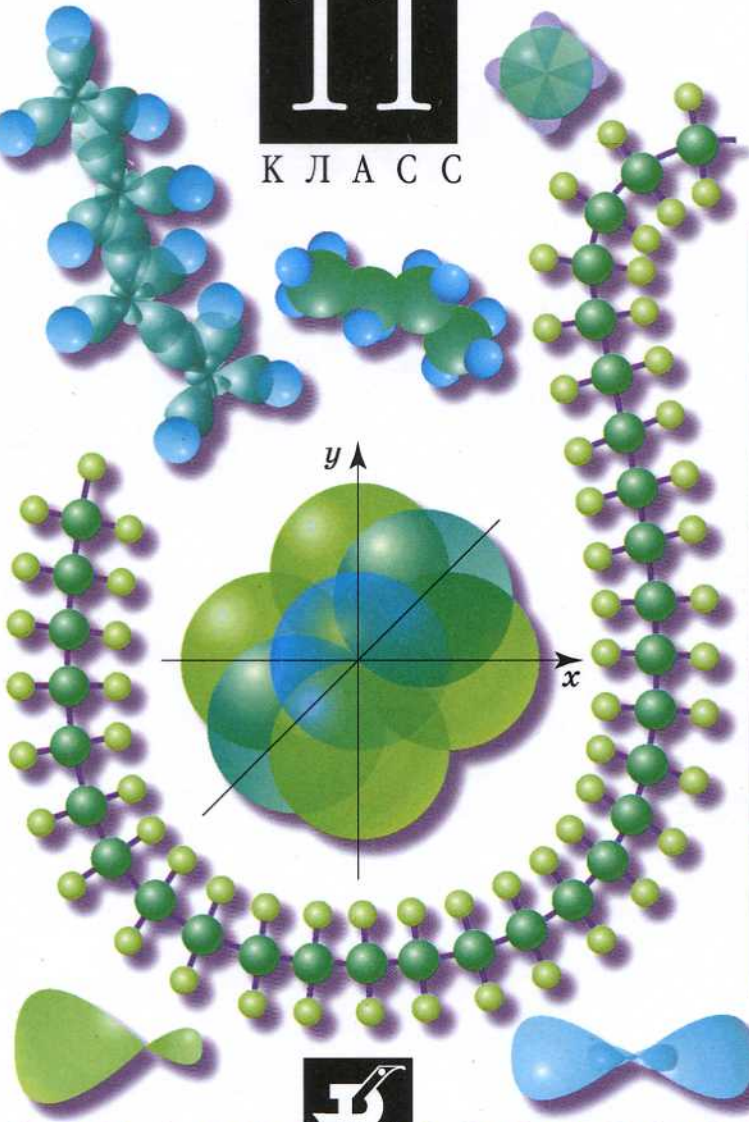
Л. С. Гузей, Р. П. Суровцева, Г. Г. Лысова

ХИМИЯ

11

КЛАСС



ДРОФА

Л. С. Гузей, Р. П. Суровцева, Г. Г. Лысова

ХИМИЯ

КЛАСС

11

Учебник
для общеобразовательных
учреждений

■

9-е издание, стереотипное

Москва
ДРОФА
2008

УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72
Г93

Гузей, Л. С.

Г93 Химия. 11 класс : учеб. для общеобразоват. учреждений / Л. С. Гузей, Р. П. Суровцева, Г. Г. Лысова. — 9-е изд., стереотип. — М. : Дрофа, 2008. — 223, [1] с. : ил.

ISBN 978-5-358-05718-0

Двухуровневый учебник «Химия. 11 класс» для общеобразовательных учреждений в первую очередь содержит материалы для базового уровня образования. В нем также изложены сведения, которые могут быть использованы в классах естественнонаучного профиля (второй уровень), и дополнительная информация для поступающих в вузы.

Приведены положения органической химии, базирующиеся на современных представлениях о строении вещества и химических явлениях. Использована современная методика преподавания химии в школе.

Содержание учебника продолжает и развивает курсы химии, изложенные в учебниках тех же авторов «Химия. 8 класс» и «Химия. 9 класс».

Учебник одобрен Федеральным экспертным советом и рекомендован к изданию Министерством образования РФ. Включен в Федеральный перечень учебников.

УДК 373.167.1:54
ББК 24.1я72

ISBN 978-5-358-05718-0

© ООО «Дрофа», 1999
© ООО «Дрофа», 2004, с изменениями

Предисловие

Уважаемые старшеклассники!

Учебник «Химия. 11 класс» завершает школьный курс химии. Он является непосредственным продолжением учебников для 8, 9 и 10 классов* и опирается на те знания, которые вы, наши ученики, должны были (могли) приобрести. Мы будем указывать параграфы из вышеназванных учебников, материал которых вам будет необходим для усвоения нового знания. Можно воспользоваться также кратким изложением курса**.

Как и в учебнике 10 класса, предлагаемый материал распределен по двум уровням. Первый уровень рассчитан на учащихся классов общеобразовательного профиля, второй — на учащихся естественнонаучного профиля. (Абзацы, относящиеся ко второму уровню, отмечены знаком ▲ с левой стороны.) Это разделение носит рекомендательный характер. Решение же принимает учитель.

Для тех из вас, кто поставил целью продолжение образования в вузе естественнонаучного профиля, предлагается дополнительный текст, знакомящий вас с уровнем требований в разных вузах. (Этот текст выделен знаком ◆ с левой стороны каждого абзаца.) Для вас же приведены примеры конкурсных экзаменационных заданий в некоторых вузах (они указаны следующими аббревиатурами: МГАТХТ — Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, ММСИ — Московский медицинский стоматологический институт, МПГУ — Московский педагоги-

---

* *Гузей Л. С., Сорокин В. В., Суровцева Р. П.* Химия 8. М.: Дрофа, 1995—2001; *Гузей Л. С., Суровцева Р. П., Сорокин В. В.* Химия 9. М.: Дрофа, 1997—2001; *Гузей Л. С., Суровцева Р. П.* Химия 10. М.: Дрофа, 1998—2001.

** *Гузей Л. С., Суровцева Р. П.* Химия 8—9. Краткий курс (см. Химия. Большой справочник для школьников и поступающих в вузы. М.: Дрофа, 1998).

ческий государственный университет, РГУНГ — Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, РГМУ — Российский государственный медицинский университет, РХТУ — Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. Выбраны те задания, которые соответствуют школьной программе. Этой же категории учащихся рекомендуем пользоваться дополнительной литературой.

Задания, на которые даны решения или ответы, отмечены звездочкой.

Главное содержание настоящего учебника — органическая химия. В отличие от других учебников, в этом сделан упор не на так называемое объяснение, а на рассказ о многообразных, интересных и полезных свойствах органических соединений, на общем и различном, что в них имеется, в том числе и в сравнении с неорганическими соединениями.

Мы считаем, что учитель вправе выбрать вариант проведения практических занятий и лабораторных опытов из предложенных в учебнике.

Авторы

Глава 32

ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

§ 32.1. Предисловие

В 9 классе вы имели возможность познакомиться с предметом органической химии — органическими веществами и реакциями с их участием. Это знакомство не могло не быть беглым, так что мы, авторы учебника, и не ожидаем, что у вас что-нибудь осталось в памяти, кроме названий некоторых веществ, которые вам известны, например метан, спирт, уксусная кислота и т. п.

Напомним определение органической химии, которое было приведено в учебнике 9 класса:

органическая химия — это химия углеводородов и их производных.

Это определение предложил в 70-х гг. XIX в. немецкий ученый К. Шорлеммер.

§ 32.2. Особенности органической химии

Параллельные реакции
Гомология
Изомерия
Структурная формула

Органическая химия развивается как самостоятельная область химии, несмотря на то что отсутствует резкая грань между органическими и неорганическими соединениями. Законы химии едины в отношении любых химических объектов.

Вы знаете, что в природе происходят непрерывные превращения соединений углерода из неорганических в органические и обратно. Важнейшим природным процессом является фотосинтез, в результате которого в зеленых растениях из углекислого газа и воды образуется органическое соединение — глюкоза:

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow \underset{\text{Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2.$$

И наоборот, органические вещества при горении или разложении превращаются в неорганические — углекислый газ, воду и некоторые простые вещества.

В то же время органическая химия имеет ряд особенностей.

Главная особенность органической химии, определяющая причину ее выделения в особую химию, — это огромное число известных соединений (в настоящее время в научной литературе описано более 20 млн органических соединений в сравнении с 0,8—1 млн неорганических веществ). Существует мнение, что уже в ближайшее время органическая химия может обеспечить человечество веществами с любыми заданными свойствами.

Эта возможность создавать практически любые структуры обусловлена особенностью строения, уникальностью атомов углерода, способного образовывать прочные химические связи между собой с образованием одномерных (цепи), двумерных (плоских или почти плоских) и трехмерных (пространственных) структур, включающих помимо атомов углерода и большинство других химических элементов.

Отсюда многообразие свойств и практически беспредельная возможность конструирования новых веществ с новыми свойствами.

Предметом изучения в органической химии являются вещества преимущественно молекулярного строения с ковалентным типом химической связи между атомами. Такие вещества имеют низкие температуры плавления, летучи, реакции с их участием за немногими исключениями протекают медленно (в сравнении, например, с ионными реакциями неорганических веществ). Для увеличения скорости реакций нельзя существенно повышать температуру, так как при высоких температурах сложные органические молекулы разрушаются, причем чем сложнее соединение, тем менее допустимо использование высоких температур. Поэтому большинство органических синтезов в промышленности осуществляются с участием катали-

заторов. Многие органические вещества горючи. Это требует соблюдения особых мер предосторожности при проведении реакций с их участием. Часто в присутствии воздуха (кислорода) реакцию вообще провести не удается, например, крекинг углеводородов.

Большое число атомов в молекулах приводит к тому, что имеется возможность многих параллельных реакций — реакций, в которых одновременно образуются разные вещества. Например, при действии серной кислоты на этанол могут идти следующие параллельные реакции (мы укажем лишь две из них), при этом в зависимости от условий (температура, концентрации реагентов, катализаторы) получает преимущество одна из них:

$$\underset{\text{Этанол}}{C_2H_5OH} \xrightarrow{H_2SO_4,\ t > 140\ ^\circ C} \underset{\text{Этилен}}{C_2H_4} + H_2O;$$

$$2\underset{\text{Этанол}}{C_2H_5OH} \xrightarrow{H_2SO_4,\ t < 140\ ^\circ C} \underset{\text{Диэтиловый эфир}}{C_2H_5OC_2H_5} + H_2O.$$

В органической химии широко распространены такие явления, как гомология и изомерия, менее характерные для неорганической химии.

Напомним, что явление гомологии было обнаружено французским химиком Ш. Жераром в XIX в. Его суть состоит в существовании рядов веществ, сходных по строению, но отличающихся по составу друг от друга на одну или несколько групп $—CH_2—$ (это так называемая гомологическая разность). Такой ряд веществ называется гомологическим, а члены этого ряда — гомологами*. Например, первые четыре члена гомологического ряда метана:

CH_4 метан,
$CH_3—CH_3$ этан,
$CH_3—CH_2—CH_3$ пропан,
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ бутан и т. д.

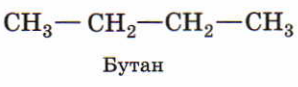
Гомологи, в силу сходства строения, имеют сходные химические свойства и более или менее закономерно изменяющиеся физические свойства. Например, с увеличением молекулярной массы у углеводородов ряда метана (и других) увеличиваются температуры плавления и кипения, у спиртов уменьшается растворимость в воде, у кислот уменьшается сила и т. д.

---

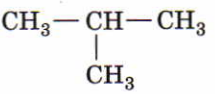
* От греч. *homologos* — подобный.

Понятие «изомеры» было введено шведским ученым Й. Берцелиусом в 30-х гг. XIX в. Изомерами* называют соединения, имеющие одинаковый состав молекул, но разное их строение, а потому разные свойства.

Например, существует два вещества с формулой C_4H_{10} — два изомера:



Бутан



Изобутан

Поэтому в органической химии часто используют так называемые структурные формулы (формулы строения), отражающие порядок соединения атомов, а иногда и их пространственное расположение.

Особенное положение органической химии в химии вообще заключается также в том, что она изучает соединения, из которых построено все живое на Земле. Более того, все жизненные явления — рождение, рост, развитие, приспособление и существование в окружающей среде связаны с процессами между разнообразными органическими соединениями внутри каждого организма. Трудно переоценить значение органических соединений не только для жизнедеятельности, но и жизнеобеспечения человека.

Органические вещества широко используются в быту и народном хозяйстве. Они буквально кормят и одевают человека, обеспечивают его кровом и комфортными условиями жизни. Так, белки, жиры, углеводы и др. — основные компоненты пищи. Хлопок, вискоза, шелк, шерсть, синтетические ткани — то, во что мы одеваемся. Разнообразные полимерные материалы (пластмассы, каучуки, волокна), красители, горючие и смазочные материалы, лекарственные, косметические и синтетические моющие средства, витамины, взрывчатые вещества, современные препараты для борьбы с вредителями сельского хозяйства удовлетворяют потребности человека в разных сферах его деятельности.

Современный период развития органической химии характеризуется ее интеграцией с медициной и биологией, что способствует решению важнейших вопросов в области этих наук. Бурно развивается биотехнология и генная инженерия: расшифрован геном человека, небывалых успехов достигло клонирование живых организмов, синтезированы многие

---

* От греч. *isos* — равный и *meros* — часть.

гормоны, витамины, новые лекарственные препараты. Все это было бы невозможно без достижений органической химии.

1. Как вы могли бы объяснить упомянутое в тексте разнообразие органических соединений?

2*. Классифицируйте следующие соединения на органические и неорганические: метан CH_4, оксид углерода (IV) CO_2, сероуглерод CS_2, хлорметан CH_3Cl, дихлорметан CH_2Cl_2, трихлорметан $CHCl_3$, тетрахлоруглерод CCl_4, карбид алюминия Al_4C_3. Порассуждайте.

3. Предложите пример соединения, отнесение которого к органическим или неорганическим веществам неоднозначно. Объясните ваш выбор.

4*. Среди следующих органических соединений укажите вещества немолекулярного строения (их два): C_4H_{10}, CH_3Cl, CH_3COOH, CH_3COONa, $C_{17}H_{35}COOH$, $C_{17}H_{35}COONa$, $CO(NH_2)_2$.

▲ **5*.** К какому классу органических соединений относятся вещества, указанные вами в ответе на предыдущее задание? Одно из них является основой некоторых сортов мыла. Какое?

6. Повышается или понижается средняя молекулярная масса веществ в результате крекинга нефтепродуктов? Напишите уравнение реакции крекинга эйкозана $C_{20}H_{42}$.

7*. Прокомментируйте фразу текста: «...чем сложнее соединение, тем менее допустимо использование высоких температур».

◆ **8*.** Для преимущественного течения реакций этанола с серной кислотой, приведенных в тексте параграфа, применяют концентрированную серную кислоту, но в одном случае сильный нагрев, а в другом — слабый нагрев. В каких условиях проводят каждую из реакций?

▲ **9*.** Что такое параллельные реакции?

◆ **10*.** Какие параллельные реакции идут при взаимодействии азотной кислоты с металлом?

11*. Что такое «мягкие» условия проведения реакции?

▲ **12.** Выберите правильное выражение для завершения определения: «Гомологами называются вещества...»:

а) имеющие одинаковое строение;

б) имеющие сходное строение, сходные химические свойства и отличающиеся по составу на некоторое число групп CH_2;

в) отличающиеся только числом атомов углерода;

г) имеющие одинаковый состав, но разное строение.

13. Первый член гомологического ряда одноатомных спиртов метанол имеет формулу CH_3OH. Напишите формулы следующих трех членов этого ряда: этанола, пропанола-1 и бутанола-1.

▲ **14.** Первый член гомологического ряда одноосновных карбоновых кислот муравьиная (метановая) кислота имеет формулу HCOOH. Напишите формулы следующих трех членов этого ряда кислот: уксусной (этановой), пропионовой (пропановой) и масляной (бутановой).

▲ **15.** Выберите правильное выражение для завершения определения: «Изомерами называются вещества...»:

а) имеющие одинаковое строение;

б) имеющие сходное строение, сходные химические свойства и отличающиеся по составу на некоторое число групп CH_2;

в) отличающиеся только числом атомов углерода;

г) имеющие одинаковый состав, но разное строение.

◆ **16.** Перечислите особенности химии органических соединений в сравнении с неорганической химией.

§ 32.3. Классификация органических соединений

Радикал
Углеродный скелет
Соединения:
- алифатические
- циклические
- алициклические
- ароматические
- гетероциклические

Производные углеводородов
Функциональная группа
Кратность связи

Большинство химических реакций в органической химии затрагивает лишь сравнительно небольшой участок молекулы. Примером может быть гидролиз этилацетата:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + C_2H_5OH.$$

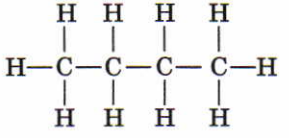
Группы CH_3 и C_2H_5 в этой реакции, а также во многих других превращениях этого вещества переходят в продукты реакции неизмененными. Более того, для данной реакции их

природа в некотором смысле несущественна: соединения, в которых вместо указанных групп находятся остатки других углеводородов, например C_3H_7, C_4H_9, реагируют по точно такой же схеме, приблизительно в таких же условиях, с мало отличающейся скоростью.

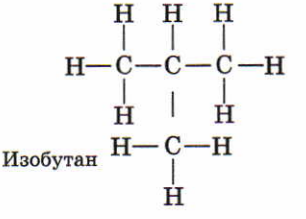
Такие переходящие из молекулы в молекулу фрагменты получили название р а д и к а л о в* (в дальнейшем мы будем обозначать их буквой R).

Классификация органических соединений основана на анализе двух основных аспектов строения молекул — строения так называемого у г л е р о д н о г о с к е л е т а и наличия ф у н к ц и о н а л ь н ы х г р у п п (см. ниже).

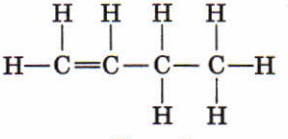
В зависимости от строения углеродной цепи (углеродного скелета) органические соединения подразделяются на соединения с открытой (незамкнутой) цепью — а л и ф а т и ч е с к и е, например**



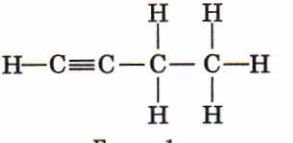
Бутан



Изобутан



Бутен-1



Бутин-1

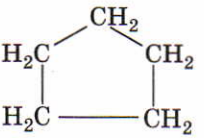
и с замкнутой цепью — ц и к л и ч е с к и е. Последние, в свою очередь, также делятся на две группы.

1) К а р б о ц и к л и ч е с к и е соединения (циклы состоят только из углеродных атомов), подразделяющиеся на а л и ц и к л и ч е с к и е, например циклопентан, и а р о м а т и ч е с к и е, например бензол:

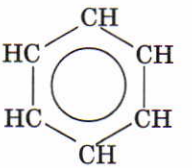
---

* Не следует путать радикал в этом смысле, т. е. как фрагмент молекулы, не изменяющийся в процессе реакции, с понятием радикала как частицы, которая имеет неспаренные электроны и может существовать самостоятельно; они описаны в § 36.2.

** Напоминаем, что при изображении структурных формул атомы водорода (на концах черточек-валентностей) часто не указываются, а лишь подразумеваются.

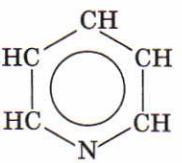


Циклопентан

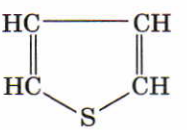


Бензол

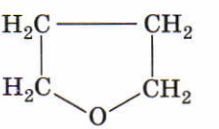
2) Г е т е р о ц и к л и ч е с к и е соединения (в цикл, кроме атомов углерода, входят и другие атомы). Например, циклы, содержащие атомы азота, серы, кислорода:



Пиридин



Тиофен



Тетрагидрофуран*

Кроме строения углеродного скелета, в зависимости от состава и строения органические соединения подразделяются на классы.

Родоначальниками всех классов органических соединений являются у г л е в о д о р о д ы — соединения, содержащие только атомы углерода и водорода.

Углеводороды, имеющие только одинарные связи в углеродной цепи, называются п р е д е л ь н ы м и или н а с ы щ е н н ы м и.

Углеводороды, имеющие кратные (двойные и тройные) связи в углеродной цепи, называются н е п р е д е л ь н ы м и или н е н а с ы щ е н н ы м и.

Об ароматических углеводородах вы узнаете в § 34.6.

Примеры углеводородов разных классов приведены на схеме 1.

Все остальные органические соединения можно рассматривать как п р о и з в о д н ы е у г л е в о д о р о д о в (вспомните определение органической химии, данное К. Шорлеммером). Эти производные получаются заменой в углеводородах одного или большего числа атомов водорода на атомы других химических элементов (гетероатомы) или группы атомов (ф у н к ц и о н а л ь н ы е г р у п п ы).

---

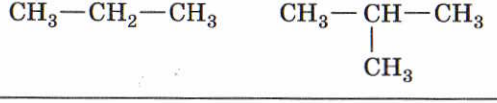
* Приводимые в этой строчке названия — не для запоминания.

Схема 1

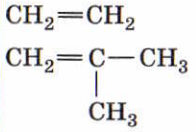
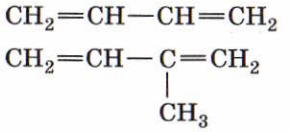
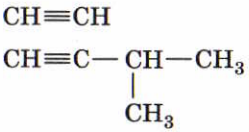
УГЛЕВОДОРОДЫ

Алифатические

Предельные. Алканы C_nH_{2n+2}

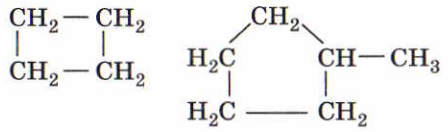


Непредельные

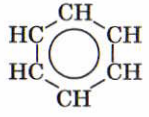
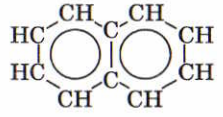
Алкены C_nH_{2n}	Алкадиены C_nH_{2n-2}	Алкины C_nH_{2n-2}
		

Циклические (карбоциклические)

Алициклические. Предельные. Циклоалканы C_nH_{2n}



Ароматические (арены)

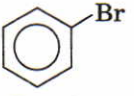
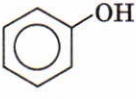
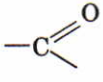
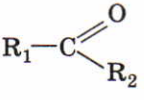
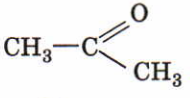
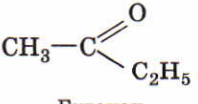
Ряд бензола C_nH_{2n-6}	Полиядерные
	

Если свойства углеводородов (их функции*) определяются в основном характером связей в углеродной цепи (к р а т н о с т ь ю), то основные химические свойства производных углеводородов определяются функциональными группами. В таблице 32.1 приведена классификация органических соединений — производных углеводородов.

Во многих случаях функциональные группы можно толковать как фрагменты неорганических молекул. Например, группу —OH можно представить как часть молекулы воды H—OH; $-NH_2$ — аммиака $H-NH_2$ и т. д., в которых атом водорода

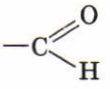
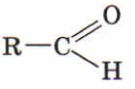
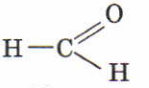
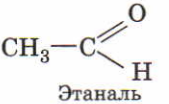
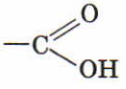
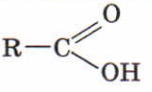
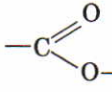
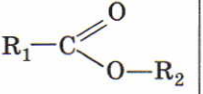
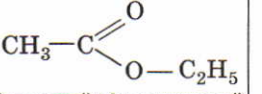
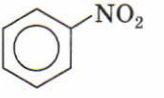
Таблица 32.1

Важнейшие классы органических соединений (производных углеводородов)

Функциональная группа	Общая формула	Класс	Примеры
—F, —Cl, —Br, —I (Г — галоген)	R—Г	Галогенопроизводные	CH_3CH_2-Cl Хлорэтан  Бромбензол
—OH	R—OH	Спирты, фенолы	CH_3CH_2-OH Этанол  Фенол
		Кетоны	 Пропанон (ацетон)  Бутанон

* Функция (от лат. *functio* — исполнение, осуществление) — внешнее проявление свойств какого-либо объекта в рассматриваемой системе.

Окончание таблицы 32.1

Функциональная группа	Общая формула	Класс	Примеры
		Альдегиды	 Метаналь (формальдегид)  Этаналь (ацетальдегид)
		Карбоновые кислоты	CH_3COOH Уксусная кислота Бензойная кислота
—O—	$R_1—O—R_2$	Простые эфиры	$CH_3—O—C_2H_5$ Метилэтиловый эфир
		Сложные эфиры	 Этиловый эфир уксусной кислоты
$—NO_2$	$R—NO_2$	Нитросоединения	CH_3NO_2 Нитрометан  Нитробензол
$—NH_2$	$R—NH_2$	Первичные амины	$C_2H_5NH_2$ Аминоэтан (этиламин) $C_6H_5NH_2$ Анилин

замещен на углеводородный радикал. Свойства соединений соответствующих классов напоминают свойства их неорганических аналогов, хотя и видоизмененные из-за влияния радикалов.

В молекулах органических соединений может быть несколько функциональных групп. Например, аланин

$CH_3CH(NH_2)COOH$ содержит аминогруппу и карбоксильную группу; соответствующий класс соединений носит название аминокислоты. Подобные соединения иногда называют полифункциональными.

Полная характеристика вещества включает классификацию по обоим названным критериям — строению углеродной цепи с учетом кратности связи и функциональным группам, например алициклический углеводород, ароматическая карбоновая кислота, гетероциклический амин (см. § 41.3) и т. д. (см. также § 36.1).

▲ **1.** В тексте этого параграфа упомянуты следующие классы органических соединений:

а) алканы; г) алициклические соединения;
б) алкены; д) ароматические углеводороды;
в) алкины; е) гетероциклические соединения.

Приведите еще по одному примеру соединений каждого класса. Изобразите их структурные формулы и назовите соответствующие соединения.

2. Что такое гетероатом?

▲ **3.** Что такое функциональная группа?

▲ **4.** В таблице 32.1 приведены примеры соединений с различными функциональными группами. Приведите еще по одному примеру соединений каждого класса. Изобразите их структурные формулы и назовите соединения.

◆ **5*.** Изобразите структурную формулу пиридина.

◆ **6*.** Изобразите структурную формулу аланина.

7. Какова формула соединения, имеющего состав: C — 85,7%, H — 14,3%? Относительная плотность вещества по водороду 28.

§ 32.4. Химическая связь в органических соединениях

Ковалентная связь
Сигма (σ)- и пи (π)-связи
Полярность связи (смещение электронной плотности)
Электроотрицательность

Мы начинаем этот параграф с таблицы 32.2, в которой указано, какой пройденный вами в основной школе материал будем использовать и что нового собираемся рассказать в курсе 11 класса.

Таблица 32.2

Учебник 9 класса	Учебник 11 класса
§ 18.3. Ионная и ковалентная связь	§ 32.4. Химическая связь в органических соединениях
§ 19.5. Азот как простое вещество	
§ 20.2. Еще раз об углероде	§ 32.6. Гибридизация атомных орбиталей
§ 20.3. Строение углеводородов. 1. Гомологи	§ 32.7. Теория строения органических соединений
§ 20.4. Строение углеводородов. 2. Изомеры	

До сих пор для объяснения образования химической связи мы использовали в основном метод молекулярных орбиталей. При этом мы объясняли образование ковалентной связи как переход электронов с атомных орбиталей (АО) на связывающие молекулярные с более низкой энергией, чем исходные атомные. Этот метод мы использовали и для описания молекулы метана (§ 20.3).

