Может быть получено окислением этанола раствором KMnO_4 в присутствии серной кислоты
6. Может быть получено путём присоединения воды к этину
7. Реагирует с цинком с выделением водорода
8. Гомолог этанола

4. В результате нагревания водного раствора вещества **A** с аммиачным раствором оксида серебра на стенках пробирки образовался блестящий налёт:

Укажите способ получения вещества **A**:



5. Рассчитайте массу уксусной кислоты, которую можно получить каталитическим окислением 1 м³ бутана (н. у.), если выход продукта реакции составляет 95 %.

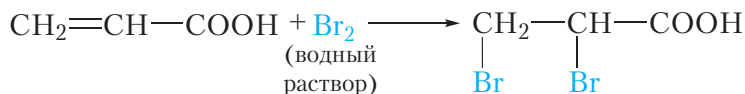
§ 35. Ненасыщенные одноосновные карбоновые кислоты

Ранее упоминалось, что простейшей ненасыщенной карбоновой кислотой является акриловая кислота:

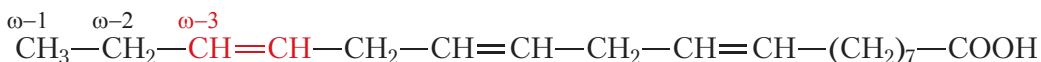


Акриловая кислота представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, хорошо растворимую в воде, температура её кипения равна 141 °С.

Так как наряду с карбоксильной группой акриловая кислота содержит двойную связь $\text{C}=\text{C}$, то она проявляет свойства, характерные и для кислот, и для алкенов. Действительно, акриловой кислоте присущи все свойства карбоновых кислот – она реагирует с металлами, оксидами металлов, щелочами, образует сложные эфиры со спиртами. Так же, как и алкены, акриловая кислота вступает в реакции присоединения по двойной связи $\text{C}=\text{C}$. Например, акриловая кислота обесцвечивает бромную воду:



Линоленовая кислота является одной из так называемых омега-3 кислот, так как содержит двойную связь в омега-3 позиции:



Полезность таких кислот для организма человека в настоящее время не вызывает сомнений. Эти кислоты не синтезируются нашим организмом, поэтому большое значение имеет употребление в пищу продуктов, богатых этими веществами: жирных сортов рыбы, авокадо, льняного масла и т. д.

Ненасыщенные карбоновые кислоты проявляют химические свойства, характерные для карбоновых кислот и ненасыщенных углеводородов.

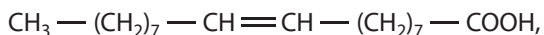
Как и другие карбоновые кислоты, ненасыщенные кислоты реагируют с металлами, оксидами и гидроксидами металлов, вступают в реакцию этерификации.

Подобно ненасыщенным углеводородам, ненасыщенные карбоновые кислоты вступают в реакции присоединения по связям C=C.

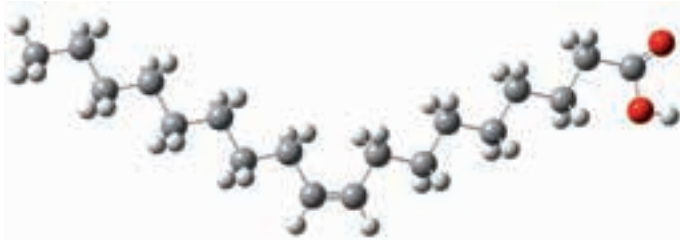
Остатки ненасыщенных высших карбоновых кислот входят в состав жиров.

Вопросы и задания

1. Выведите общую формулу гомологов акриловой кислоты.
2. Укажите названия кислот, являющихся гомологами: олеиновая, линолевая, пальмитиновая, стеариновая.
3. Вещество, структурная формула которого:



может существовать в виде двух пространственных изомеров. *Цис*-изомер — это олеиновая кислота, а *транс*-изомер — элаидиновая кислота. Приведите формулы олеиновой и элаидиновой кислот. Шаростержневая модель какой из этих кислот изображена на рисунке?



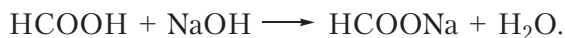
§ 36. Вычисления по уравнениям реакций, протекающих в растворах

Решение расчётных задач, в которых фигурируют не индивидуальные вещества, а их растворы, принципиально не отличается от решения обычных задач, требующих расчёта по уравнению химической реакции. В этом случае необходимо предварительно вычислить содержание реагирующих веществ в растворе (это может быть масса либо количество), затем следует выполнить расчёт по уравнению протекающей химической реакции. Рассмотрим примеры таких задач и их решение.

Пример 1. Имеется 50 г водного раствора муравьиной кислоты с массовой долей HCOOH, равной 10 %. Рассчитайте массу 5%-го раствора NaOH, который потребуется для нейтрализации кислоты.

Решение

Уравнение протекающей реакции:



Рассчитаем массу кислоты:

$$m(\text{к-ты}) = \omega \cdot m(\text{р-ра}) = 0,1 \cdot 50 = 5 \text{ г}.$$

Рассчитаем количество кислоты:

$$n = \frac{m(\text{к-ты})}{M(\text{к-ты})} = \frac{5}{46} = 0,109 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует, что для нейтрализации кислоты потребуется 0,109 моль щёлочи.

Рассчитаем массу щёлочи:

$$m(\text{NaOH}) = n \cdot M = 0,109 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 4,36 \text{ г}.$$

Рассчитаем массу 5%-го раствора NaOH:

$$m(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{NaOH})}{\omega(\text{NaOH})} = \frac{4,36}{0,05} = 87,2 \text{ г}.$$

Ответ: потребуется 87,2 г 5%-го раствора щёлочи.

Пример 2. Какой объём 6%-го раствора уксусной кислоты плотностью 1,007 г/см³ потребуется для того, чтобы «погасить» 3 г пищевой соды? Какой объём углекислого газа (н. у.) при этом выделится?

Решение

Уравнение реакции взаимодействия пищевой соды с уксусной кислотой:



Рассчитаем количество соды:

$$n(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{NaHCO}_3)} = \frac{3}{84} = 0,0357 \text{ моль}.$$

Рассчитаем объём 6%-го раствора уксусной кислоты плотностью 1,007 г/см³, который потребуется для взаимодействия с гидрокарбонатом натрия количеством 0,0357 моль:

$$m(\text{к-ты}) = n \cdot M = 0,0357 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 2,14 \text{ г};$$

$$m(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{к-ты})}{\omega(\text{к-ты})} = \frac{2,14}{0,06} = 35,7 \text{ г}.$$

$$V(\text{р-ра}) = \frac{m(\text{р-ра})}{\rho(\text{р-ра})} = \frac{35,7}{1,007} = 35,5 \text{ см}^3.$$

Рассчитаем объём 0,0357 моль углекислого газа (н.у.), который выделится в результате данной реакции:

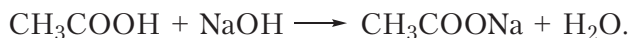
$$V(\text{CO}_2) = V_m \cdot n = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot 0,0357 \text{ моль} = 0,800 \text{ дм}^3.$$

Ответ: потребуется 35,5 см³ кислоты, выделится 0,800 дм³ углекислого газа.

Пример 3. Для полной нейтрализации уксусной кислоты, растворённой в 30 см³ воды, потребовалось 23,4 см³ раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³. Рассчитайте массовую долю уксусной кислоты в исходном растворе.

Решение

Уравнение протекающей реакции:



Рассчитаем количество гидроксида натрия, израсходованного на нейтрализацию уксусной кислоты:

в 1000 см^3 — 0,5 моль NaOH;

в $23,4 \text{ см}^3$ — x моль NaOH;

$x = 0,0117$.

Из уравнения реакции следует, что в растворе уксусной кислоты содержалось 0,0117 моль вещества. Масса уксусной кислоты:

$$m(\text{к-ты}) = n \cdot M = 0,0117 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 0,702 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю уксусной кислоты в исходном растворе. Напомним, что общая масса раствора является суммой масс растворителя и растворённого вещества. Плотность воды равна $1,0 \text{ г/см}^3$.

$$\omega = \frac{m(\text{к-ты})}{m(\text{р-ра})} = \frac{0,702}{0,702 + 30} \cdot 100 = 2,29 \%$$

Ответ: 2,29 %.

Вычисления по уравнениям реакций, протекающих в растворах, принципиально не отличаются от обычных расчётов по уравнениям химических реакций.

Для решения задач такого типа следует, используя данные по составу растворов, рассчитать количества реагирующих веществ, затем выполнить расчёт по уравнению реакции.

Вопросы и задания

1. Рассчитайте массу ацетата натрия, который потребуется для приготовления 100 см^3 его раствора с молярной концентрацией, равной $0,2 \text{ моль/дм}^3$.

2. В воде растворена пропановая кислота массой 5,92 г. Рассчитайте объём 10%-го раствора гидроксида калия плотностью $1,09 \text{ г/см}^3$, который потребуется для нейтрализации кислоты.

3. В рецепте приготовления теста было записано следующее: «одну чайную ложку соды погасите несколькими столовыми ложками 6%-го уксуса». Только хозяйка забыла записать, сколько столовых ложек уксуса для этого потребуется. Восстановите эту часть рецепта. Учтите, что в чайной ложке помещается примерно 3 г соды, а ёмкость столовой ложки — примерно 10 см^3 . Плотность 6%-го раствора уксусной кислоты равна $1,007 \text{ г/см}^3$.

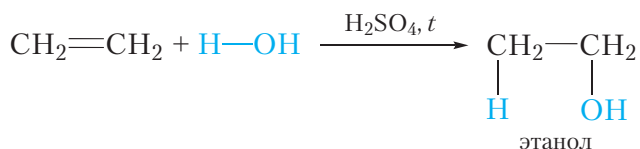
Пример 2. Предложите способ получения уксусной кислоты из этилена.

Рассмотрим структурные формулы этилена и уксусной кислоты:

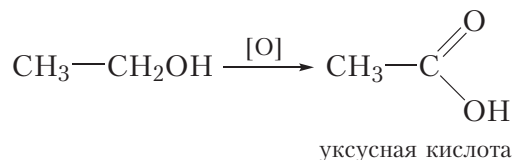


Для осуществления этого превращения вновь потребуется несколько стадий.

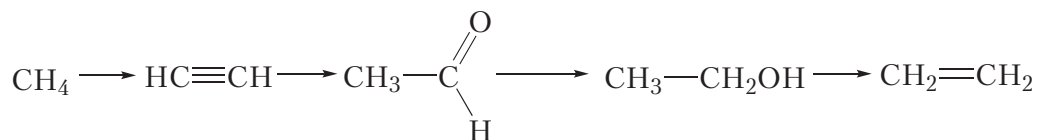
Вспомним, что карбоновые кислоты можно получить при окислении не только альдегидов, но и спиртов (без выделения промежуточно образовавшегося альдегида). В частности, уксусную кислоту можно получить окислением этанола раствором KMnO_4 в присутствии серной кислоты. Следовательно, нам необходимо получить из этилена этанол:



Далее окисляем этанол до уксусной кислоты:

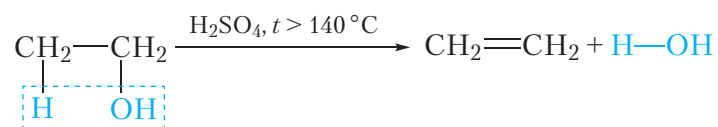
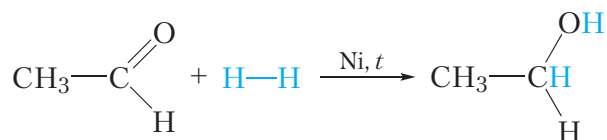
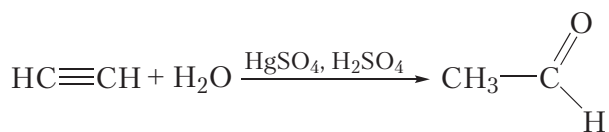


Пример 3. Приведите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Каждое из указанных превращений можно осуществить в одну стадию. Приведём уравнения соответствующих реакций:





Существует взаимосвязь между углеводородами, спиртами, альдегидами и карбоновыми кислотами, благодаря чему можно получать из соединений одного класса соединения других классов.

Альдегиды получают окислением спиртов, восстановление альдегидов приводит к спиртам.

Карбоновые кислоты получают окислением спиртов и альдегидов.

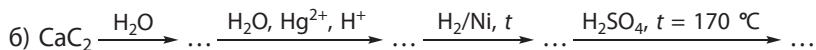
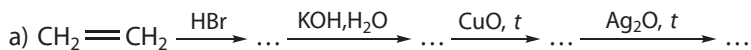
Вопросы и задания

1. В результате каких процессов: окисления или восстановления — можно осуществить превращение спиртов в альдегиды, а затем в карбоновые кислоты?

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить этаналь из этана. На первой стадии должна протекать реакция галогенирования.

3. Из пропаналя получите: а) пропановую кислоту; б) пропанол-1; в) пропан.

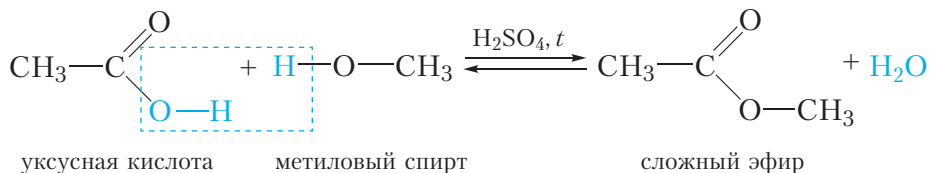
4. Дополните схемы превращений:



§ 38. Сложные эфиры

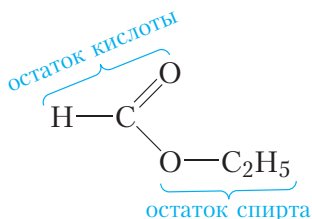
Номенклатура

Изучая карбоновые кислоты, мы познакомились с реакцией этерификации — образованием сложного эфира при взаимодействии карбоновой кислоты со спиртом:



Название сложного эфира составляют из названий спирта и кислоты, из которых он образуется. Например, приведённый выше сложный эфир образовался из метилового спирта и уксусной кислоты, поэтому его название — метилловый эфир уксусной кислоты. Существует другой способ построения названий сложных эфиров. В этом случае исходят из названия соответствующего кислотного остатка (табл. 33.1, с. 187) и связанного с ним радикала. В приведённом выше сложном эфире остаток уксусной кислоты (ацетат) связан с метильным радикалом. Такой сложный эфир называется метилацетатом.

Рассмотрим другой пример. Дадим название сложному эфиру:



Как видно, данный эфир образован остатками этилового спирта и муравьиной кислоты. Название данного эфира — этиловый эфир муравьиной кислоты, или этилформиат.

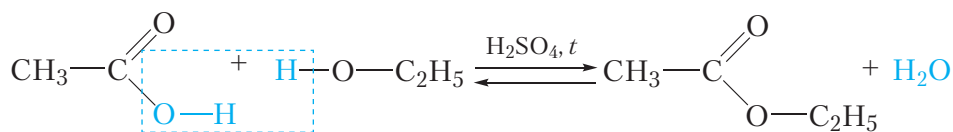
Физические свойства

Сложные эфиры простейших карбоновых кислот и спиртов представляют собой жидкости, часто имеющие приятный запах фруктов или цветов.

Например, пентильовый эфир уксусной кислоты имеет запах груш, пентильовый эфир бутановой кислоты — запах абрикосов, бутиловый эфир бутановой кислоты — ананасов и т. д. Действительно, приятные запахи цветов и фруктов часто обусловлены наличием в их составе сложных эфиров.

Получение

Сложные эфиры получают по уже известной вам реакции этерификации. Например, этиловый эфир уксусной кислоты можно получить из этанола и уксусной кислоты:



Серная кислота выступает в роли катализатора. Для проведения данной реакции используют концентрированные (практически не содержащие воды) растворы этилового спирта, уксусной и серной кислот. В результате нагревания смеси исходных веществ сложный эфир удаляется из реакционной смеси в виде газа и затем конденсируется в пробирке-приёмнике:

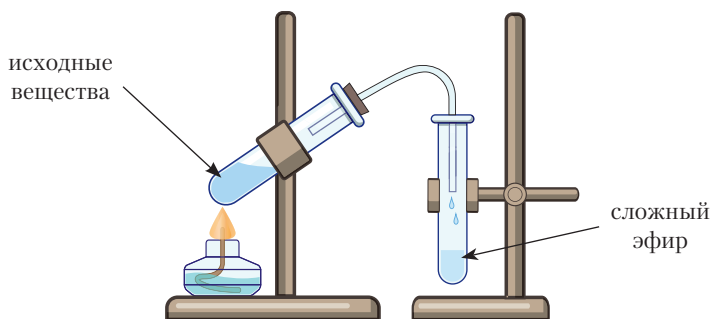


Рис. 38.1. Получение сложного эфира

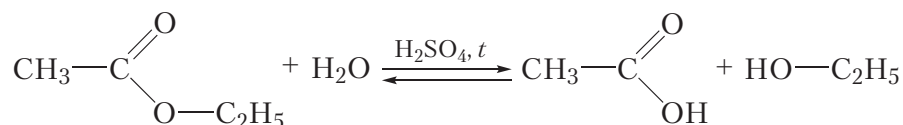
Удаление этилового эфира уксусной кислоты из реакционной смеси объясняется тем, что среди всех участвующих в реакции веществ этиловый эфир уксусной кислоты имеет наименьшую температуру кипения $t_{\text{кип}} = 77^\circ\text{C}$. Сравнительно невысокая температура кипения сложного эфира обусловлена тем, что в его молекуле отсутствуют полярные группы —ОН, следовательно, между молекулами эфира не могут образовываться водородные связи. В молекулах воды, этанола, уксусной и серной кислот содержатся группы

—ОН, поэтому в этих веществах имеются водородные связи и их температуры кипения выше, чем у этилового эфира уксусной кислоты.

Химические свойства

Кислотный гидролиз

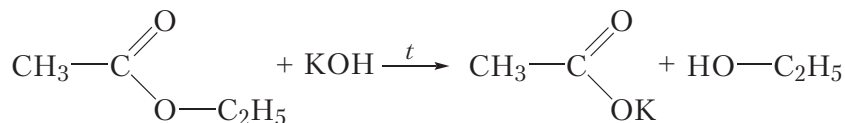
Важное химическое свойство сложных эфиров — взаимодействие их с водой в присутствии серной кислоты, приводящее к образованию карбоновой кислоты и спирта. Эта реакция называется *кислотным гидролизом* сложного эфира:



Как видно, гидролиз сложного эфира является реакцией, обратной реакции этерификации. Если для проведения реакции этерификации использовались концентрированные (практически не содержащие воду) растворы исходных веществ, то гидролиз, наоборот, проводят в избытке воды.

Щелочной гидролиз

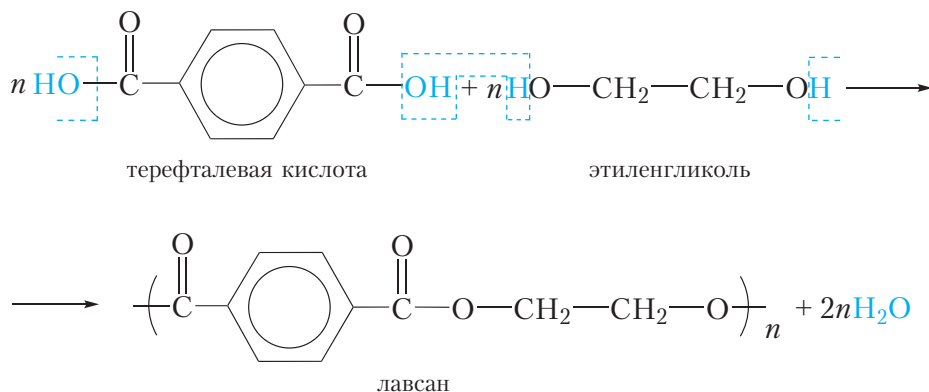
Для того чтобы предотвратить обратную реакцию — взаимодействие получающихся спирта и кислоты с образованием эфира — можно проводить гидролиз в присутствии щёлочи (*щелочной гидролиз*). В таком случае, щёлочь будет превращать карбоновую кислоту в соль и тем самым устранять возможность протекания обратной реакции:



Применение

Благодаря приятному запаху сложные эфиры применяются в производстве фруктовых вод, кондитерских изделий, косметики. Некоторые сложные эфиры, например этиловый эфир уксусной кислоты, применяют в качестве растворителей.

Синтетическое волокно **лавсан** является сложным эфиром полимерного строения. Его получают в результате взаимодействия терефталевой кислоты и этиленгликоля:



Как видно, вещества взаимодействуют между собой по типу многократно повторяющейся реакции этерификации, в результате образуются макромолекулы лавсана и низкомолекулярный продукт — вода. Напомним, что процессы в результате которых из низкомолекулярных веществ образуется высокомолекулярное соединение и побочный низкомолекулярный продукт, называются поликонденсацией (§ 30). Так как лавсан является продуктом многократно повторяющейся реакции этерификации, его можно назвать полиэфиром, поэтому лавсан относится к синтетическим полиэфирным волокнам. В нашей стране лавсан получают на ОАО «Могилёвхимволокно».

Сложные эфиры образуются при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами — реакция этерификации. Названия сложных эфиров составляют из названий спирта и кислоты, из которых они образуются.