В то же время существует и другой подход, основанный на методе валентных связей, широко используемый в органической химии. В этом методе предполагается, что ковалентная связь образуется за счет «обобществления» неспаренных валентных электронов двух атомов. Например:

$$H\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow H{:}CH_3\ (H{-}CH_3);$$

$$H_3C\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow H_3C{:}CH_3\ (H_3C{-}CH_3).$$

Выбор метода при решении конкретной задачи определяется соображениями удобства его использования. При рассмотрении электронного строения органических соединений чаще используется метод валентных связей.

В приведенных примерах между атомами образовывалась одинарная (или ординарная*) связь. Такая связь называется σ(сигма)-связью.

σ-Связь образуется в результате перекрывания орбиталей двух атомов вдоль линии, соединяющей их ядра. Подобным образом могут перекрываться две *s*-АО, *s*- и *p*-АО, две *p*-АО и др. На рисунке 32.1 приведены примеры.

---

* Ординарный — обыкновенный, заурядный.

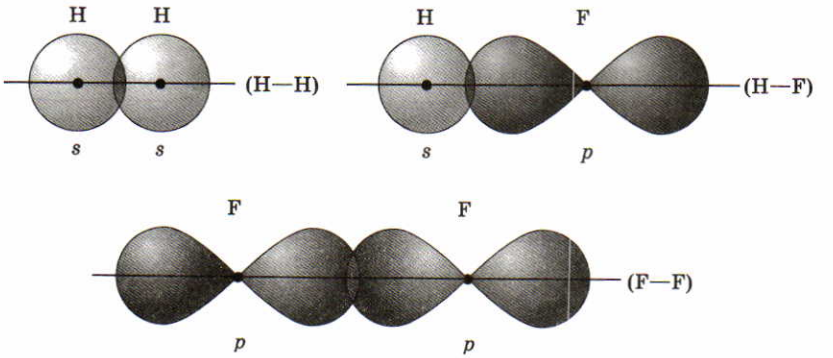


Рис. 32.1. *Примеры перекрывания АО с образованием σ-связей*

Общее в описанных связях — максимум электронной плотности возникает на линии, соединяющей ядра.

p-Орбитали взаимодействующих атомов могут располагаться не по направлению друг к другу (как это происходит при образовании σ-связи), а параллельно. В этом случае реализуется боковое перекрывание этих АО с образованием двух максимумов электронной плотности, расположенных симметрично относительно линии, соединяющей ядра, как показано на рисунке 32.2. Образовавшаяся таким способом связь называется π-связью.

Если между атомами (любыми, не только углерода) возникает одинарная связь, то это всегда σ-связь. Двойная связь осуществляется одной σ-связью и одной π-связью. И наконец, тройная связь — это одна σ- и две π-связи.

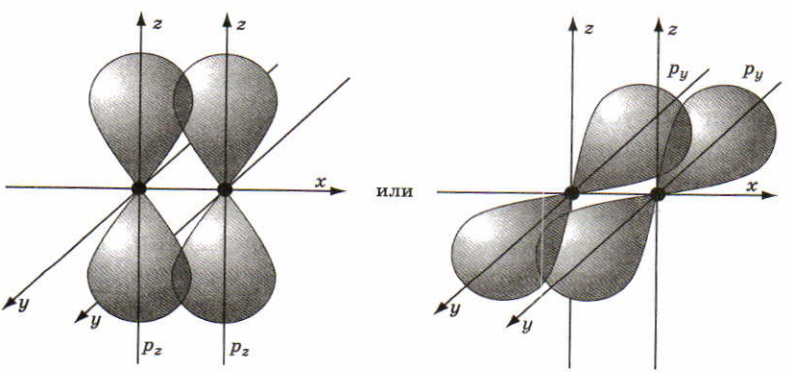


Рис. 32.2. *Примеры перекрывания АО с образованием π-связей*

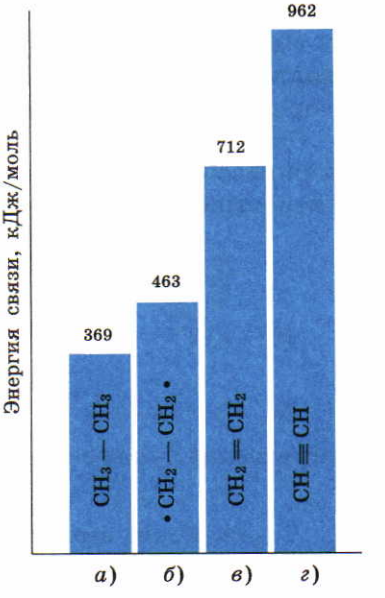


Рис. 32.3. *Энергии связей между атомами углерода в молекулах: а — этана, одинарная связь; б — в радикале* $\cdot CH_2-CH_2\cdot$*, одинарная связь; в — этилена, двойная связь; г — ацетилена, тройная связь*

Чем выше кратность связи, тем, очевидно, прочнее связь (рис. 32.3). В то же время вы видите, что даже как будто одинаковые связи С—С различаются в зависимости от заместителей у атомов углерода (сравните энергии этих связей в случаях *а* и *б* на рис. 32.3). Ранее мы отмечали этот факт, когда рассказывали о крекинге углеводородов (см. § 20.9). Точно так же несколько отличаются и энергии связи С—Н (ранее мы уже говорили о большей реакционноспособности атома водорода, соединенного с третичным атомом углерода, чем со вторичным и тем более первичным (см. § 20.4), и позже (в § 33.2) поговорим еще).

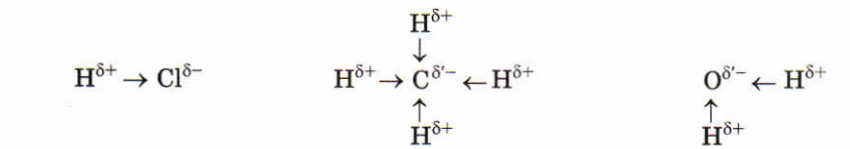
Важной характеристикой химической связи, кроме энергии, является ее полярность.

В § 18.3 мы говорили, что при образовании химической связи между разными (а не одинаковыми) атомами максимум электронной плотности обязательно смещен к одному из них. Эта способность оттягивать на себя электроны, находящиеся на молекулярной орбитали в совместном, так сказать, владении, называется электроотрицательностью химического элемента или атома. Чем более электроотрицателен по отношению к партнеру атом данного элемента, тем сильнее электронная плотность смещена к нему.

Обратите внимание, что элементы-неметаллы, наиболее часто входящие в состав органических соединений (кислород, галогены, азот, но не водород), имеют бóльшую электроотрицательность, чем углерод. Это значит, что на соответствующих связях максимумы электронной плотности смещены к ним. На них возникает некоторый отрицательный заряд, который

может действовать ориентирующим образом на полярные реагенты. Однако этот заряд невелик, и связи между атомами неметаллов в органических соединениях обладают в большинстве случаев малой полярностью.

Смещение электронной плотности на химических связях обычно изображается стрелкой, направленной острием к более электроотрицательному атому, например:



где греческая буква δ обозначает эффективный заряд на атоме.

◆ **1***. Какие свойства молекулы определяются прочностью химической связи в ней?

2*. В каких единицах измеряется прочность химической связи?

3. Длина химической связи в углеводородах между атомами углерода (межъядерное расстояние) в зависимости от кратности может составлять 134, 120 или 154 пм. Каковы длины связей между атомами углерода в этане, этилене и ацетилене?

4. Как прочность (энергия разрыва) химической связи связана с ее длиной?

5*. Во сколько раз энергия связи между атомами углерода в молекуле этилена больше, чем в молекуле этана?

6. Во сколько раз энергия связи между атомами углерода в молекуле ацетилена больше, чем в молекуле этана? Почему не в 3 раза?

7. Сколько σ- и π-связей в молекулах:

а) пропена $CH_3—CH=CH_2$;

б) пропина $CH_3—C\equiv CH$;

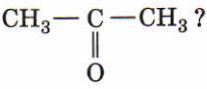
в) дивинила $CH_2=CH—CH=CH_2$?

8*. Среди следующих молекул укажите те, в которых имеются атомы водорода, энергия связи которых с атомами углерода различна (изобразите структурные формулы и укажите эти атомы):

а) C_2H_6, C_3H_8, $CH_3—CH=CH_2$, C_6H_6;

б) C_3H_6, CH_2Cl_2, CH_3CH_2Cl, C_2H_2.

◆ **9*.** Сколько σ- и π-связей в молекулах:
а) хлорэтана; б) ацетона



▲ **10*.** Сформулируйте определение электроотрицательности.

◆ **11*.** Какие свойства молекулы определяются полярностью связей в ней?

◆ **12*.** Какие свойства вещества определяются полярностью его молекул?

◆ **13*.** В каких единицах измеряется полярность химической связи?

14. Какой химический элемент обладает наибольшей электроотрицательностью? наименьшей? Как это связано со строением их атомов?

15. Укажите смещение электронной плотности на связях в молекулах H_2O, CH_3Cl, CO_2, HCHO.

§ 32.5. Геометрия молекулы. Концепция гибридизации

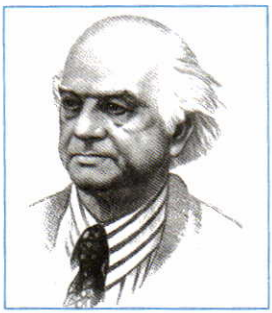
Направленность ковалентной связи
Геометрия молекулы
Гибридизация
sp-, sp^2-, sp^3-гибридные АО

Ковалентные связи в молекулах, содержащих больше двух атомов, имеют вполне определенную направленность в пространстве, т. е. располагаются в пространстве под определенными углами друг к другу. Эти углы и длины связей определяют геометрию молекулы.

Наиболее распространенное объяснение направленности ковалентных связей в молекулах органических веществ основано на концепции* гибридизации** атомных орбиталей, предложенной в 1931 г. Л. Полингом.

* Концепция (от лат. *conseptio* — понимание, система) — определенный способ объяснения какого-либо явления.

** Гибридизация — процесс получения гибридов. Гибрид — животное или растение, полученное от скрещивания представителей разных пород, сортов и т. п. (см.: *Ожегов С. И.* Словарь русского языка).



ЛАЙНУС ПОЛИНГ
(1901—1994)

Американский физик и химик. Автор первых фундаментальных исследований по применению квантовой механики к описанию химической связи (метод валентных связей). Автор теории резонанса, концепции о гибридизации АО, шкалы электроотрицательностей, фундаментальных трудов по структуре белков, иммунохимии, молекулярной генетике. Нобелевская премия по химии (1954) и Нобелевская премия мира (1962).

Сущность концепции гибридизации заключается в допущении того, что в процессе образования химических связей происходит смешение различавшихся по форме и энергии разных атомных орбиталей с появлением новых гибридных АО. В результате валентные электроны оказываются не на чистых *s*- и *p*-АО, а на одинаковых гибридных. При этом новых гибридных орбиталей образуется столько, сколько орбиталей участвует в их образовании.

Атом углерода может находиться в трех гибридных состояниях: sp^3, sp^2, sp.

При образовании атомом углерода химических связей с четырьмя другими атомами подвергаются гибридизации все четыре его орбитали внешнего энергетического уровня и образуются четыре гибридные sp^3-АО. Происходит так называемая sp^3-гибридизация атома углерода, показанная на рисунке 32.4.

sp^3-Гибридные орбитали располагаются в пространстве симметрично и направлены в вершины тетраэдра. Угол между связями (тетраэдрический) составляет $109°28' \approx 109{,}5°$*.

На рисунке 32.5 представлена схема образования четырех σ-связей С—Н (sp^3—s) в молекуле метана.

При образовании атомом углерода химических связей с тремя другими атомами смешиваются одна *s*- и две *p*-АО внешнего энергетического уровня и образуются три гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости, с углами между ними 120°. Оставшаяся негибридизированная *p*-АО ориентирована перпендикулярно этой плоскости. На рисунке 32.6 показана sp^2-гибридизация атома углерода. На рисунке 32.7 представлена схема образования четырех σ-связей С—Н (sp^2—s) и одной σ-связи С—С (sp^2—sp^2) в молекуле этилена.

---

* Напомним, что тетраэдрический угол равен $\arccos \frac{1}{3} = 109°28'$.

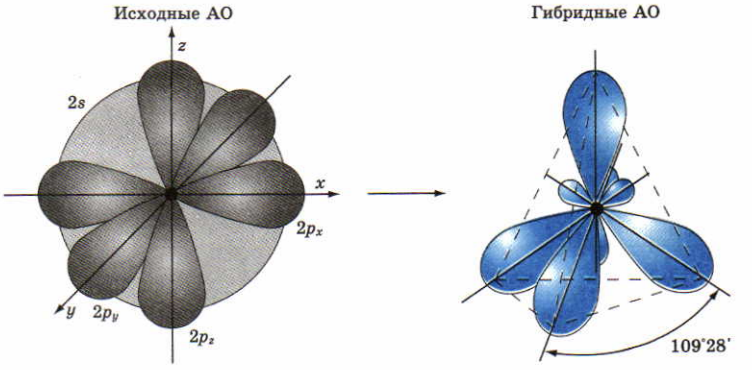


Рис. 32.4. sp^3*-Гибридизация атома углерода*

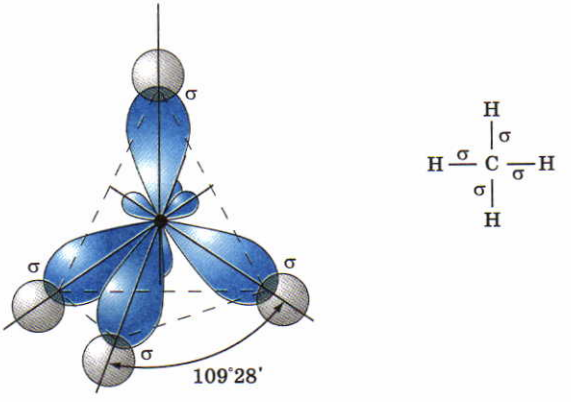


Рис. 32.5. σ*-Связи в молекуле метана*

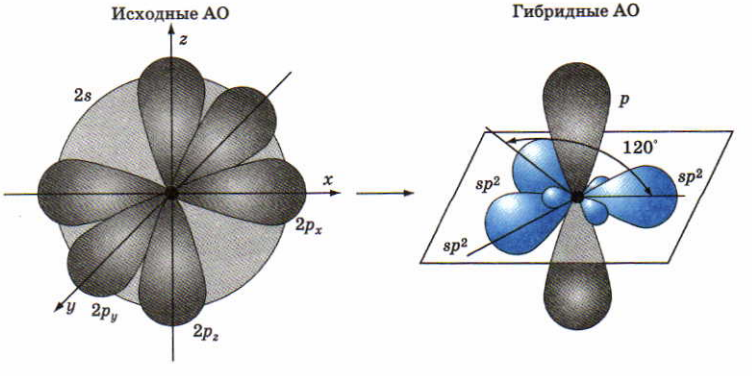


Рис. 32.6. sp^2*-Гибридизация атома углерода*

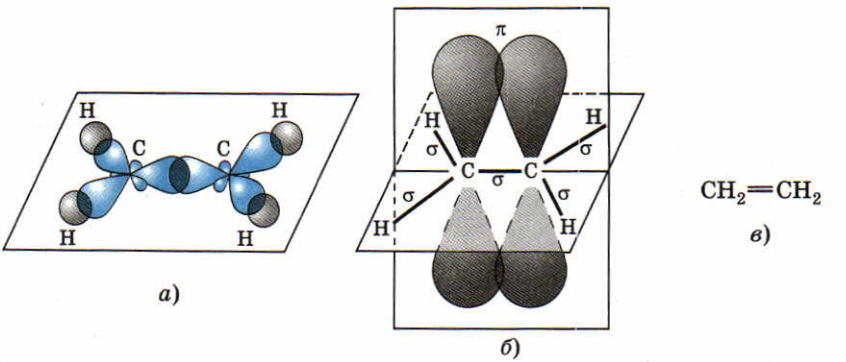


Рис. 32.7. *Схема образования химических связей в молекуле этилена: а — σ-связей; б — π-связей; в — структурная формула этилена*

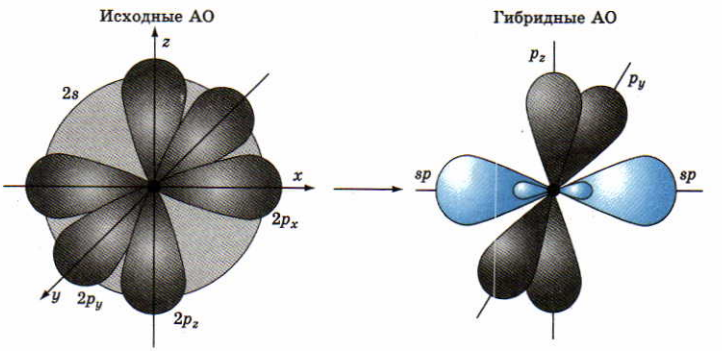


Рис. 32.8. *sp-Гибридизация атома углерода*

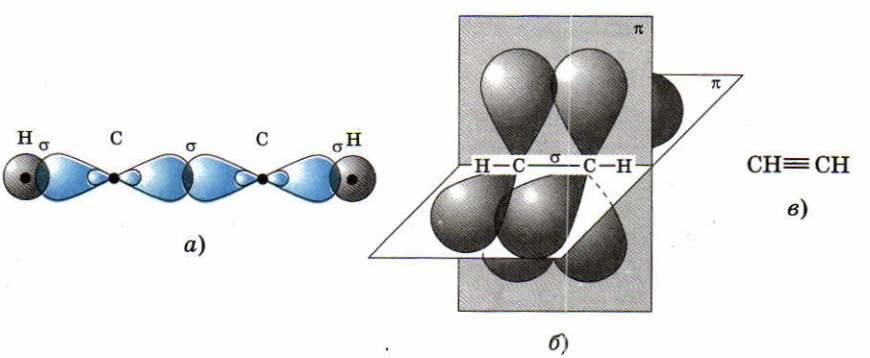


Рис. 32.9. *Схема образования химических связей в молекуле ацетилена: а — σ-связей; б — π-связей; в — структурная формула ацетилена*

Если атом углерода соединяется только с двумя другими атомами, то его АО подвергаются *sp*-гибридизации — смешиваются одна *s*- и одна *p*-АО с образованием двух гибридных орбиталей, расположенных под углом 180° между ними (вдоль одной линии). Негибридизированные *p*-АО располагаются перпендикулярно к этой линии. На рисунке 32.8 показана *sp*-гибридизация атома углерода, а на рисунке 32.9 — схема образования связей в молекуле ацетилена, где она проявляется.

◆ Свойства атома углерода в некоторой степени зависят от состояния гибридизации его АО. Так, наибольшей электроотрицательностью обладает атом углерода в состоянии *sp*-гибридизации (табл. 32.3). Мы здесь хотели бы подчеркнуть, что электроотрицательность химического элемента зависит не только от свойств его собственных атомов, но и от того, в состав какого соединения этот элемент входит.

Таблица 32.3

Тип гибридизации атома С	Валентный угол (угол между гибридными АО)	Молекула	Длина связи между атомами С, нм	Энергия связи между атомами С, кДж/моль	Электроотрицательность атома С, относит. единицы
sp^3	109,5°	$CH_3—CH_3$	0,154	369	2,50
sp^2	120°	$CH_2=CH_2$	0,134	712	2,69
sp	180°	$CH\equiv CH$	0,120	962	2,75

▲ **1.** Возможна ли гибридизация АО в атоме водорода?

▲ **2.** Какова гибридизация АО атома азота в молекуле аммиака?

▲ **3.** Укажите гибридизацию АО атомов углерода в молекуле:

а) пропена $CH_3—CH=CH_2$;

б) бутина-1 $C_2H_5—C\equiv CH$.

4*. Каковы углы ∠HCH и ∠ HCC в молекуле этана?

5*. Каковы углы ∠ HCH и ∠ HCC в молекуле этилена?

6. Каков угол ∠ HCC в молекуле ацетилена?

7. Каковы углы ∠ HCH, ∠ HCC и ∠ HCCl в молекуле хлорэтана?

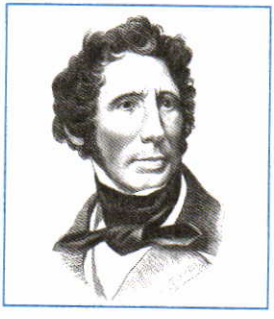
8*. Что общего в строении молекул аммиака и метана? Чем они отличаются по строению?

§ 32.6. Теория строения органических соединений

Теория строения
Химическое строение молекулы

Становление органической химии как отдельной области химии произошло в первой половине XIX в. Успехи в получении все новых и новых соединений, которым, как оказалось, нет числа, могли завести развитие науки в тупик.

Немецкий химик Ф. Вёлер в письме к Й. Я. Берцелиусу в 1835 г. писал: «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она представляется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть».



ФРИДРИХ ВЁЛЕР
(1800—1882)

Немецкий химик. В 1824 г. открыл циановую кислоту HNCO, а в 1828 г., выпаривая раствор аммонийной соли этой кислоты, получил мочевину:

$$NH_4NCO \rightarrow CO(NH_2)_2.$$

Это было первое органическое вещество, полученное из неорганического без привлечения «жизненной силы», что имело принципиальное значение для освобождения химии от мистики.

ЙЕНС ЯКОБ БЕРЦЕЛИУС
(1779—1848)

Шведский химик. Один из основателей современной химии. Мы пользуемся его символикой химических элементов. Развивал электрохимическую теорию химической связи. Впервые применил законы неорганической химии к органическим соединениям.

Нитью Ариадны, которая помогла химикам, как Тезею, найти выход из лабиринта, стала теория химическо-

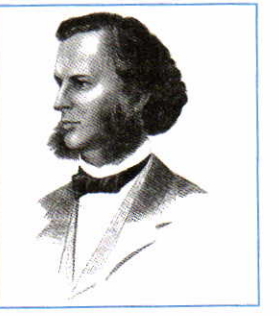
го строения органических соединений. Предпосылками для ее создания стали следующие факты:

1. Установление различия между атомом и молекулой, которое было окончательно сформулировано в 1860 г. на Международном съезде химиков.

2. Введение понятия «валентность» (Э. Франкланд, 1852).

3. Установление четырехвалентности углерода в органических соединениях (Ф. Ке́куле и А. Ко́льбе, 1857).

ФРИДРИХ АВГУСТ КЕКУЛЕ (1829—1896)



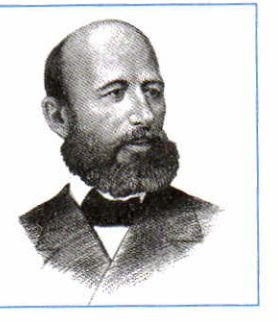
Немецкий химик. В 1855 г. предложил циклическую форму молекулы бензола. Создатель теории ароматических соединений. Вместе с А. Кольбе высказал предположение о четырехвалентности углерода.

АДОЛЬФ ВИЛЬГЕЛЬМ ГЕРМАН КОЛЬБЕ (1818—1884)

Немецкий химик. Вместе с Ф. Кекуле высказал предположение о четырехвалентности углерода. Предсказал (1857) существование вторичных и третичных спиртов. Синтезировал ряд кислот. Реакция Кольбе — реакция электрохимического окисления солей карбоновых кислот с получением углеводородов:

$$2RCOO^- - 2\bar{e} \rightarrow R—R + 2CO_2.$$

АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ БУТЛЕРОВ (1828—1886)



Русский химик. Один из создателей теории строения органических соединений (1861). Первым объяснил явление изомерии (1864), получил изобутилен и открыл реакцию его полимеризации. Впервые синтезировал многие органические соединения. Создал школу русских химиков, в числе его учеников был В. В. Марковников.

4. Возможность образования связей С—С (Ф. Кекуле и А. Купер, 1858).

Кардинальное решение проблемы строения органических соединений было предложено нашим соотечественником профессором А. М. Бутлеровым в начале 60-х гг. XIX в.

Основные положения теории Бутлерова:

1. Атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке с помощью химических связей в соответствии с их валентностью. При этом углерод (в органических соединениях) всегда четырехвалентен. Разные связи имеют неодинаковую энергию, чем объясняется различная реакционная способность соединений.

2. Свойства вещества зависят не только от его химического состава, но и от порядка соединения атомов в молекуле, т. е. от ее химического строения. А. М. Бутлеров, таким образом, предсказал и объяснил существование изомерии органических соединений.

3. Атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга.

4. Химическое строение вещества можно установить на основе знания его свойств.

В настоящее время, когда мы в значительной мере знаем, как соединены атомы в молекуле, положения теории А. М. Бутлерова для нас практически очевидны. Но в то время, когда существование атомов еще было гипотезой, хотя и хорошо обоснованной... теория строения сыграла в органической химии почти ту же роль, что и периодический закон в неорганической химии.

1. Что такое химическое строение молекулы?

2. Сформулируйте, в чем состоит сходство и различие между атомом и молекулой.

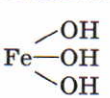
▲ 3. Все ли атомы водорода равноценны (в химическом отношении) в нижеперечисленных молекулах? Если нет, укажите «разные» атомы водорода в каждой из приведенных молекул:

$$CH_4,\ C_2H_4,\ C_3H_8,\ CH_3OH,\ C_2H_5OH.$$

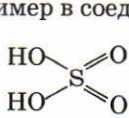
4. Ниже приведено несколько формул органических соединений. Два из них имеют изомеры. Найдите их и нарисуйте структурные формулы:

$$CH_4,\ C_3H_6,\ C_3H_8,\ C_4H_{10},\ CH_3OH.$$

▲ 5*. Является ли наличие гидроксильной группы в молекуле признаком кислоты или основания, например в соединениях:



и



?

Почему они обладают разными свойствами?

Глава 33

ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 33.1. Строение алканов

Парафины
Электронное строение
Скелет
▲ Конформеры
Изомерия
▲ Пространственная изомерия
▲ Оптическая (зеркальная) изомерия
Номенклатура

Предельные углеводороды (раньше называли парафинами*) — это углеводороды, молекулы которых содержат только простые (одинарные σ) связи С—С и С—Н. Говорят, что они «насыщены до предела», к их молекулам ничего не может присоединиться, иными словами, они не вступают в реакции присоединения.

Предельными углеводородами являются алканы и циклоалканы. Правда, несмотря на свою «предельность», циклоалканы способны к реакциям присоединения с разрывом кольца (см. § 33.4), поэтому к ним термин «парафины» («циклопарафины») применяется сравнительно редко. Раньше циклоалканы называли нафтенами**, так как впервые они были обнаружены в составе нефти В. В. Марковниковым.

* От лат. *parum affinus* — мало сродства или от греч. *парии* — бедные люди и *афинитатио* — сродство. Парафины — это бедные сродством, химически бездеятельные углеводороды.

** От греч. *naphtha* — нефть.

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ МАРКОВНИКОВ (1837—1904)

Русский химик. Ученик А. М. Бутлерова. На основании собственных экспериментальных исследований сформулировал правило о направлении реакций замещения и присоединения по двойным связям. Исследовал (с 1880) состав нефти, заложив основы нефтехимии как самостоятельной науки. Открыл в бакинской нефти (1883) новый класс органических соединений, названных нафтенами.

Алканы, или парафины, — предельные углеводороды, состав молекул которых отвечает общей формуле C_nH_{2n+2}. Они образуют гомологический ряд метана. Названия первых четырех членов ряда — исторические, а последующих производятся от соответствующих греческих числительных с добавлением окончания *-ан* (табл. 33.1).

Молекулы алканов могут иметь неразветвленные и разветвленные цепи из атомов углерода, соединенных между собой σ-связями. Атомные орбитали этих атомов, не перекрывающиеся между собой (между атомами углерода), участвуют в образовании σ-связей с атомами водорода, как показано (естественно, схематически, с помощью гибридных sp^3-орбиталей) на рисунке 33.1.

Обсудим особенности строения молекул алканов.

Вокруг каждого атома углерода имеются по четыре максимума электронной плотности в соответствии с тем, что он образует четыре эквивалентные σ-связи. Поэтому углы между этими связями тетраэдрические (109,5°), что, естественно, нельзя изобразить на плоском рисунке, и придется об этом все время помнить. Итак, углеродный скелет зигзагообразен с углом $\angle$ CCC = 109,5°.

Особенностью σ-связей является то, что максимум электронной плотности в них расположен симметрично относительно оси, соединяющей ядра связываемых атомов. Поэтому при вращении атомов вокруг этой оси не будет изменяться перекрывание орбиталей, не будут изменяться валентные углы и длины связей. И углеродный скелет может иметь не только вытянутую форму, но и изогнутую, как показано на рисунке 33.2.

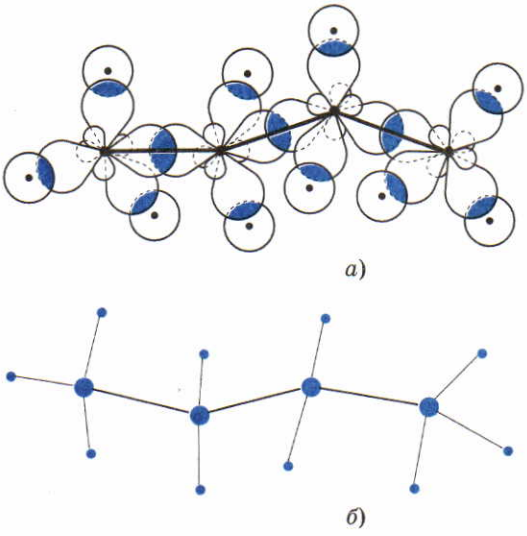


Рис. 33.1. Строение молекулы бутана: а — перекрывание АО; б — «скелет» молекулы

▲ Энергетически эти формы очень мало отличаются друг от друга и в результате теплового движения испытывают непрерывные конформационные* превращения.

▲ Дадим такое определение: конформеры — это геометрические формы молекулы, переходящие друг в друга за счет вращения фрагментов молекулы вокруг σ-связей без изменения валентных углов и длин связей.

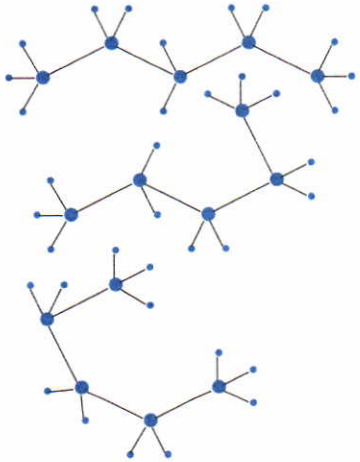


Рис. 33.2. Конформеры пентана

▲ Разность энергий между конформерами имеет тот же порядок, что и энергия теплового движения (несколько килоджоулей на моль). Поэтому при обычных температурах нельзя выделить отдельные конформеры. При этом следует сказать, что в состоянии энергетически более выгодной конформации молекулы пребывают больше времени.

▲ В результате таких практически свободных превращений (поворотов) молекулы алканов в жидком (расплавленном или рас-

---

*От лат. *conformatio* — форма, построение, расположение.

творенном) или газообразном состоянии представляют собой смеси конформеров. Если же молекулы достаточно длинны, то они скручиваются (в клубки). Интересно, что наиболее устойчивой формой такого клубка оказывается «боб» с отношением осей приблизительно 6 : 2,3 : 1 (рис. 33.3).

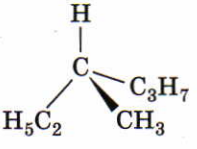
Рис. 33.3. *Равновесное состояние очень длинной молекулы алкана*

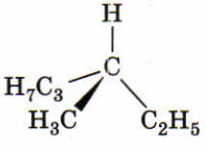
▲ Конформеры часто также называют пространственными поворотными изомерами.

◆ Еще одним видом пространственной, или стерео-, изомерии является оптическая, или, что то же самое, зеркальная.

◆ Оптические изомеры (*вы помните, что это такое?*) имеют одинаковое химическое строение, но отличаются расположением отдельных частей молекулы так, что представляют собой взаимные зеркальные отражения (как, например, правая и левая рука). Чтобы обладать таким свойством, молекулы оптических изомеров должны содержать так называемый асимметрический атом углерода. Асимметрическим называется атом, связанный с четырьмя разными заместителями.

◆ В качестве примера рассмотрите оптические изомеры 3-метилгексана (чтобы лучше представить наличие четырех разных заместителей, назовем его метилэтилпропилметан):





◆ Оптические изомеры не отличаются ни по физическим (кроме оптических), ни по химическим свойствам. В то же время они могут иметь различную биологическую активность.

При неизменном составе молекулы углеродный скелет, помимо конформационных изменений, может иметь разное строение благодаря возможности разветвления цепи — это один из видов структурной изомерии (табл. 33.1).

Таблица 33.1

Названия и число структурных изомеров некоторых углеводородов ряда метана C_nH_{2n+2}

n	Название *н*-алкана	Число изомеров
1	Метан	1
2	Этан	1
3	Пропан	1
4	Бутан	2
5	Пентан	3
6	Гексан	5
7	Гептан	9
8	Октан	18
9	Нонан	35
10	Декан	75
15	Пентадекан	4347
20	Эйкозан	366 319
25	Пентакозан	36 797 588
70	Гептаконтан	$5 \cdot 10^{226}$
100	Гектан	—

Найдите в § 20.4 и на первом форзаце данного учебника правила, которые позволяют дать названия разным изомерам, и используйте их при выполнении заданий. Здесь можно только отметить, что если соединение имеет всего два изомера, то часто соединение с неразветвленной цепью называется «нормальным» (*н*-алканом), а с разветвленной — *изо*алканом. *В ряду метана это относится к...*

1. Что такое гомологический ряд? Какие вещества называются гомологами?

▲ **2.** Нарисуйте несколько конформеров бутана.

▲ **3.** Нарисуйте еще хотя бы один конформер пентана, кроме показанных на рисунке 33.2.

▲ **4*.** Объясните невозможность существования структурных изомеров и возможность существования конформеров этана. Нарисуйте, если сможете, две крайние формы.

5*. Почему равновесное состояние длинной молекулы алкана «боб», а не вытянутая «веревка»?

▲ **6.** Выберите правильное определение.

Конформеры — это молекулы:

а) углеводородов, отличающиеся расположением атомов в пространстве;

б) вещества, отличающиеся друг от друга относительным пространственным положением атомов, переходящие друг в друга за счет вращения фрагментов молекул вокруг σ-связей, при сохранении значений длин связей и углов между ними;

в) углеводородов, содержащих разное число атомов;

г) углеводородов, имеющих одинаковый состав, но разное строение углеродного скелета;

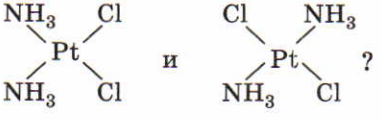
д) отличающиеся между собой на целое число групп $—CH_2—$.

7. Что такое изомеры?

8. Изобразите структурные формулы *н*-бутана и изобутана.

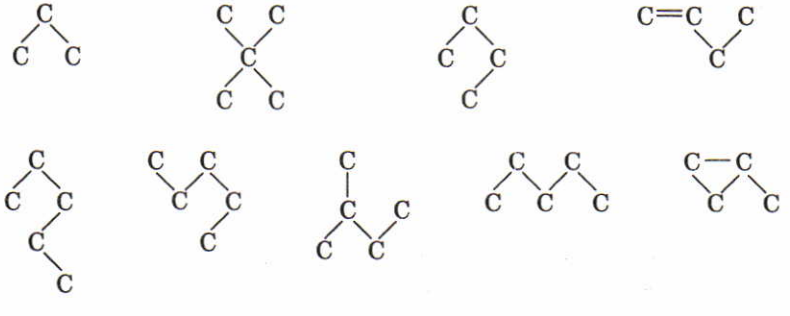
9. Существуют ли изомеры среди неорганических соединений?

◆ **10*.** Являются ли изомерами следующие плоские комплексы платины:

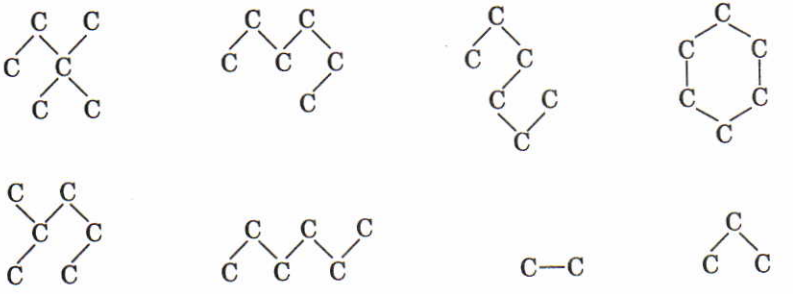


11. Явление изомерии значительно более распространено в органической химии, чем в неорганической. Почему?

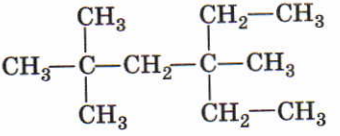
▲ **12.** Среди веществ, формулы которых показаны ниже (для большей наглядности рисунка атомы водорода при атомах углерода, как обычно это делается, опущены), найдите триаду структурных изомеров и триаду конформеров.



▲ **13.** То же задание, что и предыдущее, для следующих соединений:



◆ **14. РГМУ.** Назовите по систематической номенклатуре следующее соединение:



▲ **15.** При сжигании 5,00 г углеводорода образовалось 14,67 г углекислого газа и 9,00 г воды. Какова молекулярная формула вещества, если его плотность по воздуху 1,034?

§ 33.2. Физические свойства алканов

Алканы — вещества молекулярного строения. Поэтому их физические свойства определяются сравнительно слабыми межмолекулярными силами, о чем мы говорили в § 16.2, причем в качестве примера использовали свойства именно алканов.

Чтобы реально представить эти свойства, вспомните о природном газе, используемом не только в промышленности, но и в быту, метане (углеводород с малой молекулярной массой), бензине (в основном смесь алканов с цепями, содержащими от 5 до 10 атомов С), парафине (смесь углеводородов с относительно длинными молекулами с 20—30 атомами углерода в цепи) и полиэтилене, молекулы которого содержат (в зависимости от сорта) от 1500 до 60 000 атомов углерода.

О свойствах молекулярных веществ в зависимости от их молекулярной массы говорилось также в § 16.2.

Отметим еще, что, несмотря на одинаковую молекулярную массу, изомеры имеют заметно различающиеся физические свойства из-за того, что они по-разному упакованы в кон-

денсированном (жидком или твердом) состоянии (в этом состоянии молекулы касаются друг друга) и потому по-разному между собой взаимодействуют (табл. 33.2).

Таблица 33.2

Некоторые физические свойства изомерных бутанов

Изомер	$T_{кип}$, °C	$T_{пл}$, °C	ρ, г/см^3 при −20 °C	Растворимость, мл газа в 100 мл этанола при 17 °C и 1,02 атм
н-Бутан	−0,5	−138,4	0,622	1813
Изобутан	−11,7	−159,6	0,604	1346

▲ Полезным на практике свойством твердых алканов является их способность сплавляться между собой, образуя неограниченные как жидкие, так и твердые растворы. Жидкие алканы также практически неограниченно растворяют в себе как жидкие, так и твердые парафины. Это свойство, в частности, используется для очистки поверхности предметов, загрязненных минеральным маслом (смесь жидких алканов и некоторых других соединений, выделенных из нефти и некоторых других природных веществ), или, например, битумом (смесь твердых алканов и других углеводородов, также полученная из нефти) с помощью керосина или бензина.

1*. Какое вещество и почему кипит при более высокой температуре: а) HCl или HBr; б) HF или HCl; в) HF или KF?

2. Температуры кипения (в случайном порядке) пропана, пентана, гептана и нонана (°C): 98, 151, 36, −42. Каковы температуры кипения каждого из названных углеводородов?

3. Температуры кипения (в случайном порядке) метана, пропана, пентана и гептана (°C): 98, −89, 36, −42. Каковы температуры кипения каждого из названных углеводородов?

4*. Температура плавления гектана $C_{100}H_{202}$ равна 115 °C. А температура кипения неизвестна. Почему?

5*. Имеют ли запах алканы? Если имеют, то какой?

6. Между какими молекулами прочнее межмолекулярные связи — *н*-бутана или изобутана? (Для ответа воспользуйтесь данными табл. 33.2.)

7*. Для очистки поверхности металлического предмета от минерального масла используется бензин. Но теперь предмет окажется загрязненным бензином. Или нет?

§ 33.3. Химические свойства алканов*

Реакции изомеризации
Октановое число
Реакции дегидрирования

Мы уже неоднократно говорили о химической инертности алканов-парафинов. В обычных условиях они не взаимодействуют даже с концентрированными растворами кислот и щелочей, не окисляются перманганатом калия и т. д.

Однако эта инертность относительна. И можно проводить реакции даже с самыми малореакционноспособными веществами, в том числе алканами. Для этого используют известные способы увеличения скорости реакции: повышение температуры, концентрации, давления, применение катализа, сильное освещение, действие радиации и др.

При нагревании алканов на воздухе они, как вы, конечно, знаете, *загораются*, при этом в качестве продуктов получаются углекислый газ и вода. Например:

$$2C_6H_{14} + 19O_2 = 12CO_2 + 14H_2O + 8280 \text{ кДж}.$$

И одно из основных применений углеводородов — это получение энергии.

В то же время из-за горючести углеводородов существует опасность взрывов как при их получении, так и при применении. Смеси газообразных углеводородов с воздухом взрывоопасны, что нередко является причиной несчастных случаев. Известны нередкие, к сожалению, взрывы метана в угольных шахтах, а также в жилых домах, приводящие к человеческим жертвам.

Однако не любые смеси горючего газа с кислородом взрывоопасны. В таблице 33.3 приведено несколько примеров границ воспламенения газовых смесей с воздухом. Если в смеси находится горючий газ в концентрации меньше низшего предела или больше высшего предела, указанного для границы воспламенения, то смесь безопасна (см. также § 20.7).

При большом избытке углеводорода в реакционной смеси образуются продукты частичного окисления. Например, в метаново-кислородной смеси при 340 °С, давлении 10,6 МПа и объемном соотношении $CH_4 : O_2 = 9 : 1$ происходят реакции (без катализатора):

* Приводимые в этом параграфе цифры, как и во всех остальных параграфах, это не предмет для запоминания. Нам хотелось бы, чтобы наш читатель мог представить (а отнюдь не запомнить), чем действительно отличаются свойства одного вещества от свойств другого, оценить реальные условия проведения тех или иных реакций.

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + 2H_2O\ (22\%);$$

$$2CH_4 + O_2 \rightarrow \underset{\text{Метанол}}{2CH_3OH}\ (17\%);$$

$$CH_4 + O_2 \rightarrow \underset{\text{Формальдегид}}{HCHO} + H_2O\ (0{,}75\%)$$

(числа в скобках — относительный выход; кроме указанных продуктов образуются и другие, главным образом CO_2 и H_2O).

Таблица 33.3

Границы воспламенения газовых смесей с воздухом (объемная доля газа, %)

Газ	Нижняя граница	Верхняя граница
Метан	4,5	14
Ацетилен	6	12
Водород	24	70
Оксид углерода (II)	25	70

В промышленной практике окисление алканов в газовой фазе ведут в условиях значительного избытка углеводорода без катализаторов под давлением при 330—370 °С. Затем продукты (чтобы не сгорели) быстро охлаждают (проводят так называемую закалку* реакционной смеси), впрыскивая воду.

Важными для практического использования являются реакции галогенирования, которые идут при освещении или сильном нагревании, например:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CCl_4.$$

Такую форму записи схем уравнений реакций мы часто будем использовать. Здесь над стрелкой указан реагент, а под ней — побочный, т. е. неглавный в данном случае, продукт реакции. Уравнение первой реакции из написанной выше схемы превращений в обычной форме выглядит так:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl.$$

---

* Закалка — быстрое охлаждение вещества (материала) или смеси веществ от высокой температуры, при которой химические реакции идут, до температуры, когда они не идут. Таким образом может быть зафиксировано высокотемпературное состояние системы. Вы наблюдали явление закалки пламени свечи направляя его на холодную поверхность; при этом фиксировался промежуточный продукт горения углеводородов — углерод в виде копоти.

Эти реакции, как и подавляющее большинство реакций с участием углеводородов, идут по радикальному механизму.

▲ Атомы водорода в алканах, кроме метана и этана, не совсем одинаковы в смысле реакционноспособности, так как энергии их связей зависят от того места в углеводородной цепочке, которое они занимают. Прочнее всего они связаны с первичным атомом углерода, слабее всего — с третичным (рис. 33.4).

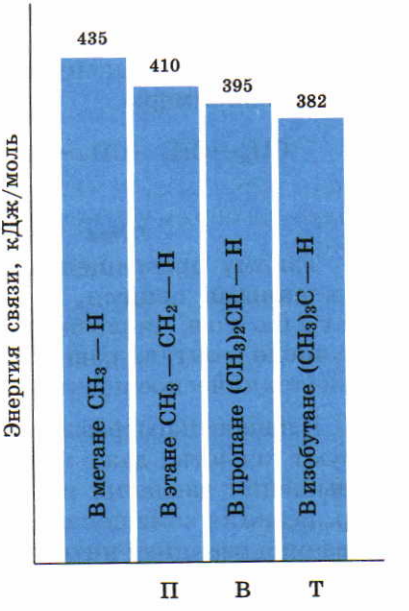
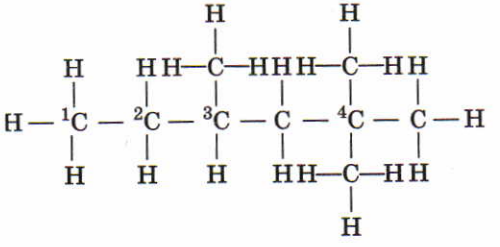
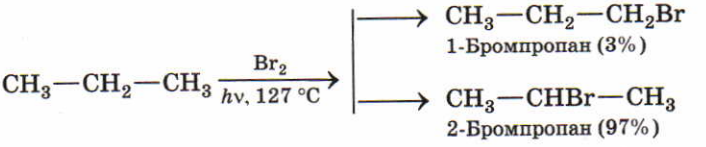


Рис. 33.4. Энергия отрыва атома водорода от различных атомов углерода: П — первичного; В — вторичного; Т — третичного

▲ Следующая формула напомнит вам, какие атомы углерода (они обозначены цифрами) называются первичными (1), вторичными (2), третичными (3) и четвертичными (4):



▲ В соответствии с вышесказанным при галогенировании более сложных, чем этан, алканов на галоген замещаются преимущественно более слабо связанные с углеродом атомы водорода. Так, при монобромировании пропана преимущественно образуется 2-бромпропан:



Важными реакциями в химии алканов с практической точки зрения являются реакции изомеризации, происходящие при повышенной температуре в присутствии катализатора, например:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightleftharpoons{AlCl_3,\ 100\ ^\circ C} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3.$$

Бутан — Изобутан

Такому превращению подвергают углеводороды с неразветвленными цепями, входящие в состав бензина. При этом октановое* число бензина повышается. Например, октановое число *н*-октана равно 19, а его изомера 2,2,4-триметилпентана (техническое название «изооктан») — 100.

◆ В начале параграфа было сказано, что на парафины не действуют кислоты, даже концентрированные. Но при небольшом повышении давления и температуры (до 140 °С) идет, например, реакция замещения с разбавленной азотной кислотой, называемая реакцией нитрования (реакция Коновалова):

$$CH_3—CH_3 + HO—NO_2 \rightarrow CH_3—CH_2—NO_2 + H_2O.$$

Нитроэтан

Естественно, что этим отнюдь не исчерпаны все реакции, возможные с участием алканов. Напомним вам о реакциях крекинга, описанных в § 20.8. Здесь выбраны лишь самые важные практически, и наш выбор не мог не быть до некоторой степени субъективным.

МИХАИЛ ИВАНОВИЧ КОНОВАЛОВ (1858—1906)

Русский химик. Ученик В. В. Марковникова. Основные исследования посвящены действию азотной кислоты на органические соединения. Своей реакцией (нитрование алканов азотной кислотой, 1888) он, по словам Н. Д. Зелинского, «оживил химических мертвецов», какими в то время считали парафиновые углеводороды.

* Чем больше октановое число бензина, тем его качество выше, потому что бензин с большим октановым числом позволяет использовать двигатели внутреннего сгорания с большей степенью сжатия горючей смеси, т. е. большей мощности. Увеличению степени сжатия мешает возникновение так называемой детонации (от фр. *détoner* — взрываться) — процесса химического превращения, распространяющегося со сверхзвуковой скоростью.

1. Откуда вы знаете, что алканы горят в атмосфере воздуха? Приведите примеры наблюдавшихся вами в действительности реакций.

2. Приведите пример из вашего личного опыта, который мог бы продемонстрировать нерастворимость алканов в воде.

3. Для чего нужно нагревание углеводородов для начала их реакции с кислородом? Ведь реакции горения сами по себе экзотермичны.

4. Как практически доказать, что при горении алканов образуются углекислый газ и вода?

5*. В каком агрегатном состоянии находятся продукты сгорания гептана?

6*. Что наблюдается, если пламя горящего сероводорода H_2S направить на холодную поверхность? Как называется такое явление?

7. В приведенной в тексте структурной формуле 2,2,4-триметилгексана отмечены лишь четыре атома углерода. Сделайте то же с остальными. Сколько в этой молекуле (всего) первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода?

▲ **8*.** При хлорировании изобутана образуются два изомерных хлоризобутана в соотношении 64 : 36. Какой из изомеров хлоризобутана будет преимущественно образовываться? Напишите уравнения возможных реакций и назовите продукты.

▲ **9.** При хлорировании пропана (на свету при 25 °С) образуются два вещества в количественном отношении 55 : 45. Напишите уравнения возможных реакций и назовите продукты.

◆ **10.** Напишите уравнение реакции нитрования изобутана. Какой изомер преимущественно образуется?

11*. Чему равны октановые числа автомобильных бензинов?

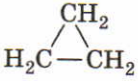
◆ **12*. РГУНГ.** Взята смесь этана и пропана объемом 672 л (н. у.). Продукты полного сгорания этой смеси обработали избытком гидроксида кальция, причем образовался осадок массой 8000 г. Найдите объем, приходящийся на долю этана в исходной смеси.

◆ **13*. РГУНГ.** При полном сгорании предельного углеводорода, взятого в количестве 0,1 моль, израсходован воздух объемом 56 л (н. у.). Найти химическую формулу углеводорода, считая, что в воздухе содержится 20% кислорода по объему.

§ 33.4. Циклоалканы

Циклоалканы — предельные углеводороды, имеющие замкнутую цепь атомов углерода, состав молекул которых отвечает формуле C_nH_{2n}.

Простейшим циклоалканом, очевидно, является циклопропан, содержащий трехчленное кольцо:

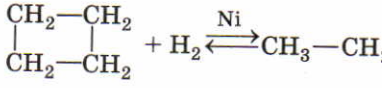


или

А в общем, известны циклы, содержащие до нескольких десятков атомов углерода.

▲ Как вы видите, углы между связями ∠CCC в циклопропане не равны естественному для атома углерода, окруженного четырьмя другими атомами, тетраэдрическому углу в 109,5°. Говорят, что связи в циклопропане «напряжены» и это приводит к значительно большей реакционноспособности циклопропана по сравнению с пропаном. При увеличении числа атомов углерода в цикле угол все более приближается к «естественному», а свойства алканов и циклоалканов сближаются.

▲ Есть один тип реакций, отличающих алканы от циклоалканов. С первыми реакции присоединения невозможны, а со вторыми они происходят. Например, реакция гидрирования:



▲ **1*.** Являются ли гомологами циклопропан и циклобутан? метилциклопропан и циклопропан?

▲ **2*.** Углы ∠CCC в циклогексане и высших циклоалканах равны тетраэдрическому. При каком варианте пространственного строения это возможно?

▲ **3*.** Один из циклоалканов (циклопропан и циклобутан) вступает в реакцию гидрирования (на Ni-катализаторе) при 80—120 °C, другой (с тем же катализатором) — при 180 °C. При какой температуре реагирует циклобутан?

▲ **4*.** При действии на один из циклоалканов (циклопропан и циклогексан) бромом на свету кольцо разрывается (идет реакция присоединения), а в другом происходит реакция замещения атома водорода на атом брома. Напишите уравнения соответствующих реакций.

▲ **5.** Приведите уравнение реакции хлорирования циклогексана.

▲ **6.** Напишите молекулярную, структурную формулы и название углеводорода, шаростержневая модель молекулы которого изображена на рисунке 33.5.

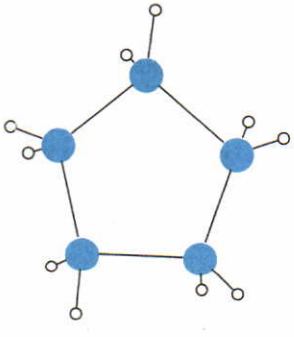


***Рис. 33.5.** Шаростержневая модель молекулы*

§ 33.5. Получение алканов и циклоалканов

▲ Реакция Вюрца

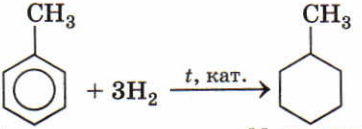
Главный источник получения алканов — нефть, а также природный газ, о чем достаточно подробно рассказывалось в § 20.6—20.8.

Некоторые алканы и циклоалканы получают из других соединений, особенно в научных целях, когда необходимо иметь чистое индивидуальное вещество определенного строения. Назовем лишь некоторые применяемые на практике реакции.

1. В лаборатории используют гидрирование алкенов. Например:

$$\underset{\text{Бутен-2}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} \underset{\text{Бутан}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3}.$$

Циклогексан и его производные получают гидрированием бензола и его производных:



Толуол — Метилциклогексан

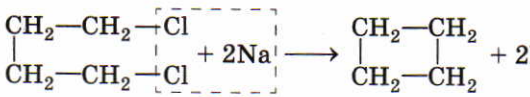
▲ 2. Реакция Вюрца — получение углеводородов действием на галогенозамещенные алканы металлическим натрием:

$$\underset{\text{Бромэтан}}{2C_2H_5Br} + 2Na \xrightarrow{t} \underset{\text{Бутан}}{C_4H_{10}} + 2NaBr.$$

ШАРЛЬ АДОЛЬФ ВЮРЦ (1817—1884)

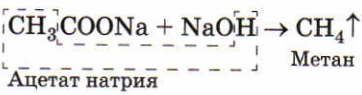
Французский химик. Открыл (1849) алкиламины. Разработал (1855) универсальный метод синтеза парафиновых углеводородов действием металлического натрия на галогеналканы. Синтезировал много соединений различных классов.

▲ Если использовать в качестве исходного дигалогеналкан, то среди других продуктов образуется циклоалкан, например:



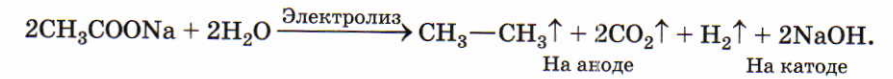
1,4-Дихлорбутан — Циклобутан

◆ 3. Сплавление безводных солей карбоновых кислот со щелочами, например:



Ацетат натрия — Метан

◆ 4. Электролиз растворов солей карбоновых кислот, например:



На аноде — На катоде

◆ 5. Реакция изомеризации (см. с. 40).

1*. Напишите уравнение реакции карбида алюминия с водой.

▲ **2.** Какой (или какие) углеводород может получиться при действии металлического натрия на 1-хлорпропан?

◆ **3.** Как можно получить с помощью реакции Вюрца следующие углеводороды: а) 2,5-диметилгексан; б) 2,3-диметилбутан; в) пропан?

▲ **4.** Напишите уравнение реакции получения циклопентана из 1,5-дихлорпентана.