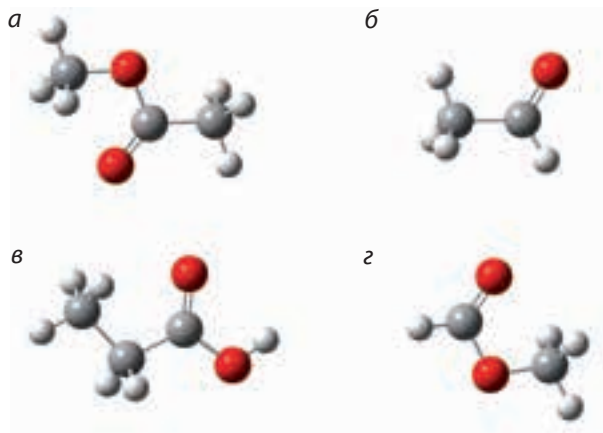
Сложные эфиры простейших карбоновых кислот и спиртов — жидкости с приятными запахами.

Сложные эфиры взаимодействуют с водой с образованием соответствующей карбоновой кислоты и спирта.

Синтетическое полиэфирное волокно лавсан получают в результате реакции поликонденсации между терефталевой кислотой и этиленгликолем.

Вопросы и задания

1. Укажите шаростержневую модель метилового эфира муравьиной кислоты:

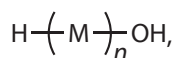


2. Напишите уравнение реакции этерификации между муравьиной кислотой и этиловым спиртом. Назовите образующийся сложный эфир.

3. Напишите структурные формулы метилового эфира муравьиной кислоты, этилового эфира муравьиной кислоты и метилового эфира уксусной кислоты. Какие из этих веществ являются изомерами?

4. Вычислите массу этилового эфира уксусной кислоты, который может быть получен при взаимодействии 30 г уксусной кислоты с 40 г этилового спирта, если выход продукта реакции составляет 75 %.

5*. Структурную формулу макромолекулы полимера, полученного в результате реакции поликонденсации, можно представить следующим образом:



где M — структурное звено полимера, n — число остатков мономера в макромолекуле, H— и —OH концевые группы макромолекулы.

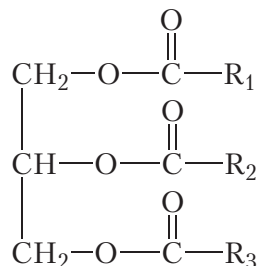
В результате взаимодействия этиленгликоля с терефталевой кислотой образовался полимер, в котором число остатков обоих мономеров одинаково. Определите среднее число остатков этиленгликоля в макромолекуле, если известно, что масса вступившего в реакцию этиленгликоля равна 1,86 г, а масса образовавшейся воды 1,0567 г.

§ 39. Жиры

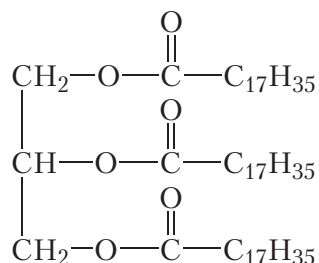
Строение. Физические свойства

Жиры широко распространены в природе. Наряду с углеводами и белками, они входят в состав всех живых организмов.

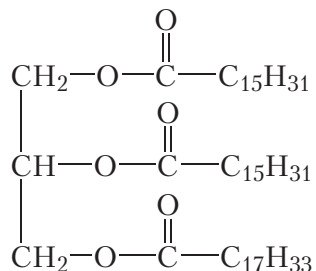
Основу жиров составляют сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и карбоновых кислот. Такие сложные эфиры называются триглицеридами. Общая формула триглицеридов:



Символами R_1 , R_2 и R_3 обозначены углеводородные радикалы, которые входили в состав карбоновых кислот. Углеводородные радикалы в составе молекулы триглицерида могут быть одинаковыми или разными. Например, если триглицерид образован остатками стеариновой кислоты, то он называется тристеарат глицерина:



Приведём формулу триглицерида, содержащего два остатка пальмитиновой и один остаток олеиновой кислоты:



Жир является смесью различных триглицеридов. Таким образом, свойства жира во многом зависят от строения карбоновых кислот, остатки которых входят в состав триглицеридов, а также от относительного содержания

этих остатков в жире. Чаще всего в состав жиров входят остатки следующих кислот: пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой, линоленовой. В таблице 39.1 приведены формулы и температуры плавления этих кислот.

Таблица 39.1. Формулы, названия и температуры плавления высших жирных карбоновых кислот

Название	Формула	Класс	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
Пальмитиновая кислота	$\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \text{COOH}$	насыщенные	63
Стеариновая кислота	$\text{C}_{17}\text{H}_{35} - \text{COOH}$		70
Олеиновая кислота	$\text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{COOH}$	ненасыщенные	14
Линолевая кислота	$\text{C}_{17}\text{H}_{31} - \text{COOH}$		-5
Линоленовая кислота	$\text{C}_{17}\text{H}_{29} - \text{COOH}$		-11

Как видно из данных таблицы, ненасыщенные кислоты имеют более низкие температуры плавления, чем насыщенные. Поэтому жиры, содержащие большое количество остатков ненасыщенных карбоновых кислот, будут жидкими. Такие жиры имеют растительное происхождение и называются растительными маслами. Жиры, содержащие большое количество остатков насыщенных карбоновых кислот, — твёрдые. Это животные жиры.

В таблице 39.2 приведено примерное содержание остатков насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот в различных жидких и твёрдых жирах.

Таблица 39.2. Примерное содержание остатков карбоновых кислот (в % по массе) в составе жиров

Название жира	Остатки насыщенных кислот		Остатки ненасыщенных кислот		
	пальмитиновой	стеариновой	олеиновой	линолевой	линоленовой
Оливковое масло	5	3	78	10	< 1
Подсолнечное масло	4	4	34	54	< 1
Говяжий жир	28	24	40	3	1
Бараний жир	27	26	35	4	3

Как видно из таблицы 39.2, в оливковом и подсолнечном масле (растительные жиры) большое содержание остатков ненасыщенных кислот — более 85 %. Содержание остатков насыщенных кислот в этих жирах невелико — менее 10 %. В говяжьем и бараньем жире (животные жиры), наоборот, большое содержание остатков насыщенных кислот — более 50 %.

Наличие большого количества остатков ненасыщенных кислот в растительных жирах обуславливает особую ценность их в качестве компонентов здорового питания. В живом организме присутствие этих веществ блокирует вредные процессы с участием свободных радикалов за счёт наличия реакционно-способных двойных связей $C=C$. Это препятствует преждевременному старению и предотвращает развитие многих болезней. Поэтому один из принципов здорового питания — употребление в пищу преимущественно не животных, а растительных жиров (оливкового, подсолнечного и др. масел).

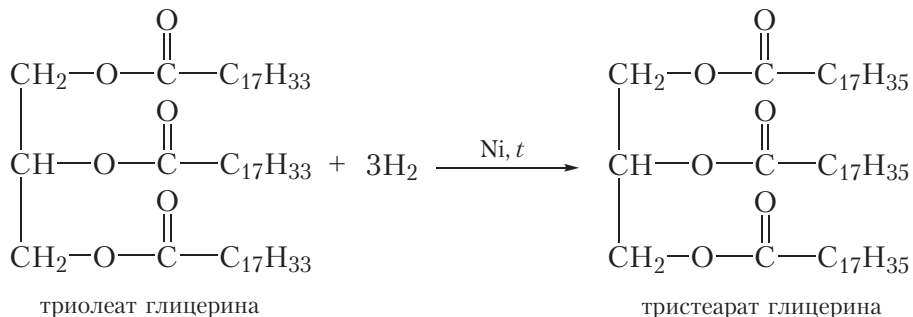
Жиры нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях.

Химические свойства

1. Гидрирование

Жидкие жиры можно превратить в твёрдые, осуществив реакцию присоединения водорода по двойным связям $C=C$ остатков ненасыщенных кислот. Этот процесс, который называется *гидрированием жиров*, широко используется в промышленности для получения твёрдых жиров — исходных веществ для производства моющих средств и *маргарина*.

В качестве примера приведём уравнение реакции гидрирования триглицерида олеиновой кислоты до триглицерида стеариновой кислоты:

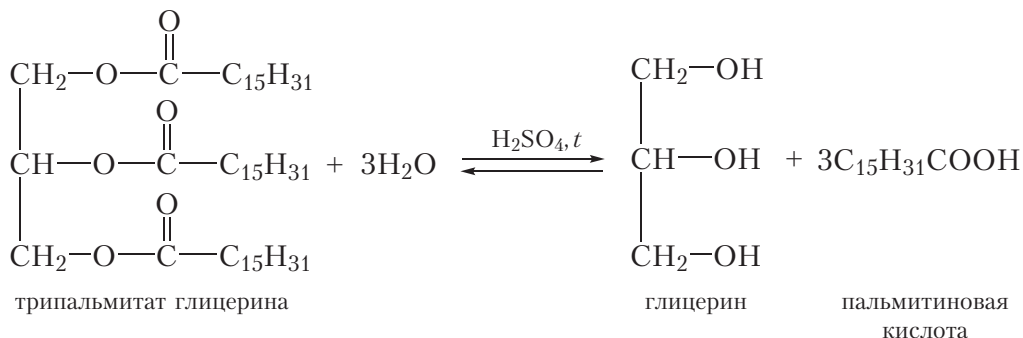


2. Гидролиз

Так как триглицериды являются сложными эфирами, они подвергаются кислотному и щелочному гидролизу.

Кислотный гидролиз

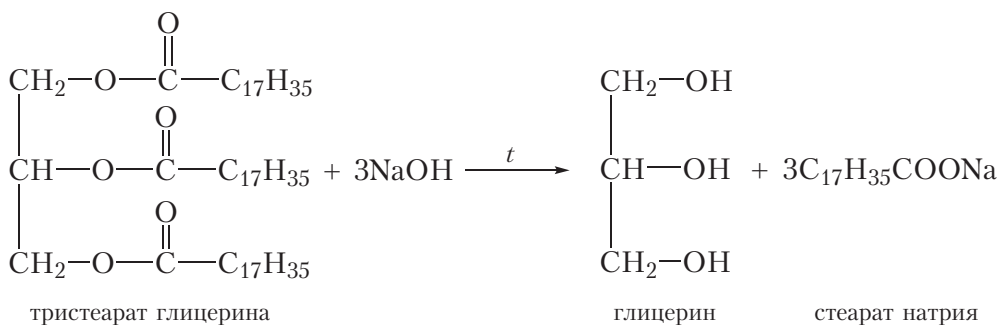
При нагревании в присутствии кислот жиры гидролизуются до глицерина и соответствующих карбоновых кислот. Приведём уравнение реакции кислотного гидролиза на примере триглицерида пальмитиновой кислоты:



Так как жир является смесью триглицеридов, то при гидролизе жира образуется смесь карбоновых кислот и глицерин.

Щелочной гидролиз

Процесс щелочного гидролиза имеет особое значение, потому что в результате наряду с глицерином образуются соли карбоновых кислот. Например, при гидролизе триглицерида стеариновой кислоты раствором гидроксида натрия образуется натриевая соль стеариновой кислоты — стеарат натрия:



Натриевые и калиевые соли высших жирных кислот являются основой мыла. В связи с этим реакцию щелочного гидролиза иногда называют *омылением*.

Из реакционной смеси, образовавшейся в результате щелочного гидролиза жира, соли высших карбоновых кислот извлекают путём добавления хлорида натрия при перемешивании. По мере насыщения раствора хлоридом

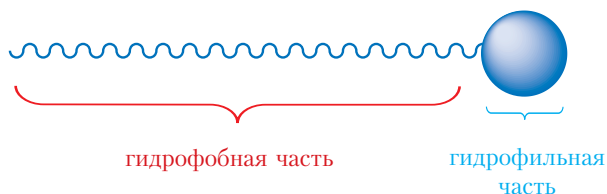
натрия растворимость солей высших карбоновых кислот уменьшается, раствор начинает мутнеть и, наконец, соли высших жирных кислот всплывают над прозрачной жидкостью в виде творожистых хлопьев, которые отделяют, промывают водой, добавляют красители, отдушки и прессуют в обычные куски мыла.

Мыла. Понятие о синтетических моющих средствах

Рассмотрим, как проявляется моющий эффект мыла. В воде калиевые и натриевые соли карбоновых кислот диссоциируют на ионы:



Анион высшей карбоновой кислоты представляет собой длинный углеводородный радикал, связанный с группой —COO^- . Эти два фрагмента обладают противоположными по отношению к воде свойствами. Практически неполярный углеводородный радикал не растворяется в воде — является *гидрофобным*. Полярная группа —COO^- , наоборот, сильно взаимодействует с водой — является *гидрофильной*:



Так как гидрофобная часть стремится вытолкнуться из воды, анионы высших карбоновых кислот располагаются на поверхности воды следующим образом:

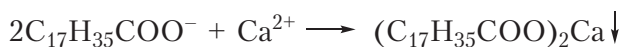


За счёт находящейся над поверхностью гидрофобной части анионы карбоновых кислот взаимодействуют с частицами загрязнителя, например жира, которые также обладают малой полярностью («подобное растворяется в подобном»). При этом образуются капельки, в которых гидрофильные части мыла направлены наружу и взаимодействуют с водой, а гидрофобные части взаимодействуют с загрязнителем, находящимся внутри капли. То есть мыло

является своеобразным переносчиком нерастворимого в воде загрязнения в раствор. Описанный процесс можно наглядно отобразить в следующем виде:



Моющее действие мыла снижается в воде, содержащей ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , такая вода называется *жесткой*. Причина в том, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют с анионами кислотных остатков высших карбоновых кислот нерастворимые соли:



При этом анион кислотного остатка связывается в нерастворимое соединение, выводится из раствора, и мыло утрачивает моющее действие.

В настоящее время разработаны синтетические моющие средства, которые обладают моющим действием даже в жесткой воде, так как не образуют осадков с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Примером такого соединения является лаурилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_2\text{ONa}$.

Современные моющие средства представляют собой многокомпонентные смеси, в состав которых входят соли карбоновых кислот и синтетические моющие средства, а также ароматизаторы, антислеживающие компоненты, вещества, регулирующие пенообразование и др.

Основу жиров составляют триглицериды — сложные эфиры, образованные трёхатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами.

В твёрдых жирах большое содержание остатков насыщенных жирных кислот, в жидких жирах преимущественно содержатся остатки ненасыщенных жирных кислот.

В результате гидрирования жидких жиров получают твёрдые жиры.

Продуктами кислотного гидролиза жиров являются глицерин и карбоновые кислоты, щелочного гидролиза — глицерин и соли карбоновых кислот.

Натриевые и калиевые соли высших жирных кислот являются компонентами моющих средств.

Вопросы и задания

1. Напишите структурные формулы трипальмитата и тристеарата глицерина.

2. В результате полного гидрирования жидкого (н. у.) вещества **A** образуется твёрдое (н. у.) вещество **B**. При щелочном гидролизе вещества **B** образуется вещество **B**, являющееся компонентом моющих средств. Укажите название вещества **A**:

- а) трипальмитат глицерина; б) триолеат глицерина;
в) тристеарат глицерина; г) этилацетат.

Напишите уравнения протекающих реакций.

3. Для полного гидрирования некоторого триглицерида количеством 10 моль необходим водород объёмом 672 дм³ (н. у.). В результате кислотного гидролиза продукта гидрирования образуется глицерин и только одна карбоновая кислота (масса кислоты равна 8,52 кг). Приведите возможную структурную формулу триглицерида.

4. Олеиновая кислота, остатки которой входят в состав природных жиров, имеет *цис*-конфигурацию двойной связи. В процессе её гидрирования при производстве маргарина наряду с гидрированием идёт дегидрирование радикалов образующейся стеариновой кислоты, причём ненасыщенный радикал приобретает *транс*-конфигурацию. Такие жиры называются *транс*-жирами. Полезно ли употреблять их в пищу?

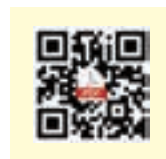
Лабораторный опыт 5

Исследование свойств жиров (растворимость, доказательство ненасыщенного характера остатков карбоновых кислот)

В пробирку поместите 1 см³ растительного масла и примерно 2–3 см³ воды. Закройте пробирку пробкой и встряхните. Наблюдается расслоение содержимого. Слой растительного масла находится наверху. Сделайте вывод о растворимости жира в воде и значении плотности растительного масла (напомним, что плотность воды составляет 1 г/см³).

В пробирку с растительным маслом добавьте 1–2 см³ раствора иода (используется вместо бромной воды), закройте пробкой и встряхните. На основании обесцвечивания раствора иода сделайте вывод о присутствии двойных связей в молекулах жира.

Вы можете сравнить свойства мыла и синтетических моющих средств, перейдя по ссылке в QR-коде.

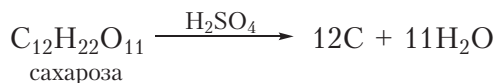


* Сравнение свойств мыла и СМС

§ 40. Углеводы. Глюкоза

Органические соединения, относящиеся к классу углеводов, широко распространены в природе. Они содержатся в живых организмах. Со многими из них мы часто встречаемся в повседневной жизни, это хорошо известные всем сахароза (обычный сахар), глюкоза, крахмал.

Состав большинства углеводов подчиняется общей формуле $C_n(H_2O)_m$. Концентрированная серная кислота, являясь сильным водоотнимающим средством, способна отнимать воду от молекул углеводов. Приведём схему реакции, протекающей при действии концентрированной серной кислоты на сахарозу:



Данную реакцию можно провести следующим образом. В узкий химический стакан помещают 4–5 г сахарной пыли. Затем в стакан добавляют примерно 10 см³ концентрированной серной кислоты и содержимое перемешивают стеклянной палочкой. Через короткое время смесь темнеет, затем чернеет и превращается в «чёрную змею», выползающую из стакана. «Змея» представляет собой уголь, вспененный выделяющимися парами воды.

Несмотря на то, что состав многих углеводов подчиняется общей формуле $C_n(H_2O)_m$ и они обугливаются при действии сильных водоотнимающих средств, углеводы не являются гидратами углерода, то есть не являются соединениями углерода с водой.

Рассмотрим строение и свойства одного из представителей класса углеводов — *глюкозы*.

Глюкоза — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус. Молекулярная формула глюкозы — $C_6H_{12}O_6$. Эту формулу можно представить, как $C_6(H_2O)_6$, то есть она подчиняется общей формуле $C_n(H_2O)_m$ при $n = m = 6$.

Попробуем теперь определить, какие функциональные группы содержатся в молекуле глюкозы. Хорошая растворимость глюкозы в воде может быть связана с наличием в молекуле гидроксильных групп (вспомним, что многоатомные спирты этиленгликоль и глицерин неограниченно смешиваются с водой). Проверим, вступает ли глюкоза в качественную реакцию



Видео 40.1.
Дегидратация сахарозы

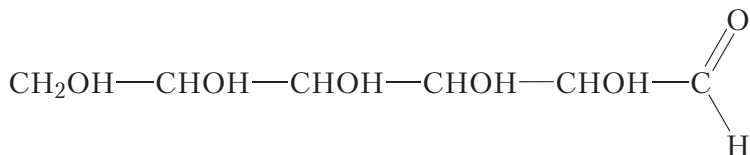
на многоатомные спирты. В пробирку нальём 1–2 см³ раствора щёлочи, затем немного раствора сульфата меди(II). При этом выпадает голубой осадок гидроксида меди(II):



Затем в пробирку с осадком добавим водный раствор глюкозы. При этом гидроксид меди(II) растворяется и образуется прозрачный раствор васильково-синего цвета. Растворение гидроксида меди(II) при взаимодействии с глюкозой происходит вследствие образования растворимого в воде комплексного соединения, подобно тому, как это происходило в случае глицерина (видео 25.1, с. 147). Опыт доказывает, что в молекуле глюкозы имеется несколько гидроксильных групп. Установлено, что молекула глюкозы C₆H₁₂O₆ содержит пять гидроксильных групп. Тогда шестой атом кислорода входит в состав другой функциональной группы. Можно предположить, что этой функциональной группой является альдегидная группа.

Проверим, вступает ли глюкоза в качественные реакции на альдегидную группу. В пробирку поместим 1–2 см³ раствора глюкозы, затем добавим примерно столько же аммиачного раствора оксида серебра и нагреем смесь. Через некоторое время стенки пробирки покроются тонким слоем серебра. Реакция «серебряного зеркала» является качественной реакцией на альдегидную группу, следовательно, в молекуле глюкозы имеется альдегидная группа (видео 30.1, с. 170).