Глава 34

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ: АЛКЕНЫ, АЛКАДИЕНЫ, АЛКИНЫ. АРЕНЫ

§ 34.1. Строение алкенов

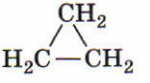
Геометрическая изомерия

Алкены — непредельные углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется одна двойная связь. Общая формула алкенов C_nH_{2n}.

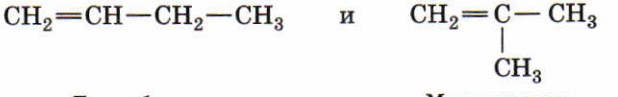
Вы, надеемся, вспомнили, что такую же общую формулу имеют и циклоалканы. Таким образом, изомерами могут быть вещества разных *классов*. Так, изомерами являются пропен

$$CH_2{=}CH{-}CH_3$$

и циклопропан

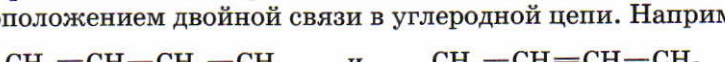


Как и для алканов, для алкенов характерна изомерия углеродного скелета. Например:



Бутен-1 Метилпропен

Кроме того, изомерия алкенов может быть обусловлена местоположением двойной связи в углеродной цепи. Например:



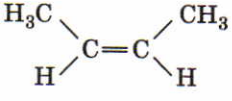
Бутен-1 Бутен-2

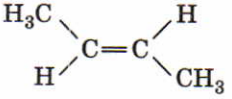
Родоначальником алкенов является этен, или этилен $CH_2{=}CH_2$.

▲ В § 32.4 мы рассмотрели образование двойной связи между атомами углерода. Отличие двойной связи от одинарной проявляется в большей прочности первой (см. рис. 32.3), так как увеличивается число связывающих молекулярных орбиталей между атомами углерода (рис. 32.7).

Одно из отличий алкенов от алканов связано с тем, что одной из связывающих молекулярных орбиталей является МО π-типа, имеющая два максимума электронной плотности (см. рис. 32.2, 32.7). Теперь любой поворот вокруг линии, соединяющей ядра атомов углерода, приведет к нарушению перекрывания АО, т. е. к разрыву связи, что требует затраты энергии и потому самопроизвольно не происходит.

Поэтому, если получить молекулы бутена-2 разных конфигураций





то это будут молекулы двух разных веществ, изомерных друг другу. Такой вид пространственной изомерии называется геометрической или *цис-, транс*изомерией*. Вы сами сможете разобраться, какая из формул отвечает *цис*-бутену-2 и какая — *транс*-бутену-2.

▲ Геометрические изомеры несколько различаются по физическим и в меньшей степени химическим свойствам (табл. 34.1).

Таблица 34.1

Сравнение свойств изомеров бутена-2

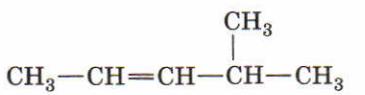
Характеристика	*цис*-Бутен-2	*транс*-Бутен-2
Плотность, г/см^3	0,645	0,627
Температура плавления, °С	−139	−106
Температура кипения, °С	+3,7	+0,9
Энтальпия испарения, кДж/моль	23,4	23,8
Энтальпия образования, кДж/моль	−5,7	−10,1
Энтальпия реакции гидрирования, кДж/моль	−119,0	−114,6

* Лат. *cis* — по эту сторону, *trans* — через.

▲ Хотя разница в энергиях образования этих изомеров невелика, энергия активации* перехода одного изомера бутена-2 в другой велика и составляет около 270 кДж/моль, что делает практически невозможным переход при не очень высоких температурах. (Напомним, что при комнатных температурах с заметной скоростью идут реакции с энергией активации меньше чем ~40—50 кДж/моль.)

◆ Еще одна особенность кратной связи, содержащей π-связь, — повышенная электронная плотность по сравнению с одинарной σ-связью, причем на периферии молекулы (см. рис. 32.7). Это приводит к тому, что к двойной связи притягиваются положительно заряженные ионы или полярные молекулы своим положительным полюсом.

Название алкенов производится от алканов с заменой суффикса *-ан* на *-ен* и добавлением цифры, указывающей номер атома углерода в главной цепи, после которого расположена двойная связь. При этом в качестве главной выбирается цепь, содержащая кратную связь. Нумерация производится с того конца, к которому ближе двойная связь. Например, 4-метилпентен-2:



1. Изобразите структурные формулы *цис*-1,2-дихлорэтилена и *транс*-1,2-дихлорэтилена.

◆ **2*.** На основании приведенных в тексте энтальпий образования геометрических изомеров бутена-2 сделайте вывод об их относительной стабильности.

◆ **3*.** На основании данных таблицы 34.1 определите, теплота сгорания какого изомера бутена-2 больше.

◆ **4*.** Теплота сгорания *цис*-бутена-2 — 2710,4 кДж/моль и *транс*-бутена-2 — 2706,2 кДж/моль. Какой из изомеров бутена-2 более устойчив?

▲ **5*.** Вы знаете, что одна из нижеприведенных реакций идет быстро (какая?), а другая медленно:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl;$$

$$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3.$$

Энергия активации какой реакции больше?

---

* Напомним, энергия активации — минимальная энергия, которой должны обладать взаимодействующие частицы (атомы, молекулы), чтобы вступить в реакцию.

6. Назовите углеводороды этиленового ряда, структурные формулы которых приведены ниже. Сколько различных соединений представлено этими формулами:

а) $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$

б) $CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$

в) $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$

г) $CH_2=C(CH_3)-CH=CH-CH_3$

д) $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$

е) $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$

7. Назовите углеводороды этиленового ряда, приведенные на рисунке 34.1. Сколько разных соединений здесь представлено?

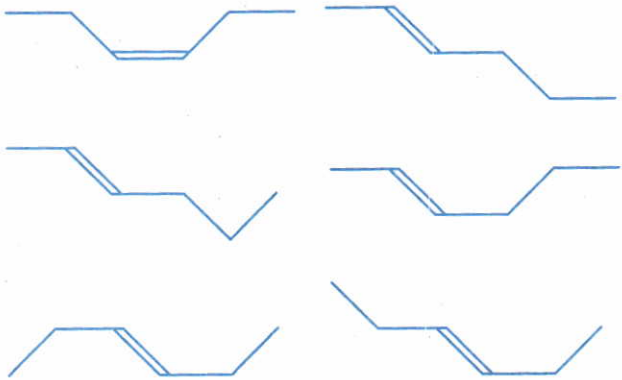


Рис. 34.1. *Структурные формулы нескольких алкенов*

8. Изобразите структурные формулы нескольких изомеров соединения 4-метилгексена-2. Назовите эти изомеры.

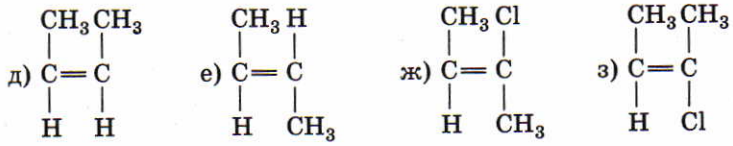
9. МГАТХТ. Укажите, сколько пар пространственных (*цис-*, *транс-*) изомеров изображено следующими формулами:

а) $ClHC=CHCl$

б) $CH_3HC=CHCl$

в) $ClCH_3C=CHCH_3$

г) $ClClC=CHH$



10. РГУНГ. Под каким номером указано соединение, способное существовать в *цис-*, *транс*изомерных формах?

1) $CH_3—CH_2—C(CH_3)=CH—CH_3$;
2) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$;
3) $CH_2=CH—COOH$;
4) $CH_2Cl—CH_2Cl$.

11. МГАТХТ. Укажите вещества, для которых возможна *цис-*, *транс*изомерия:

а) $CH_3CH=CH_2$;
б) 1,1-дихлорэтен;
в) $CH_3CH=CHCH_3$;
г) пентен-2;
д) $C_2H_5CH=CHCOOH$;
е) $CH_2=C(C_2H_5)COOH$.

§ 34.2. Свойства алкенов

▲ Правило Марковникова
Реакции: гидрирования
галогенирования
▲ гидратации
▲ гидрогалогенирования
◆ окисления
полимеризации

Физические свойства. Алкены по физическим свойствам близки к алканам. Как и алканы, они практически нерастворимы в воде. Хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких, как бензол, хлороформ и др. Их плотность несколько выше, чем у алканов, но все равно они легче воды. С увеличением молекулярной массы монотонно увеличиваются их температуры кипения и плавления. При обычных условиях газами являются алкены C_2H_4 — C_4H_8, жидкостями C_5H_{10} — $C_{17}H_{34}$. Остальные — твердые вещества.

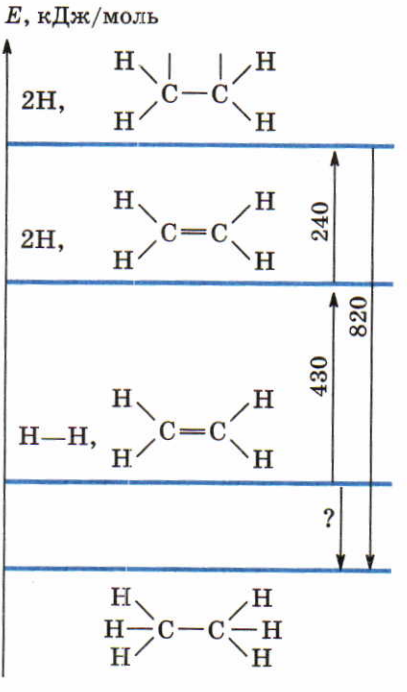


Рис. 34.2. Энергетическая диаграмма превращений для реакции гидрирования этилена: диссоциация молекулы H_2 (430 кДж/моль), разрыв двойной связи в этилене (240 кДж/моль) и образование двух новых связей C—H (820 кДж/моль)

Химические свойства. Как и другие углеводороды, алкены горят, взаимодействуя с кислородом. Вы сами можете написать уравнения соответствующих химических реакций. В общем виде уравнение горения алкенов выглядит так:

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O + Q.$$

Химические свойства алкенов в значительной степени определяются наличием двойной связи в их молекулах. Эта связь обеспечивается двумя молекулярными орбиталями, одна из которых σ-, а вторая π-типа. В целом двойная связь прочнее одинарной (см. рис. 32.3). Однако при ее частичном разрыве (превращении в одинарную связь) и образовании двух новых связей (с атомами реагентов) энергия выделяется, как это видно на рисунке 34.2.

Поэтому для алкенов характерны реакции присоединения по двойной связи. При этом получаются разнообразнейшие производные углеводородов, в чем и состоит главное применение непредельных соединений.

Реакциями присоединения являются реакции гидрирования и галогенирования, например:

$$\underset{\text{Пропилен (пропен)}}{CH_3—CH=CH_2} + H_2 \xrightarrow{t,\ \text{кат.}} \underset{\text{Пропан}}{CH_3—CH_2—CH_3};$$

$$\underset{\text{Пропилен (пропен)}}{CH_3—CH=CH_2} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,2-Дибромпропан}}{CH_3—CHBr—CH_2Br}.$$

Первая из реакций требует повышенной температуры и присутствия катализатора. Вторая может служить качествен-

ной реакцией на кратную связь. При пропускании алкенов через бромную воду она обесцвечивается.

▲ Реакции гидрогалогенирования и гидратации происходят в соответствии с правилом Марковникова.

▲ Правило Марковникова относится к реакциям алкенов с несимметричным расположением двойной связи и состоит в том, что когда идет присоединение полярных молекул (например, HCl, HOH) к несимметричному алкену, водород присоединяется к более гидрогенизированному (т. е. соединенному с бóльшим числом атомов водорода) атому углерода при двойной связи. Например, в реакции

$$\underset{\text{Пропилен (пропен)}}{CH_3—CH=CH_2} + HBr \rightarrow \underset{\text{2-Бромпропан}}{CH_3—CHBr—CH_3}$$

образуется преимущественно 2-бромпропан, а не 1-бромпропан.

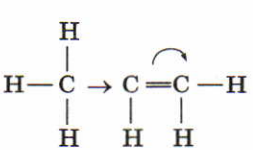
▲ В реакции гидратации (в присутствии серной кислоты)

$$\underset{\text{Пропилен (пропен)}}{CH_3—CH=CH_2} + HOH \rightarrow \underset{\text{Пропанол-2}}{CH_3—CHOH—CH_3}$$

в соответствии с правилом Марковникова образуется преимущественно изопропиловый, а не пропиловый спирт.

◆ Правило Марковникова может быть объяснено следующим образом.

◆ Электроотрицательность sp^2-гибридизированного атома углерода выше, чем sp^3-гибридизированного (см. табл. 32.4). Поэтому электронная плотность одинарной σ-связи C—C в молекуле пропена смещена к центральному sp^2-гибридизированному атому. Это вызывает смещение более подвижных электронов π-связи к крайнему атому углерода, как показано стрелочкой на следующей схеме:



◆ Именно к этому атому углерода присоединяется положительная часть реагирующей с этиленовым углеводородом молекулы, которая, как правило, является атомом водорода (его электроотрицательность в большинстве случаев меньше элек-

троотрицательности соединенного с ним неметалла, как, например, в молекулах галогеноводородов).

◆ Реакции окисления кислородом и кислородсодержащими веществами приводят (если это не реакции горения) к образованию кислородсодержащих соединений. Например, при пропускании этилена через раствор перманганата калия происходит обесцвечивание последнего. Эта реакция может служить качественной реакцией на наличие в молекуле π-связи. Условно обозначив окислитель [O], эту реакцию можно записать так:

$$\underset{\text{Этилен}}{CH_2{=}CH_2} + [O] + H_2O \xrightarrow{\text{в водном растворе}} \underset{\text{Этиленгликоль}}{CH_2OH{-}CH_2OH}.$$

Особенно важны в практическом отношении реакции полимеризации, проводимые при повышенных давлениях и температурах в присутствии катализаторов, например:

получение полиэтилена

$$\underset{\text{Этилен}}{n CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{\text{кат., } t, p} \underset{\text{Полиэтилен}}{(-CH_2-CH_2-)_n};$$

получение полипропилена

$$\underset{\text{Пропилен}}{n CH_2{=}CH{-}CH_3} \xrightarrow{\text{кат., } t, p} \underset{\text{Полипропилен}}{(-CH_2-CH(CH_3)-)_n}.$$

1. Почему с увеличением молекулярной массы температуры плавления и кипения этиленовых углеводородов повышаются?

◆ **2*.** По данным рисунка 32.3 оцените энергии σ- и π-связей между атомами углерода в этилене.

◆ **3*.** По данным рисунка 34.2 рассчитайте теплоту реакции гидрирования этилена. (Она равна 137 кДж/моль.)

▲ **4*.** Энергия активации какой реакции больше: взаимодействие этилена с бромной водой или кислородом? На основании чего можно сделать вывод?

5. РГМУ. С помощью химических превращений очистите оксид углерода (IV) от этилена и аммиака.

◆ **6*. МГАТХТ.** Сколько водорода (моль) потребуется для полного гидрирования 1 моль некоторого непредельного нециклического углеводорода, содержащего 4 атома углерода, если известно, что 17,33 г этого углеводорода присоединяют 2,00 г водорода?

▲ **7*. РГУНГ.** При пропускании этилена через жидкий бром масса склянки с бромом увеличилась на 140 г. Этилен какого объема (н. у.) поглотился при этом?

8*. РГУНГ. Какой газ находится в баллоне (этилен или пропилен), если известно, что при полном сгорании этого газа объемом 12 л потребовался кислород объемом 54 л (н. у.)?

9*. Полиизобутилен получают полимеризацией изобутилена. Напишите уравнение реакции. Вычислите степень полимеризации n, если M_r = 15 000—225 000.

10. Прокомментируйте цитату из газетной заметки: «ТОО «Интайм» пожелало закупить у производственного объединения «Татэнерго» 60 тыс. т этилена в гранулах (сырье для производства полиэтилена)».

11. Сколько этена было подвергнуто гидратации, если получили 4,15 г этилового спирта, что составляет 90% от теоретически возможного?

12Т*. Алкен массой 0,42 г способен присоединить 1,60 г брома. Относительная молекулярная масса этого углеводорода равна:

1) 44; 2) 42; 3) 40; 4) 39.

§ 34.3. Получение алкенов

Реакции элиминирования:
- дегидрирования
- ◆ дегалогенирования
- дегидратации
- ▲ дегидрогалогенирования

Исходными веществами для получения алкенов служат предельные углеводороды и некоторые их производные.

Во-первых, алкены получаются при крекинге алканов, который проводится при температуре ~700 °С, например:

$$\underset{\text{Октан}}{C_8H_{18}} \rightarrow \underset{\text{Бутан}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{Бутен}}{C_4H_8}.$$

Во-вторых, их получают в реакциях элиминирования*, которыми являются реакции дегидрогалогенирования, дегидратации, дегалогенирования, дегидрирования и др.

* Элиминирование (от лат. *elimino* — выношу за порог, удаляю) — отщепление двух атомов (например, водорода) или групп атомов (например, гидроксильной группы и атома водорода) от двух соседних атомов углерода с образованием между ними двойной связи.

Дегидрирование, или дегидрогенизация алканов, осуществляется при высоких температурах в присутствии катализаторов, например:

$$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2.$$

Дегидратация спиртов протекает при их нагревании (> 140 °С) с концентрированной серной кислотой или пропусканием их паров над катализатором (Al_2O_3, 350 °С), например:

$$\underset{\text{Этанол}}{CH_3—CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{Этилен}}{CH_2=CH_2} + H_2O.$$

▲ Дегидрогалогенирование галогенопроизводных алканов происходит при действии спиртовых растворов щелочей на моногалогеналканы, например:

$$\underset{\text{2-Бромпропан}}{CH_3—CHBr—CH_3} + KOH^*_{(сп)} \xrightarrow{t} \underset{\text{Пропен}}{CH_3—CH=CH_2} + KBr + H_2O.$$

◆ Направление реакций дегидрогалогенирования и дегидратации в большинстве случаев определяется правилом Зайцева: при отщеплении молекулы галогеноводорода или воды водород уходит от наименее гидрогенизированного атома углерода.

Например,

$$\underset{\text{2-Бромбутан}}{CH_3—CHBr—CH_2—CH_2—CH_3} + KOH_{(сп)} \xrightarrow{t}$$

$$\xrightarrow{t} \underset{\text{Бутен-2}}{CH_3—CH=CH—CH_3} + KBr + H_2O.$$

◆ Дегалогенирование галогеналканов аналогично реакции Вюрца, когда атомы галогена присоединены к соседним атомам углерода, например:

$$\underset{\text{1,2-Дибромэтан}}{CH_2Br—CH_2Br} + Mg \rightarrow \underset{\text{Этилен}}{CH_2=CH_2} + MgBr_2.$$

1. Что такое крекинг?

2. Напишите уравнение реакции крекинга: а) пентадекана; б) эйкозана. (Вы, естественно, не помните и не должны помнить названия всех алканов. Поэтому посмотрите в табл. 33.1.)

---

* Индекс (сп) обозначает раствор вещества в этаноле.

▲ **3.** Напишите уравнения реакций дегидрогалогенирования и назовите их продукты: а) 1-бромбутана; б) 2-бромбутана.

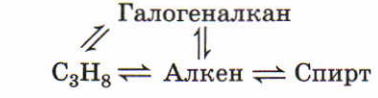
4. Напишите уравнения реакций дегидратации и назовите их продукты: а) пропанола-1; б) изопропанола (пропанола-2).

◆ **5.** Напишите уравнения реакций дегалогенирования и назовите их продукты: а) 1,2-дибромпропана; б) 1,2-дибром-2-метилпропана.

6. Напишите уравнения реакций дегидрирования и назовите их продукты: а) пропана; б) изобутана.

7*. Этилен применяют в теплицах для ускорения созревания плодов (овощей и фруктов); его концентрация в воздухе должна составлять 1%. Какое количество этанола должно быть подвергнуто дегидратации (со 100%-ным выходом), чтобы создать необходимую атмосферу в теплице объемом 300 м^3?

▲ **8.** Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



§ 34.4. Алкадиены

Диеновые углеводороды
Сопряженные связи
▲ Делокализованная π-связь
Изопрен

Диеновые углеводороды — непредельные углеводороды, имеющие в молекуле две двойные связи. Эти связи могут располагаться рядом, например в бутадиене-1,2

$$CH_2{=}C{=}CH{-}CH_3,$$

через одну одинарную связь C—C (диены с сопряженными[*] связями), например в бутадиене-1,3, или дивиниле[**]

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2,$$

или через две и более простые связи C—C (диены с изолированными двойными связями).

Состав их молекул отвечает общей формуле C_nH_{2n-2}.

[*] Сопряженный — взаимно связанный (см.: *Ожегов С. И., Шведова Н. Ю.* Словарь русского языка. Азъ, 1994).

[**] Радикал $CH_2{=}CH{-}$ называется винилом.

▲ Особенностью электронного строения углеводородов с сопряженными связями является *делокализация*[*] электронной плотности — ее распределение между всеми атомами соответствующей углеродной цепочки, как показано на рисунке 34.3. Образуется делокализованная π-связь, почти в равной степени объединяющая все атомы углерода в цепочке.

Для алкадиенов характерны реакции присоединения по двойной связи. В зависимости от условий может происходить присоединение по одной двойной связи (1,2-присоединение), например:

$$\underset{\text{Бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{3,4-Дибромбутен-1}}{CH_2Br{-}CHBr{-}CH{=}CH_2},$$

но преимущественно изменяется вся система сопряженных связей (1,4-присоединение), например:

$$\underset{\text{Бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + Br_2 \rightarrow \underset{\text{1,4-Дибромбутен-2}}{CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2Br}.$$

Реакции полимеризации сопряженных алкадиенов используют в производстве каучуков:

$$\underset{\text{Бутадиен-1,3}}{n\,CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{\text{кат., } t} \underset{\text{Бутадиеновый каучук}}{(-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2-)_n}.$$

Важнейшими диенами являются бутадиен-1,3, или дивинил, и 2-метилбутадиен-1,3, или *изопрен*, так как служат сырьем в производстве каучуков. Диены получают реакцией дегидрирования соответствующих алканов в присутствии оксидных катализаторов (Cr_2O_3, Al_2O_3) при 550—600 °C[**]:

$$\underset{\text{Бутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \rightarrow \underset{\text{Бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + 2H_2;$$

$$\underset{\text{2-Метилбутан}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3} \rightarrow \underset{\text{2-Метилбутадиен-1,3}}{CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2} + 2H_2.$$

---

[*] Локализованный — находящийся, сосредоточенный в каком-либо определенном месте. Делокализованный — не имеющий определенного места.

[**] Еще и еще раз напомним, что количественные характеристики процессов (температура, выход и др.), а также состав катализаторов — не предмет для заучивания. Просто мы хотим, чтобы у вас сложилось более или менее реальное представление об условиях проведения тех или иных реакций, но надо понимать, что дегидрирование требует сильного нагревания.

В нашей стране промышленное получение бутадиена как сырья для производства каучука было осуществлено С. В. Лебедевым по реакции одновременной дегидратации и дегидрирования этанола в присутствии катализаторов на основе ZnO и Al_2O_3 при 440 °С:

$$2CH_3—CH_2OH \rightarrow CH_2=CH—CH=CH_2 + 2H_2O + H_2.$$

Этанол — Бутадиен-1,3

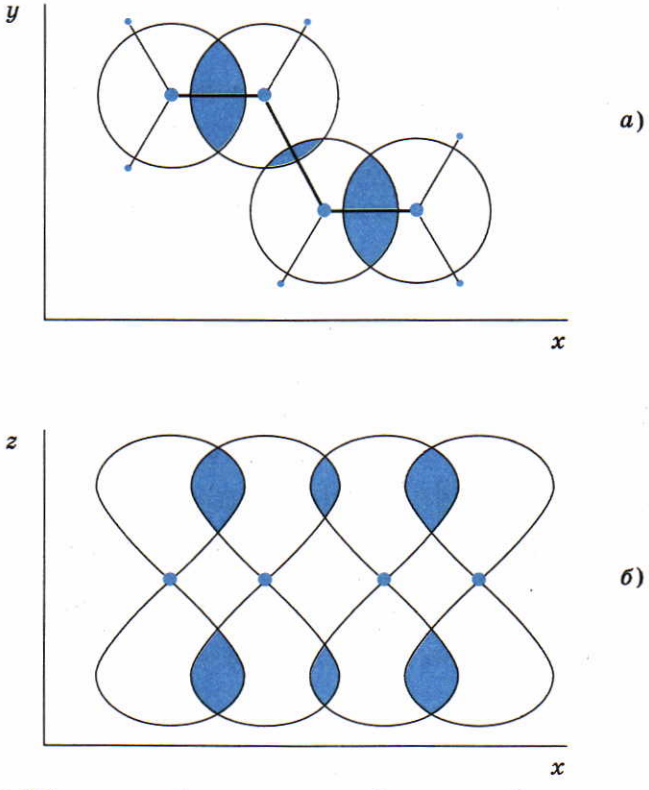


Рис. 34.3. *Образование делокализованной π-связи в диенах: а — σ-связи* С—С, *а также* С—Н, *находящиеся в плоскости рисунка (плоскость xy), обозначены черточками; окружности соответствуют перекрыванию p_z-АО (вид сверху), которые образуют π-связи между собой; б — перекрывание p_z-АО (вид на плоскость xz, атомы водорода не показаны, они находятся вне этой плоскости). Рисунок выполнен в масштабе. Связь между вторым и третьим атомами углерода несколько длиннее, чем остальные углерод-углеродные связи. Попробуйте ответить на вопрос (исходя из нарисованного), между какими атомами углерода имеется двойная связь. В трудности ответа и состоит «делокализованность» этой π-связи*

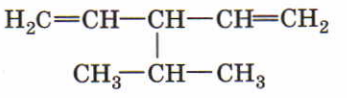
СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛЕБЕДЕВ (1874—1934)

Русский химик. Основные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрированию непредельных соединений. Впервые (1910) получил образец синтетического бутадиенового каучука. Разработал (1926—1928) одностадийный способ получения бутадиена из этанола.

▲ **1.** Что такое сопряженные химические связи в алкадиенах?

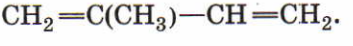
2. Напишите структурные формулы углеводородов с сопряженными связями, отвечающие формуле C_6H_{10}. Назовите их.

◆ **ЗТ. РГУНГ.** Как называется по систематической номенклатуре соединение:

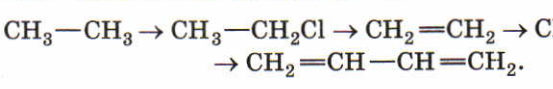


1) 1,2-дивинилбутан; 3) 3-винилгексен-1;
2) 3-метилпентадиен-1,3; 4) 3-изопропилпентадиен-1,4.

4. Составьте уравнение полимеризации изопрена



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



§ 34.5. Алкины

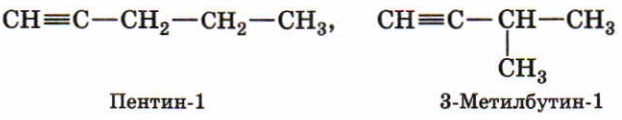
Реакция Кучерова
Реакции димеризации и тримеризации

Алкины, или ацетиленовые углеводороды, — непредельные углеводороды, имеющие в молекуле одну тройную связь. Состав их молекул отвечает общей формуле C_nH_{2n-2}, а родоначальником этого гомологического ряда является многократно нами упоминавшийся ацетилен (этин)

$HC{\equiv}CH$. Тройная связь в алкинах представляет собой сочетание одной σ-связи, образованной гибридными *sp*-орбиталями, и двух π-связей (см. § 32.4).

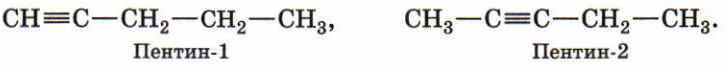
Для алкинов, как и для алкенов, характерны два вида изомерии:

углеродного скелета



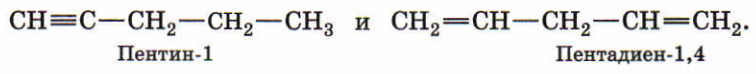
Пентин-1 3-Метилбутин-1

и положения тройной связи



Пентин-1 Пентин-2

Кроме того, алкинам изомерны алкадиены:



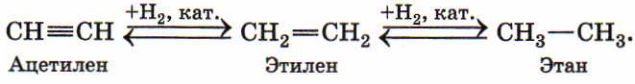
Пентин-1 Пентадиен-1,4

По физическим свойствам алкины похожи на алканы и алкены. Правда, их температуры плавления и кипения несколько выше.

Для алкинов, как и для алкенов, характерны в первую очередь реакции присоединения по кратной, в данном случае тройной, связи. К ним относятся:

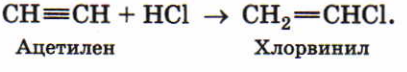
1. Реакции галогенирования и гидрирования, которые происходят последовательно, например:

Ацетилен 1,2-Дибромэтен 1,1,2,2-Тетрабромэтан



Ацетилен Этилен Этан

2. Реакции гидрогалогенирования, которые происходят в присутствии хлорида алюминия как катализатора:



Ацетилен Хлорвинил

3. Реакция гидратации (р е а к ц и я К у ч е р о в а) — присоединение воды, которое катализируется солями ртути (II). Например, из ацетилена образуется уксусный альдегид (см. гл. 38):

$$CH{\equiv}CH + H_2O \rightarrow CH_3-C(=O)-H$$

Ацетилен — Ацетальдегид

▲ Гидратация гомологов ацетилена в соответствии с правилом Марковникова приводит к образованию не альдегидов, а кетонов, например:

$$CH{\equiv}C-CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3-C(=O)-CH_3.$$

Пропин — Ацетон

МИХАИЛ ГРИГОРЬЕВИЧ КУЧЕРОВ (1850—1911)

Русский химик. Исследовал (с 1881) реакцию каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов (не только ацетилена и не только с ртутным катализатором).

◆ Алкины, имеющие тройную связь в начале углеродной цепи, обладают «кислотными» свойствами, что проявляется в возможности их реакций с основаниями с образованием солеподобных соединений — ацетиленидов, например:

$$CH{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

Ацетилен — «Аммиачный раствор оксида серебра» — Ацетиленид серебра

или

$$CH_3C{\equiv}CH + [Cu(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3C{\equiv}CCu\downarrow + 2NH_3 + H_2O.$$

◆ Это свойство алкинов обусловлено большей полярностью связи $\equiv C \leftarrow H$ по сравнению с алканами и алкенами, так как атом углерода в состоянии *sp*-гибридизации наиболее электроотрицателен по сравнению с его другими гибридными состояниями (табл. 32.4, § 32.5).

◆ Ацетилениды взрывчаты. Они также легко разлагаются кислотами, например:

$$CH_3C{\equiv}CCu + HCl \rightarrow CH_3C{\equiv}CH + CuCl.$$

◆ При взаимодействии с кислородом алкины горят, а при окислении кислородсодержащими соединениями ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и т.п.) образуют карбоновые кислоты, например:

$$\underset{\text{Бутин-2}}{CH_3—C{\equiv}C—CH_3} + 3[O] + H_2O \rightarrow \underset{\text{Уксусная кислота}}{2CH_3COOH}.$$

Важное практическое значение имеет реакция получения щавелевой кислоты:

$$\underset{\text{Ацетилен}}{CH{\equiv}CH} + 4[O] \rightarrow \underset{\text{Щавелевая кислота}}{COOH—COOH}.$$

Обесцвечивание раствора перманганата калия в этих реакциях является доказательством непредельности соединений.

Характерны для алкинов также реакции *димеризации* и *тримеризации*. Например, при пропускании ацетилена через водный раствор NH_4Cl, содержащий $CuCl$*, образуется димер — винилацетилен:

$$\underset{\text{Ацетилен}}{2CH{\equiv}CH} \rightarrow \underset{\text{Винилацетилен}}{CH_2{=}CH—C{\equiv}CH}.$$

При пропускании ацетилена над активированным углем при 600 °С образуется тример — бензол, правда, с небольшим выходом (*реакция Зелинского*):

$$\underset{\text{Ацетилен}}{3CH{\equiv}CH} \rightarrow \underset{\text{Бензол}}{C_6H_6}.$$

Гомологи ацетилена дают соответствующие гомологи бензола.

▲ Алкины получают реакцией дегидрогалогенирования дигалогеналканов, которые содержат два атома галогена у одного или соседних атомов углерода. Например:

$$\underset{\text{2,2-Дибромпропан}}{CH_3—CBr_2—CH_3} + 2KOH_{(сп)} \xrightarrow{t} \underset{\text{Пропин}}{CH{\equiv}C—CH_3} + 2KBr + 2H_2O$$

или

$$\underset{\text{1,2-Дибромпропан}}{CH_2Br—CHBr—CH_3} + 2KOH_{(сп)} \xrightarrow{t} \underset{\text{Пропин}}{CH{\equiv}C—CH_3} + 2KBr + 2H_2O.$$

Важнейший из алкинов ацетилен получают гидролизом карбида кальция (который по своей сути, очевидно, является ацетиленидом):

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

или, в основном в промышленности, пиролизом метана:

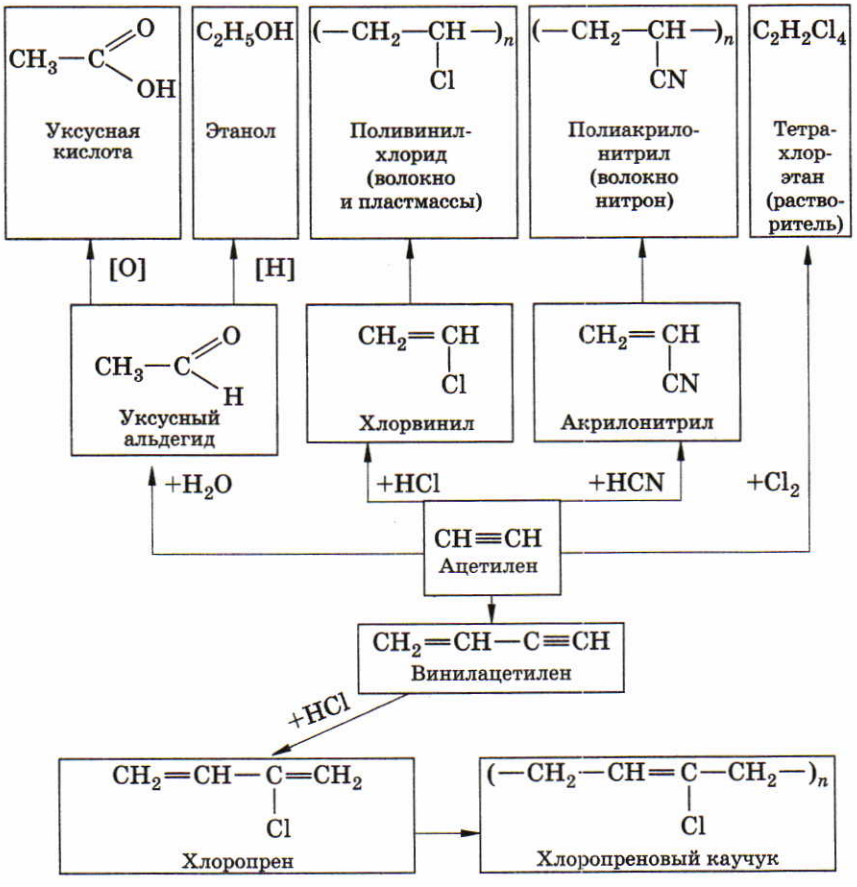
$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ °C} C_2H_2 + 3H_2.$$

---

* В виде суспензии, так как в воде этот хлорид нерастворим.

На схеме 2 показано многообразие химических продуктов, получаемых из ацетилена*:

Схема 2



Также важным применением ацетилена является получение высокотемпературного пламени, которое используется в ацетиленовых горелках для сварки и резки металлов.

1. Этин (ацетилен) C_2H_2, пропин (метилацетилен) C_3H_4. Напишите формулы и назовите следующие два члена гомологического ряда ацетилена.

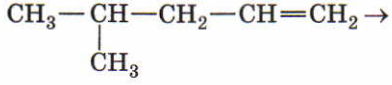
2. Изобразите структурные формулы изомеров состава C_4H_6 и назовите их.

---

* [O] и [H] обозначают действие кислородсодержащего окислителя и водородсодержащего восстановителя соответственно.

3. Составьте план распознавания веществ: гексана, гексина-1, гексена.

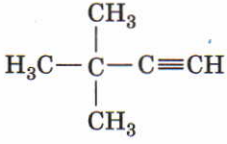
▲ **4.** Напишите уравнения реакций следующих превращений:



$$\xrightarrow{+HBr} X_1 \xrightarrow{+KOH(спирт.)} X_2 \xrightarrow{+Br_2} X_3 \xrightarrow{+KOH(спирт.),\ изб} X_4 \xrightarrow{+H_2,Ni} X_5$$

5. Что такое аммиачный раствор оксида серебра?

◆ **6. РГМУ.** Назовите по систематической номенклатуре следующее соединение:



◆ **7.** Какую степень окисления проявляет медь в ацетилениде меди?

8. С помощью структурных формул напишите уравнение реакции тримеризации ацетилена в бензол.

9. Какова масса образовавшегося ацетальдегида в реакции гидратации ацетилена объемом 11,8 л, содержащего 5% примесей?

◆ **10*.** В чем проявляются «кислотные» свойства ацетилена? Почему слово «кислотные» взято в кавычки?

11. Перечислите общие и различные свойства алкенов и алкинов в реакциях:

а) гидрирования;
б) галогенирования;
в) гидрогалогенирования;
г) гидратации;
д) окисления;
е) полимеризации.

§ 34.6. Арены

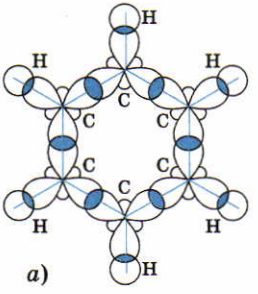
Бензольное кольцо
Ароматичность
◆ Конденсированные (полиядерные) арены
Реакции: замещения
присоединения
◆ *Орто-*, *мета-*, *пара*замещение
Риформинг

Арены, или ароматические углеводороды, — углеводороды, имеющие в молекуле одно или несколько бензольных колец.

А р о м а т и ч н о с т ь — это особое свойство бензольного кольца, которое «ненасыщено» (в отличие от циклогексана), однако не дает характерных для непредельных соединений реакций. Название «ароматические» эти соединения получили исторически, так как первые из них, ставшие известными, имели запах.

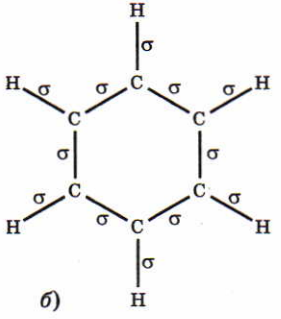
Строение простейшего арена — бензола C_6H_6 — можно объяснить, используя концепцию об sp^2-гибридном состоянии атомов углерода в его составе. При этом каждый атом углерода образует три σ-связи (две с соседними атомами С и одну с атомом Н). Все σ-связи находятся в одной плоскости и образуют углы между собой в 120°, как показано на рисунке 34.4, *а*, *б*.

Негибридизированные *p*-АО шести атомов С, расположенные перпендикулярно плоскости σ-связей, перекрываются между собой над и под плоскостью, в которой лежат атомы. Образуется единая система из шести электронов, общая для всех атомов углерода. В проекции на плоскость это выглядит так, как показано на рисунке 34.4, *в*.

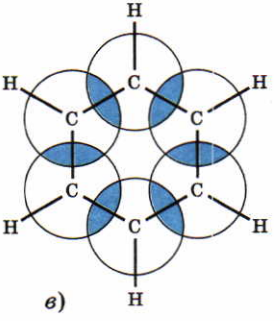


а)

Именно такое сочетание шести σ-связей с единой π-системой электронов и называется а р о м а т и ч е с к о й связью. Это положение отражается окружностью внутри бензольного кольца,



б)



в)

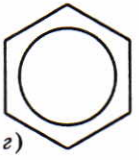

г)

Рис. 34.4. *Строение бензольного кольца:*
а — схема образования σ-связей; б — «скелет» кольца, образованный σ-связями; в — образование π-связей («вид сверху»); г — стандартное изображение в формулах

как показано на рисунке 34.4, *г*, где приведено обычное изображение бензольного кольца в химических формулах, которое можно рассматривать как стандартное.

Ситуация напоминает таковую с диеновыми углеводородами с сопряженными связями (рис. 34.3). Но в случае бензольного кольца электронная плотность в нем распределена равномерно (делокализована) и занимает две области пространства над и под плоскостью кольца. Поэтому все связи между атомами углерода в бензоле, в отличие от диенов, оказываются одинаковыми и равными 0,140 нм.

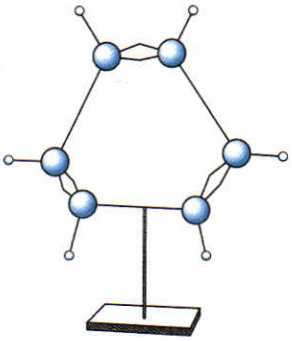
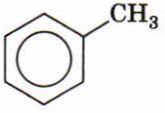


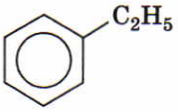
***Рис. 34.5.** Модель молекулы бензола*

На рисунке 34.5 изображена модель молекулы бензола, предложенная ее автором Ф. Кекуле в 1865 г.

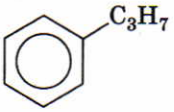
Арены разделяют на два ряда. Первый — бензол и его гомологи. Состав их молекул отвечает общей формуле C_nH_{2n-6}. Вот ближайшие гомологи бензола:



Метилбензол (толуол)

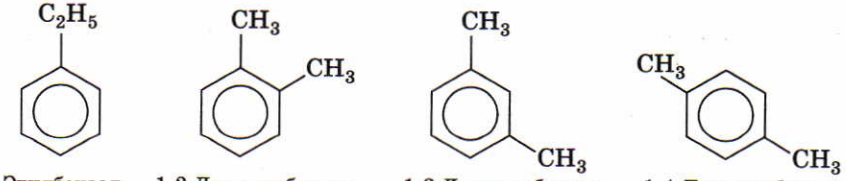


Этилбензол



Пропилбензол

Все последующие за толуолом гомологи бензола имеют изомеры. Изомерия может быть связана как с числом и строением заместителей, так и с положением заместителей в бензольном кольце. Покажем это на примере соединений с общей формулой C_8H_{10}:



Этилбензол

1,2-Диметилбензол (*о*-ксилол)

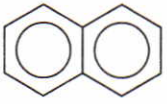
1,3-Диметилбензол (*м*-ксилол)

1,4-Диметилбензол (*п*-ксилол)

Изомерия числа и строения заместителей

Изомерия положения заместителей

◆ Второй ряд — конденсированные (полиядерные) арены, простейшие из которых нафталин и антрацен:



Нафталин

Антрацен

Физические свойства. Первые члены гомологического ряда бензола — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и в воде практически нерастворимы. Хорошо растворяются в органических растворителях, в роли которых сами часто выступают.

Химические свойства. Хотя бензол и его гомологи являются непредельными по составу, для них характерны реакции замещения, а не реакции присоединения. Химические свойства бензола и других ароматических углеводородов определяются ароматической связью. Это обусловлено тем, что если в молекулах алкенов электроны на связывающих π-МО находятся в поле лишь двух соседних атомов углерода (между которыми и существует двойная связь), то в молекуле бензола на них действует поле шести ядер углерода. Это понижает их энергию и упрочняет связь.

В реакциях замещения атомы водорода бензольного кольца замещаются:

на атомы галогенов в присутствии безводных галогенидов $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$ и других катализаторов; при этом реакции галогенирования идут при температурах, практически не превышающих комнатную, например:

$$\underset{\text{Бензол}}{C_6H_6} + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} \underset{\text{Бромбензол}}{C_6H_5Br} + HBr;$$

на нитрогруппу в реакции с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты (реакция нитрования), например:

$$\underset{\text{Бензол}}{C_6H_6} + HONO_2 \xrightarrow{50\ ^\circ C} \underset{\text{Нитробензол}}{C_6H_5NO_2} + H_2O;$$

◆ на сульфогруппу в реакции с дымящей серной кислотой (олеумом) (реакция сульфирования), например:

$$\underset{\text{Бензол}}{C_6H_6} + \underset{\text{Серная кислота}}{HOSO_2OH} \rightarrow \underset{\text{Бензолсульфокислота}}{C_6H_5SO_2OH} + H_2O;$$

◆ на углеводородный радикал при взаимодействии с галогеналканами в присутствии $AlCl_3$ как катализатора (реакция алкилирования по Фриделю—Крафтсу), например:

$$\underset{\text{Бензол}}{C_6H_6} + \underset{\text{Хлорэтан}}{C_2H_5Cl} \rightarrow \underset{\text{Этилбензол}}{C_6H_5C_2H_5} + HCl.$$

Если реакция замещения проводится непосредственно с бензолом, то вследствие равноценности всех шести атомов водорода может с равной вероятностью заместиться любой из них.

◆ Если же в реакцию вступает не сам бензол, а какое-либо его производное, т. е. соединение, в котором к бензольному кольцу, кроме атомов водорода, присоединен(ы) еще какой(ие)-либо атом(ы) или радикал(ы), то симметрия в распределении электронной плотности в бензольном кольце нарушена. В нем окажутся участки с относительно повышенной и пониженной электронной плотностью, т. е. с относительно бóльшим или меньшим отрицательным зарядом. В зависимости от природы имеющегося заместителя перераспределение электронной плотности происходит по-разному.

◆ Это приводит к тому, что преимущественно замещаются определенные атомы водорода. Например, в толуоле $C_6H_5\mathbf{CH_3}$, хлорбензоле $C_6H_5\mathbf{Cl}$, феноле $C_6H_5\mathbf{OH}$ происходит в первую очередь замещение атомов водорода, находящихся в *орто-** и *пара*положениях, а в нитробензоле $C_6H_5\mathbf{NO_2}$ — в *ме-*

---

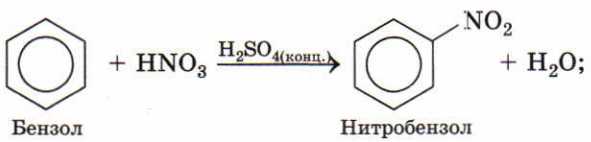
* *Орто-*, *мета-*, *пара-* (от греч. *ортос* — прямой, *мета* — после, через, между, *пара* — против, возле, мимо) — приставки в названиях органических соединений (сокращенно: *о-*, *м-*, *п-*), употребляемые для указания относительного расположения двух одинаковых или разных заместителей в бензольном кольце в производных бензола. В *орто*изомерах заместители расположены у соседних атомов углерода, и, например, 1,2-дихлорбензол может быть назван *о*-дихлорбензолом. В случае *мета*изомера заместители располагаются через один незамещенный атом углерода, как, например, в 1,3-дихлорбензоле, который называется также *м*-дихлорбензолом. В *пара*изомерах заместители располагаются напротив друг друга, как в 1,4-дихлорбензоле — *п*-дихлорбензоле.

Приставки орто- и мета- (не курсив) в неорганической химии употребляются в названиях оксокислот, содержащих разное число атомов кислорода; при этом первая обозначает наибольшее, а вторая — наименьшее число атомов кислорода, как, например, в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 и в метафосфорной кислоте HPO_3.

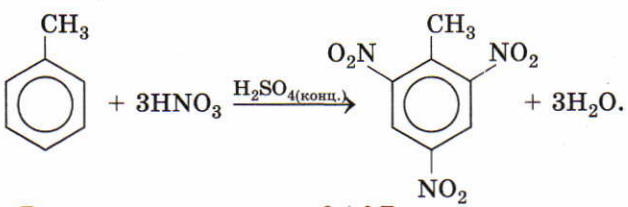
*та*положении к заместителю (в приведенных формулах выделен). На нашем с вами уровне мы не имеем возможности объяснить, почему так действуют различные заместители. Это предмет вузовского курса.

▲ Химические свойства толуола являются хорошей иллюстрацией одного из положений теории химического строения органических соединений А. М. Бутлерова: свойства соединений зависят от взаимного влияния атомов друг на друга. Судите сами.

▲ Вот как протекают реакции замещения с участием бензола и толуола (на примере нитрования):



Бензол — Нитробензол

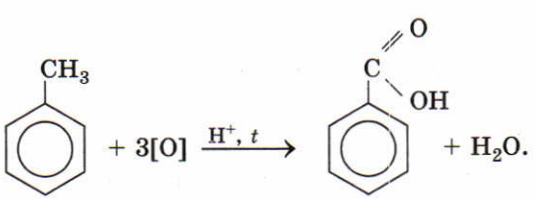


Толуол — 2,4,6-Тринитротолуол

▲ Вы сами легко найдете отличия в продуктах реакции.

▲ Отличаются и реакции неполного окисления.

▲ Бензольное кольцо устойчиво к действию окислителей, бензол не обесцвечивает раствор перманганата калия $KMnO_4$. А толуол окисляется перманганатом калия при нагревании:



Толуол — Бензойная кислота

▲ При этом окисляется не бензольное кольцо (даже при нагревании), а боковая цепь — остаток от метана CH_4. Метан же, как вы знаете, перманганатом калия не окисляется. Но бензольное кольцо (в толуоле) нарушает распределение электрон-

ной плотности в радикале метиле CH_3 по сравнению с молекулой метана и делает его более реакционноспособным.

В реакциях присоединения разрушается ароматическая система, что требует жестких условий проведения процесса. Например, реакция хлорирования идет значительно труднее, чем с алкенами. Требуется воздействие жесткого ультрафиолетового облучения для предварительного разрушения молекулы хлора на атомы:

$$\underset{\text{Бензол}}{C_6H_6} + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{Гексахлорциклогексан}}{C_6H_6Cl_6}.$$

Получение. Бензол, толуол, нафталин и многие другие арены образуются при коксовании каменного угля и извлекаются из каменноугольной смолы.

Соединения гомологического ряда циклогексана при нагревании в присутствии катализатора дегидрируются в соединения ряда бензола, например:

$$\underset{\text{Циклогексан}}{C_6H_{12}} \xrightarrow{\text{Pt, 350 °C}} \underset{\text{Бензол}}{C_6H_6} + 3H_2.$$

При дегидрировании алканов, содержащих в цепи более шести атомов углерода, вслед за дегидроциклизацией с образованием шестичленных циклов происходит их ароматизация, например:

$$\underset{\text{н-Гептан}}{C_7H_{16}} \xrightarrow{\text{Pt, 350 °C}} \underset{\text{Метилциклогексан}}{C_6H_{11}CH_3} + H_2;$$

$$\underset{\text{Метилциклогексан}}{C_6H_{11}CH_3} \xrightarrow{\text{Pt, 350 °C}} \underset{\text{Толуол}}{C_6H_5CH_3} + 3H_2.$$

Это и есть процесс риформинга.

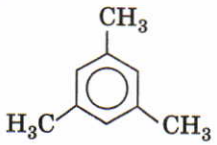
◆ Как и предельные углеводороды, бензол и его гомологи могут быть получены сплавлением солей ароматических кислот со щелочью, например:

$$C_6H_5COONa + NaOH \rightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3.$$

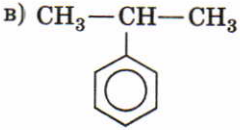
▲ **1*.** Что такое риформинг? (Риформингу подвергают выделяемые из нефти углеводороды, чтобы получить бензин лучшего качества.)

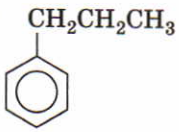
2*. Вычислите массовую долю водорода: а) в нафталине; б) в антрацене.

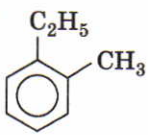
◆ **3*. РГУНГ.** Какая из приведенных ниже формул соответствует изопропилбензолу?

а) 

б)

в) 

г) 

д) 

4. РХТУ. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих химические свойства непредельных и ароматических углеводородов:

$CH_2{=}CH{-}CH_3 + HBr \rightarrow$

$C_2H_4 + [O] + H_2O \xrightarrow{KMnO_4}$

Полимеризация C_3H_6

$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow$

$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3}$

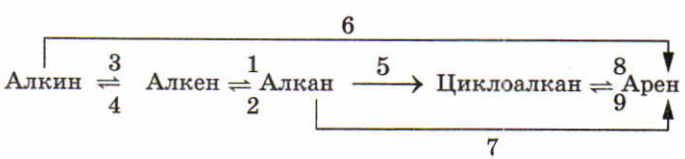
$C_6H_5CH_3 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4(конц.)}$

$C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3}$

$C_6H_6 + H_2 \xrightarrow{Pt,\ t}$

5. Напишите формулы всех изомерных аренов состава C_9H_{12}. Назовите их.

6. Напишите уравнения реакций, которые могут проиллюстрировать превращения, указанные в схеме:



7. В каждой из приведенных ниже пар веществ укажите более реакционноспособное и обоснуйте свой выбор: а) бутан и циклобутан; б) бензол и гексен-1; в) бензол и толуол.

Глава 35

ГАЗ, НЕФТЬ, УГОЛЬ

В § 20.9 было достаточно сказано о нахождении углеводородов в природе в виде природного газа (главным образом метана; его добыча составляет около 400 $м^3$/год на каждого жителя Земли), нефти и ископаемых углей (приблизительно по 0,5 т/год на каждого землянина). Здесь только отметим, что природные вещества — не чистые углеводороды. На рисунке 35.1 показано содержание основных химических элементов и примесей (в среднем, конечно) в углях и нефти.