Таким образом, глюкоза является одновременно многоатомным спиртом и альдегидом. Структурная формула глюкозы:

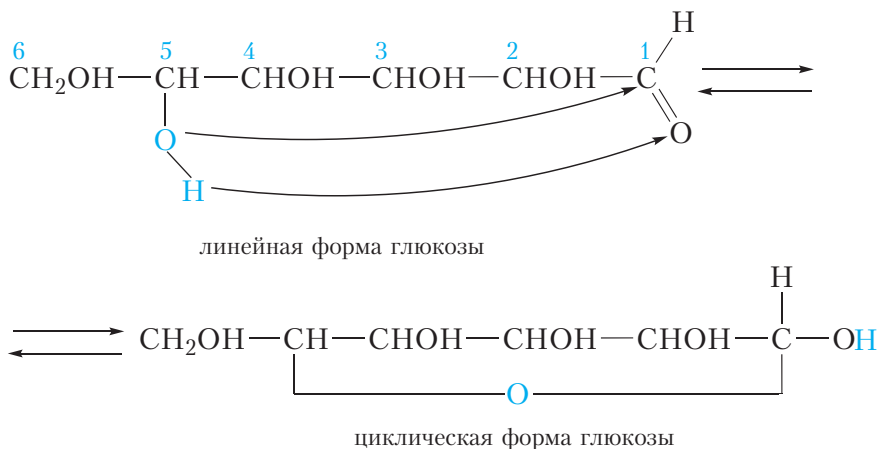


Представленная форма называется линейной формой глюкозы. Установлено, что в водном растворе глюкозы, помимо линейной формы, присутствуют также циклические формы глюкозы.

Циклические формы глюкозы

Свойство молекулы глюкозы замыкаться в цикл обусловлено присутствием в ней реакционно-способных функциональных групп — гидроксильных

и альдегидной, способных взаимодействовать друг с другом. Мы уже знаем, что для альдегидов характерны реакции присоединения по двойной связи $C=O$. На схеме показано, как такая реакция протекает в молекуле глюкозы:



Из схемы видно, что с альдегидной группой взаимодействует гидроксил, соединённый с пятым атомом углерода. При этом π -связь между атомами углерода и кислорода альдегидной группы разрывается, к атому углерода присоединяется атом кислорода гидроксильной группы, образуя цикл, состоящий из шести атомов (пяти атомов углерода и одного атома кислорода). К атому кислорода альдегидной группы присоединяется атом водорода гидроксильной группы. В итоге образуется циклическая форма глюкозы.

В циклической форме глюкозы, как и в линейной форме, имеется пять гидроксильных групп. В то же время в циклической форме глюкозы нет альдегидной группы.

Процесс циклизации обратим. Поэтому в водном растворе глюкозы одновременно содержатся и линейная и циклические формы.

Приведённая схема циклизации глюкозы наглядно показывает, за счёт взаимодействия каких атомов молекулы происходит образование цикла. Рассмотрим теперь пространственное расположение атомов в циклической форме глюкозы. Для этого представим процесс внутримолекулярной циклизации более детально.

За счёт вращения вокруг одинарных связей $C-C$ углеродная цепь линейной формы глюкозы может принимать различные пространственные

формы (§ 7, лабораторный опыт 1, с. 43). В одной из таких форм гидроксильная группа пятого атома углерода оказывается пространственно сближенной с альдегидной группой:

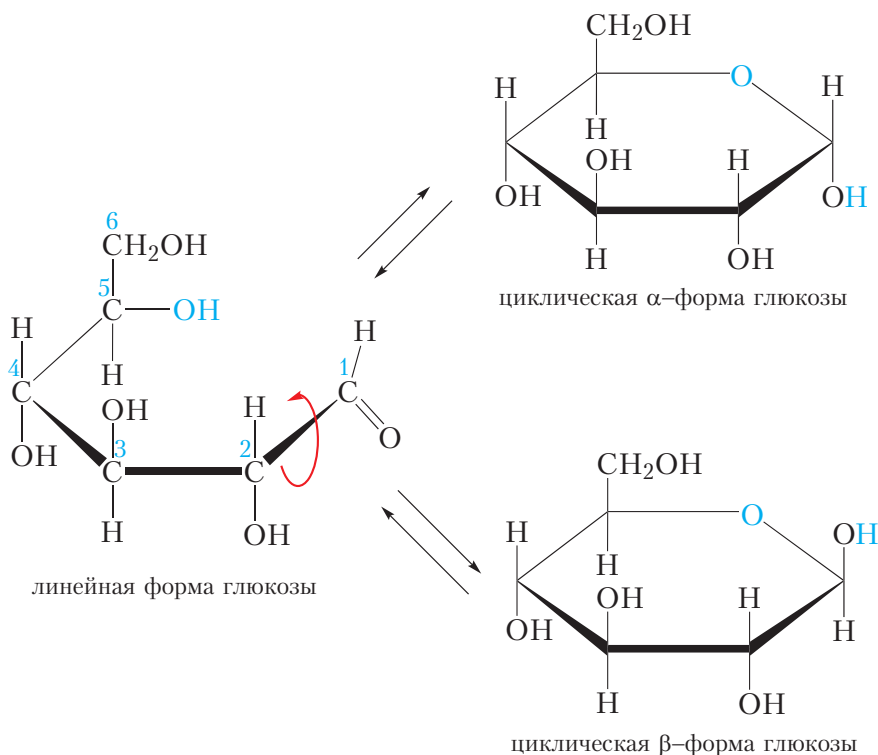


Рис. 40.1. Схема внутримолекулярной циклизации глюкозы

Из схемы видно, что циклизация может произойти либо в момент, когда атом кислорода альдегидной группы находится внизу, либо в момент, когда за счёт вращения вокруг связи $C1 - C2$ альдегидная группа развернётся на 180° и атом кислорода альдегидной группы окажется вверху. В зависимости от этого при циклизации глюкозы могут образоваться две циклические формы (α - и β -), которые различаются между собой пространственным расположением гидроксильной группы у первого атома углерода. В циклической α -форме эта гидроксильная группа находится под циклом, а в циклической β -форме — над циклом (рис. 40.1). Пространственное расположение остальных заместителей относительно цикла в α - и β -формах глюкозы одинаковое.

Так, группа $\text{—CH}_2\text{OH}$ у пятого атома углерода располагается над циклом, гидроксильная группа четвёртого атома углерода — под циклом, гидроксильная группа третьего — над циклом, второго — под циклом:

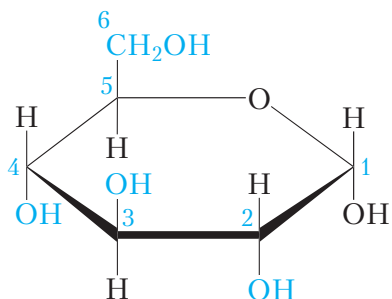


Рис. 40.2. Чередование положения заместителей относительно цикла в молекуле α -глюкозы

Таким образом, в циклических формах глюкозы у атомов углерода с номерами 2–5 положения заместителей относительно цикла чередуются (рис. 40.2).

Поскольку процесс циклизации глюкозы обратим, то в водном растворе глюкозы одновременно присутствуют линейная и циклические α - и β -формы. При этом примерно 65 % молекул глюкозы находится в β -форме, 34 % — в α -форме и менее 1 % в линейной форме. Между различными формами глюкозы в растворе существует динамическое равновесие, то есть постоянно происходит образование и раскрытие циклов (рис. 40.1).

Интересно знать

Реакция «серебряного зеркала» может быть использована для изготовления новогодних ёлочных игрушек. Для этого в стеклянную заготовку игрушки заливают смесь аммиачного раствора оксида серебра и глюкозы, затем заготовку нагревают. Если нагреванию подвергалась одна сторона заготовки, посеребрённой оказывалась соответствующая часть игрушки, при нагревании со всех сторон вся игрушка становилась посеребрённой (рис. 40.3). Сейчас эта технология используется редко.



Рис. 40.3. Старые посеребрённые ёлочные игрушки

Глюкоза является представителем класса углеводов.

Молекулярная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

Глюкоза может существовать в линейной и циклической формах. В водном растворе глюкозы одновременно присутствуют линейная и циклические α - и β -формы. Между различными формами глюкозы в растворе существует динамическое равновесие, то есть постоянно происходит образование и раскрытие циклов.

В линейной форме глюкозы имеется одна альдегидная и пять гидроксильных групп. Поэтому глюкоза вступает в качественные реакции на альдегиды («серебряного зеркала») и многоатомные спирты (образование раствора васильково-синего цвета с гидроксидом меди(II)).

Вопросы и задания

1. Какие известные вам органические соединения относятся к классу углеводов?
2. Напишите молекулярную и структурные формулы глюкозы. Какие функциональные группы имеются в молекуле глюкозы?
3. Манноза является пространственным изомером глюкозы. Молекула маннозы отличается от молекулы глюкозы пространственным расположением гидроксильной группы у второго атома углерода. Приведите циклические формы маннозы. Учтите, что подобно глюкозе, манноза может существовать в α - и β -формах.
4. Опишите эксперименты, которые можно провести, чтобы доказать, какие функциональные группы содержатся в молекуле глюкозы.

§ 41. Химические свойства глюкозы

В молекуле глюкозы имеются альдегидная и гидроксильные группы, поэтому для неё характерны химические свойства как альдегидов, так и многоатомных спиртов.

Сначала рассмотрим реакции с участием альдегидной группы молекулы глюкозы. Поскольку альдегидная группа имеется только в линейной форме глюкозы, в уравнениях реакции будем записывать формулу глюкозы в линейной форме.

Красный осадок представляет собой оксид меди(I) Cu_2O . В данной реакции гидроксид меди(II) восстанавливается до оксида меди(I), а глюкоза окисляется до глюконовой кислоты.

В описанном эксперименте глюкоза сначала проявляет свойства многоатомного спирта, растворяя свежеосаждённый гидроксид меди(II). При нагревании смеси происходит реакция уже с альдегидной группой глюкозы — ионы меди(II) окисляют её до карбоксильной группы.



Видео 41.1. Качественная реакция на глюкозу с гидроксидом меди(II)

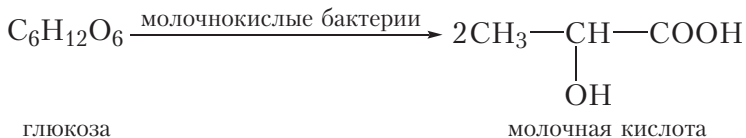
4. Спиртовое брожение

Некоторые микроорганизмы, например дрожжи, обладают способностью преобразовывать глюкозу в этиловый спирт. Этот процесс называется спиртовым брожением глюкозы:

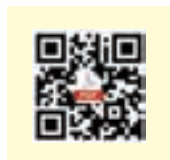


5. Молочнокислое брожение

Молочнокислые бактерии обладают способностью преобразовывать глюкозу в молочную кислоту. Этот процесс называется молочнокислым брожением глюкозы:



Молочная кислота является замечательным природным консервантом. Она образуется при скисании молока и содержится в кисломолочных продуктах (простокваша, кефир, творог и др.) которые, в отличие от свежего молока, могут храниться достаточно долго. Наличием молочной кислоты обусловлен кислый вкус этих продуктов. Молочная кислота образуется также в процессах квашения капусты, мочения яблок, силосования зелёных кормов, она препятствует протеканию процессов гниения и позволяет сохранять продукты долгое время.



* Маслянокислое брожение глюкозы

С ещё одним видом брожения глюкозы — маслянокислым — вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.

Глюкоза широко встречается в природе в составе многих овощей и фруктов. Особенно много её в винограде, поэтому глюкозу часто называют виноградным сахаром.

Глюкоза используется в медицине как лекарственный препарат, в частности при ослаблении и интоксикации организма.

В природе глюкоза образуется в зелёных растениях в процессе фотосинтеза:



В промышленности глюкозу получают из целлюлозы и крахмала, подробнее об этом — в следующих параграфах.

В молекуле глюкозы имеются альдегидная и гидроксильные группы, поэтому для неё характерны химические свойства как альдегидов, так и многоатомных спиртов.

Глюкоза даёт качественную реакцию на многоатомные спирты — образование раствора васильково-синего цвета при взаимодействии со свежееосаждённым гидроксидом меди(II).

Глюкоза даёт качественные реакции на альдегидную группу, окисляясь до глюконовой кислоты при нагревании с гидроксидом меди(II) или аммиачным раствором оксида серебра.

Как и альдегиды, глюкоза присоединяет водород. При этом происходит восстановление глюкозы и образуется шестиатомный спирт сорбит.

Под действием бактерий глюкоза подвергается спиртовому брожению с образованием этанола и молочнокислому брожению с образованием молочной кислоты.

Вопросы и задания

1. Водный раствор органического вещества **A** смешали со свежееосаждённым гидроксидом меди(II). В результате образовался раствор васильково-синего цвета. При нагревании раствора произошло образование кирпично-красного осадка. Предложите возможную формулу вещества **A** и напишите уравнения протекавших реакций.

2. В четырёх пробирках находятся водные растворы этанола, этанала, этиленгликоля и глюкозы. Как при помощи одного реактива установить, какое вещество в какой пробирке находится? Опишите ход эксперимента и наблюдаемые явления. Приведите уравнения протекающих реакций.

3. Глюкоза, подобно спиртам, может образовывать сложные эфиры. Напишите формулу сложного эфира, образованного одной молекулой глюкозы и пятью молекулами уксусной кислоты. Формулу глюкозы записывайте в циклической форме.



4. Кальциевая соль глюконовой кислоты — глюконат кальция — используется в медицине для восполнения дефицита ионов Ca^{2+} в организме. Напишите структурную формулу глюконата кальция.

5. В процессе спиртового брожения глюкозы выделился углекислый газ объёмом $1,12 \text{ дм}^3$ (н. у.).

а) Напишите уравнение протекающей химической реакции.

б) Вычислите массу полученного в ходе брожения этилового спирта.

6. Рассчитайте объём этилового спирта, который может быть получен из 100 г глюкозы, если выход этанола в процессе брожения равен 55 %. Плотность этанола $0,79 \text{ г/см}^3$.

Лабораторный опыт 6

Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди(II)

Налейте в пробирку $2-3 \text{ см}^3$ раствора щёлочи, затем $1-2 \text{ см}^3$ раствора сульфата меди(II). Наблюдается выпадение голубого осадка гидроксида меди(II). Затем налейте в пробирку $2-3 \text{ см}^3$ раствора глюкозы. Осадок гидроксида меди растворяется, раствор приобретает васильково-синий цвет. Нагрейте содержимое пробирки. Наблюдайте появление в пробирке осадка сначала жёлтого, а затем кирпично-красного цвета, присущего оксиду меди(I).

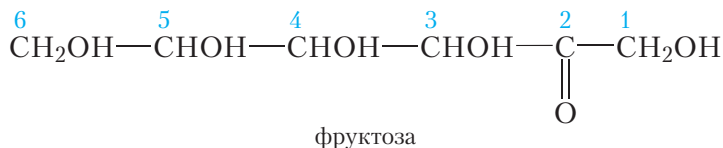
Объясните наблюдаемые явления, напишите уравнения протекающих реакций.

§ 42. Фруктоза. Сахароза

Фруктоза

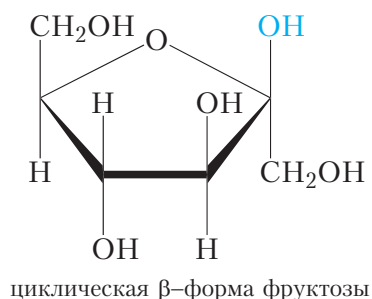
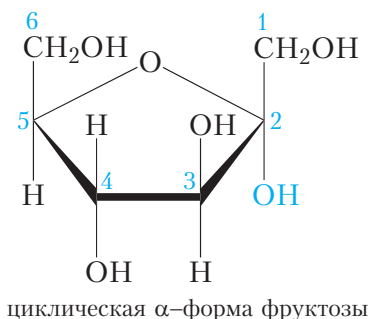
Ещё один углевод, с которым нам предстоит познакомиться, — *фруктоза*. Фруктоза представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Фруктоза примерно в два раза слаще глюкозы, она входит в состав пчелиного мёда.

Молекулярная формула фруктозы такая же, как и у глюкозы, — $C_6H_{12}O_6$, то есть она является изомером глюкозы. Вы уже знаете, что в молекуле глюкозы содержится альдегидная группа. В молекуле фруктозы, в отличие от глюкозы, имеется кетонная группа:



Кроме кетонной группы, в молекуле фруктозы содержится пять гидроксильных групп. Таким образом, фруктоза является одновременно многоатомным спиртом и кетоном.

Как и глюкоза, фруктоза образует циклические α - и β -формы:

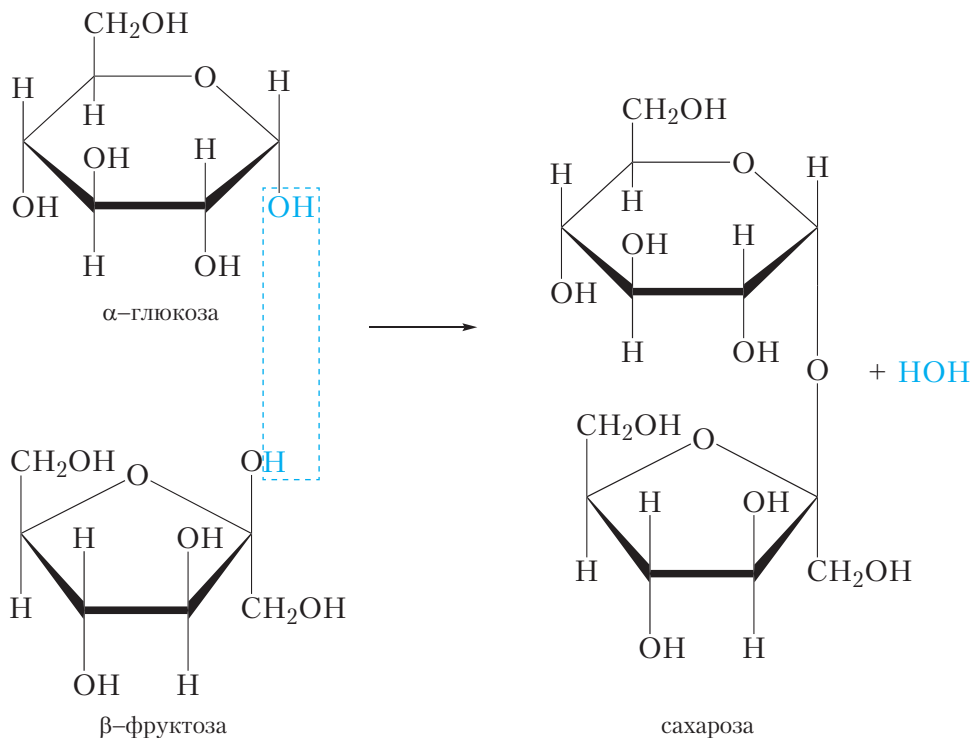


Эти формы различаются между собой пространственным расположением гидроксильной группы у второго атома углерода. Из схемы видно, что, в отличие от глюкозы, для фруктозы характерно образование пятичленных циклов.

Сахароза

Остатки глюкозы и фруктозы входят в состав хорошо известного углевода — сахарозы, то есть обычного сахара.

Сахароза — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус. Молекулярная формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Процесс образования молекулы сахарозы из глюкозы и фруктозы можно представить следующей схемой:



Приведённая схема показывает, что молекула сахарозы состоит из остатков двух углеводов — глюкозы и фруктозы. Поэтому сахароза относится к *дисахаридам*. Соответственно, глюкоза и фруктоза являются *моносахаридами*.

Остатки глюкозы и фруктозы в составе молекулы сахарозы связаны между собой кислородным мостиком, образовавшимся в результате отщепления одной молекулы воды от двух молекул моносахаридов: глюкозы и фруктозы.

Химические свойства сахарозы

В молекуле сахарозы связь между остатками глюкозы и фруктозы осуществляется за счёт гидроксильной группы первого атома углерода молекулы

глюкозы. В связи с этим в молекуле сахарозы циклическая форма глюкозы зафиксирована, и образование линейной формы, содержащей альдегидную группу, невозможно. Поэтому сахароза не проявляет свойств, характерных для альдегидов. Например, сахароза не даёт реакцию «серебряного зеркала».

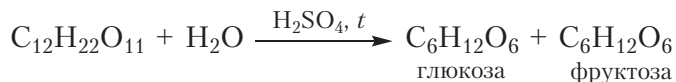
1. Взаимодействие сахарозы с гидроксидом меди(II)

Взаимодействие с гидроксидом меди(II) является качественной реакцией на многоатомные спирты. При добавлении раствора сахарозы к свежеосаждённому гидроксиду меди(II) образуется прозрачный раствор васильково-синего цвета. Эта реакция доказывает, что сахароза является многоатомным спиртом.

При нагревании полученного раствора красный осадок гидроксида меди(I) не образуется. Это доказывает, что, в отличие от глюкозы, сахароза не проявляет свойств, характерных для альдегидов.

2. Гидролиз сахарозы

Наличие в молекуле сахарозы остатков глюкозы и фруктозы может быть доказано экспериментальным путём. Если к раствору сахарозы добавить несколько капель серной кислоты и раствор прокипятить, произойдёт гидролиз сахарозы, и в растворе образуются глюкоза и фруктоза:



Наличие в продуктах гидролиза глюкозы подтверждается с помощью качественных реакций на альдегидную группу.

Получение сахарозы

Сахароза содержится в сахарном тростнике и сахарной свёкле. Поэтому получение сахарозы сводится к её выделению из сока этих растений.

Для получения сахара из сахарного тростника его прессуют, выделившийся сок очищают и выпаривают.

В Беларуси сахар получают из сахарной свёклы. Крупнейшие в нашей стране сахарные заводы расположены в Скиделе, Городее и Слуцке. Для получения сахара вымытую сахарную свёклу измельчают и обрабатывают горячей водой. В результате сахароза из сахарной свёклы переходит в водный раствор. Кроме сахарозы, в раствор переходит и много других веществ, содержащихся в сахарной свёкле, поэтому полученный раствор подвергают многократной очистке. Очищенный сахарный сироп упаривают, выпавшие кристаллы сахарозы отфильтровывают и получают сахар.

Молекулярная формула фруктозы $C_6H_{12}O_6$.

Фруктоза и глюкоза являются изомерами.

В линейной форме фруктозы имеется кетонная группа и пять гидроксильных групп.

Молекулярная формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Сахароза является дисахаридом и состоит из остатков глюкозы и фруктозы, связанных кислородным мостиком.

Сахароза вступает в качественную реакцию на многоатомные спирты, образуя со свежесозданным гидроксидом меди(II) раствор васильково-синего цвета.

Сахароза не даёт качественных реакций на альдегидную группу.

В результате гидролиза сахарозы образуются глюкоза и фруктоза.

Сахарозу получают из сахарного тростника и сахарной свёклы.

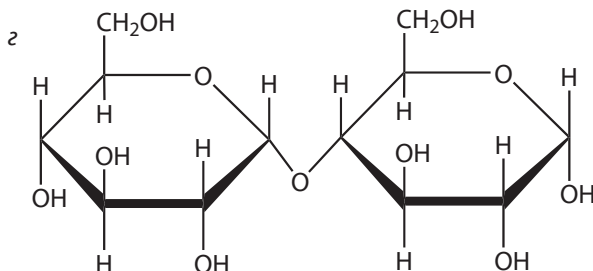
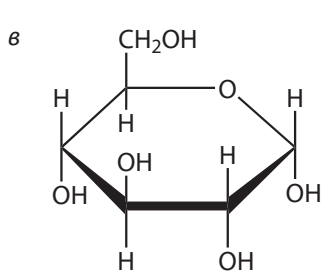
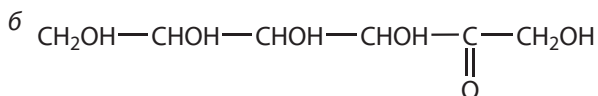
Вопросы и задания

1. Напишите молекулярную и структурную (для линейной формы) формулу фруктозы. Какие функциональные группы имеются в молекуле фруктозы? Где в природе встречается фруктоза?

2. Приведите формулы и названия известных вам моно- и дисахаридов.

3. Среди перечисленных веществ выберите те, которые подвергаются гидролизу. Приведите уравнения соответствующих реакций.

a $C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахароза)



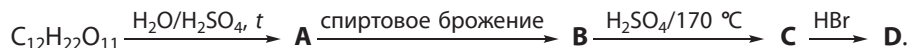
4. Какой из углеводов (глюкоза или сахароза) даёт реакцию «серебряного зеркала»? Приведите уравнение реакции.

5. Водный раствор органического вещества **A** смешали со свежеосаждённым гидроксидом меди(II). В результате образовался раствор васильково-синего цвета. Раствор нагрели. При этом изменение окраски не наблюдали. Предложите возможную формулу вещества **A**.

6. К раствору сахарозы добавили несколько капель серной кислоты и смесь прокипятили. Затем раствор нейтрализовали щёлочью. Будет ли полученная смесь давать реакцию «серебряного зеркала»? Приведите уравнения реакций.

7. Соединение **A** имеет сладкий вкус, хорошо растворимо в воде и содержится в сахарном тростнике. При гидролизе **A** образуются вещества **B** и **C**, имеющие одинаковую относительную молекулярную массу. Вещество **B** даёт красный осадок при нагревании с гидроксидом меди(II). Под действием фермента молочнокислых бактерий вещество **B** образует соединение **D** с двойственной химической функцией, накапливающееся при скисании молока. Приведите возможные формулы веществ **A**, **B** и **D** и уравнения реакций.

8. Дана схема превращений органических веществ:



Напишите уравнения протекающих реакций.

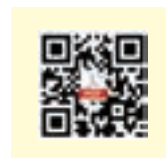
9. При полном окислении 1 моль глюкозы выделяется 670 ккал энергии, а при полном окислении 1 моль сахарозы выделяется 1350 ккал энергии. Юный химик Стас незаметно для себя съел 5 г глюкозы, а юный химик Василий — 5 г сахарозы. На основании приведённых данных, дополните следующее предложение:

Юный химик Стас потрeбил на ... ккал ..., чем юный химик Василий.

10. Какую максимальную массу этанола можно получить из 1 кг сахарозы? Считайте, что этанол образуется при брожении и глюкозы, и фруктозы.

11. Дисахарид массой 29,6 г подвергли полному гидролизу. Относительные молекулярные массы образовавшихся моносахаридов равны 180 и 134 соответственно. Рассчитайте суммарную массу (г) образовавшихся моносахаридов.

С углеводами, имеющими важное биохимическое значение, — рибозой и дезоксирибозой — вы можете познакомиться, перейдя по ссылке в QR-коде.



* Рибоза.
Дезоксирибоза

§ 43. Крахмал

Крахмал представляет собой белый порошок. В отличие от глюкозы, фруктозы и сахарозы, он не имеет сладкого вкуса и не растворяется в холодной воде. При смешивании с горячей водой крахмал образует вязкий,

клейкий коллоидный раствор — клейстер. При помощи этого раствора можно приклеить бумагу к различным поверхностям.

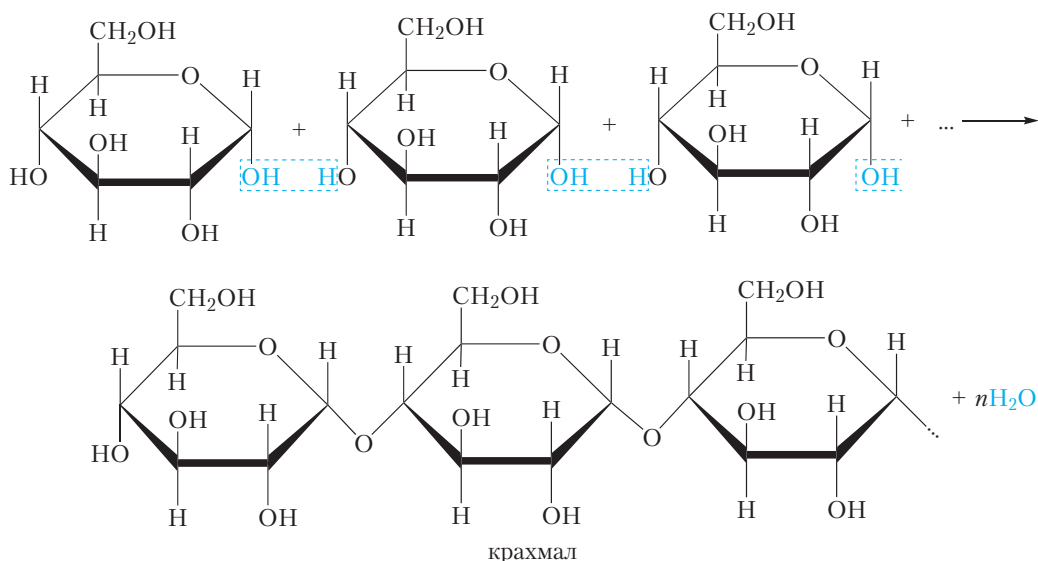
Крахмал широко распространён в природе, он образуется в результате фотосинтеза и накапливается в семенах, клубнях и плодах растений (рис. 43.1). Наиболее богаты крахмалом зёрна кукурузы, пшеницы и риса (содержание крахмала достигает 70–80 %), а также клубни картофеля (более 20 %).



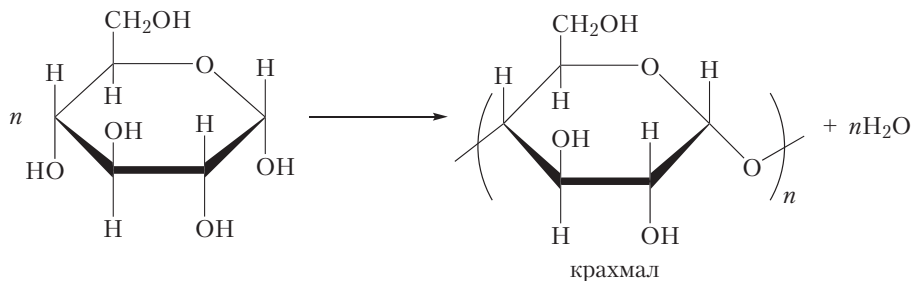
Рис. 43.1. Источники крахмала

Состав и строение крахмала

Рассмотрим состав и строение крахмала. Молекулярная формула крахмала $(C_6H_{10}O_5)_n$, то есть крахмал является полимером. Установлено, что макромолекулы крахмала состоят из остатков α -глюкозы. Тогда процесс образования крахмала из глюкозы можно представить следующей схемой:



или



Таким образом, крахмал является продуктом поликонденсации глюкозы. Макромолекула крахмала состоит из большого числа остатков моносахарида глюкозы. Поэтому крахмал является *полисахаридом*.

Макромолекулы крахмала могут быть линейными или разветвлёнными, то есть крахмал представляет собой смесь двух полимеров, которые называются *амилоза* и *амилопектин*.

Амилоза — неразветвлённый полимер (рис. 43.2). Макромолекулы амилозы имеют форму спирали. Внутри спирали могут разместиться некоторые молекулы, например молекула иода. При этом образуется так называемое соединение включения, в котором молекула иода «включена» внутрь спиралевидной макромолекулы амилозы. Это соединение имеет ярко-синий цвет. Образование ярко-синего соединения включения при взаимодействии с иодом является качественной реакцией на крахмал, и наоборот, с помощью крахмального раствора можно обнаружить даже небольшие количества иода.

Крахмал содержит также разветвлённые макромолекулы. Разветвлённый полимер называется *амилопектин* (рис. 43.2).

Подобно растениям, в животных организмах также содержится полисахарид, состоящий из остатков α -глюкозы. Он называется *гликоген*. Гликоген похож по строению на амилопектин, но является ещё более разветвлённым (рис. 43.2).

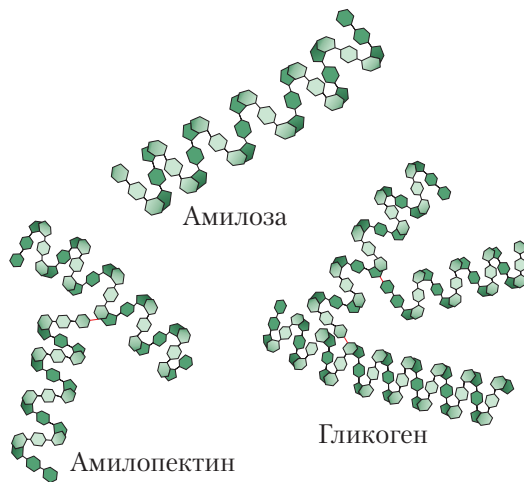


Рис. 43.2. Строение амилозы, амилопектина и гликогена

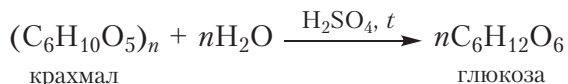
Химические свойства крахмала

В макромолекуле крахмала циклические формы глюкозы зафиксированы, поэтому крахмал не проявляет свойства, характерные для альдегидов. Крахмал не даёт реакцию «серебряного зеркала» и не образует красный осадок оксида меди(I) при нагревании с гидроксидом меди(II).

В то же время крахмал проявляет некоторые химические свойства, присущие сахарозе. Мы уже знаем, что, в отличие от моносахаридов, дисахарид сахароза подвергается гидролизу. При этом происходит расщепление молекулы сахарозы, и образуются две молекулы моносахаридов: глюкозы и фруктозы (§ 42). Будучи полисахаридом, крахмал также подвергается гидролизу. Если нагреть крахмальный клейстер с несколькими каплями серной кислоты, то происходит постепенное расщепление макромолекул крахмала. При этом сначала образуются продукты частичного расщепления макромолекул, имеющие молекулярную массу меньше, чем у крахмала, — *декстрины*. При дальнейшем расщеплении молекул может образоваться дисахарид *мальтоза*. Конечным продуктом гидролиза является глюкоза:



* Практическая работа
«Гидролиз крахмала»



Познакомьтесь с тем, как на практике проводят гидролиз крахмала, вы можете, перейдя по ссылке в QR-коде.

Применение и получение крахмала

Крахмал является одним из наиболее распространённых углеводов в рационе питания человека. Под действием пищеварительных ферментов макромолекулы крахмала гидролизуются до глюкозы. В клетках происходит окисление глюкозы до углекислого газа и воды. Этот процесс сопровождается выделением большого количества энергии, необходимой для функционирования организма. Излишки глюкозы накапливаются «про запас» в клетках в виде гликогена.

Крахмал используется для приготовления разнообразных продуктов питания: киселей, муссов, желе, кондитерских и кулинарных изделий. Его применяют для обработки тканей и получения клеевых составов. В химических лабораториях крахмал используют как чувствительный индикатор на наличие иода.

Частичным гидролизом крахмала получают патоку — густую сладкую массу, представляющую собой смесь декстринов, мальтозы и глюкозы. Патока используется в пищевой промышленности при производстве кондитерских изделий и др.

Полным гидролизом крахмала получают глюкозу. Реакции брожения глюкозы используют для производства этилового спирта, молочной кислоты и других веществ.

Получают крахмал выделением из природных источников (зёрна злаков, клубни картофеля).

Крахмал является природным полисахаридом, он образуется в результате фотосинтеза и накапливается в растениях.

Молекулярная формула крахмала $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Макромолекулы крахмала состоят из остатков α -глюкозы, связанных между собой кислородными мостиками.

Крахмал представляет собой смесь двух полимеров — амилозы и амилопектина.

Качественной реакцией на крахмал является образование яркосинего соединения включения при взаимодействии с иодом.

В результате полного гидролиза крахмала образуется глюкоза.

Крахмал получают выделением из природных источников — картофеля, риса, пшеницы, кукурузы.

В животных организмах также имеется полисахарид, состоящий из остатков α -глюкозы. Он называется гликогеном.

Вопросы и задания

1. Приведите молекулярную формулу крахмала и уравнение реакции его полного гидролиза.

2. Напишите схему получения крахмала из глюкозы. Почему реакция получения крахмала из глюкозы называется поликонденсацией, а не полимеризацией?

3. В домашних условиях легко выполнить следующий эксперимент. Если на кусочек белого хлеба либо свежий срез клубня картофеля нанести каплю иодной настойки, появится синее окрашивание. Объясните наблюдаемый эффект.

4. К крахмальному клейстеру добавили несколько капель серной кислоты и смесь нагрели. Затем раствор нейтрализовали щёлочью. Будет ли полученная смесь давать реакцию «серебряного зеркала»? Приведите уравнения реакций.

5. При гидролизе крахмала может быть получен дисахарид мальтоза. Приведите структурную формулу мальтозы. Составьте уравнение реакции гидролиза мальтозы, используя структурные формулы веществ.

6. Средняя относительная молекулярная масса крахмала равна 405 000. Укажите среднее число остатков глюкозы в молекуле крахмала.

7. Рассчитайте массы: а) пшеницы, б) картофеля, которые теоретически потребуются для получения 100 л этанола плотностью 0,79 г/мл. Содержание крахмала в пшенице и клубнях картофеля принять равными 75 % и 24 % по массе соответственно.

8. Массовая доля крахмала в кукурузе составляет 65 %. Суммарный выход получения этанола из кукурузы равен 70 % от теоретически возможного. Укажите массу этанола, которая будет получена из 324 г кукурузы.

Лабораторный опыт 7

Изучение физических свойств крахмала. Взаимодействие крахмала с иодом

Взвесь небольшого количества крахмала в воде доведите до кипения. Образуется крахмальный клейстер. Разбавьте его водой и проведите качественную реакцию с иодом. Нагрейте раствор синего комплекса крахмала с иодом. Наблюдается обесцвечивание раствора. Для успешного проведения этого опыта раствор комплекса иода с крахмалом должен быть разбавленным.

Получите гидроксид меди(II), добавьте к нему разбавленный крахмальный клейстер, нагрейте пробирку. Наблюдается ли при этом растворение гидроксида меди(II) и последующее восстановление Cu(II) ?

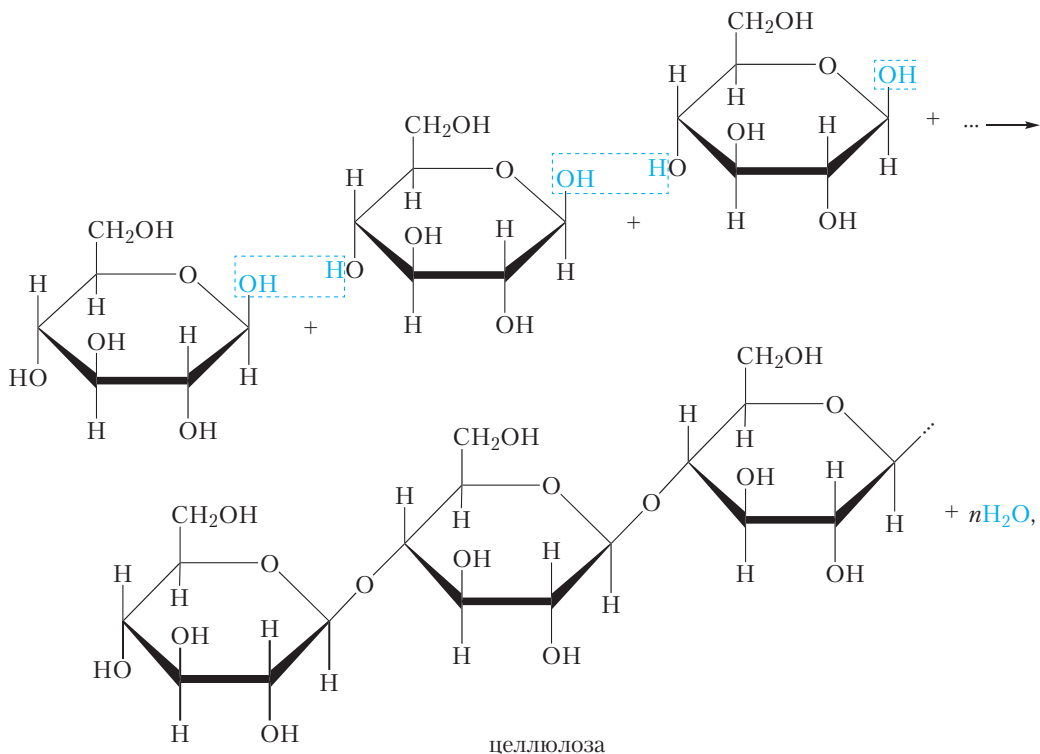
Капните раствор иода на кусочек белого хлеба и свежий срез клубня картофеля. О чём свидетельствует появление синего пятна на месте капли?

Объясните наблюдаемые явления, напишите уравнения протекающих реакций.

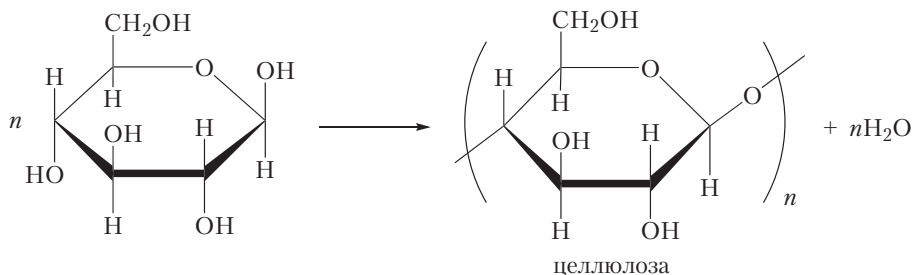
§ 44. Целлюлоза

Строение и физические свойства

Молекулярная формула целлюлозы $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, то есть целлюлоза, как и крахмал, является полисахаридом. В то же время, строение целлюлозы и крахмала различается. В отличие от крахмала, макромолекулы целлюлозы состоят из остатков β -глюкозы. Процесс образования целлюлозы из глюкозы представлен на схеме:



или



Есть ещё одно важное отличие в строении целлюлозы и крахмала. Макромолекулы крахмала могут быть линейными или разветвлёнными, в то время как макромолекулы целлюлозы имеют линейное строение. Линейные макромолекулы целлюлозы могут располагаться параллельно друг другу и образовывать между собой множество водородных связей. Благодаря этому целлюлоза имеет высокую механическую прочность и не растворяется в воде и органических растворителях.

Макромолекулы целлюлозы содержатся в клеточных стенках растений. Целлюлозу (от лат. *cellula* — клетка) ещё называют клетчаткой.

Древесина содержит около 50 % целлюлозы. Ещё больше целлюлозы (более 90 %) содержится в волокнах льна и хлопка (рис. 44.1).