Газ, нефть, уголь являются не только топливом (хотя это их главное использование; в топках котельных, в двигателях

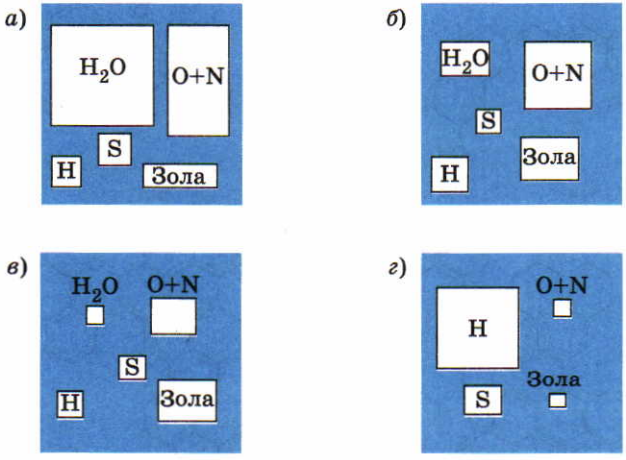
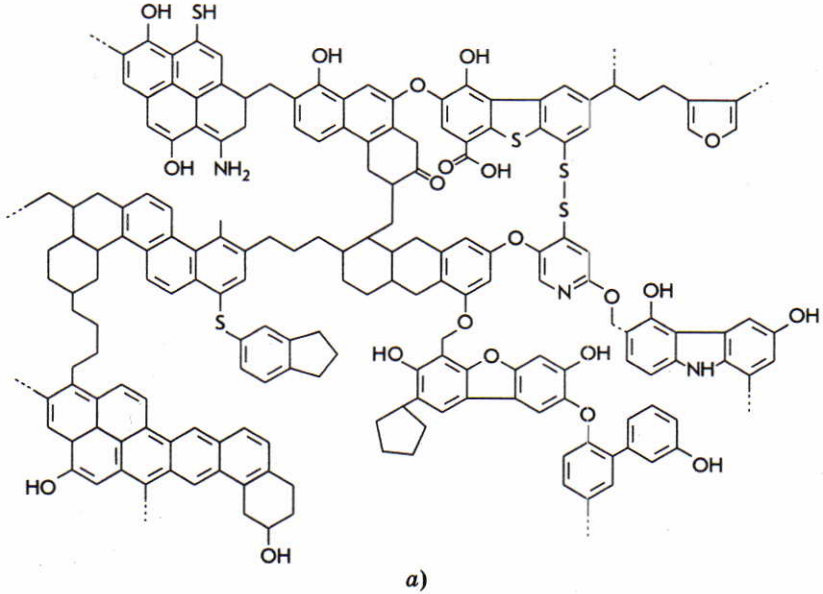


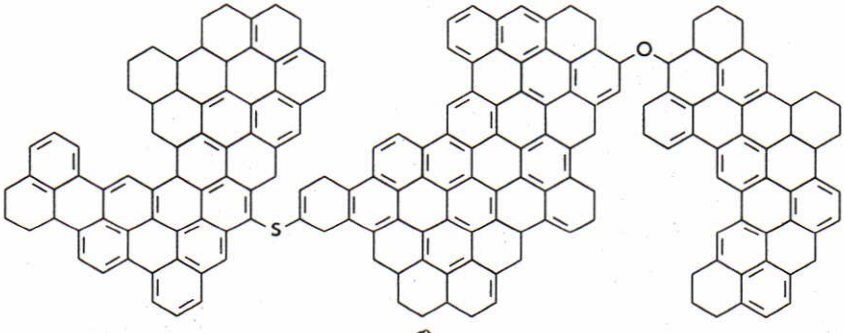
Рис. 35.1. *Состав ископаемого углеводородного сырья: а — бурый уголь; б — каменный уголь; в — антрацит; г — нефть. (Рисунок выполнен в масштабе — площадь большого квадрата составляет 100%; цветом выделена доля углерода.)*

сжигается около 95% добываемых углеводородов), но и основным источником собственно углеводородов, потребляемых химической промышленностью для производства самых разнообразных продуктов. Например, в 1992 г. ежегодно из нефти производилось 50 млн т этилена, 30 млн т пропилена, 22 млн т бензола и т. д.

Возможность получения разнообразных химических соединений из угля обусловлена наличием большого числа сложных органических структур (приведем условные формулы) в составе бурого (*а*) и каменного (*б*) угля (см. также рис. 20.4).



а)



б)

Месторождения углеводородов служат, кроме своего основного назначения, источником получения других веществ.

На схеме 3 указаны основные продукты химической промышленности, сырьем для которой служат природные углеводороды.

Схема 3

Кроме того, из природного газа некоторых месторождений извлекают содержащийся в нем в качестве примеси гелий (это практически единственный промышленный источник его получения), из нефтяных вод выделяют иод и бром, при очистке природного газа получают серу, зола каменных углей служит промышленным источником урана, ванадия и др.

На рисунке 35.2 показаны интервалы составов и температур кипения различных нефтяных фракций. Остаток после перегонки нефти — всем известный мазут, используемый главным образом как котельное топливо (на рисунке не показан).

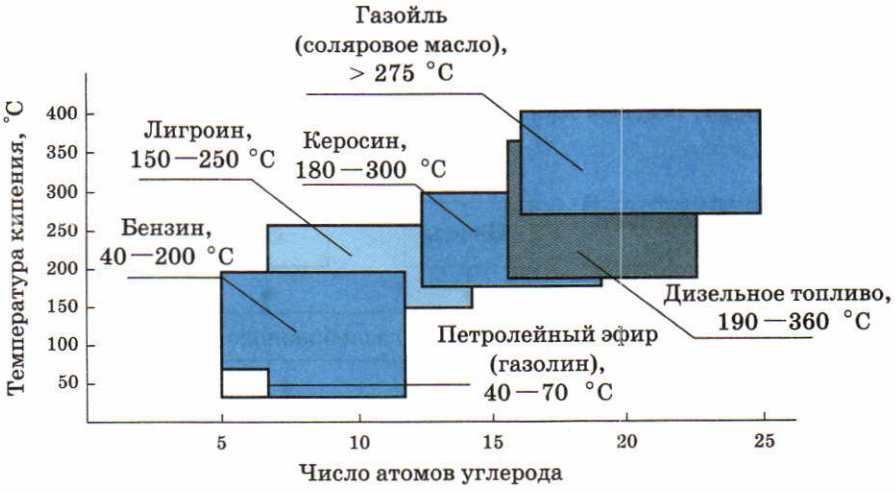


Рис. 35.2. *Состав и температуры кипения нефтяных фракций*

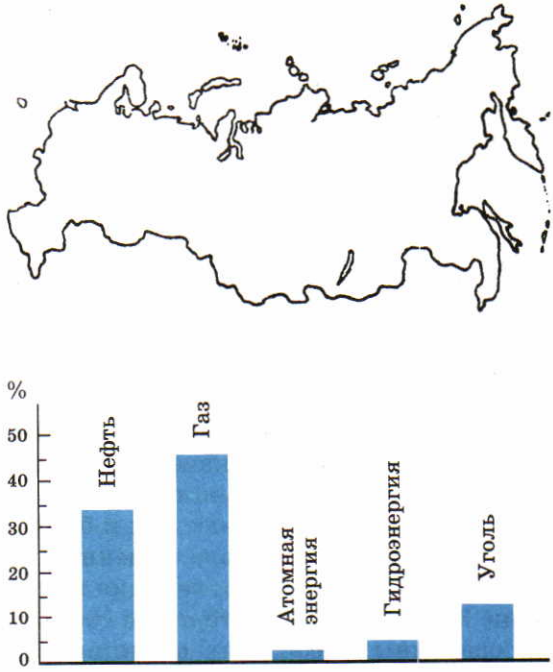


Рис. 35.3. *Доля основных видов топлива и энергии в энергопотреблении России в 1997 г. (К 2000 г. доля атомной энергии увеличилась до 14%.)*

Рис. 35.4. *Объемы потребления первичной энергии в мире в 1995 г. (тут — тонн условного топлива; см. также § 20.7)*

На рисунке 35.3 показана роль углеводородного сырья в энергетике нашей страны в 1997 г., а на рисунке 35.4 — в энергетике мира в 1995 г.

1. Укажите главные примеси в: а) буром угле; б) каменном угле; в) антраците; г) нефти.

2. Назовите 3—5 продуктов, производимых химической промышленностью из угля, нефти, газа.

3*. Что, кроме углекислого газа, попадает в атмосферу при сжигании: а) угля; б) нефти; в) газа?

4*. Как можно уменьшить загрязнение атмосферы продуктами сгорания углеводородного топлива?

5*. Каково главное направление действий для уменьшения загрязнения атмосферы Земли (вредными веществами и теплотой)?

Глава 36

ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ (ГАЛОГЕНО- И АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ)

§ 36.1. Введение

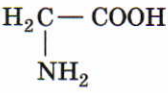
Функциональная группа
Монофункциональные соединения
Полифункциональные соединения

Атомы водорода в углеводородах всех классов — алифатических (предельных и непредельных), алициклических (предельных и непредельных), ароматических — могут быть замещены на другие атомы или атомные группы, называемые, как мы ранее уже говорили, функциональными группами.

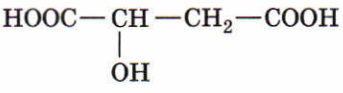
Такими заместителями могут быть атомы галогенов, атомные группы, как включающие атом углерода, так и без него, например:

$-C(=O)-OH$	$-C(=O)-$	$-OH$	$-NH_2$	$-NO_2$
Карбокси- (в кислотах)	Оксо- (в кетонах и альдегидах)	Гидрокси- (в спиртах)	Амино- (в аминах)	Нитро- (в нитросоединениях)

Если органическое соединение содержит одну функциональную группу, то оно называется монофункциональным, если несколько разных групп — полифункциональным. Так, например, монофункциональными являются хлорметан $CH_3—Cl$, этанол $CH_3CH_2—OH$, масляная кислота $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$; полифункциональными — аминоуксусная кислота (глицин), яблочная кислота (оксиянтарная).



аминоуксусная кислота



яблочная кислота

Полифункциональным соединениям посвящена глава 40.

1. Укажите и назовите функциональные группы в: а) фторхлорметане; б) глицине; в) яблочной кислоте.

▲ **2.** Изобразите структурные формулы и классифицируйте следующие соединения на моно- и полифункциональные: а) хлоруксусная кислота $CH_2ClCOOH$, этанол CH_3CH_2OH; б) дихлоруксусная кислота $CHCl_2COOH$, пропанол-1 $CH_3CH_2CH_2OH$.

§ 36.2. Галогенопроизводные углеводородов

Галогенопроизводные (галогенозамещенные) углеводородов — это соединения, содержащие атомы галогенов, связанные с углеводородными радикалами.

В веществах, содержащих атомы галогена (в основном хлора, брома и иода; поведение производных фтора особое), энергия связи углерода с галогенами (особенно с бромом и иодом) значительно ниже, чем С—Н (табл. 36.1). Кроме того, связи С—Гал более полярны, поэтому такие соединения легче, чем углеводороды, вступают в химические реакции и потому часто служат исходными или промежуточными продуктами при синтезе других соединений.

Таблица 36.1

Энергия разрыва *E* химической связи в галогенозамещенных углеводородах

Связь	Соединение	*E*, кДж/моль
С—Н	C_2H_6	410
С—F	C_2H_5F	510
С—Cl	C_2H_5Cl	392
С—Br	C_2H_5Br	328
С—I	C_2H_5I	265

Физические свойства. По физическим свойствам галогенопроизводные углеводородов в целом близки к углеводородам, с той основной разницей, что из-за присутствия в молекуле ато-

мов галогена межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия в них значительно сильнее, чем между молекулами углеводородов. Поэтому, к примеру, иодметан CH_3I или четыреххлористый углерод (тетрахлоруглерод) CCl_4 при обычных температурах уже являются жидкостями (рис. 36.1).

Как и углеводороды, галогеноуглеводороды нерастворимы в воде; многие из них, например, четыреххлористый углерод CCl_4 или тетрахлорэтилен $CCl_2{=}CCl_2$, представляют собой неполярные растворители, находящие практическое применение.

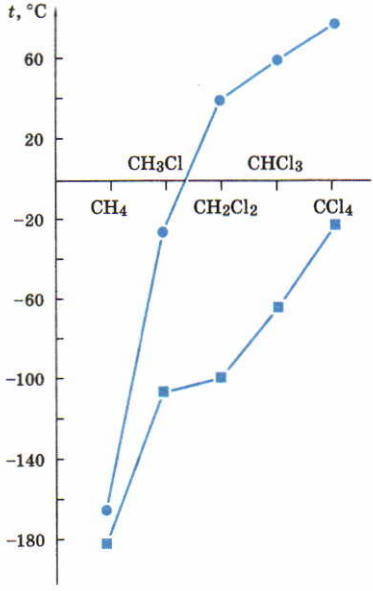


Рис. 36.1. Температуры кипения и плавления хлорзамещенных метана

▲ Фреоны (от лат. *frigor* — холод), например фреон-11 CCl_3F или фреон-12 CCl_2F_2, представляющие собой легкокипящие жидкости или легко сжижаемые газы, удобны для использования в холодильной технике и в аэрозольных упаковках. В настоящее время их считают главными источниками разрушения озонового слоя, хотя исследования последних лет показывают, что их вклад, возможно, сильно преувеличен.

Химические свойства. Важнейшей реакцией галогеналканов является замещение галогена на другие функциональные группы, например:

$$C_2H_5Br + H_2O \underset{H_2SO_4}{\overset{OH^-,\ t}{\rightleftarrows}} C_2H_5OH + HBr;$$

$$CH_3I + 2NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 + NH_4I.$$

Соединения, у которых к атому углерода присоединено большое число атомов галогена, как у фреонов или CCl_4, нередко реагируют с исключительно низкими скоростями из-за экранирования центрального атома объемистыми заместителями. Этим, а также высокой прочностью связи C—F объясняется крайняя инертность по отношению практически к любым химическим реактивам тефлона — политетрафторэтилена.

Получение. Галогенированные углеводороды можно получить непосредственным взаимодействием углеводородов с галогенами (реакции замещения), хотя эти реакции неудобны тем, что в них всегда получаются смеси продуктов. Кроме того, указанные соединения образуются, например, в реакциях присоединения галогенов и галогеноводородов к кратным связям (примеры реакций уже разбирались выше).

Реакции замещения протекают с предварительной диссоциацией молекул галогенов на атомы, происходящей под действием света или повышенной температуры. Например:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu \text{ или } t} 2Cl\cdot$$

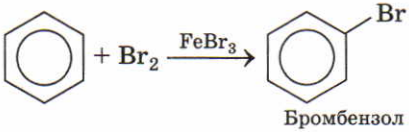
$$Cl\cdot + CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + HCl$$

$$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3CH_3$$

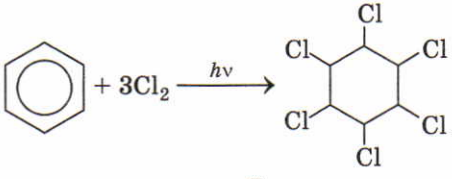
$$CH_3CH_3 + Cl\cdot \rightarrow CH_3CH_2\cdot + HCl^{*}\ldots$$

При этом, как видно, могут образовываться разнообразнейшие продукты, которые трудно разделить, что ограничивает этот способ получения галогенопроизводных углеводородов. Для ароматических соединений характерны реакции замещения атомов водорода на атомы галогенов:



Бромбензол

а в случае бензола возможна и реакция присоединения:



Гексахлорциклогексан, или гексахлоран

▲ Галогенопроизводные могут получаться также при замещении некоторых других функциональных групп на атом галогена:

$$C_2H_5OH + HBr \rightleftarrows C_2H_5Br + H_2O.$$

---

*Такие реакции, характеризующиеся тем, что на каждом этапе возникает активная частица, которая является реагентом следующей стадии, называются по очевидной причине цепными.

1. Нарисуйте график зависимости энергии связи углерод—галоген от радиуса атома галогена (табл. 36.2) и объясните эту зависимость (почему именно так изменяется энергия связи).

Таблица 36.2

Радиусы *r* атомов галогенов в ковалентных соединениях

Галоген	*r*, пм
F	64
Cl	99
Br	114
I	133

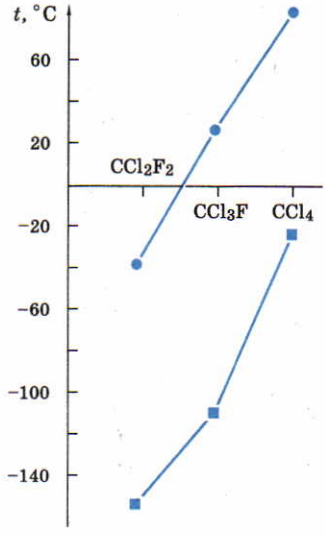


***Рис. 36.2.** Температуры кипения и плавления некоторых хлорфторпроизводных метана (фреонов)*

2. В каком агрегатном состоянии при комнатной температуре находятся: а) разные хлорпроизводные метана; б) фреоны Ф-11 и Ф-12 (рис. 36.2)?

3. Объясните направление изменения (рост или падение) температур плавления и кипения в зависимости от числа атомов хлора в молекуле: а) хлорпроизводных метана (см. рис. 36.1); б) хлорфторпроизводных метана (см. рис. 36.2).

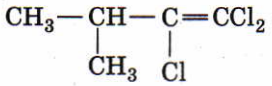
4*. Напишите уравнения (не одно) реакции хлорирования этана.

5. Составьте уравнение реакции между ацетиленом и хлороводородом с образованием винилхлорида.

6. Составьте уравнение реакции полимеризации винилхлорида $CH_2{=}CHCl$. Как называется полученный полимер? Где он применяется? (Возможно, вы слышали об изделиях из ПВХ — поливинилхлорида?)

7. Для наркоза вместо ядовитого хлороформа $CHCl_3$ (ядовиты продукты его разложения), который широко применялся в недалеком прошлом, используют 1-бром-2,2,2-трифтор-1-хлорэтан (наркотан). Изобразите его структурную формулу.

▲ **8. РГМУ.** Назовите по систематической номенклатуре следующее соединение:



◆ **9. РГМУ.** Напишите структурные формулы трех-четырех изомерных бромпроизводных углеводородов состава $C_5H_5Br_3$.

10. Приведите уравнение реакции хлорирования бензола, протекающей при УФ-облучении. Назовите полученное вещество.

11. Напишите брутто*-формулу гексахлорана (§ 34.6).

12. Напишите уравнение реакции получения тефлона.

▲ **13.** В тексте сказано, что реакция

$$C_2H_5OH + HBr \rightleftarrows C_2H_5Br + H_2O$$

обратима. Как можно сместить равновесие в сторону образования: а) спирта; б) бромэтана?

◆ **14.** Составьте уравнения реакций, происходящих при действии металлического натрия на смесь иодметана и иодэтана.

◆ **15.** Напишите уравнение реакции бромэтана со спиртовым раствором гидроксида калия.

16. Какова масса бромбензола, полученного при бромировании 3,9 г бензола бромом массой 14,0 г?

§ 36.3. Нитросоединения

Нитрогруппа $—NO_2$

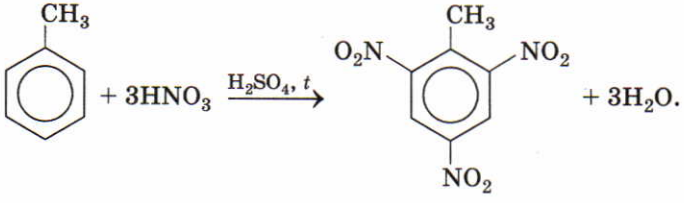
Нитросоединения — органические вещества, содержащие одну или несколько нитрогрупп. Прежде всего, это соединения, имеющие непосредственную связь между азотом нитрогруппы и углеродом. Саму нитрогруппу можно считать остатком азотной кислоты $HO—NO_2$.

В § 33.2 было приведено уравнение реакции получения нитроэтана действием на этан разбавленной азотной кислотой — ре-

* Брутто (от ит. *brutto* — грубый, нечистый). Обычно используется для указания массы товара с упаковкой. В химии термин «брутто-формула» применяют, когда хотят подчеркнуть, что это просто формула, а не структурная, или электронная, или какая-либо другая формула соединения.

акция нитрования (реакция Коновалова). Аналогично в промышленности в газопаровой фазе получают нитрометан и нитропропан, которые в основном применяются как растворители восков, жиров и т. п.

Значительно более широкое применение имеют ароматические нитросоединения, которые получают действием на арены смесью концентрированных азотной и серной кислот, например:



2,4,6-Тринитротолуол (тротил, тол)

Важное свойство полинитросоединений — их неустойчивость, так как в своем составе они содержат одновременно как атомы, которые могут окисляться (C, H), так и атомы, которые могут быть окислителями (N). Поэтому часто они взрывчаты. В частности, тринитротолуол, называемый в технике тротилом, является стандартным взрывчатым веществом, с которым сравниваются другие взрывчатые вещества*.

1. Как называется функциональная группа $—NO_2$?

2. Фенол нитруется по реакции, аналогичной нитрованию толуола. Составьте уравнение реакции получения 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты — взрывчатого вещества, входившего в состав капсюлей патронов).

3. Составьте уравнение реакции нитрования бензола с учетом образования нитробензола.

◆ **4*.** В какие положения в бензольном кольце ориентирует замещение метильная группа в производных бензола?

◆ **5.** Для предупреждения прорастания картофеля при хранении его опрыскивают 2,3,5,6-тетрахлорнитробензолом. Напишите формулу этого соединения. Моно- или полифункциональным оно является?

---

* В частности, мощность ядерного оружия выражается именно в тротиловом эквиваленте. Самая мощная когда-либо испытанная водородная бомба, например, имела мощность 50 млн т тротила — 20 тыс. груженных тротилом поездов.

§ 36.4. Амины

Аминогруппа $-NH_2$
Амины: первичные
вторичные
третичные

А м и н ы — производные углеводородов, в которых атом водорода замещен на **а м и н о г р у п п у** $-NH_2$. С другой стороны, их можно представить как продукты замещения атомов водорода в молекуле аммиака на органические радикалы. В зависимости от числа замещенных атомов различают **п е р в и ч н ы е**, например метиламин CH_3NH_2, **в т о р и ч н ы е**, такие, как диэтиламин $(C_2H_5)_2NH$, и **т р е т и ч н ы е** амины, примером которых может быть диметилэтиламин $(CH_3)_2(C_2H_5)N$. Из последнего примера видно, что присоединенные к атому азота радикалы могут быть неодинаковы.

▲ Сходство аминов с аммиаком не формальное. Эти вещества имеют схожие свойства, в частности, и аммиак, и амины проявляют осно́вные свойства (это слабые основания), и в их водных растворах имеют место равновесия (смещенные влево):

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-, \qquad K_д = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-, \qquad K_д = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$$

$$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftarrows (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-, \qquad K_д = 8{,}5 \cdot 10^{-4}$$

$$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5NH_3^+ + OH^-, \qquad K_д = 4 \cdot 10^{-10}$$

Анилин

Аналогично аммиаку амины реагируют с кислотами, образуя соли, например:

$$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3^+Cl^-.$$

◆ Амины могут быть получены разными способами. Например, нагреванием галогенопроизводных углеводородов с аммиаком под давлением:

$$CH_3I + 2NH_3 \xrightarrow{t,\,p} CH_3{-}NH_2 + NH_4I.$$

Промышленным способом производства аминов служит восстановление нитросоединений молекулярным водородом в присутствии катализаторов Pt, Pd, Ni:

$$\underset{\text{Нитробензол}}{C_6H_5{-}NO_2} \xrightarrow{[H]} \underset{\text{Анилин}}{C_6H_5{-}NH_2}.$$

А впервые это превращение осуществил Н. Н. Зинин в 1842 г. Его открытие способствовало развитию анилинокрасочной промышленности, производству новых медикаментов, фотоматериалов, синтетических смол.

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ ЗИНИН
(1812—1880)

Русский химик. В 1842 г. осуществил получение анилина реакцией восстановления нитробензола сульфидом аммония:

$$C_6H_5NO_2 + 3(NH_4)_2S + 7HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 3S + 6NH_4Cl + 2H_2O.$$

1. Изобразите структурные формулы: а) метиламина; б) диэтиламина; в) диметилэтиламина.

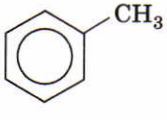
2. Назовите анилин так, чтобы был ясен его состав и строение.

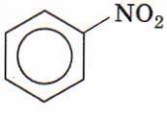
▲ **3.** Какое основание сильнее: а) аммиак или метиламин; б) метиламин или анилин; в) аммиак или анилин?

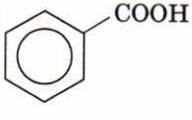
4. Напишите уравнения реакций с разбавленной азотной кислотой: а) метиламина; б) фениламина; в) диэтиламина.

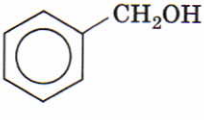
5*. РГУНГ. Воздух какого объема потребуется для полного сгорания метиламина объемом 5,6 л (при н. у.)? Принять, что в воздухе содержится 25% кислорода по объему. [В условии явная ошибка. Найдите ее и исправьте условие.]

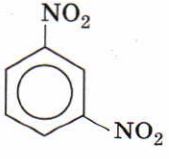
6. РГУНГ. Какое из приведенных ниже соединений используется для получения анилина?

а) 

б) 

в) 

г) 

д) 

7*. Напишите формулы структурных изомеров с общей формулой $C_4H_{11}N$. Дайте им названия.

Глава 37

СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, ОКСИДЫ

§ 37.1. Строение и классификация спиртов и фенолов

Спирты
Фенолы
Ароматические спирты
Классификация спиртов: первичные
вторичные
третичные
одноатомные
многоатомные

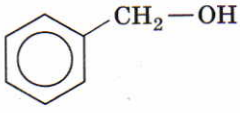
Спирты, или алкоголи, — вещества, в молекулах которых с углеводородным радикалом связана одна или несколько гидроксильных групп —ОН. Простейшим спиртом является метанол CH_3—ОН.

Спирт можно представить себе как продукт замещения одного из атомов водорода в молекуле воды на углеводородный остаток. Сравните: Н—ОН и R—ОН (R обозначает, как всегда в нашей книге и в других тоже, радикал, например метил в метаноле, фенил в феноле и др.).

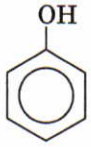
Спирты классифицируют по нескольким параметрам.

Во-первых, по виду радикала, соединенного с гидроксильной группой, — алифатический или ароматический.

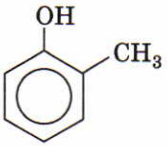
Если в углеводородном радикале имеется бензольное кольцо, но гидроксил с ним непосредственно не связан, то спирт называется ароматическим. Например, бензиловый спирт $C_6H_5CH_2OH$:



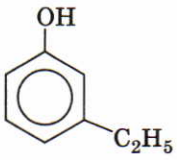
Если гидроксильная группа связана непосредственно с бензольным кольцом, то такие соединения называются ф е н о л а м и. Так же называется первый член соответствующего гомологического ряда:



Фенол



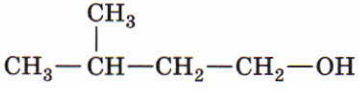
о-Метилфенол (2-метилфенол)



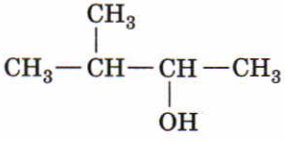
м-Этилфенол (3-этилфенол)

n-Пропилфенол (4-пропилфенол)

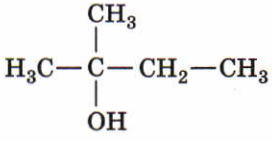
▲ Во-вторых, спирты классифицируют по атому углерода, с которым непосредственно соединена гидроксильная группа, соответственно на п е р в и ч н ы е, в т о р и ч н ы е и т р е т и ч н ы е спирты.



Первичный спирт, 3-метилбутанол-1



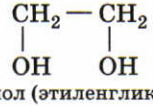
Вторичный спирт, 3-метилбутанол-2



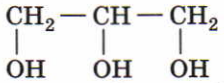
Третичный спирт, 2-метилбутанол-2

В-третьих, спирты различаются по общему числу гидроксильных групп: одна — о д н о а т о м н ы е, несколько — м н о г о а т о м н ы е спирты.

Простейшими представителями двухатомных и трехатомных спиртов (родоначальниками соответствующих гомологических рядов) являются соответственно этиленгликоль и глицерин:



Этандиол (этиленгликоль)



Пропантриол (глицерин)

1. Изобразите несколько структурных формул веществ, имеющих брутто-формулы: а) C_7H_7OH; б) C_8H_9OH.

▲ **2.** Приведите формулы следующих (после самого фенола) двух членов гомологического ряда фенола. Назовите изомеры (3 для второго члена ряда и 9 для третьего).

3. Сравните структурные формулы бензилового спирта и *о*-метилфенола (2-метилфенола). Являются ли эти вещества изомерами?

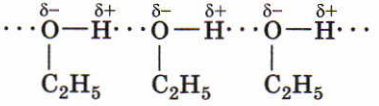
◆ **4*. РГУНГ.** При взаимодействии одноатомного спирта массой 18,40 г с натрием выделился водород в количестве, достаточном для гидрирования этилена объемом 4,48 л (н. у.). Какой был взят спирт?

5. Составьте формулы нескольких изомеров, имеющих состав $C_4H_{10}O$. Назовите их.

6. Для увеличения октанового числа бензина к нему добавляют изопропиловый спирт (~1%). Изобразите его структурную формулу.