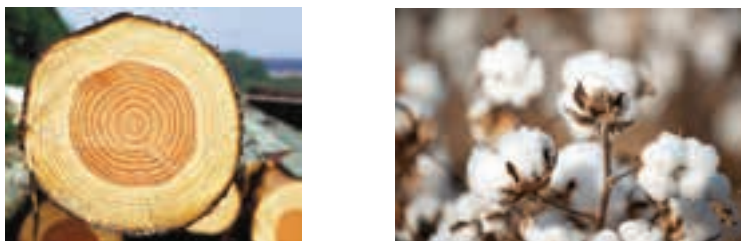


Рис. 44.1. Древесина и хлопчатник

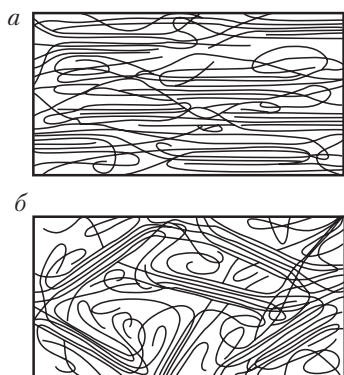


Рис. 44.2. Расположение макромолекул целлюлозы:

a — в волокнах льна;

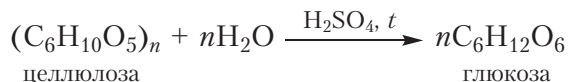
б — в древесине

В волокнах льна и хлопка макромолекулы целлюлозы ориентированы в одном направлении — вдоль оси волокна (рис. 44.2, *a*). В древесине макромолекулы целлюлозы расположены менее упорядоченно (рис. 44.2, *б*).

Химические свойства целлюлозы

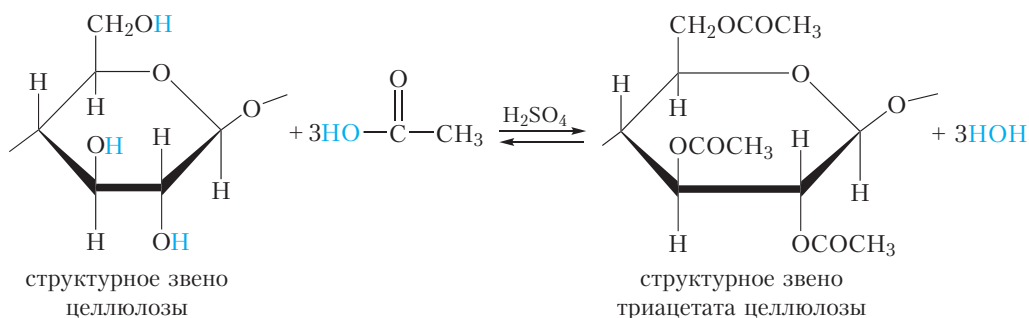
1. Гидролиз

Так же, как и крахмал, целлюлоза подвергается гидролизу. Конечным продуктом гидролиза целлюлозы является глюкоза:



2. Образование ацетатов целлюлозы

Макромолекулы целлюлозы содержат гидроксильные группы, поэтому целлюлоза проявляет свойства, характерные для спиртов. Например, целлюлоза образует сложные эфиры при взаимодействии с уксусной кислотой (уравнение реакции приведено для одного структурного звена макромолекулы целлюлозы):



Эфиры целлюлозы с уксусной кислотой называются *ацетатами целлюлозы*. Если в реакцию вступают все гидроксильные группы молекулы целлюлозы, образуется *триацетат целлюлозы*. Из схемы видно, что в макромолекулах триацетата целлюлозы отсутствуют гидроксильные группы. Следовательно, между этими молекулами нет водородных связей, поэтому макромолекулы триацетата целлюлозы не так прочно связаны друг с другом, как молекулы целлюлозы. Это приводит к тому, что, в отличие от целлюлозы, её ацетаты растворяются в некоторых органических растворителях. Это используется при получении искусственных волокон.

Как мы уже говорили, в древесине макромолекулы целлюлозы расположены менее упорядоченно, чем в волокнах хлопка и льна (рис. 44.2). Следовательно, для получения волокон из целлюлозы, выделенной из древесины, необходимо расположить макромолекулы целлюлозы вдоль одного направления — вдоль оси волокна. Для этого следует придать молекулам целлюлозы подвижность, например, путём перевода их в раствор. Поскольку сама целлюлоза не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях, для перевода её в растворимое состояние из целлюлозы получают ацетаты целлюлозы.

Ацетаты целлюлозы растворяют в органических растворителях. При этом образуется вязкий раствор. Затем этот раствор продавливают через узкие отверстия. При этом макромолекулы выстраиваются вдоль одного направления (рис. 44.3).

Ацетатное волокно состоит из модифицированных молекул природного полимера — целлюлозы. Такие волокна называются *искусственными волокнами*. Их следует отличать от синтетических волокон,

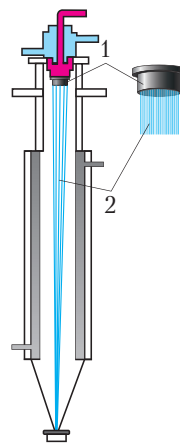
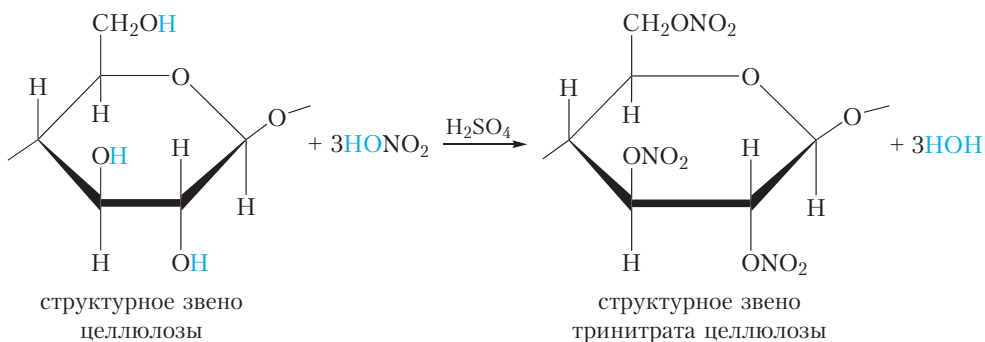


Рис. 44.3. Схема получения ацетатного волокна: 1 — колпачёк с узкими отверстиями; 2 — пучок волокон

макромолекулы которых получены синтетическим путём по реакции поликонденсации. Примером синтетических волокон является полиэфирное волокно лавсан (§ 38).

3. Образование нитратов целлюлозы

Подобно спиртам, целлюлоза образует сложные эфиры с азотной кислотой. При действии на целлюлозу смесью концентрированных азотной и серной кислот происходит постепенное превращение гидроксильных групп в сложноэфирные:



Эфиры целлюлозы с азотной кислотой называются *нитратами целлюлозы*. В случае превращения всех гидроксильных групп в сложноэфирные образуется *тринитрат целлюлозы*. Он является взрывчатым веществом и используется для изготовления бездымного пороха.

Применение целлюлозы

Волокна льна и хлопка, в основном состоящие из целлюлозы, используют для изготовления нитей и тканей.

Сложные эфиры целлюлозы с уксусной кислотой используют для получения искусственного ацетатного волокна (ацетатного шёлка).

Целлюлоза, выделенная из древесины, используется для изготовления бумаги. Для получения бумаги измельченную древесину варят в присутствии кислотных или щелочных реагентов. Получаемую после варки техническую целлюлозу очищают и отбеливают. До начала XIX века листы бумаги изготавливали вручную путём вычерпывания бумажной массы формой с сетчатым дном и сушкой отдельных листов, но в конце XVIII — начале XIX века появились бумагоделательные машины, которые формировали бумагу на непрерывно движущейся конвейерной сетке и наматывали её в огромные рулоны.

Бумага из чистой целлюлозы слишком пористая, чернила и краски на ней расплываются. Таким материалом является фильтровальная бумага, имеющаяся в кабинете химии. При получении высококачественной бумаги для письма и копировальной техники в бумажную массу вводят специальные добавки (мел и другие наполнители, отбеливатели, клей). Поверхность бумаги для копировальной техники подвергают специальной обработке во избежание накапливания на ней статического электричества. Поэтому неудивительно, что некоторые сорта бумаги стоят довольно дорого.

В организме человека нет ферментов, способных расщеплять связи между остатками β -глюкозы. Поэтому, в отличие от крахмала, целлюлоза не может быть питательным веществом для человека. Однако жвачные животные содержат в желудке микроорганизмы, способные расщеплять молекулы целлюлозы, поэтому для жвачных животных целлюлоза является источником энергии.

Целлюлоза является природным полисахаридом, она содержится в клеточных стенках растений.

Молекулярная формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Макромолекулы целлюлозы состоят из остатков β -глюкозы, связанных между собой кислородными мостиками.

В отличие от крахмала, макромолекулы целлюлозы имеют неразветвленное строение, поэтому могут располагаться параллельно друг другу и образовывать между собой множество водородных связей. Этим объясняется высокая прочность целлюлозы.

В результате полного гидролиза целлюлозы образуется глюкоза.

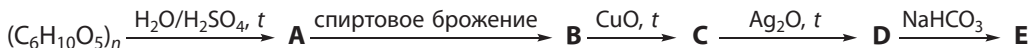
Целлюлоза образует сложные эфиры с уксусной и азотной кислотами.

Целлюлозу используют для получения волокон, бумаги, бездымного пороха.

Вопросы и задания

1. Где в природе встречается целлюлоза?
2. При обработке целлюлозы азотной кислотой в присутствии серной кислоты образуется тринитрат целлюлозы. Напишите уравнение протекающей при этом химической реакции.
3. Что такое искусственные волокна? Напишите уравнение реакции получения триацетата целлюлозы.
4. Средняя относительная молекулярная масса образца целлюлозы составляет 1 420 000. Рассчитайте среднее число структурных звеньев в макромолекуле данного образца целлюлозы.

5. Дана схема превращений органических веществ:



Напишите уравнения протекающих реакций.

6. Природный полимер **A** входит в состав оболочек клеток растений. Конечным продуктом гидролиза **A** является вещество **B**. При действии на **B** аммиачным раствором оксида серебра образуется соединение **C**, обладающее двойственной химической функцией. Приведите формулы веществ **A**, **B**, **C** и уравнения реакций.

7. Укажите области применения целлюлозы. Какие вещества, широко используемые в быту, получают из целлюлозы?

8*. Юный химик решил изучить реакцию целлюлозы с азотной кислотой. Для этого он взял кусочек хлопчатобумажной ткани и поместил её в нитрующую смесь (смесь концентрированных серной и азотной кислот). Примерно через 15 минут он вынул ткань из нитрующей смеси, промыл и высушил. Затем он поджёт кусочки полученной ткани, а также ткань, не подвергшуюся обработке. Исходная ткань с трудом загорелась, выделяя много копоти и дыма, тогда как ткань, обработанная нитрующей смесью, быстро сгорела, не выделяя копоти. Объясните наблюдаемое явление, напишите уравнения протекающих реакций.

Практическая работа 3

Решение экспериментальных задач

1. В трёх пронумерованных пробирках находятся растворы следующих веществ:

Вариант 1. Глицерин, глюкоза, формальдегид.

Вариант 2. Формальдегид, глюкоза, этанол.

Вариант 3. Уксусная кислота, глицерин, глюкоза.

Вариант 4. Этанол, сахароза, глюкоза.

С помощью одного реактива (какого?) определите, в какой из пробирок находится каждое из веществ.

2. Опытным путём докажите наличие крахмала в белом хлебе и картофеле.

3. Докажите, что в состав молекулы сахарозы входят остатки глюкозы.

Для этого осуществите гидролиз сахарозы.

Гидролиз сахарозы

В пробирку поместите 0,3–0,5 г сахарозы и 7–8 см³ воды. Раствор разделите на три части. В первую пробирку добавьте 1 см³ разбавленной серной кислоты, центры кипения и кипятите 1–2 минуты. Во вторую пробирку также добавьте кислоту, но нагревание не проводите. Третья пробирка — контрольная. Затем во всех пробирках осуществите качественную реакцию на глюкозу.

Дополнительный эксперимент

Опытным путём докажите наличие глюкозы в составе фруктов (яблоки, груши, виноград и др.)

Глава 4

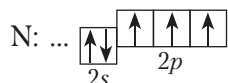
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 45. Строение и физические свойства аминов

Изучая предыдущие параграфы, вы многое узнали о строении и свойствах спиртов, альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров, углеводов. Молекулы всех этих соединений содержат кислород, поэтому они относятся к кислородсодержащим органическим веществам. В то же время существует большое количество органических соединений, содержащих азот. Этими соединениями являются белки, нуклеиновые кислоты и многие другие. Прежде чем приступить к изучению азотсодержащих органических веществ, рассмотрим строение и свойства известного вам неорганического вещества аммиака.

Строение молекулы аммиака и иона аммония. Донорно-акцепторная связь

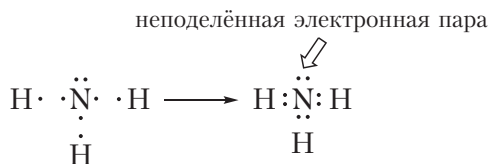
Формула аммиака — NH_3 . Рассмотрим, как образуются ковалентные связи в молекуле аммиака. На внешнем электронном слое атома азота имеется три неспаренных электрона:



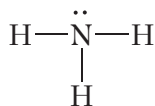
В атоме водорода — один неспаренный электрон:



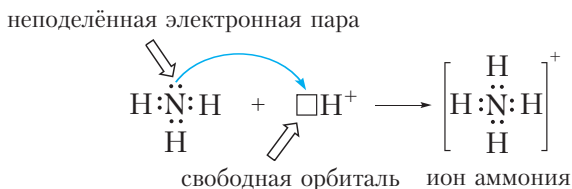
Тогда схему образования ковалентных связей в молекуле аммиака можно представить следующим образом:

Рис. 45.1. Схема образования ковалентных связей в молекуле аммиака NH_3

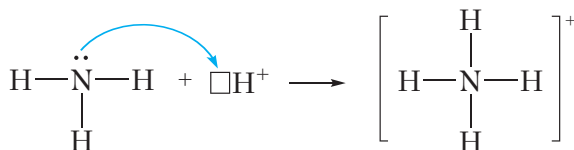
Из схемы видно, что три неспаренных электрона атома азота участвуют в образовании трёх ковалентных связей $\text{N}—\text{H}$. В то же время на внешнем слое атома азота остаётся электронная пара. Такая электронная пара называется *неподелённой* электронной парой. Структурная формула аммиака:



Благодаря наличию неподелённой электронной пары атом азота молекулы аммиака может образовать ещё одну ковалентную связь. Например, молекула аммиака способна присоединять катион водорода H^+ , образуя ион аммония:



или

Рис. 45.2. Схема образования иона аммония NH_4^+

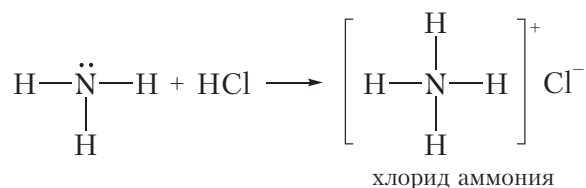
Из рисунка 45.2 видно, что все четыре ковалентные связи $\text{N}—\text{H}$ в ионе аммония одинаковы. Они образованы посредством общих электронных пар между атомами азота и водорода. Однако механизм образования этих связей различается. Три связи $\text{N}—\text{H}$ образуются за счёт неспаренных электронов атомов азота и водорода (рис. 45.1). Такой способ образования ковалентной связи называется *обменным*. Четвёртая связь $\text{N}—\text{H}$ в ионе аммония

образуется за счёт неподелённой электронной пары атома азота и свободной орбитали катиона H^+ (рис. 45.2). Такой способ образования ковалентной связи называется *донорно-акцепторным*. При этом атом азота, предоставляющий электронную пару, называется *донором*, а катион водорода, принимающий электронную пару на свою свободную орбиталь, — *акцептором*.

Вещества, способные присоединять катион водорода H^+ , являются основаниями. Следовательно, аммиак — основание. Основные свойства аммиака проявляются в реакциях с кислотами. В этих реакциях образуются соли аммония:

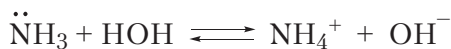


или

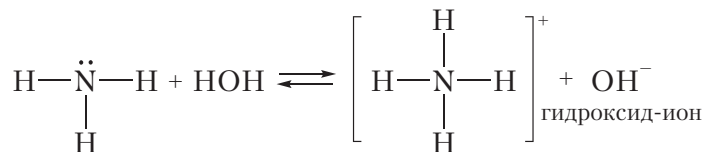


Видно, что в реакции с HCl молекула NH_3 присоединяет катион H^+ и превращается в ион аммония NH_4^+ . В ионе аммония атом азота образует четыре ковалентные связи $\text{N}-\text{H}$, поэтому валентность азота равна IV. В хлориде аммония кроме ковалентных связей $\text{N}-\text{H}$ имеется ионная связь между катионом NH_4^+ и анионом Cl^- .

Аммиак проявляет основные свойства не только при взаимодействии с кислотами, но и с водой. Так, при растворении аммиака в воде протекает обратимая реакция:



или



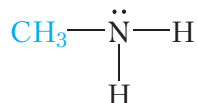
Видно, что при взаимодействии с водой молекула аммиака присоединяет катион водорода. При этом образуются ион аммония NH_4^+ и гидроксид-ион OH^- . Наличие ионов OH^- обуславливает щелочную реакцию водных растворов аммиака.

Перейдём к рассмотрению строения органических азотсодержащих веществ — аминов.

Строение молекул аминов

Амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.

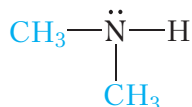
Например, заместим один атом водорода молекулы аммиака на метильный радикал:



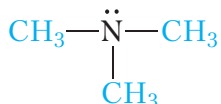
Такое соединение называется *метиламин*. Метиламин представляет собой бесцветный газ ($t_{\text{кип}} = -6 \text{ }^\circ\text{C}$) с резким запахом, напоминающим запах аммиака.

Метиламин является простейшим представителем аминов. Его формулу можно записать следующим образом: CH_3-NH_2 . Видно, что в молекуле метиламина имеется группа $-\text{NH}_2$, которая называется *аминогруппой*.

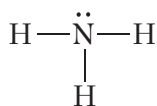
Если заместить два атома водорода молекулы аммиака на метильные радикалы, то получится диметиламин:



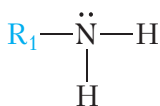
Наконец, при замещении всех трёх атомов водорода молекулы аммиака на метильные радикалы получим триметиламин:



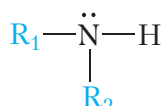
В зависимости от числа замещённых атомов водорода амины делят на *первичные* (замещён один атом водорода), *вторичные* (замещены два атома водорода) и *третичные* (замещены три атома водорода):



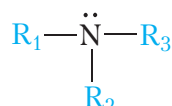
аммиак



первичный амин

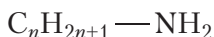


вторичный амин



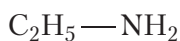
третичный амин

Метиламин $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ является первичным амином. Учитывая, что общая формула алкильных радикалов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{—}$, легко получить общую формулу гомологов метиламина:



В молекулах аминов, как и в молекуле аммиака, у атома азота имеется неподелённая электронная пара. Благодаря этому амины, как и аммиак, могут присоединять катион водорода H^+ . То есть амины являются органическими основаниями.

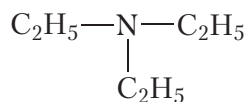
Названия аминов состоят из названий углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, и окончания *-амин*. Приведём названия некоторых аминов:



этиламин

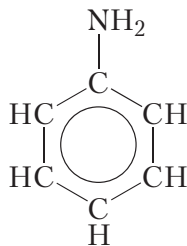


метилэтиламин



триэтиламин

Кроме алкильных радикалов, молекулы аминов могут содержать и другие заместители. Примером такого амина является *анилин*:



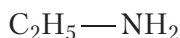
В молекуле анилина группа —NH_2 связана с радикалом $\text{—C}_6\text{H}_5$, который называется *фенил*. Поэтому анилин называют также фениламином.

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, плохо растворимую в воде, с температурой кипения $184\text{ }^\circ\text{C}$. Анилин ядовит.

Изомерия аминов

Метиламин $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ не имеет изомеров.

Следующие представители алкиламинов содержат два атома углерода в молекуле. В этом случае возможно существование двух изомеров:



этиламин



диметиламин

Физические свойства аминов

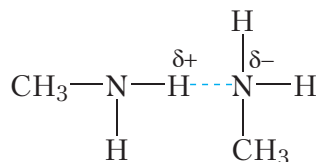
В таблице 45.1 приведены структурные формулы, названия и температуры кипения некоторых насыщенных аминов.

Таблица 45.1. Структурные формулы, названия и температуры кипения насыщенных аминов

Формула	Название	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	метиламин	-6
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	этиламин	17
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	пропиламин	49
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	бутиламин	78

Из данных таблицы видно, что только метиламин имеет температуру кипения ниже 0°C , следовательно, при нормальных условиях только метиламин является газом.

Более высокие, по сравнению с углеводородами, температуры кипения аминов обусловлены образованием водородных связей между их молекулами:



Полярность связи $\text{N} - \text{H}$ ниже, чем связи $\text{O} - \text{H}$. Поэтому температуры кипения аминов ниже, чем у спиртов с тем же числом атомов углерода.

Подобно аммиаку, низшие амины хорошо растворимы в воде. С ростом углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается. Например, анилин малорастворим в воде. В 100 г воды при комнатной температуре можно растворить примерно 3,5 г анилина.

Амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.

В зависимости от числа замещённых атомов водорода амины делят на первичные (замещён один атом водорода), вторичные (замещены два атома водорода) и третичные (замещены три атома водорода).

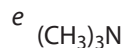
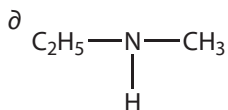
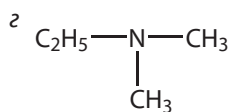
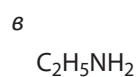
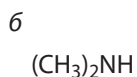
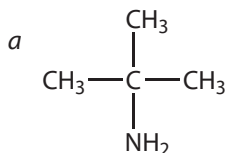
В молекулах аминов, как и в молекуле аммиака, у атома азота имеется неподелённая электронная пара. Поэтому амины могут присоединять катион водорода H^+ и являются органическими основаниями.

Благодаря наличию полярных связей $\text{N}-\text{H}$ между молекулами аминов могут образовываться водородные связи. Поэтому температуры кипения аминов выше температур кипения алканов с таким же числом атомов углерода в молекулах.

Низшие амины хорошо растворимы в воде. С ростом углеводородных радикалов растворимость аминов в воде уменьшается.

Вопросы и задания

1. Приведите примеры реакций, в которых аммиак проявляет свойства основания. Какая частица присоединяется к молекуле аммиака в этих реакциях?
2. Почему водный раствор аммиака окрашивает фенолфталеин в малиновый цвет?
3. Найдите первичные, вторичные и третичные амины среди веществ, формулы которых:



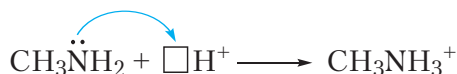
4. Напишите общую формулу гомологов метиламина.
5. Напишите структурные формулы всех изомеров пропиламина.
6. Изобразите образование водородных связей между молекулами этиламина. Могут ли образовываться водородные связи между молекулами триметиламина?
7. Массовая доля углерода в молекуле гомолога метиламина равна 61,0 %. Приведите возможную формулу этого вещества.

§ 46. Химические свойства, получение и применение аминов

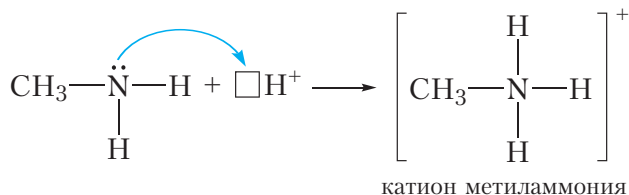
Химические свойства насыщенных аминов

1. Основные свойства

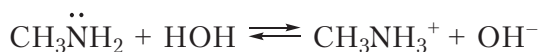
В молекулах аминов у атома азота имеется неподелённая электронная пара, поэтому они могут присоединять катион водорода H^+ :



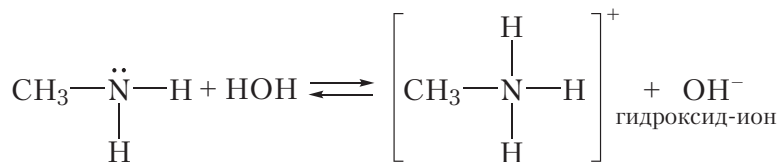
или



То есть так же, как и аммиак, амины обладают основными свойствами. Так, при растворении метиламина в воде протекает обратимая реакция:



или

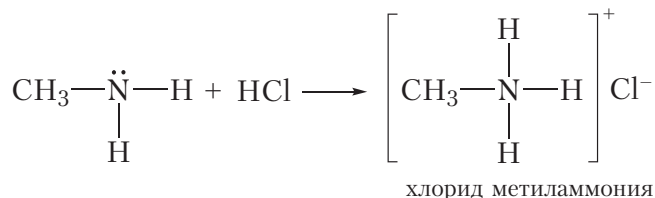


Видно, что при взаимодействии с водой молекула метиламина присоединяет катион водорода. При этом образуются ион метиламмония CH_3NH_3^+ и гидроксид-ион OH^- . Наличие ионов OH^- обуславливает щелочную реакцию водного раствора метиламина, поэтому раствор метиламина в воде окрашивает фенолфталеин в малиновый цвет.

Основные свойства аминов проявляются также в реакциях с кислотами. Например, при взаимодействии метиламина с соляной кислотой образуется соль — хлорид метиламмония:

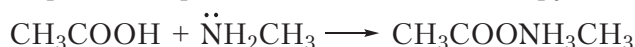


или

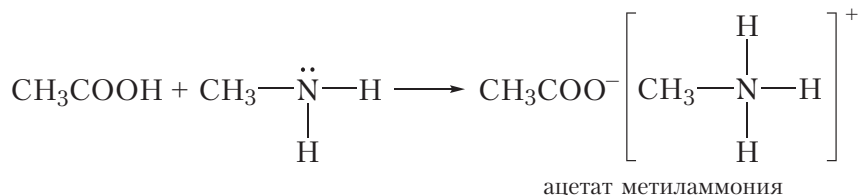


Как и все соли, хлорид метиламмония имеет ионное строение. Он состоит из катиона метиламмония и хлорид-аниона. Хлорид метиламмония — твёрдое, хорошо растворимое в воде вещество.

Аналогично протекают реакции метиламина и с другими кислотами:

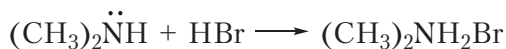


или

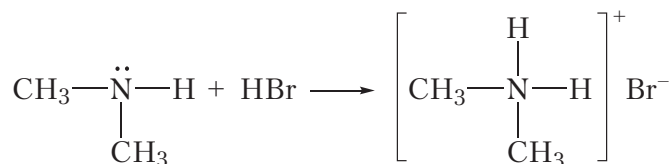


Эти реакции заключаются в присоединении катиона водорода H^+ к молекуле метиламина.

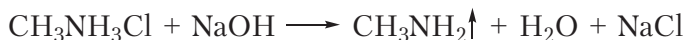
Мы рассмотрели взаимодействие метиламина с водой и кислотами. Очевидно, подобным образом эти реакции будут протекать и для других аминов:



или



Соли аминов — твёрдые, хорошо растворимые в воде вещества. Щёлочи вытесняют амины из солей:



Подобную реакцию вы встречали при изучении неорганической химии, когда рассматривали вытеснение аммиака из солей аммония под действием щелочей.

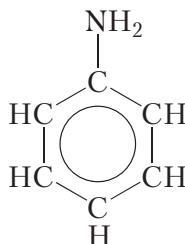
2. Горение

Как и большинство органических соединений, амины горят в кислороде. При этом образуются углекислый газ, вода и азот:



Химические свойства анилина

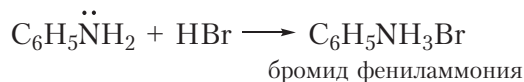
Структурная формула анилина:



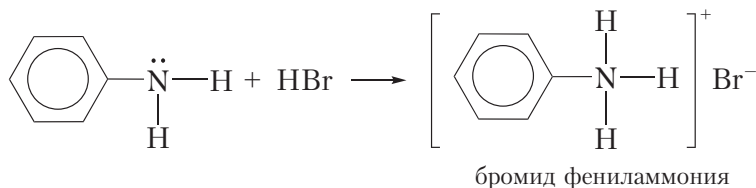
Из-за влияния бензольного кольца на аминогруппу некоторые свойства анилина отличаются от химических свойств насыщенных аминов. С другой стороны, аминогруппа в молекуле анилина оказывает влияние на свойства бензольного кольца.

Реакции по аминогруппе

Из-за влияния бензольного кольца на аминогруппу основные свойства анилина выражены слабее, чем у насыщенных аминов. Так, в отличие от насыщенных аминов, водный раствор анилина не изменяет окраску индикаторов. В то же время, подобно насыщенным аминам, анилин образует соли при взаимодействии с кислотами:

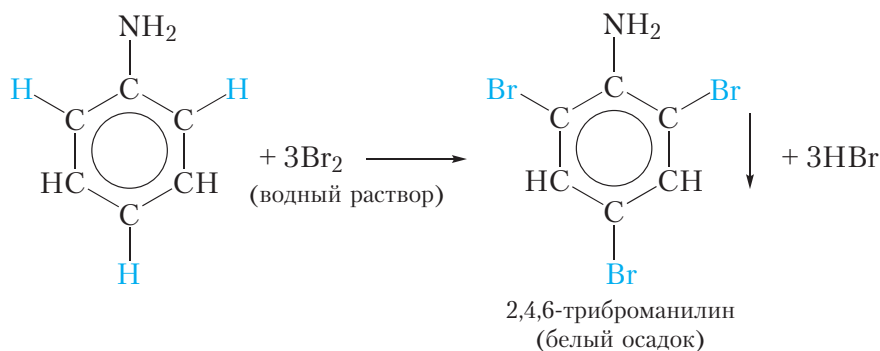


или



Реакции замещения в бензольном кольце

В молекуле анилина аминогруппа влияет на свойства бензольного кольца, облегчая замещение атомов водорода. Так, при смешивании раствора анилина с бромной водой наблюдается её обесцвечивание и выпадение белого осадка. Уравнение протекающей реакции:



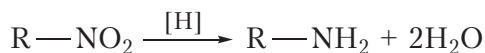
В результате реакции происходит замещение трёх атомов водорода бензольного кольца атомами брома и образуется 2,4,6-триброманилин. Отметим, что замещение атома водорода бензольного кольца атомом брома возможно и для бензола, но условия протекания реакции гораздо более жёсткие, чем для анилина. Напомним, что подобное влияние на бензольное кольцо оказывает гидроксильная группа в молекуле фенола (§ 28).

Получение аминов

Амины можно получить из нитросоединений, с которыми вы познакомились при изучении нитрования бензола (§ 20). Сущность реакции получения аминов из нитросоединений становится понятной, если рассмотреть формулы нитросоединений и аминов:



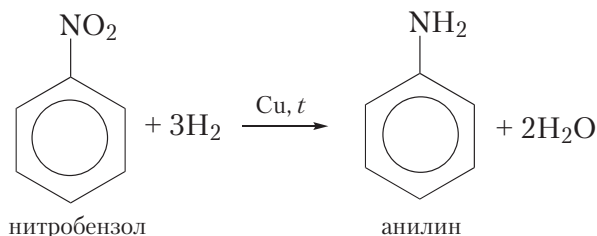
Как видно, чтобы получить амин из нитросоединения, необходимо в молекуле нитросоединения «заменить» атомы кислорода на атомы водорода, то есть восстановить вещество. Приведём схему такой реакции:



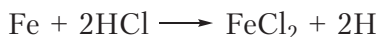
Приведённая схема не показывает, какое вещество используется для восстановления нитросоединения, восстановитель здесь условно обозначен [H].

Рассмотрим, какие вещества используют на практике для восстановления нитросоединений.

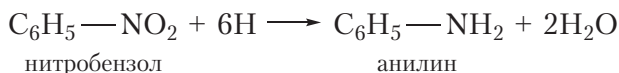
Восстановление нитросоединений водородом в присутствии катализатора:



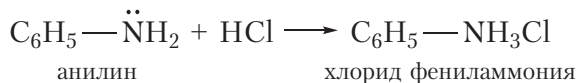
Восстановление нитросоединений водородом в момент выделения. Для получения анилина таким методом в колбу помещают нитробензол, концентрированную соляную кислоту и железные опилки. Железо взаимодействует с соляной кислотой с образованием водорода, который в первый момент выделяется в атомарном виде:



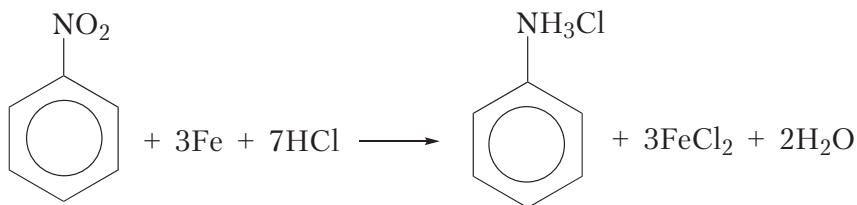
Атомарный водород обладает высокой реакционной способностью, и, не успев соединиться в менее активные молекулы H_2 , восстанавливает нитрогруппу молекулы нитробензола:



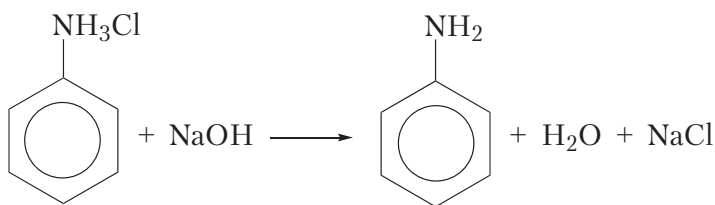
Получающийся при этом анилин взаимодействует с соляной кислотой, образуя соль:



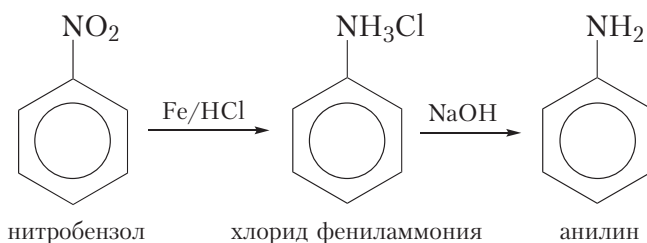
Суммарное уравнение реакции восстановления нитробензола водородом в момент выделения:



Из полученной соли действием щёлочи вытесняют анилин:



Таким образом, процесс получения анилина путём восстановления нитробензола водородом в момент выделения можно отразить схемой:



Интересно знать



Рис. 46.1. Николай Николаевич Зинин

Реакция получения аминов восстановлением нитросоединений носит имя выдающегося русского химика Николая Николаевича Зинина (1812–1880). Он не только внёс значительный вклад в развитие органической химии, но и создал блестящую школу русских химиков-органиков. Его учениками были Александр Михайлович Бутлеров, основоположник теории строения органических соединений, и Александр Порфирьевич Бородин, выдающийся химик и композитор — автор оперы «Князь Игорь».

О других методах получения аминов вы можете узнать, перейдя по ссылке в QR-коде.

Амины широко используются в органическом синтезе. Они являются исходными веществами для получения красителей, лекарственных препаратов и многих других веществ.



* Получение аминов

Амины так же, как и аммиак, обладают основными свойствами. Водные растворы насыщенных аминов имеют щелочную реакцию и поэтому изменяют окраску индикаторов. Амины образуют соли при взаимодействии с кислотами.

Амины горят в кислороде. При этом образуются углекислый газ, вода и азот.

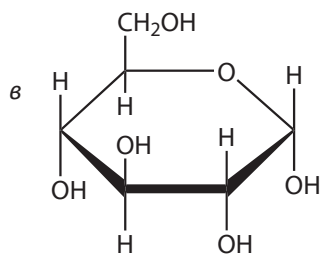
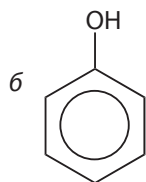
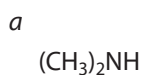
Основные свойства анилина выражены слабее, чем у насыщенных аминов. Водный раствор анилина не изменяет окраску индикаторов. В то же время анилин, как и насыщенные амины, образует соли при взаимодействии с кислотами.

Аминогруппа молекулы анилина влияет на бензольное кольцо, облегчая замещение атомов водорода в положениях 2, 4, 6, поэтому, в отличие от бензола, анилин обесцвечивает бромную воду.

Амины получают восстановлением нитросоединений.

Вопросы и задания

1. Органическое вещество **A** растворили в воде. В полученный раствор добавили несколько капель фенолфталеина. В результате раствор приобрёл малиновую окраску. Укажите формулу вещества **A**.



Приведите уравнение реакции протекающей при растворении вещества **A** в воде.

2. Напишите уравнение реакции между этиламином (2 моль) и раствором серной кислоты (1 моль). Назовите продукт реакции.

3. Как можно получить анилин, используя в качестве исходного вещества бензол? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. В колбу поместили нитробензол, бромоводородную кислоту (**избыток**) и железные опилки. При этом образовалось органическое вещество **X**, массовая доля брома в котором равна 46,0 %.

а) Напишите уравнение протекающей реакции и назовите вещество **X**.

б) Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции вещества **X** с гидроксидом натрия в водном растворе.

в) Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции вещества **X** с нитратом серебра в водном растворе.

5. Твёрдое, растворимое в воде органическое вещество **A** при взаимодействии с водным раствором нитрата серебра образует белый творожистый осадок. При действии гидроксида калия на вещество **A** образуется соединение **B**, бесцветная маслянистая жидкость, малорастворимая в воде. При действии бромной воды на **B** образуется белый осадок вещества **C**. Массовая доля азота в веществе **A** равна 10,8 %. Что собой представляют вещества **A**, **B** и **C**? Приведите их формулы и уравнения описанных реакций.

6. Дана схема превращений:



Напишите уравнения протекающих реакций.

7. При сгорании 0,45 г органического вещества выделилось 0,448 л (н. у.) углекислого газа, 0,63 г воды и 0,112 л (н. у.) азота. Относительная плотность паров органического вещества по азоту равна 1,607. Установите молекулярную формулу этого вещества.

8. Некоторое органическое соединение, помимо углерода и водорода, содержит азот, массовая доля которого 23,7 %. Это соединение взаимодействует с соляной кислотой с образованием соли, его молекула содержит два углеводородных радикала и один атом азота. На основании этих данных:

а) Установите молекулярную формулу органического соединения.

б) Составьте его структурную формулу.

в) Приведите уравнение реакции его взаимодействия с соляной кислотой.

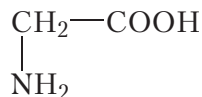
9*. Можно ли получить метиламин взаимодействием метана с аммиаком? Кратко поясните свой ответ.

10*. Предложите схему получения метиламина, исходя из метана и неорганических веществ. Напишите уравнения соответствующих реакций.

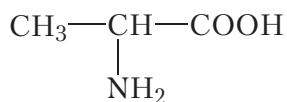
11*. Предложите схему получения этиламина, исходя из этилена, воды и аммиака. Напишите уравнения соответствующих реакций.

§ 47. Аминокислоты

В молекулах аминокислот содержатся одновременно аминогруппа —NH_2 и карбоксильная группа —COOH . Попробуем сконструировать такую молекулу. Для этого к атому углерода присоединим карбоксильную группу и аминогруппу:

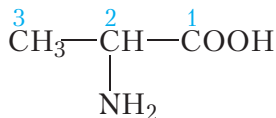


Получилась простейшая аминокислота — аминокусная, или *глицин*. Ближайшим гомологом глицина является аминокислота *аланин*:

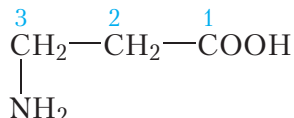


Номенклатура аминокислот

Названия аминокислот состоят из названия соответствующей карбоновой кислоты с приставкой *амино-*, перед которой указано положение аминогруппы:

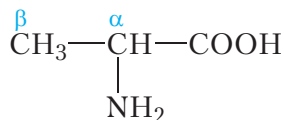
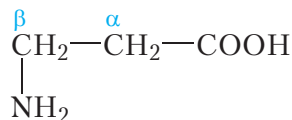


2-аминопропановая кислота



3-аминопропановая кислота

Иногда при построении названий аминокислот положение аминогруппы обозначают не цифрами, а буквами греческого алфавита:

 α -аминопропионовая кислота β -аминопропионовая кислота

Некоторые аминокислоты имеют тривиальные названия, например, аминоэтановая кислота называется *глицин*, а 2-аминопропановая — *аланин*.

Физические свойства аминокислот

Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, многие из них имеют сладкий вкус. Температуры плавления

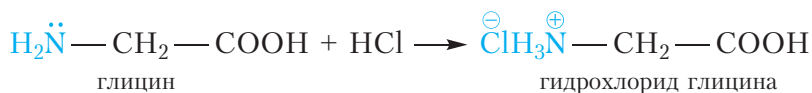
аминокислот достаточно высоки, так, $t_{пл}$ аминокислоты равна 233 °С. Это указывает на то, что между молекулами аминокислот имеется очень сильное взаимодействие.

Химические свойства аминокислот

Молекулы аминокислот содержат одновременно аминогруппу —NH₂ и карбоксильную группу —COOH, поэтому им присущи свойства как аминов, так и карбоновых кислот.

1. Взаимодействие с кислотами

Подобно аминам, аминокислоты образуют соли при взаимодействии с кислотами:

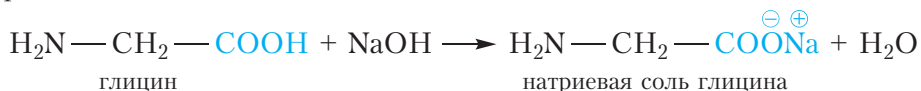


Интересно знать

Часто в инструкциях по применению лекарств, купленных в аптеке, можно прочесть длинное название действующего вещества лекарства и приписку «гидрохлорид». Что это значит? Молекулы многих лекарственных препаратов содержат аминогруппы, которые легко окисляются даже кислородом воздуха. Если же аминогруппу перевести в солевую форму, она окажется намного устойчивее к окислению, при этом, как правило, увеличивается растворимость лекарственного препарата. На практике нейтрализация аминогрупп осуществляется взаимодействием с хлороводородом HCl. Отсюда и название «гидрохлорид».

2. Взаимодействие со щелочами

Подобно карбоновым кислотам, аминокислоты реагируют со щелочами с образованием солей:

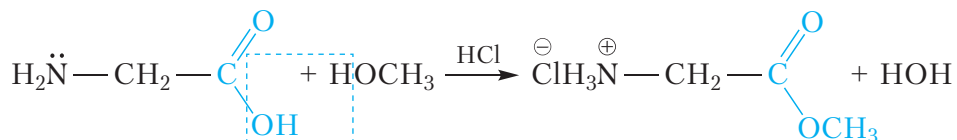


Следовательно, аминокислоты образуют соли и с кислотами, и со щелочами. То есть аминокислоты являются *амфотерными органическими соединениями*.