§ 37.2. Физические свойства спиртов и фенолов

Низшие спирты, такие, как метанол CH_3OH, этанол C_2H_5OH, пропанол-1 $CH_3CH_2CH_2OH$, пропанол-2 $CH_3CH(OH)CH_3$, представляют собой бесцветные жидкости со специфическим запахом, неограниченно растворимые в воде. Подобно последней, их молекулы образуют между собой водородные связи:



Эти связи возникают и с молекулами воды в водных растворах спиртов. При этом образуются гидраты*. Например, в водном растворе этанола установлено образование соединений: $C_2H_5OH \cdot H_2O$, $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$ и $C_2H_5OH \cdot 12H_2O$, о чем свидетельствует повышение температуры при растворении спирта в воде.

---

* Напомним, что темой диссертации Д. И. Менделеева было как раз изучение гидратов в водном растворе этанола.

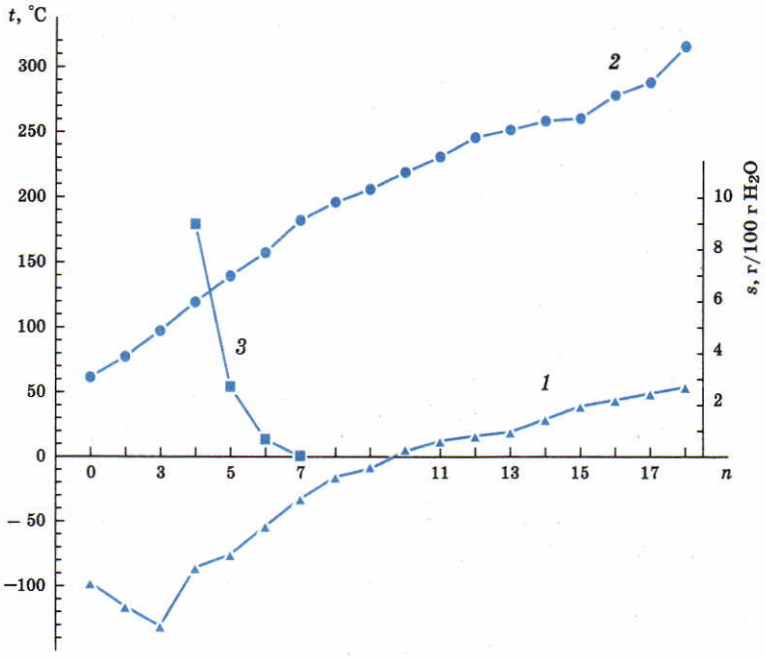


Рис. 37.1. *Температуры плавления (1) и кипения (2), °С, а также растворимость (s) в воде (3), г/100 г* H_2O, *предельных одноатомных спиртов* $C_nH_{2n+1}OH$

По мере увеличения молекулярной массы растворимость спиртов в воде падает, растут температуры кипения и плавления. Высшие спирты — твердые вещества (рис. 37.1). Если сравнить температуры кипения и плавления спиртов и соответствующих углеводородов (см. табл. 16.1 и рис. 37.1), то окажется, что спирты плавятся и кипят при значительно больших температурах. Это объясняется наличием водородных связей между их молекулами, что является общим свойством молекул, содержащих ОН-группы, — вспомните воду.

При увеличении длины углеводородной цепочки физические свойства спиртов приближаются к свойствам углеводородов.

Многоатомные спирты представляют собой вязкие из-за густой сетки водородных связей жидкости (этиленгликоль, глицерин) или твердые вещества.

Фенол — легкоплавкое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячей воде. Он один из первых примененных в медицине антисептиков.

Все спирты хорошо растворимы в метаноле и этаноле.

1. При смешении этанола и воды объем раствора оказывается меньше, чем сумма объемов его компонентов (рис. 37.2). Предложите объяснение.

▲ **2.** На основании данных таблицы 16.1 (см. учебник 9 класса) постройте график зависимости температур плавления и кипения углеводородов и сравните его с рисунком 37.1. Объясните разницу.

▲ **3.** Почему с увеличением молекулярной массы температуры плавления и кипения спиртов повышаются? Чем можно объяснить начальный ход температур плавления?

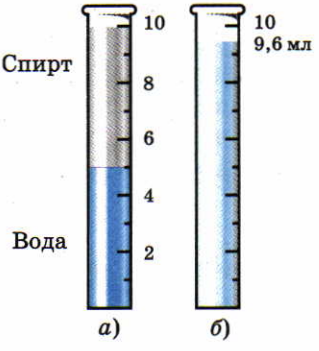


Рис. 37.2. Сумма объемов воды и спирта до (а) и после (б) перемешивания

▲ **4*.** Почему с увеличением молекулярной массы уменьшается растворимость одноатомных спиртов в воде?

5. Какого цвета спирты?

6*. Имеют ли спирты запах? Ответы как «да», так и «нет» неправильные.

▲ **7*.** В каком агрегатном состоянии при комнатной температуре находится этанол? цетиловый спирт $C_{16}H_{33}OH$?

§ 37.3. Химические свойства спиртов и фенолов

Спирты по химическим свойствам несколько напоминают воду. Подобно ей, они реагируют с металлами и в значительно меньшей степени со щелочами, проявляя слабокислотные свойства. При этом образуются а л к о г о л я т ы. Например:

$$\underset{\text{Этанол}}{2C_2H_5OH} + 2Na \rightarrow \underset{\text{Этилат натрия}}{2C_2H_5ONa} + H_2\uparrow.$$

Так как эта реакция со спиртом протекает значительно спокойнее, чем с водой, ее используют в химических лабораториях для уничтожения остатков щелочных металлов.

▲ В реакциях со щелочью, используемых для получения алкоголятов в промышленных масштабах, приходится использовать твердую щелочь, чтобы сместить равновесие вправо:

$$\underset{\text{Этанол}}{C_2H_5OH} + NaOH(т) \rightleftarrows \underset{\text{Этилат натрия}}{C_2H_5ONa} + H_2O.$$

▲ Спирты — очень слабые электролиты, слабее даже, чем вода (табл. 37.1). Поэтому алкоголяты легко разлагаются водой:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH.$$

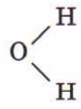
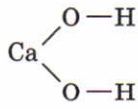
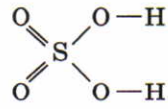
В то же время взаимодействие щелочи с фенолом происходит и в водном растворе, так как фенол — более сильная кислота (его водный раствор так и называется — карболовая кислота; возможно, вы слышали о «карболке» как дезинфицирующем средстве). Более сильная, но все же настолько слабая, что даже не изменяет окраски лакмуса (см. табл. 37.1).

Таблица 37.1

Константы диссоциации некоторых веществ (как кислот) в водных растворах при 25 °С

Вещество	$K_д$
Метан	10^{-40}
Этанол	10^{-18}
Метанол	10^{-16}
Этиленгликоль	$7 \cdot 10^{-15}$
Вода	10^{-14}
Глицерин	$1 \cdot 10^{-14}$
Нитрометан	$6 \cdot 10^{-11}$
Фенол	$1 \cdot 10^{-10}$
Угольная кислота	(I) $4 \cdot 10^{-7}$ (II) $5 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	$2 \cdot 10^{-5}$

Разница в свойствах спиртов и фенолов обусловлена очевидным влиянием радикала, соединенного с гидроксильной группой, на свойства последней. Подчеркнем только, что это не особенность органических соединений, а общая закономерность. Вы сами отлично можете объяснить разницу в химическом поведении группы —ОН в следующих соединениях:

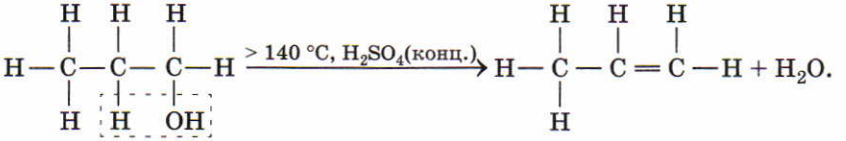




▲ Спирты обратимо, как об этом говорилось в § 36.2, реагируют с галогеноводородами, например:

$$C_2H_5OH + HBr \rightleftarrows C_2H_5Br + H_2O.$$

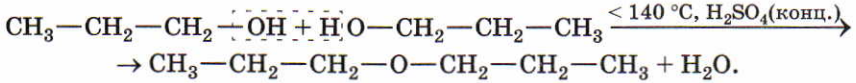
При этом, как и в других подобных случаях, реакция с третичным спиртом происходит значительно легче, чем с другими. Так, с третичными спиртами эта реакция происходит при комнатной температуре, а первичные спирты надо нагревать и еще добавлять концентрированную серную кислоту.

Спирты легко дегидратируются (в присутствии концентрированной серной кислоты как водоотнимающего агента). В результате при высоких температурах они испытывают внутримолекулярную дегидратацию, в результате которой образуются алкены, например:



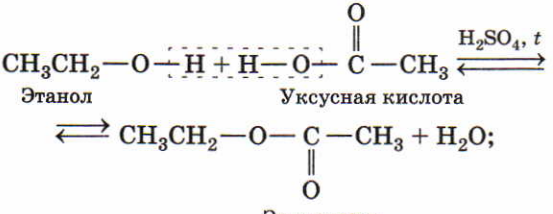
Пропанол-1 Пропен-1

При сравнительно низких температурах происходит межмолекулярная дегидратация с образованием простых эфиров, например:



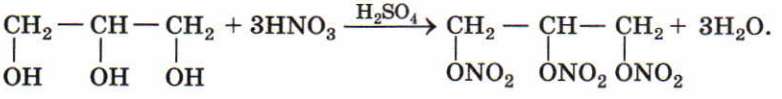
Дипропиловый эфир

Межмолекулярная дегидратация наблюдается и при взаимодействии спирта с кислотой. При этом образуются сложные эфиры (см. следующую главу), например:



Этанол Уксусная кислота

Этилацетат



Глицерин Глицеринтринитрат (нитроглицерин)*

---

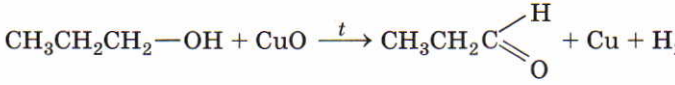
* Нитроглицерин — мощное взрывчатое вещество. В медицине используется в качестве сосудорасширяющего средства при сердечной недостаточности.

Как вы видите, в этой реакции кислота может быть как органической, так и неорганической.

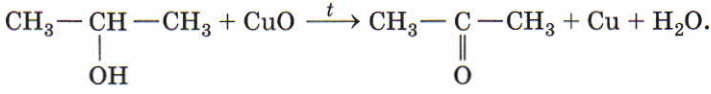
Спирты легко окисляются. При поджигании на воздухе они горят:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O.$$

С более слабым, чем кислород, окислителем, в качестве которого обычно используют оксид меди (II), происходит частичное окисление спиртов с образованием, в зависимости от строения, альдегидов (см. § 40.2) или кетонов (см. § 40.2), например:



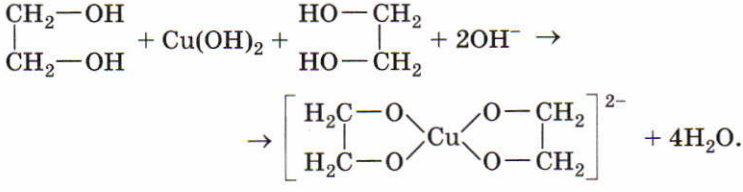
Пропанол-1 (пропиловый спирт) — Пропаналь (пропионовый альдегид)



Пропанол-2 (изопропиловый спирт) — Пропанон (ацетон)

Как следует из приведенных уравнений, третичные спирты оксидом меди (II) окисляться не могут.

Для гликолей и других многоатомных спиртов, содержащих гидроксильные группы при соседних атомах углерода, характерны реакции образования комплексных соединений (см. § 25.3). Так реагирует свежеосажденный* гидроксид меди (II) с этиленгликолем в присутствии щелочи:



◆ Следует отметить, что реакция идет только в избытке щелочи, так как кислотность гликолей недостаточна для непосредственной реакции с гидроксидом меди (II). В образовав-

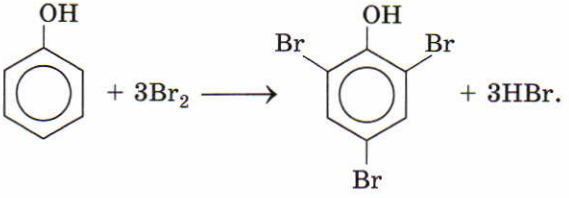
---

* Осадки гидроксидов *d*-элементов имеют свойство «стареть». Они постепенно отщепляют воду и образуют сложные полимерные структуры (аналогично тому, что происходит при осаждении кремниевой кислоты (см. § 26.2)). При этом их растворимость, а следовательно, и реакционноспособность сильно понижается. Так, в результате старения осадка гидроксида меди (II) его растворимость в воде понижается в 100 млн раз.

шемся комплексе комплексообразователем выступает ион Cu^{2+}, который образует связи с четырьмя атомами кислорода за счет свободных электронных пар последнего.

Комплексное соединение имеет ярко-синий цвет, поэтому эта реакция может служить качественной реакцией на многоатомные спирты с гидроксильными группами, находящимися у соседних атомов углерода.

Гидроксильная группа фенола нарушает равномерное распределение электронной плотности в бензольном кольце, облегчая реакции замещения (галогенирования, нитрования и др.). Вспомните, для реакции бромирования бензола используется свободный бром и катализатор (*какой?*), а с фенолом реакция идет даже с бромной водой, причем получается сразу трибромфенол:



2,4,6-Трибромфенол — нерастворимое в воде и потому выпадающее в осадок вещество белого цвета, что может служить качественной реакцией на фенол. Аналогичная реакция протекает и с анилином.

1. Почему в таблице 37.1 для угольной кислоты приведены две константы диссоциации? Напишите уравнения соответствующих равновесий.

2*. Больше или меньше 7 pH водного раствора фенолята натрия?

3*. Какая кислота — угольная или карболовая — сильнее?

4. Допишите уравнение и укажите, экзо- или эндотермической является реакция:

$$CH_3OH + O_2 \rightarrow$$

◆ **5*.** Сформулируйте правило, определяющее продукты окисления различных спиртов оксидом меди (II).

◆ **6*.** Почему третичные спирты не окисляются оксидом меди (II) в тех же условиях, что первичные и вторичные? Ведь, как вы знаете, заместители при третичном атоме углерода легче вступают в реакции, чем при других атомах.

▲ **7*.** Почему при получении спирта гидролизом триметилхлорметана достаточно действия воды, а для такой же реакции с бромэтаном необходима щелочь?

8. Напишите уравнение реакции анилина с бромной водой.

9. На этанол в одном случае подействовали концентрированной серной кислотой при 100 °С, а в другом случае — при 180 °С. Напишите уравнения реакций.

▲ **10*. МГАТХТ.** Укажите, какие формулы соответствуют соединениям А, В, С в следующей схеме:

$$\text{Этилен} \xrightarrow{KMnO_4,\ H_2O} A \xrightarrow{HCl} B \xrightarrow{HCl} C$$

В ответе перечислите номера соединений в порядке А, В, С.

1. $CH_3CH(Cl)-Cl$
2. $CH_2(Cl)-CH_2(Cl)$
3. $CH_2(OH)-CH_2(OH)$
4. $CH_2(Cl)-CH_2(OH)$
5. CH_3CH_2OH
6. CH_3CH_2Cl

▲ **11*. МГАТХТ.** Укажите, какие формулы соответствуют соединениям А, В, С в следующей схеме:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ >150\ ^\circ C} A \xrightarrow{Br_2} B \xrightarrow{2NaOH,\ H_2O} C$$

В ответе перечислите номера соединений в порядке А, В, С:

1. CH_3CH_2OH
2. $CH_2{=}CH_2$
3. CH_2Br-CH_2Br
4. CH_3CH_2Br
5. CH_2OH-CH_2OH
6. $BrCH_2COOH$

▲ **12. РХТУ.** Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих химические свойства спиртов и фенола.

$$ROH + K \rightarrow$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4(конц.),\ t}$$

$$CH_3COOH + CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4(конц.)}$$

$$CH_3OH + [O] \xrightarrow{KMnO_4,\ H_2O}$$

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow$$

$$C_6H_5OH + CH_3COOH \xrightarrow{H_2SO_4(конц.)}$$

$$C_6H_5OH + Br_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$C_6H_5OH + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4(конц.)}$$

13. РХТУ. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить превращения:

$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_5OH \rightarrow C_6H_2Br_3OH \rightarrow C_6H_2Br_3ONa.$$

§ 37.4. Получение и применение спиртов и фенолов

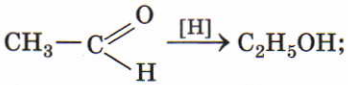
Общими способами получения спиртов являются следующие:

1. Гидратация или окисление алкенов (см. § 34.2).

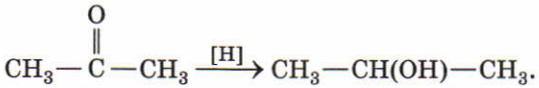
2. Как уже отмечалось выше, лабораторным способом получения спиртов является замещение атома галогена на группу —OH, происходящее при взаимодействии галогеналканов с водными растворами щелочей:

$$C_2H_5Br + OH^- \rightleftarrows C_2H_5OH + Br^-.$$

3. Восстановление карбонильных соединений (см. § 38.1), например:



Ацетальдегид Этанол



Ацетон Пропанол-2

◆ Как вы видите, это реакции, обратные реакциям окисления спиртов оксидом меди (II).

Для каждого из спиртов, производимых в промышленных масштабах, существуют собственные методы получения.

▲ Метанол (метиловый спирт) получают по реакции

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{ZnO + CuO,\ 250\ °C,\ 7\ МПа} CH_3OH.$$

▲ Старое название метанола — древесный спирт — указывает на старый способ его получения — сухой перегонкой древесины. Отметим, что метанол мало отличается по запаху от этанола, что служило и, к сожалению, служит нередкой причиной отравлений. Доза в ~10 г метанола вызывает слепоту, а бóльшие дозы смертельны.

▲ Применяют метанол (его мировое производство составляет более 12 млн т в год и быстро растет) в первую очередь как полупродукт для получения метаналя (формальдегида) и других соединений, а также в качестве растворителя, антидетонационной добавки в бензин и др.

Этанол (этиловый спирт, винный спирт) получают несколькими способами. Определенное значение в производстве этанола сохраняет старый, можно сказать древний, способ, основанный на разложении глюкозы, вырабатываемой из сахарсодержащих продуктов (картофеля, зерна, фруктов) в присутствии определенных видов дрожжевых грибков или просто выделяемых ими ферментов*:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow.$$

Эта реакция называется спиртовым брожением глюкозы. Она протекает в клетках дрожжей и служит источником энергии для жизненных процессов в них.

Так называемый гидролизный спирт (тот же этанол) тоже производят брожением глюкозы, но полученной гидролизом не веществ из пищевых продуктов, а клетчатки из древесины.

Современный способ — гидратация этилена в паровой фазе на фосфатных катализаторах:

$$C_2H_4 + H_2O \xrightarrow{280—300\ ^\circ C,\ 7—8\ МПа,\ H_3PO_4} C_2H_5OH.$$

Применение этанола обширно. Он является сырьем в производстве уксусного альдегида (как метанол — формальдегида); как и метанол, может быть антидетонационной добавкой, но может и сам служить заменителем бензина в автомобильных двигателях. Например, в Бразилии в настоящее время он используется в двигателях ~3 млн автомобилей. В отличие от нефти этиловый спирт, вернее, сырье для его получения является возобновляемым продуктом (в Бразилии его получают из растительного сырья — ведь это тропики с их огромной урожайностью), и с экологической точки зрения замена бензина на спирт весьма желательна. Несмотря на меньшую, чем у бензина, теплоту сгорания, этанол служит горючим в гоночных мотоциклах, так как образует воспламеняющиеся смеси с воздухом в значительно большем интервале концентраций, чем бензин, что имеет значение на форсированных режимах работы двигателя.

---

* Ферменты (от лат. *fermentum* — закваска) — белки, катализирующие биохимические процессы.

Однако широкому применению спирта в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания препятствуют два обстоятельства. Это, во-первых, относительная дешевизна нефти и, во-вторых, энергетика реакций:

$$2C_8H_{18}(ж) + 25O_2 \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O(ж) + 10\ 900\ кДж;$$

$$C_2H_5OH(ж) + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O(ж) + 1370\ кДж.$$

▲ Фенол C_6H_5OH ранее получали только из каменноугольной смолы. В настоящее время в качестве сырья используется бензол. В частности, фенол может быть получен реакцией хлорбензола C_6H_5Cl со щелочью, хотя для этого требуются достаточно жесткие условия:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5Cl + HCl;$$

$$C_6H_5Cl + NaOH \xrightarrow{300—350\ ^\circ C,\ p} C_6H_5OH\uparrow + NaCl.$$

Фенол — одно из важнейших в промышленном отношении органических веществ. Он давно применяется как дезинфицирующее средство (карболовая кислота), служит сырьем для получения лекарств и красителей. Наибольшее же количество фенола (~50%) расходуется на получение фенолоформальдегидных смол (см. следующую главу).

Мы не будем рассматривать методы получения многоатомных спиртов. Они несколько сложнее вышеописанных.

Приведем лишь в качестве примера реакцию окисления этилена перманганатом калия (см. также § 34.2):

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{[O],\ H_2O} \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}} - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}$$

Из разнообразных применений многоатомных спиртов укажем их использование в качестве антифризов (от всем понятного *анти-* и англ. *freeze* — морозить, замерзать) — жидкостей, добавляемых в воду, чтобы понизить температуру замерзания; эти растворы заливаются в системы охлаждения, в частности автомобильных двигателей (различные тосолы). В качестве таких добавок чаще всего используется этиленгликоль, а также глицерин и некоторые другие (табл. 37.2). Отметим также, что усиленной выработкой глицерина в растительных клетках объясняют, почему клеточные жидкости не замерзают зимой.

Таблица 37.2

Антифризные растворы спирт—вода

Этанол		Этиленгликоль	
Массовая доля, %	Температура замерзания, °С	Объемная доля, %	Температура замерзания, °С
2,5	−1,0	12,5	−3,9
20,3	−10,6	25,0	−12,2
29,9	−18,9	32,5	−17,8
39,0	−28,7	38,5	−23,3
46,3	−33,9	44,0	−28,9
71,9	−51,3	52,5	−40,0

1*. Вычислите теплоту сгорания (кДж/кг) октана и этанола. Сделайте вывод о целесообразности их использования в качестве горючего.

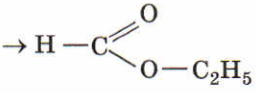
2. Спирты, как сказано в тексте параграфа, получают, в частности, при «гидратации или окислении алкенов». Приведите по одному примеру (кроме тех, которые даны в § 34.2).

▲ **3.** Поливиниловый спирт имеет строение, аналогичное поливинилхлориду с заменой атомов хлора в последнем на гидроксильные группы. Вычислите степень полимеризации поливинилового спирта, если его M_r = 5000—100 000. В каком агрегатном состоянии при комнатной температуре находится это вещество?

◆ **4*.** Почему в отличие от других ВМС* поливиниловый спирт хорошо растворим в воде и плохо в органических растворителях?

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

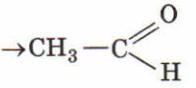
а) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow$



---

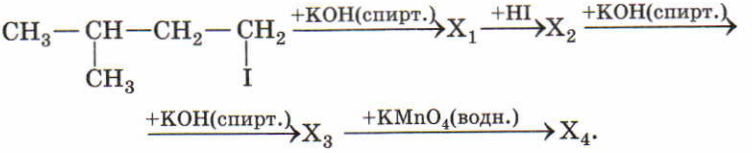
* Напомним: ВМС — это высокомолекулярные вещества; им посвящен § 42.1.

б) $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow$



в) $CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow CH_2OH—CH_2OH$

▲ **6.** Напишите уравнения реакций и назовите соединения, образующиеся в результате следующих превращений:



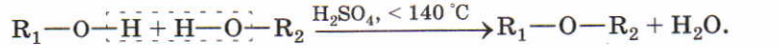
§ 37.5. Простые эфиры и оксиды

Простые эфиры
◆ Эпоксиды

Простые эфиры* — соединения, в которых два углеводородных радикала соединены через атом кислорода:

$$R_1—O—R_1 \text{ или } R_1—O—R_2.$$

Простые эфиры (по-английски *ether*) — продукт совместной дегидратации двух молекул спиртов (см. § 37.3):



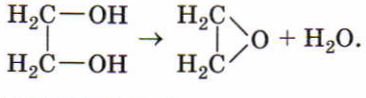
Впервые простой эфир — диэтиловый — был получен алхимиками еще в 1540 г. именно по вышеприведенной реакции, за что и получил использующееся до сих пор название «серный эфир». Он применялся в медицине как наркотическое обезболивающее средство и потому имеет еще одно название «медицинский эфир». Именно в этом качестве он мог быть вам известен. Диэтиловый (чаще говорят просто «этиловый») эфир — легкокипящая (т. кип. 35,6 °С), легковоспламеняющаяся (температура самовоспламенения** 164 °С) жидкость, немного растворимая в воде (несколько процентов).

* Эфир (от греч. *aither*) — в греческой мифологии верхний лучезарный слой воздуха.

** Температура самовоспламенения — температура, при которой нагреваемое вещество, находясь в контакте с воздухом, загорается само, без постороннего источника огня.

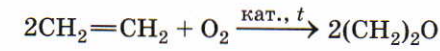
Основное химическое свойство эфиров — относительная химическая инертность. Используются они главным образом в качестве растворителей. Диметиловый эфир является сегодня наиболее перспективным (альтернативным нефтяному) дизельным топливом. В выхлопных газах при его сгорании отсутствуют сажа и оксиды азота.

◆ При теоретической, едва ли осуществимой на практике, дегидратации из двухатомных спиртов — гликолей могут быть получены о к с и д ы (э п о к с и д ы):

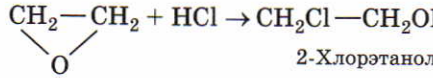


Этиленгликоль Этиленоксид

◆ Этот простейший эпоксид, как видно, является циклическим простым эфиром. В промышленности этиленоксид получают окислением этилена кислородом воздуха:



◆ Химические связи в трехчленном цикле в молекулах эпоксидов так же напряжены, как в циклопропане, что приводит к его повышенной реакционноспособности (это свойство мы отмечали для циклопропана). Например, этиленоксид легко присоединяет галогеноводороды:



2-Хлорэтанол

Вы, конечно, слышали или сами использовали эпоксидный клей, в состав которого входят полимерные вещества, полученные из эпоксидных соединений.

1*. В каком агрегатном состоянии при комнатной температуре находится диметиловый эфир?

2. Почему простые эфиры названы эфирами?

3. Какие эфиры могут образоваться при нагревании с серной кислотой смеси метилового и этилового спиртов? Приведите уравнения реакций.

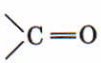
◆ 4*. Что объединяет вещества, указанные в заголовке главы? Разделите их на две группы.

Глава 38

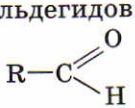
КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Карбонильная группа
Альдегиды
Кетоны
Реакция «серебряного зеркала»
◆ Реакции поликонденсации

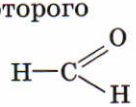
Как говорилось в § 37.3, при окислении спиртов могут получаться альдегиды и кетоны, называемые карбонильными соединениями. Это соединения, в которых карбонильная группа



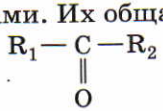
связана с углеводородным(и) радикалом(ами) или атомом водорода. Общая формула альдегидов:



кроме родоначальника этого гомологического ряда муравьиного альдегида, формула которого



В молекулах кетонов карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Их общая формула:



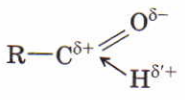
Альдегиды и кетоны могут быть изомерами. Общая формула предельных альдегидов и кетонов $C_nH_{2n}O$.

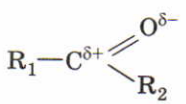
Для характеристики физических и химических свойств альдегидов и кетонов (как, естественно, и всех остальных

классов соединений) необходимо учитывать их электронное строение.