Растворы аминокислот не изменяют окраску индикаторов. Это объясняется тем, что амино- и карбоксильная группы в аминокислотах нейтрализуют друг друга.

3. Образование сложных эфиров

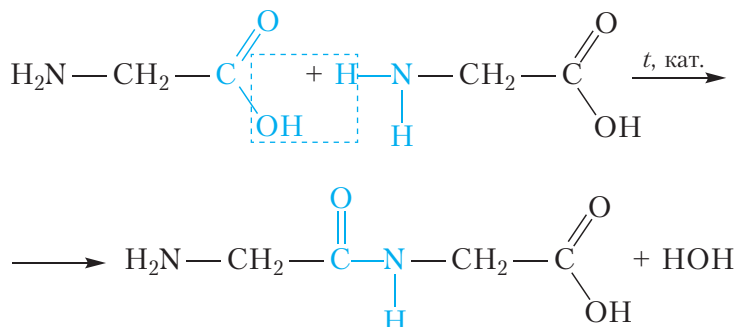
Как и карбоновые кислоты, аминокислоты образуют сложные эфиры при взаимодействии со спиртами. Катализаторами данной реакции являются неорганические кислоты (например, HCl):



Обратите внимание, что в ходе реакции HCl не только выполняет роль катализатора, но и взаимодействует с аминогруппой, образуя соль.

4. Образование пептидов

При определённых условиях молекулы аминокислот могут реагировать друг с другом:



В ходе реакции от карбоксильной группы одной молекулы аминокислоты отщепляется группа —OH, а от аминогруппы другой молекулы — атом водорода. В результате формируется ковалентная связь между двумя аминокислотными остатками, и образуется молекула воды. Группа атомов

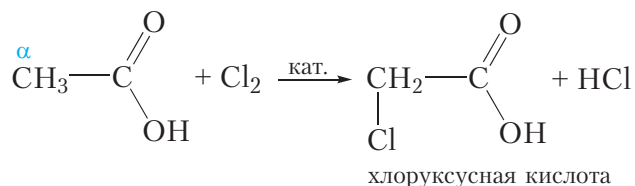
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-$ называется *пептидной*, или *амидной группой*, а связь между

аминокислотными остатками — *пептидной*, или *амидной связью*.

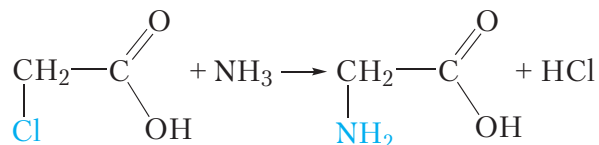
При взаимодействии двух молекул аминокислот образуется *дипептид*. Дипептид может взаимодействовать со следующей молекулой аминокислоты с образованием *трипептида* и т. д.

Получение аминокислот

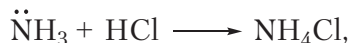
α -Аминокислоты могут быть получены из соответствующих карбоновых кислот. Для этого сначала атом водорода α -углеродного атома карбоновой кислоты замещают на галоген (§ 33):



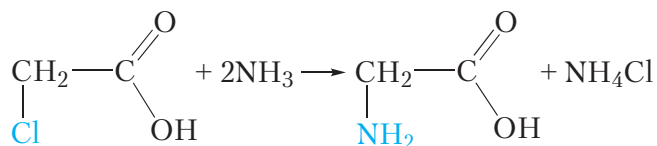
Затем, атом галогена в молекуле α -галогензамещённой карбоновой кислоты замещают аминогруппой:



Выделяющийся в ходе реакции хлороводород взаимодействует с молекулами аммиака:



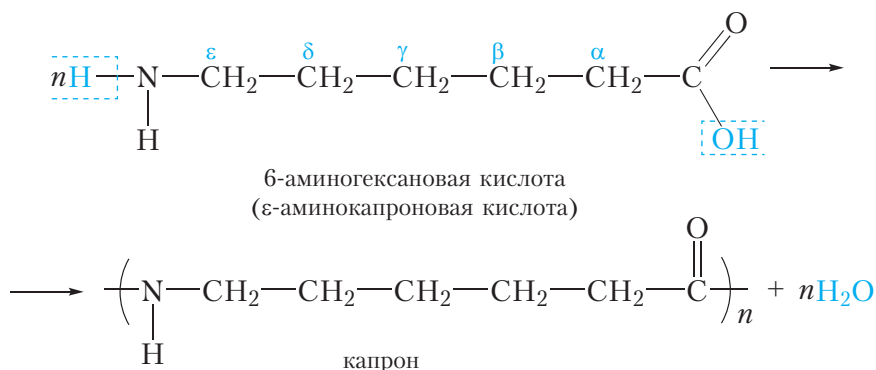
поэтому для реакции с 1 моль хлоруксусной кислоты требуется 2 моль аммиака:



Применение аминокислот

В живых организмах, в том числе в организме человека, из аминокислот образуются белки. Некоторые аминокислоты используют в качестве лекарственных средств и пищевых добавок. Аминокислоты применяются для получения высокомолекулярных соединений, из которых изготавливают волокна и пластмассы.

Рассмотрим получение синтетического волокна *капрон*. Образование полимера, из которого получают волокно, можно представить следующей схемой:



Остатки 6-аминогексановой кислоты в капроне связаны амидными связями, поэтому волокно капрон относится к полиамидным. Поскольку макромолекулы капрона получают синтетическим путём, то капрон — синтетическое волокно. В нашей стране капрон получают на филиале «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот». Ещё одним примером синтетических волокон является полиэфирное волокно лавсан (§ 38).

О синтетическом волокне — нейлоне — вы узнаете, перейдя по ссылке в QR-коде.



Нейлон

Аминокислоты — органические соединения, молекулы которых содержат аминогруппу —NH₂ и карбоксильную группу —COOH.

Аминокислотам присущи свойства как аминов, так и карбоновых кислот.

Аминокислоты образуют соли при взаимодействии и с кислотами, и со щелочами. Следовательно, аминокислоты — амфотерные органические соединения.

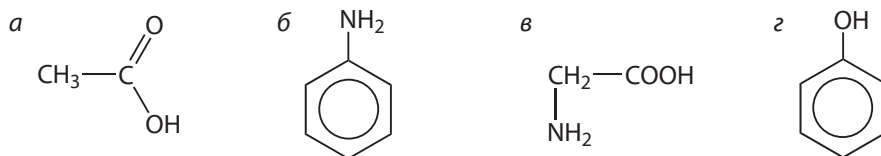
Растворы аминокислот не изменяют окраску индикаторов, поскольку амино- и карбоксильная группы в аминокислотах нейтрализуют друг друга.

Молекулы аминокислот могут реагировать друг с другом, образуя пептиды.

Поликонденсацией 6-аминогексановой кислоты получают синтетическое волокно капрон.

Вопросы и задания

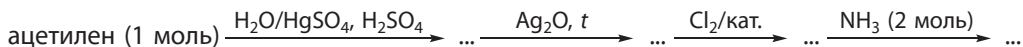
1. Органическое вещество **A** образует соли при взаимодействии и с кислотами, и со щелочами. Укажите формулу вещества **A**.



2. Приведите уравнения реакций аланина: а) с соляной кислотой; б) с раствором гидроксида натрия.

3. Напишите структурную формулу дипептида, образованного остатками аланина.

4. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений:



5. Сколько различных дипептидов будет получено при нагревании смеси глицина и аланина? Приведите формулы этих дипептидов.

6. Сколько аминокислотных остатков и пептидных связей содержится в молекуле линейного (нециклического) тетрапептида?

7. Приведите уравнения реакций получения капрона, лавсана, полиэтилена, синтетического каучука из соответствующих мономеров. Какие из приведённых вами реакций являются реакциями полимеризации, а какие — поликонденсации?

8. Органическое вещество **A** содержит 11,97 % азота, 9,40 % водорода и 27,35 % кислорода по массе и образуется при взаимодействии органического вещества **B** с пропанолом-1, насыщенным хлороводородом, и последующим вытеснением из соли. Известно, что вещество **B** имеет природное происхождение и способно взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами.

а) Установите молекулярную формулу вещества **A**.

б) Составьте уравнения протекающих реакций.

9*. В результате сжигания 3,045 г трипептида в кислороде было получено 1,755 г воды, 4,620 г углекислого газа и 504 см³ (н. у.) азота. Установите молекулярную формулу трипептида, если известно, что его молекула содержит три атома азота. Сколько изомерных трипептидов соответствует установленной вами молекулярной формуле? Приведите их структурные формулы. Учитывайте, что в составе трипептида содержатся остатки только α-аминокислот.

Окончание таблицы 48.1

Формула	Название	Обозначение
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	аланин	ала
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	фенилаланин	фен
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	серин	сер
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	цистеин	цис
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	тирозин	тир

Остатки этих аминокислот расположены в макромолекуле белка в строго определённой последовательности (рис. 48.1).

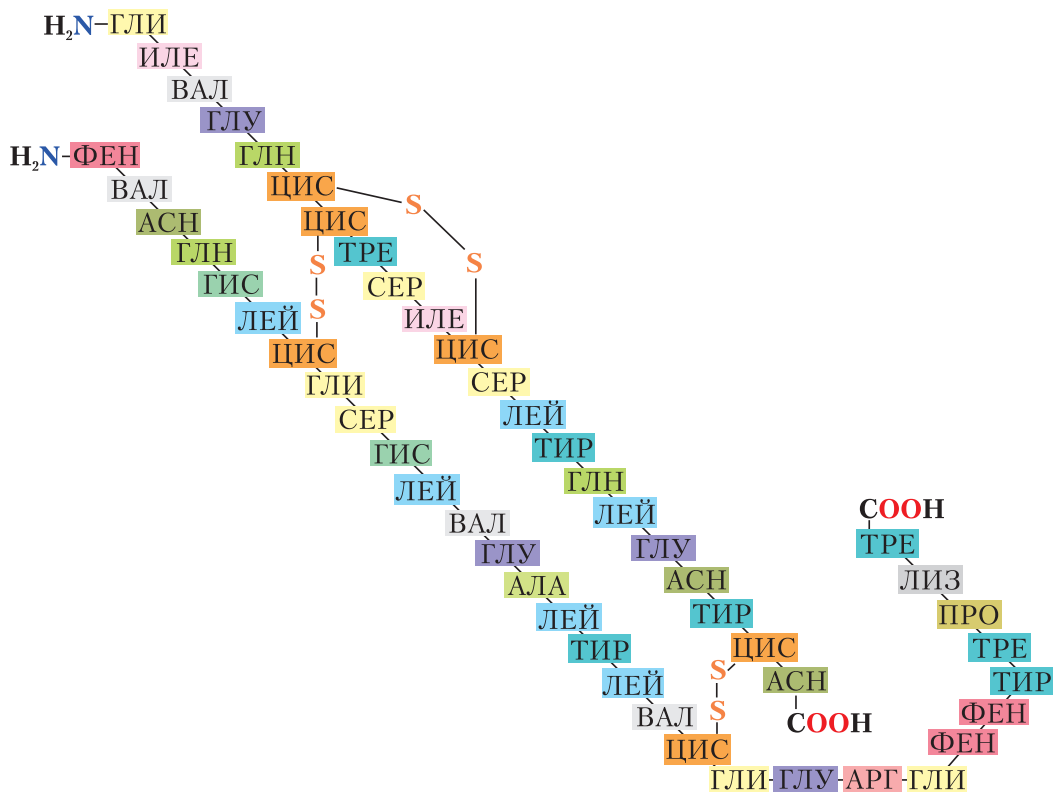


Рис. 48.1. Последовательность аминокислотных остатков в молекуле инсулина человека

Из рисунка 48.1 видно, что молекула белка инсулина состоит из двух полипептидных цепей, соединённых двумя дисульфидными мостиками (—S—S—). Каждая полипептидная цепь характеризуется строго определённой последовательностью аминокислотных остатков, причём остатки многих аминокислот встречаются в молекуле инсулина несколько раз. Например, из рисунка 48.1 видно, что остаток глицина (гли) встречается в молекуле инсулина четыре раза.

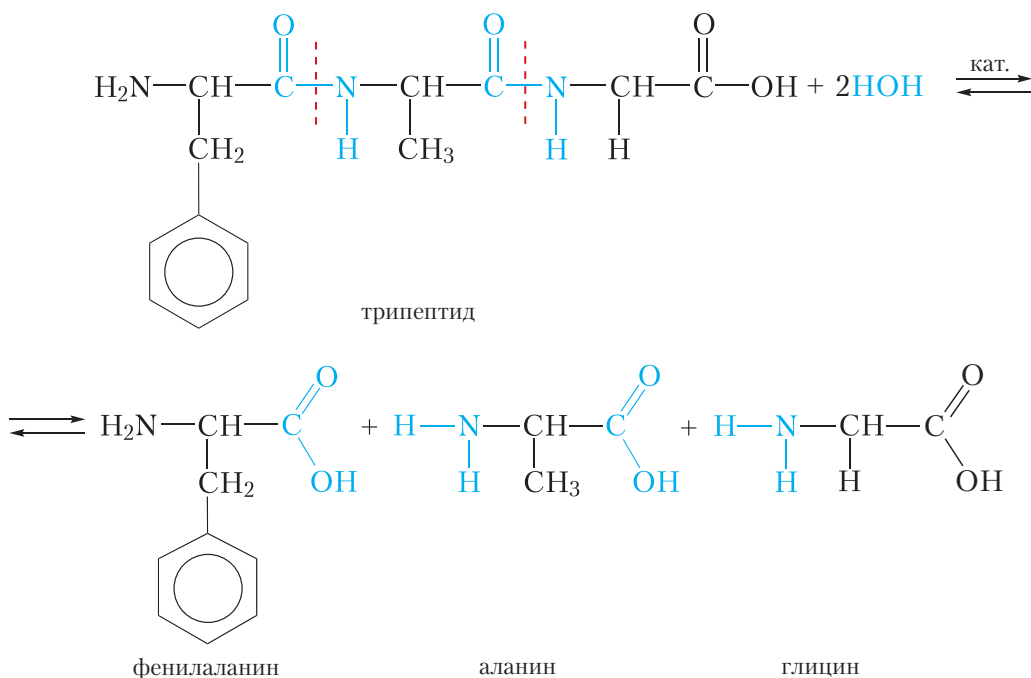
На первый взгляд может показаться, что использование 20 разных аминокислот для построения молекул белков существенно ограничивает разнообразие белковых структур. На самом деле количество комбинаций, которое можно составить, используя для построения полипептидных цепей 20 разных аминокислот, практически бесконечно. Например, если полипептидная цепь будет состоять из 100 аминокислотных остатков, то, используя для её построения 20 различных аминокислот, можно составить 20^{100} комбинаций!

Свойства белков

Как мы уже убедились, возможно существование огромного множества различных белков. В зависимости от строения аминокислотных остатков и их последовательности в полипептидной цепи, свойства белков могут существенно различаться. Например, белок куриного яйца альбумин растворяется в воде, в то же время белки кератины, входящие в состав волос и ногтей, нерастворимы в воде. Рассмотрим некоторые химические свойства белков.

1. Гидролиз

Белки подвергаются гидролизу. При этом происходит постепенное расщепление молекулы белка. Сначала образуются продукты частичного расщепления — пептиды, имеющие молекулярную массу меньшую, чем у исходного белка. Конечными продуктами гидролиза являются α -аминокислоты, из которых построена молекула белка. Рассмотрим реакцию гидролиза на примере трипептида, состоящего из остатков фенилаланина, аланина и глицина:



При гидролизе происходит разрыв пептидных связей в молекуле белка. В качестве катализаторов реакции гидролиза белка можно использовать кислоты или щёлочи. В живых организмах гидролиз белков катализируют ферменты.

2. Денатурация

Под действием различных факторов (нагревание, действие кислот, щелочей и др.) может произойти нарушение пространственной структуры молекулы белка (рис. 48.2). Такой процесс называется денатурацией. Например, денатурация белка происходит при варке яиц. В результате денатурации белок утрачивает присущие ему биохимические свойства.

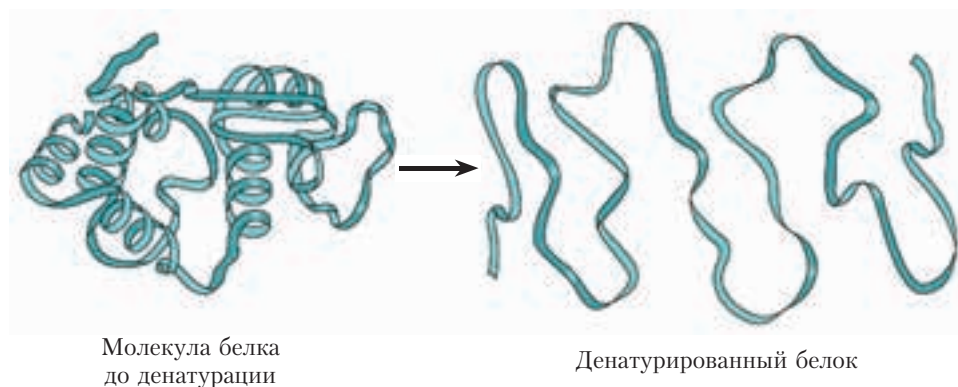


Рис. 48.2. Нарушение пространственной структуры молекулы белка при денатурации

3. Биуретовая реакция (качественная реакция на белки)

Биуретовая реакция является качественной реакцией на белки. Если к водному раствору белка, содержащему немного щёлочи, добавить раствор сульфата меди(II), то образуется сложное комплексное соединение, и раствор приобретает красно-фиолетовую окраску. В биуретовую реакцию вступают вещества, содержащие пептидные связи.

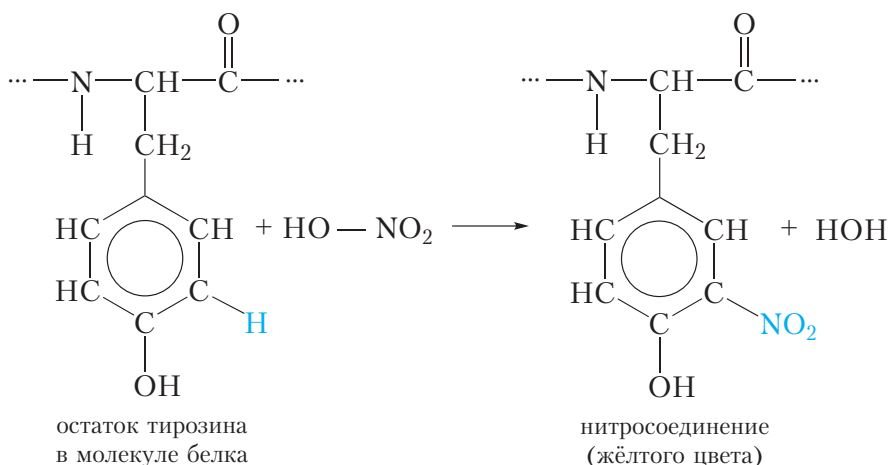


Видео 48.1. Цветные реакции белков

4. Ксантопротеиновая реакция

Ксантопротеиновая реакция позволяет обнаружить в белках остатки аминокислот, содержащих бензольное кольцо, например, фенилаланина

и тирозина (табл. 48.1). При действии концентрированной азотной кислоты происходит нитрование бензольных колец молекул таких аминокислот:



В результате реакции атомы водорода в бензольных кольцах фенилаланина и тирозина замещаются на нитрогруппы —NO_2 , и появляется жёлтая окраска.

В белках кожи содержится большое число остатков ароматических аминокислот. Поэтому при попадании азотной кислоты на кожу на ней появляются жёлтые пятна.

Белки в живом организме выполняют множество функций. Из белков состоят ткани органов. Катализаторами и регуляторами биохимических процессов выступают ферменты и гормоны — белковые молекулы, каждый вид которых регулирует отдельный процесс. Высокая избирательность фермента обусловлена его уникальным строением.

Белок инсулин выполняет важную роль в обмене веществ — он регулирует углеводный обмен. Недостаточная выработка этого белка поджелудочной железой приводит к тяжелому заболеванию — сахарному диабету.

Белки — важнейший компонент пищи. Если основными источниками энергии для живого организма являются жиры и углеводы, белковый компонент служит в первую очередь источником аминокислот для биосинтеза белков. При этом белки пищи расщепляются на отдельные аминокислоты, из которых затем осуществляется биосинтез. В связи с этим различают *заменимые* и *незаменимые* аминокислоты. Заменимые аминокислоты могут быть синтезированы в организме человека из других компонентов пищи, незаменимые не могут быть синтезированы, поэтому обязательно должны

поступать в организм с пищей. Примеры заменимых аминокислот — глицин и аланин; незаменимых — фенилаланин (табл. 48.1).

В заключение отметим, что, осуществляя знакомство с органической химией, мы прошли путь от простейших органических веществ — углеводов — к белкам. Дальнейшее изучение органической химии и биологии позволит приоткрыть ещё много тайн живого мира.

Молекулы белков построены из остатков α-аминокислот, соединённых пептидными связями.

Молекулы белков обычно содержат сотни и даже тысячи аминокислотных остатков. При этом наиболее часто в составе белков встречаются остатки только 20 разных аминокислот.

Белки подвергаются гидролизу. Конечными продуктами гидролиза являются α-аминокислоты, из которых построена молекула белка.

При нагревании, действии кислот, щелочей и под действием других факторов происходит денатурация белка. В результате денатурации белок утрачивает присущие ему биохимические свойства.

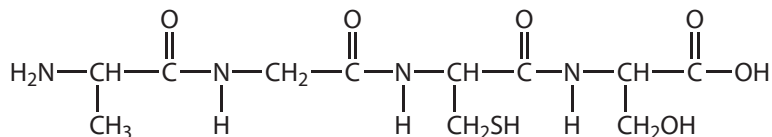
Качественной реакцией на белки является биуретовая реакция.

Белки, содержащие остатки ароматических аминокислот, дают жёлтое окрашивание с азотной кислотой (ксантопротеиновая реакция).

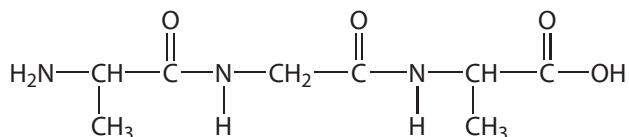
Различают заменимые и незаменимые аминокислоты белков.

Вопросы и задания

1. Укажите число пептидных связей в молекуле вещества, формула которого:



2. Напишите уравнение реакции гидролиза вещества, формула которого:



3. При полном гидролизе трипептида получена смесь аланина и фенилаланина в мольном соотношении 2 : 1. Составьте все возможные формулы трипептида.

4. При полном гидролизе трипептида получена смесь глицина, аланина и фенилаланина. Составьте все возможные формулы трипептида.

5. В молекуле инсулина человека содержится 6 атомов серы (рис. 48.1). Массовая доля серы в инсулине равна 3,3 %. Оцените молярную массу инсулина.

6. При полном гидролизе 16,5 г дипептида образовалась только одна аминокислота. Её масса равна 18,75 г. Установите строение дипептида.

7. При щелочном гидролизе 16,0 г дипептида образовалось только одно органическое вещество — натриевая соль одной из аминокислот. Масса этой соли равна 22,2 г. Установите строение дипептида.

8*. При полном кислотном гидролизе некоторого пентапептида получены три аминокислоты — глицин, аланин и фенилаланин в мольном отношении 3 : 1 : 1. При частичном гидролизе этого же пентапептида были выделены три трипептида и три дипептида. Определение N-концевых аминокислот в трёх трипептидах показало, что в двух ими является глицин, а в третьей — аланин. Определите последовательность аминокислот в молекуле пентапептида и напишите его структурную формулу.

Лабораторный опыт 8

Свойства белков: денатурация, цветные реакции

Биуретовая реакция. К 1–2 см³ раствора белка прилейте равный объём разбавленного раствора щёлочи и несколько капель разбавленного бледно-голубого раствора медного купороса. Наблюдается красно-фиолетовое окрашивание.

Ксантопротеиновая реакция. К раствору белка добавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты. Белок сворачивается и наблюдается жёлтое окрашивание.

Практическая работа 4

Решение экспериментальных задач

Вариант 1

Окисление этанола до уксусного альдегида

В пробирку с газоотводной трубкой поместите 0,5 г дихромата калия (K₂Cr₂O₇), 2 см³ разбавленной серной кислоты и 2 см³ этанола, смесь встряхните. Наблюдается разогревание смеси и изменение её окраски.

Добавьте в пробирку центры кипения, закрепите её наклонно и опустите газоотводную трубку почти до дна другой пробирки, содержащей 2 см³ холодной воды и помещённой в стакан со льдом. Осторожно нагрейте реакцию смесь. В течение 2–3 минут объём смеси в пробирке-приёмнике увеличивается почти вдвое, после этого нагревание прекратите и разберите прибор. Присутствие альдегида определите по запаху и с помощью качественных реакций.

Вариант 2

Выделение высших жирных кислот из мыла.

Образование нерастворимых солей высших жирных кислот

В стакане растворите 1 г мыльной стружки в 10 см³ дистиллированной воды (почему дистиллированной?). Полученный раствор разделите на три части.

К первой прилейте 2 см³ 10%-го раствора серной кислоты. Смесь нагрейте почти до кипения. Расплавившиеся жирные кислоты всплывают в виде слоя, затвердевающего при охлаждении раствора.

Во вторую пробирку прилейте 1 см³ 5%-го раствора хлорида кальция. К осадку кальциевой соли прилейте 10%-й раствор уксусной кислоты. Осадок растворяется, происходит выделение жирных кислот, образующих при нагревании маслянистый слой.

В третью пробирку прилейте 1 см³ 5%-го раствора медного купороса. Пробирку с осадком медной соли нагрейте до начала кипения, при этом соль всплывает в виде изумрудно-зелёного кольца. Если в растворе имеется избыток натриевого мыла, опыт не удаётся. В этом случае добавьте ещё немного 5%-го раствора медного купороса и снова нагрейте смесь до кипения.

Вариант 3

Высаливание мыла

В пробирку налейте 3–5 см³ водного раствора мыла, подогрейте его и внесите при перемешивании сухой хлорид натрия. По мере насыщения раствора солью растворимость мыла уменьшается, раствор начинает мутнеть, и, наконец, натриевое мыло всплывает над прозрачной жидкостью в виде творожистых хлопьев. Этот процесс называют высаливанием, его часто применяют в лабораторной практике и в промышленности при выделении органических веществ из водных растворов.

Вариант 4

Получение сложного эфира

В пробирку поместите по 2–3 см³ этилового либо изоамилового спирта (3-метилбутанола-1), затем примерно такой же объём уксусной кислоты. Добавьте 1 см³ концентрированной серной кислоты. Для равномерного кипения добавьте немного сухого песка либо фарфоровых крошек. Закройте пробирку пробкой с длинной трубкой, которая служит обратным холодильником. Нагревайте пробирку в течение нескольких минут. После охлаждения налейте в пробирку несколько см³ воды. Жидкость расслоится. Верхний слой — сложный эфир. При использовании изоамилового спирта сложный эфир имеет запах груш.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы завершили изучение курса органической химии. Подведём краткий итог. Органическая химия — химия соединений углерода. Благодаря уникальному строению атома, в котором валентный уровень заполнен ровно наполовину, атомы углерода легко соединяются между собой достаточно прочными ковалентными связями с образованием линейных, разветвлённых цепей и циклов. Эти структуры могут содержать только одинарные связи, а также включать кратные (двойные и тройные) связи. Особый случай представляют собой ароматические соединения, содержащие циклы с чередующимися одинарными и двойными (сопряжёнными) связями. Если углеродный скелет дополняется атомами водорода, мы имеем дело с углеводородами, которых неисчерпаемое множество.

Несмотря на огромное разнообразие структур углеводородов, свойства их довольно немногочисленны. Углеводороды горят, этим обусловлено их практическое применение в качестве энергоносителей. Наиболее устойчивые углеводороды — алканы и арены — вступают в реакции замещения, в результате которых углеродный скелет сохраняется, а атомы водорода могут быть замещены на другие атомы, в частности на атомы галогенов. Молекулы алканов при высоких температурах и давлениях могут быть расщеплены на молекулы углеводородов с меньшими молекулярными массами. Эти процессы широко используются при переработке природного углеводородного сырья.

В отличие от алканов и аренов, углеводороды, молекулы которых содержат двойные и тройные связи (алкены, алкадиены и алкины) легко вступают в реакции присоединения, приводящие к получению алканов (гидрирование), галогенпроизводных (галогенирование, гидрогалогенирование), спиртов (гидратация), полимеров (полимеризация). Ароматические углеводороды также вступают в реакции присоединения, образуя циклоалканы.

Этими свойствами на данном этапе изучения органической химии ограничивается химия углеводородов. Значительно многообразнее химические свойства органических соединений, молекулы которых включают, помимо атомов углерода и водорода, атомы других элементов. Атомы кислорода в составе органических соединений являются составной частью функциональных групп: гидроксильной — OH , альдегидной — CHO , карбоксильной — COOH . Спирты и фенолы, молекулы которых содержат гидроксильные группы, проявляют слабые кислотные свойства, позволяющие им

взаимодействовать со щелочными металлами (спирты) и даже щелочами (фенолы).

Самыми настоящими кислотами являются карбоновые кислоты, молекулы которых содержат карбоксильные группы. Они изменяют окраску индикаторов, реагируют со щелочами, активными металлами, солями, оксидами металлов. Кислоты также вступают в реакцию этерификации со спиртами с образованием сложных эфиров. Представителями сложных эфиров являются жиры, они образованы трёхатомным спиртом глицерином и высшими жирными кислотами, важнейшие из которых — пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая и линоленовая.

Альдегиды, молекулы которых содержат группу —СНО, являются важным классом органических соединений, но на данном этапе изучения органической химии мы ограничились знакомством со способностью альдегидов окисляться до карбоновых кислот (реакция «серебряного зеркала») и восстанавливаться до спиртов. Альдегидную группу содержат молекулы многих углеводов, в частности глюкозы. Углеводы — бифункциональные органические соединения, их молекулы включают, наряду с альдегидной, гидроксильные группы. Глюкоза является пятиатомным альдегидоспиртом и проявляет химические свойства, присущие многоатомным спиртам и альдегидам. На этом примере видно, что знание строения молекул органических соединений позволяет объяснять и даже предсказывать их свойства, что делает возможным целенаправленный синтез веществ.

Молекулы простейших углеводов (моносахаридов) легко подвергаются внутримолекулярной циклизации. Циклы, в свою очередь, за счёт межмолекулярной дегидратации образуют молекулы дисахаридов (мальтоза, сахароза) и макромолекулы полисахаридов (целлюлоза, крахмал).

Изучая кислородсодержащие органические соединения, мы увидели среди них вещества, входящие в состав живых организмов. Это карбоновые кислоты, жиры и углеводы, являющиеся основой растительного и животного мира. Расширило рамки знакомства с «химией живого» изучение азотсодержащих органических соединений, которое привело нас к белкам — веществам, из которых построены объекты животного мира, в том числе мы сами. Мы увидели, что атом азота в составе аминогруппы придаёт веществам основные свойства. Аминокислоты — органические амфотерные соединения, молекулы которых содержат основную —NH₂ и кислотную —COOH группы. Межмолекулярная дегидратация аминокислот приводит к пептидам, которыми являются белки.

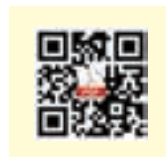
Знание основ органической химии позволило нам разобраться с основами химии высокомолекулярных соединений, которые образуются в результате реакций полимеризации и поликонденсации органических веществ.

Краткий обзор изученного материала показывает, что органическая химия занимает особое место не только среди химических, но и среди всех естественных наук. Она позволяет нам судить о строении и свойствах веществ, из которых состоит окружающий мир живой природы, а также понять значение достижений химической науки для удовлетворения потребностей современного общества в веществах, без которых оно просто не сможет существовать.

Познакомиться на практике с некоторыми синтетическими полимерами, а также с вопросами и заданиями повышенного уровня сложности вы можете, перейдя по ссылкам в QR-кодах.



* Практическая работа «Свойства высокомолекулярных соединений»



* Вопросы и задания повышенного уровня

ОТВЕТЫ

§ 5. 7. 85,04 %.

§ 10. 3. 9 веществ; 4. 89,6 дм³; 5. 24 г.

§ 11. 1. C₃H₈; 2. CH₄; 3. C₆H₁₄, 5 изомеров; 4. C₅H₁₂, 3 изомера; 5. C₂H₆O;

6. C₆H₁₄.

§ 14. 4. Бутен-1.

§ 15. 5. а) 5600 г/моль, б) 200; 6. 4 дм³.

§ 16. 4. А — C₃H₆, Б — C₃H₈; 5. 2,3-диметилбутен-2; 6. C₅H₁₀; 7. 235,2 кг.

§ 17. 7. 30 : 1.

§ 18. 5. Бутин-2; 6. 819 дм³.

§ 19. 6. Бензол.

§ 21. 5. Гептан и этилен; 6. 1,78 дм³; 8. в) 80, г) C₆H₁₄, д) 60 кг.

§ 24. 1. 0,584 дм³; 6. 27,6 %; 7. 247 дм³.

§ 25. 6. 1,68 дм³.

§ 28. 4. 32,8 см³.

§ 30. 4. C₄H₉CHO; 5. 4,9 кг.

§ 32. 5. 56,6 г/моль.

§ 33. 4. А — бутанол-2, В — бутен-2, Г — бутанол-1.

§ 34. 5. 5,09 кг.

§ 35. 1. C_nH_{2n-1} — COOH.

§ 36. 1. 1,64 г; 2. 41,1 см³; 3. 35,5 см³ раствора кислоты или примерно 3,5 столовых ложек уксуса.

§ 38. 4. 33 г; 5. 23.

§ 39. 2. Триолеат глицерина; 3. Триолеат глицерина.

§ 41. 5. 2,3 г; 6. 35,6 см³.

§ 42. 9. 1,13, меньше; 10. 538 г; 11. 31,4 г.

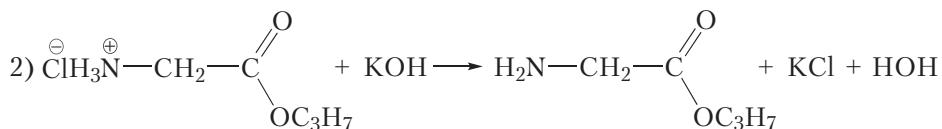
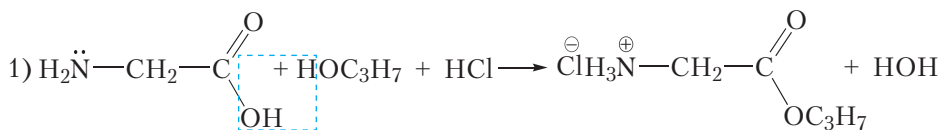
§ 43. 6. 2500; 7. а) 185 и б) 580 кг; 8. 84 г.

§ 44. 4. 8765; 6. А — целлюлоза, В — глюкоза, С — глюконовая кислота.

§ 45. 4. C_nH_{2n+3}N; 7. C₃H₉N.

§ 46. 7. C₂H₇N; 8. а) C₃H₉N, б) метилэтиламин.

§ 47. 5. 4 дипептида; 8. а) C₅H₁₁O₂N, б)



9. C₇H₁₃O₄N₃.

§ 48. 5. Примерно 5 818 г/моль; 6. Глицилглицин; 7. Аланилаланин.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ	5
§ 1. Строение атома. Состояние электрона в атоме. Атомная орбиталь ...	5
§ 2. Строение электронных оболочек атомов.....	9
§ 3. Типы химической связи.....	15
§ 4. Ковалентная связь	18
§ 5. Предмет органической химии. Теория строения органических веществ.....	26
Глава 2. УГЛЕВОДОРОДЫ.....	33
§ 6. Структурные формулы простейших углеводородов. Алканы. Изомерия алканов	33
§ 7. Пространственное строение молекул алканов. sp^3 -Гибридизация	37
§ 8. Гомологический ряд и физические свойства алканов	44
§ 9. Номенклатура алканов.....	48
§ 10. Химические свойства, получение и применение алканов	54
§ 11. Установление формулы органического вещества.....	62
§ 12. Алкены. Строение молекул	68
§ 13. Алкены. Структурная изомерия и номенклатура	72
§ 14. Пространственная изомерия алкенов.....	75
§ 15. Физические и химические свойства алкенов	79
§ 16. Получение и применение алкенов.....	86
<i>Практическая работа 1. Получение этилена и изучение его свойств</i>	<i>90</i>
§ 17. Алкадиены.....	91
§ 18. Алкины.....	98
§ 19. Ароматические углеводороды. Бензол, строение молекулы ...	107
§ 20. Химические свойства, получение и применение бензола.....	112
§ 21. Природные источники углеводородов и их использование ...	116
Глава 3. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	126
§ 22. Насыщенные одноатомные спирты. Изомерия, номенклатура, классификация.....	126
§ 23. Физические свойства спиртов. Водородная связь и её влияние на свойства спиртов.....	132

§ 24. Химические свойства, получение и применение спиртов	137
§ 25. Многоатомные спирты	144
§ 26. Взаимосвязь между углеводородами и спиртами	149
§ 27. Фенолы	154
§ 28. Химические свойства, получение и применение фенола	157
§ 29. Альдегиды. Номенклатура. Изомерия. Физические свойства . .	162
§ 30. Химические свойства, получение и применение альдегидов . .	169
§ 31. Карбоновые кислоты. Классификация	177
§ 32. Насыщенные одноосновные карбоновые кислоты. Номенклатура. Изомерия. Физические свойства	182
§ 33. Химические свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот	187
<i>Практическая работа 2. Сравнение свойств карбоновых и неорганических кислот</i>	192
§ 34. Получение и применение насыщенных одноосновных карбоновых кислот	193
§ 35. Ненасыщенные одноосновные карбоновые кислоты	196
§ 36. Вычисления по уравнениям реакций, протекающих в растворах	199
§ 37. Взаимосвязь между углеводородами, спиртами, альдегидами, карбоновыми кислотами	202
§ 38. Сложные эфиры	205
§ 39. Жиры	209
§ 40. Углеводы. Глюкоза	217
§ 41. Химические свойства глюкозы	222
§ 42. Фруктоза. Сахароза	228
§ 43. Крахмал	232
§ 44. Целлюлоза	237
<i>Практическая работа 3. Решение экспериментальных задач . .</i>	243
Глава 4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	244
§ 45. Строение и физические свойства аминов	244
§ 46. Химические свойства, получение и применение аминов	251
§ 47. Аминокислоты	259
§ 48. Белки	265
<i>Практическая работа 4. Решение экспериментальных задач . .</i>	272
Заключение	274
Ответы	277

(Название учреждения образования)

Учебный год	Имя и фамилия учащегося	Состояние учебного пособия при получении	Отметка учащемуся за пользование учебным пособием
20 /			
20 /			
20 /			
20 /			
20 /			

Учебное издание

Колевич Татьяна Александровна
Магулис Вадим Эдвардович
Магулис Виталий Эдвардович
Варакса Игорь Николаевич

ХИМИЯ

Учебное пособие для 10 класса учреждений общего среднего образования
с русским языком обучения

(с электронным приложением для повышенного уровня)

Редакторы *Л. Б. Сопот, Г. Н. Козлович*
Художник обложки *Е. Ю. Сорока*
Художники *О. В. Сизова, Е. Ю. Сорока*
Технические редакторы *О. В. Сизова, Е. П. Шатило*
Компьютерный набор *О. В. Сизовой, Е. П. Шатило*
Компьютерная вёрстка *О. В. Сизовой*
Корректоры *Г. Н. Козлович, Л. Б. Сопот*

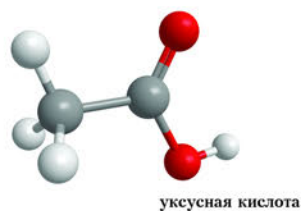
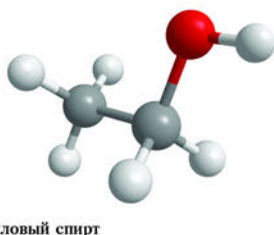
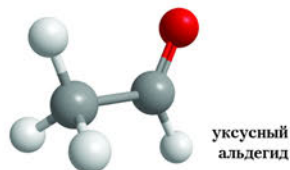
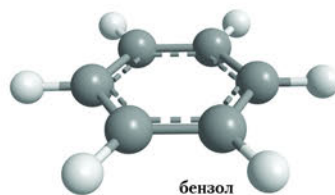
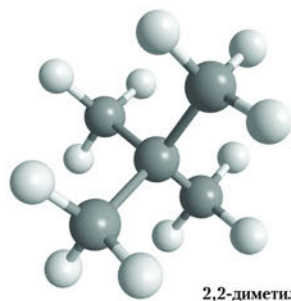
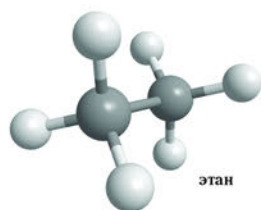
Подписано в печать 29.10.2019. Формат 70×90 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 20,48. Уч.-изд. л. 16,0. Тираж 120 450 экз. Заказ

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Адукацыя і выхаванне”».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/19 от 14.11.2014.
Ул. Будённаго, 21, 220070, г. Минск.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Белорусский Дом печати”».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 2/102 от 01.04.2014.
Пр-т Независимости, 79, 220013, г. Минск.

Правообладатель Адукацыя і выхаванне

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ



ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УГЛЕВОДОРОДЫ

Алканы	C_nH_{2n+2}	Алкены	C_nH_{2n}
Алкадиены	C_nH_{2n-2}	Алкины	C_nH_{2n-2}
Арены	C_6H_6		

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Спирты	$R-OH$	Фенолы	
Альдегиды	$R-C(=O)H$	Карбоновые кислоты	$R-C(=O)OH$
Сложные эфиры	$R_1-C(=O)OR_2$	Жиры	
Углеводы	$C_6H_{12}O_6$		

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Амины	$R-NH_2$	Аминокислоты	$H_2N-CH(R)-COOH$
Белки			

Относительные атомные массы

Углерод	12,0	Бром	79,9	Калий	39,1
Водород	1,0	Иод	126,9	Кальций	40,1
Кислород	16,0	Сера	32,1	Магний	24,3
Азот	14,0	Фосфор	31,0	Железо	55,8
Хлор	35,5	Натрий	23,0	Медь	63,5