Атом углерода в карбонильной группе sp^2-гибридизирован. Поэтому атомы, непосредственно с ним связанные, находятся в одной плоскости, а углы между связями равны 120°.

В отличие от алкенов, двойная связь в карбонильной группе образована атомами с разной электроотрицательностью и потому полярна. В результате на атомах кислорода и углерода возникают некоторые заряды, как показано на схемах:





Под влиянием карбонильного атома углерода в альдегидах увеличивается полярность связи С—Н, что повышает реакционноспособность этого атома Н.

Физические свойства альдегидов и кетонов подчиняются тем же закономерностям, которые мы наблюдали и в остальных гомологических рядах. По мере увеличения молекулярной массы закономерно возрастают температуры плавления и кипения, уменьшается растворимость в воде. В таблице 38.1 приведены примеры.

Таблица 38.1

Физические свойства некоторых альдегидов и кетонов

Название	Формула	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Растворимость в воде, г/100 мл H_2O*
Муравьиный альдегид, или формальдегид, или метаналь	HCHO	−92	−19,2	Хорошая. 40%-ный раствор — формалин
Уксусный альдегид, или ацетальдегид, или этаналь	CH_3CHO	−124	20,8	Неограниченная
Пропионовый альдегид, или пропиональдегид, или пропаналь	C_2H_5CHO	−81	48,8	44,1 (25 °С)

Окончание таблицы 38.1

Название	Формула	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Растворимость в воде, г/100 мл H_2O*
Масляный альдегид, или бутиральдегид, или бутаналь	C_3H_7CHO	–97,1	74,78	7,6 (20 °C)
Ацетон, или диметилкетон, или пропанон	$(CH_3)_2CO$	–95,4	56,2	Неограниченная

* Растворимость приведена для температуры, указанной в скобках.

Химические свойства. Для карбонильных соединений характерны реакции присоединения по двойной связи карбонильной группы. Например:

$$CH_3CHO + H_2 \xrightarrow{Pt,\ 30\ °C} CH_3CH_2OH.$$

В отличие от кетонов для альдегидов характерны реакции окисления, например:

$$\underset{\text{Ацетальдегид}}{CH_3CHO} + 2\underset{\substack{\text{«Аммиачный раствор}\\ \text{оксида серебра»}}}{[Ag(NH_3)_2]OH} \xrightarrow{t} \underset{\text{Ацетат аммония}}{CH_3COONH_4} + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O.$$

Чаще это уравнение записывают в упрощенном виде:

$$\underset{\text{Альдегид}}{RCHO} + \underset{\substack{\text{«Аммиачный раствор}\\ \text{оксида серебра»}}}{Ag_2O} \xrightarrow{t} \underset{\text{Карбоновая кислота}}{RCOOH} + 2Ag\downarrow.$$

Это так называемая реакция «серебряного зеркала», которая может служить качественной реакцией на альдегиды. Она некогда имела практическое значение в производстве зеркал.

Еще одной качественной реакцией может служить реакция с гидроксидом меди (II):

$$\underset{\substack{\text{Этаналь}\\ \text{(уксусный}\\ \text{альдегид)}}}{CH_3CHO} + \underset{\text{Голубой}}{2Cu(OH)_2} \xrightarrow{t} \underset{\text{Уксусная кислота}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Желтый}}{2CuOH\downarrow} + H_2O;$$

$$2CuOH \xrightarrow{t} Cu_2O + H_2O.$$
Желтый Красный

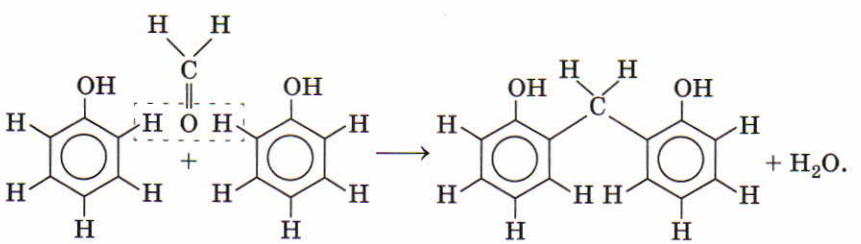
◆ Для низших альдегидов характерны реакции полимеризации. Очень важной в практическом отношении является реакция полимеризации формальдегида:

$$n CH_2{=}O \rightarrow (-CH_2-O-)_n.$$

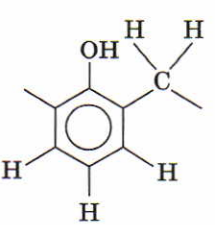
◆ Сравните эту реакцию с реакцией полимеризации, например, этилена. И та и другая протекают за счет «раскрытия» двойной связи. Полиформальдегид (его молекулярная масса составляет около 30 000) используют для изготовления пленок, волокон и разных изделий.

◆ По другому механизму взаимодействует формальдегид с фенолом, также образуя высокомолекулярное соединение.

◆ Если при образовании полимера в качестве побочных продуктов образуются низкомолекулярные вещества (например, вода, хлороводород), то тогда реакция называется р е а к ц и е й п о л и к о н д е н с а ц и и. Именно в такую реакцию вступают фенол и формальдегид:



◆ Такая реакция невозможна с бензолом, в котором атомы водорода прочнее связаны с бензольным ядром. *Вспомните, бензол, в отличие от фенола, не реагирует с бромной водой.* Образование продукта показано лишь для первой стадии реакции. Она, естественно, на этом не останавливается (*предлагаем вам самим написать две следующие стадии*), и образуется фенолоформальдегидная смола, структурным звеном которой служит группа



◆ Фенолоформальдегидные смолы широко используются в качестве связующего компонента в композиционных материалах, компонента лаков, а также в электротехнических изделиях.

Получение. 1. Общий способ получения карбонильных соединений — окисление спиртов. При этом, как уже отмечалось, из первичных спиртов получаются альдегиды, а из вторичных — кетоны. Например, промышленное получение формальдегида:

$$2CH_3OH + O_{2(воздух)} \xrightarrow{Ag,\ 600—700\ ^\circ C} 2HCHO + 2H_2O + Q.$$

2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова). При этом из ацетилена получается альдегид, а из других алкинов — кетоны. Например, получение ацетальдегида:

$$C_2H_2 + H_2O \xrightarrow{HgSO_4,\ H^+} CH_3—CHO.$$

3. Окисление углеводородов кислородом воздуха, что является самым современным способом, например:

$$CH_4 + O_{2(воздух)} \xrightarrow{кат.,\ 500\ ^\circ C} HCHO + H_2O;$$

$$2C_2H_4 + O_{2(воздух)} \xrightarrow{кат.} 2CH_3—CHO.$$

4. Каталитическое дегидрирование первичных спиртов. Например:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Cu,\ 300\ ^\circ C} CH_3—C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2.$$

Этот способ получения альдегидов объясняет их название — от лат. ***alcohol dehydrogenatus***.

См. также § 37.3.

?

1. Дайте определение альдегидов.

2. Дайте определение кетонов.

3. Напишите уравнение реакции гидратации пропина в присутствии солей ртути. Назовите продукт.

4*. Чему равна степень полимеризации n в формуле полиформальдегида?

◆ **5*. РГМУ.** При обработке 7,4 г смеси уксусного и муравьиного альдегидов избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 64,8 г металлического осадка. Определите, какое количество этилового спирта получится при катали-

тическом восстановлении 22,2 г этой смеси альдегидов, если выход спирта составляет 62%. (Ответ авторов задачи: 8,56 г.)

6. Окислением каких спиртов можно получить: а) 3-метилбутаналь; б) 3,4-диметилгексаналь.

7. Напишите структурные формулы изомерных веществ, имеющих состав $C_5H_{10}O$. Назовите их.

◆ **8.** При окислении альдегида $C_nH_{2n}O$ аммиачным раствором оксида серебра выделилось 10,8 г осадка и образовалась кислота, которая при кипячении с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты превратилась в соответствующий сложный эфир массой 2,2 г, выход которого оказался равным 50% от теоретически возможного. Какова формула исходного альдегида?

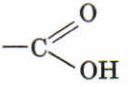
Глава 39

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

§ 39.1. Состав, классификация, строение, физические свойства карбоновых кислот

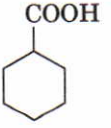
Карбоновые кислоты
Карбоксил
Жирные кислоты

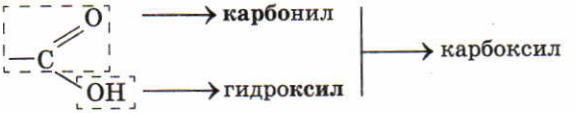
Карбоновые кислоты — соединения, в которых карбоксильная группа*



связана с углеводородным радикалом или атомом водорода.

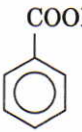
По строению углеводородного радикала карбоновые кислоты классифицируют на кислоты алифатические (жирные)** предельные, например уксусная кислота $CH_3—COOH$, и непредельные, например олеиновая кислота $C_8H_{17}—CH=CH—(CH_2)_7—COOH$; алициклические, например циклогексанкарбоновая кислота $C_6H_{11}—COOH$:



* 

** Большинство кислот этого ряда получается гидролизом жиров (см. следующий параграф). Отсюда название.

и ароматические, например бензойная кислота $C_6H_5—COOH$:



По числу карбоксильных групп карбоновые кислоты подразделяются на монокарбоновые (одноосновные), дикарбоновые (двухосновные, например щавелевая кислота $HOOC—COOH$, янтарная кислота $HOOC(CH_2)_2COOH$) и т. д.

Наибольшее значение имеют предельные одноосновные карбоновые кислоты. Их общая формула $C_nH_{2n+1}COOH$.

В таблице 39.1 приведены некоторые физические свойства и растворимость в воде первых членов гомологического ряда предельных алифатических и некоторых других кислот. Здесь, как и в других гомологических рядах, наблюдаются те же закономерности в отношении температур кипения, а также растворимости в воде с увеличением молекулярной массы, фактически с удлинением цепи углеводородного радикала.

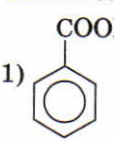
При этом температура кипения кислот с неразветвленным радикалом выше, чем с разветвленной углеродной цепью, что может объясняться более плотной упаковкой неразветвленных молекул в кислотах.

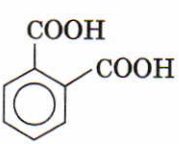
1. Какое вещество называется кислотой?

2. Что такое карбоновая кислота? Какова общая формула карбоновых кислот?

3. Что такое карболовая кислота?

4. РГУНГ. Какая из приведенных ниже кислот носит название бензойной?

1) 

2) 

3) $CH_2=CH—C(=O)—OH$

5. Постройте график зависимости температур плавления и кипения карбоновых кислот с общей формулой $C_nH_{2n+1}COOH$ в зависимости от числа атомов углерода в молекуле. Объясните полученную закономерность.

6. С какими карбоновыми кислотами вы знакомы на основании вашего личного опыта? Что вы можете сказать об их физических свойствах (агрегатное состояние при комнатной температуре, цвет, запах, растворимость в воде)?

7. Образуются ли водородные связи между молекулами карбоновых кислот?

◆ **8.** Плотность паров уксусной кислоты по водороду* (при невысоких температурах) составляет около 60. Чем это можно объяснить?

9. Сколько жирных кислот приведено в таблице 39.1?

Таблица 39.1

Свойства некоторых карбоновых кислот

Кислота	Формула	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C*	Растворимость в воде, г/100 г воды**	$K_д$
Муравьиная, или метановая	HCOOH	8,25	100,7	∞	$17{,}7 \cdot 10^{-5}$
Уксусная, или этановая	CH_3COOH	16,75	118,1	∞	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
Пропионовая, или пропановая	C_2H_5COOH	−20,8	141,1	∞	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$
Масляная, или бутановая	C_3H_7COOH	−5,26	163,5	∞ (−4,1 °C); 5,6 (−1,1 °C)	$1{,}52 \cdot 10^{-5}$
Изомасляная, или 2-метилпропановая	$(CH_3)_2CHCOOH$	−46,1	154,4	20 (20 °C)	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$
Валериановая, или пентановая	C_4H_9COOH	−34,5	186	0,886 (20 °C)	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
Капроновая, или гексановая	$C_5H_{11}COOH$	−3,9	205	0,89 (20 °C)	$1{,}39 \cdot 10^{-5}$
Энантовая, или гептановая	$C_6H_{13}COOH$	−10,5	223	0,241 (15 °C)	$1{,}28 \cdot 10^{-5}$

* Напомним, плотностью одного газа по отношению к другому называется отношение их плотностей при одинаковых условиях. Это отношение равно отношению молярных масс соответствующих газов. Например, плотность кислорода по водороду равна 16.

Кислота	Формула	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C*	Растворимость в воде, г/100 г воды**	$K_д$
Каприловая, или октановая	$C_7H_{15}COOH$	16	237,5	0,25 (100 °C)	$1{,}28 \cdot 10^{-5}$
Пеларгоновая, или нонановая	$C_8H_{17}COOH$	12,5	254	М	$1{,}11 \cdot 10^{-5}$
Ундециловая, или ундекановая	$C_{10}H_{21}COOH$	29	228 (160 мм рт. ст.)	Н	
Пальмитиновая, или гексадекановая	$C_{15}H_{31}COOH$	64	~340, разл.	Н	
Маргариновая, или гептадекановая	$C_{16}H_{33}COOH$	~60	227 (100 мм рт. ст.)	Н	
Стеариновая, или октадекановая	$C_{17}H_{35}COOH$	~70	291 (100 мм рт. ст.)	Н	
Олеиновая, или *цис*-9-октадеценовая	$C_{17}H_{33}COOH$	~16	~204 (5 мм рт. ст.)	Н	
Щавелевая, или этандиовая	$HOOCCOOH$	189,5	Разл.	10 (20 °C)	(I) $5{,}4 \cdot 10^{-2}$ (II) $5{,}4 \cdot 10^{-5}$
Янтарная, или бутандиовая	$HOOC(CH_2)_2COOH$	183	> 235, разл.	6,8 (20 °C), 121 (100 °C)	(I) $6{,}19 \cdot 10^{-5}$ (II) $2{,}3 \cdot 10^{-4}$

Кислота	Формула	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C*	Растворимость в воде, г/100 г воды**	$K_д$
Циклогексанкарбоновая	$C_6H_{11}COOH$	31	233	0,2 (15 °C)	$1{,}64 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	C_6H_5COOH	122,4	249	0,18 (4 °C)	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$

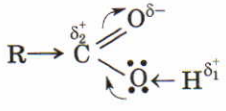
*В скобках указано давление, если оно отличается от атмосферного. Напомним, что нормальным является давление 1 атм = 101 кПа = = 0,1 МПа = 760 мм рт. ст.

**Растворимость приведена для температуры, указанной в скобках; ∞ — неограниченно растворимое вещество; М — малорастворимое вещество; Н — нерастворимое вещество.

§ 39.2. Химические свойства карбоновых кислот

Реакция этерификации
Ангидриды карбоновых кислот

◆ Распределение электронной плотности в карбоксильной группе обусловлено взаимным влиянием карбонильной и гидроксильной групп, как показано на схеме:



В результате свойства этих групп отличаются от таковых в альдегидах (кетонах) и спиртах.

В водных растворах карбоновые кислоты — слабые электролиты, которые диссоциируют обратимо (табл. 39.1), например:

$$\underset{\text{Уксусная кислота}}{CH_3COOH} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{Ацетат-ион}}{CH_3COO^-}.$$

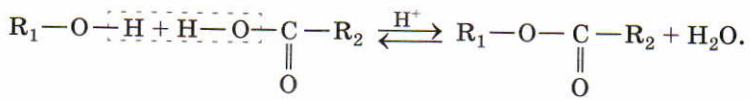
Поэтому одним из способов их получения может быть действие сильных кислот на их соли. Так, например, получают в промышленности муравьиную кислоту:

$$\underset{\text{Формиат натрия}}{2HCOONa} + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Муравьиная кислота}}{2HCOOH} + Na_2SO_4.$$

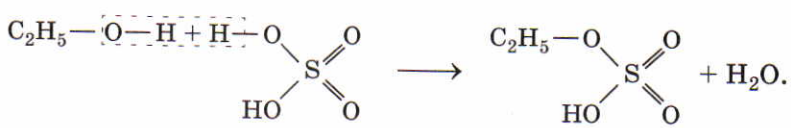
По этой же причине их соли в водных растворах гидролизуются, чему является примером входящий в состав некоторых сортов мыла стеарат натрия:

$$\underset{\text{Стеарат натрия}}{C_{17}H_{35}COO^-} + Na^+ + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Стеариновая кислота}}{C_{17}H_{35}COOH} + Na^+ + OH^-.$$

Характерной и одной из важнейших реакций карбоновых кислот является реакция э т е р и ф и к а ц и и — взаимодействие кислот со спиртами с образованием сложных эфиров (которым посвящен § 39.5):

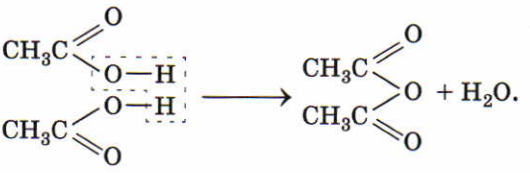


▲ Не следует думать, что это особое свойство органических кислот. Сложные эфиры образуют и неорганические кислоты. В частности, таким эфиром азотной кислоты и глицерина является тринитроглицерин (об этом уже говорили в § 37.3). При образовании (простого) диэтилового эфира в результате действия серной кислоты на этанол в качестве промежуточного соединения образуется этилсерный эфир (этилсерная кислота):



Этилсерная кислота

▲ Если пары́ карбоновой кислоты пропускать над сильным водоотнимающим средством, в качестве которого чаще всего выступает оксид фосфора (V), то идет реакция, подобная реакции этерификации (межмолекулярной дегидратации, как это мы называли в § 37.3, когда говорили о дегидратации спиртов). Но происходит она между двумя молекулами кислоты; при этом образуется ангидрид кислоты (как, например, ангидридом серной кислоты является SO_3):



Уксусная кислота Уксусный ангидрид

Конечно же карбоновые кислоты вступают и в многочисленные другие реакции, характерные и для неорганических кислот. Но именно потому, что их так много, невозможно все описать в нашем учебнике.

Отметим особые свойства муравьиной кислоты. Посмотрите на ее структурную формулу, в которой выделены различные атомные группы:

Вы видите, что в первом случае это альдегид, а во втором — карбоновая кислота. Поэтому муравьиная кислота вступает в реакции окисления, характерные для альдегидов, и во все реакции, характерные для кислот.

▲ **1.** Напишите выражение закона действующих масс для диссоциации уксусной кислоты. Больше или меньше 1 ее константа диссоциации?

◆ **2.** Постройте график зависимости констант диссоциации насыщенных алифатических кислот от числа атомов углерода в молекуле. Сформулируйте обнаруженную закономерность.

3. Какая кислота сильнее — угольная или уксусная? Как это определить экспериментально?

4. Вкус каких кислот вам знаком? Чем можно объяснить общее и разное?

5. Составьте уравнение реакции глицерина с азотной кислотой.

◆ **6*.** Фенол не реагирует с уксусной кислотой, но реагирует с уксусным ангидридом с тем же результатом, который должен был бы получиться с уксусной кислотой. Составьте уравнение реакции.

◆ **7*. РГМУ.** На смесь муравьиной и масляной кислот подействовали избытком аммиачного раствора оксида серебра, при этом выделилось 2,16 г металла. Такое же количество смеси в реакции с избытком карбоната натрия дает 0,336 л газа (при н. у.). Определите массовые доли кислот в исходной смеси.

8. РХТУ. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих химические свойства альдегидов, карбоновых кислот и анилина:

$$CH_3CHO + [O] \xrightarrow{KMnO_4,\ H^+}$$

$$CH_3COOH + CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_{4(конц.)}}$$

$$HCOOH + Na_2CO_3 \rightarrow$$

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{t,\ OH^-}$$

$$C_6H_5NH_2 + Br_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow$$

◆ $C_6H_5NH_3Br + NaOH \rightarrow$

9*. МГАТХТ. С какими из перечисленных соединений будет реагировать уксусная кислота:

HCl; CH_3CH_3; Cl_2; CH_3CH_2OH; NH_3; $CH_3CH_2CH_3$; CH_3CH_2Cl; $NaOH$?

§ 39.3. Получение и применение карбоновых кислот

Общий способ получения карбоновых кислот — окисление углеводородов кислородом воздуха. Реакцию проводят как в газовой фазе при повышенных давлении и температуре без катализаторов, так и в растворах. При этом происходит крекинг углеродных цепей, так что полученные таким способом кислоты содержат всегда меньше атомов углерода, чем исходные углеводороды.

Например, уксусную кислоту получают окислением *н*-бутана в растворе уксусной кислоты:

$$2CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 + 5O_2 \xrightarrow[165—200\ °C]{Mn^{2+},\ Co^{2+},\ 6—8\ МПа} 4CH_3COOH + 2H_2O.$$

◆ Чтобы вы получили представление о сложности процессов и многообразии продуктов реакции, укажем, что из 100 масс. частей бутана получают 80—100 ч. уксусной кислоты, 12,6 ч. метилацетата, 7,6 ч. этилацетата и 6,6 ч. метилэтилкетона. В меньших количествах образуются ацетон, ацетальдегид, бутилацетат, муравьиная кислота, метиловый, этиловый, бутиловый спирты и бифункциональные соединения. Однако экономичнее непосредственно окислять легкую фракцию бензина C_5H_{12}—C_8H_{18}, чем бутан, который еще надо выделить из при-

родной смеси. Правда, здесь побочных продуктов (хотя и полезных) будет еще больше.

Мировое производство уксусной кислоты (только для непищевых целей) составляет около 4 млн т/год.

Стеариновую и пальмитиновую кислоты получают продуванием воздуха в расплавленный парафин, в который добавляют оксиды марганца в качестве катализатора.

◆ В производстве бензойной кислоты проводят окисление толуола по схеме:

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH.$$

Кислоты образуются также при окислении альдегидов и кетонов (см. § 38.1):

$$R{-}CO{-}H \xrightarrow{[O]} RCOOH.$$

▲ Пищевой уксус и некоторые другие кислоты, используемые пищевой промышленностью, получают ферментативным окислением (кислотным брожением) спиртов, например:

$$C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow{\text{Ферменты}} CH_3COOH + H_2O.$$

Другие пищевые кислоты производят часто омылением жиров (об этом в следующем параграфе).

Кроме указанных, существуют специфические способы получения отдельных кислот.

◆ Например, муравьиную кислоту (ее мировое производство составляет около 250 тыс. т/год) получают по реакциям

$$CO + NaOH(\text{конц.}) \xrightarrow{5 \cdot 10^5\ \text{Па},\ 120\ ^\circ\text{C}} HCOONa$$

и затем

$$2HCOONa + H_2SO_4 \rightarrow 2HCOOH + Na_2SO_4.$$

◆ Щавелевую кислоту получают окислением этиленгликоля:

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{[O]} HOOC{-}COOH.$$

Применение карбоновых кислот чрезвычайно многообразно.

Муравьиная, уксусная, бензойная и некоторые другие кислоты используются как консерванты пищевых продуктов.

Уксусная кислота, а еще чаще ее ангидрид, широко используется в химической промышленности при производстве разнообразных высокомолекулярных соединений, в частности ацетатного волокна, а также в производстве красителей, лекарственных и душистых веществ.

Широкое применение находят соли карбоновых кислот — мыла́.

О масштабах применения муравьиной и уксусной кислот говорят масштабы их производства (см. выше).

▲ **1.** Напишите формулы веществ, получающихся одновременно при окислении бутана в растворе уксусной кислоты. К каким классам они относятся?

▲ **2.** При окислении *n*-ксилола (1,4-диметилбензола) получается терефталевая (бензол-1,4-дикарбоновая) кислота, являющаяся одним из исходных продуктов для получения лавсана. Напишите уравнение реакции.

3. Какое отношение имеют муравьи к муравьиной кислоте?

4. Назовите хотя бы одну кислоту, которую, как вы знаете, употребляют в пищу (конечно же не в чистом виде, а как...).

5*. РГУНГ. Сколько килограммов уксусной кислоты можно получить из 100 кг технического карбида кальция, содержащего 5% примесей?

6*. РГМУ. С помощью химических превращений получите в чистом виде пальмитат натрия из его смеси с формиатом натрия.

7. Напишите уравнения реакций получения этилового эфира уксусной кислоты, используя в качестве единственного исходного органического вещества ацетилен.

8*. На нейтрализацию предельной карбоновой кислоты массой 4,80 г израсходован раствор гидроксида калия объемом 16,95 мл (ρ = 1,18 г/мл) с массовой долей KOH 22,4%. Определите формулу кислоты.

§ 39.4. Мыла́

ПАВ
Гидрофильность и гидрофобность

М ы л а́ — это натриевые и калиевые соли высших жирных кислот*, главным образом пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$ и олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$. Натриевые соли — твердые мыла́, калиевые — жидкие. В результате их гидролиза (см. выше) образуются щелочь, омыляющая (см. следующий параграф), т. е. разлагающая жировые вещества,

* Мылами называют не только натриевые и калиевые соли, но и соли высших жирных кислот других металлов.

которые входят в состав загрязнений, и свободная жирная кислота, которая является поверхностно-активным веществом.

Поверхностно-активные вещества (стандартное сокращение ПАВ) — вещества, понижающие поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей, либо жидкости и газа. Чтобы вещество обладало свойствами ПАВ, его структурные составляющие должны по-разному взаимодействовать с веществами в соприкасающихся фазах. На границе вода—органическая жидкость свойствами ПАВ обладают молекулы карбоновых кислот, имеющие гидрофобный* углеводородный радикал и гидрофильную карбоксильную группу. На рисунке 39.1 показано, как гидрофобная, т. е. не смачивающаяся водой капля жира, становится гидрофильной в результате адсорбции на ее поверхности молекул ПАВ. Смачиваясь водой, частица водой же легко удаляется.

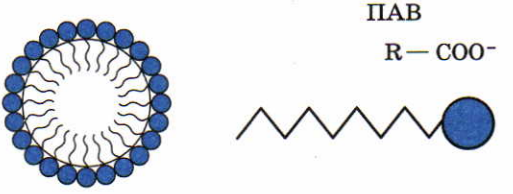


Рис. 39.1. Механизм действия ПАВ

Мыло понижает поверхностное натяжение воды в два раза. Благодаря этому мыльная вода может проникать в мельчайшие поры загрязненной ткани.

При использовании мыла как моющего средства в жесткой, тем более морской воде его расход увеличивается, так как кальциевые соли высокомолекулярных жирных кислот нерастворимы в воде:

$$2C_{17}H_{35}COOH + Ca^{2+} \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca\downarrow + 2H^+.$$

* Гидрофобность (от *гидро-* и греч. *phobos* — боязнь, страх) и гидрофильность (от *гидро-* и греч. *philéo* — любовь) — характеристики интенсивности взаимодействия поверхностей тел, групп молекул, отдельных молекул, атомных групп в составе молекул и др. с водой. Гидрофильностью (хорошей смачиваемостью водой) обладают вещества с ионными кристаллическими решетками (оксиды, гидроксиды, соли и т. п.), а также вещества, содержащие полярные группы (—OH, —COOH, —NO_2) и т. п.

Применение различных видов мыла не ограничивается их моющим действием. Добавляя кальциевое мыло в нефтяные масла́, получают смазку солидол. Обрабатывая плотную ткань алюминиевым мылом, изготовляют брезент. Свинцовые, марганцевые и кобальтовые мыла́, растворимые в маслах, применяют в качестве сиккативов* масляных красок. И очень часто, когда мы говорим в органической химии о применении в качестве катализаторов ионов металлов, имеются в виду именно соли карбоновых кислот.

1. Что такое жесткость воды? Почему она влияет на моющие свойства мыла?

2*. Гидрофильными или гидрофобными свойствами обладает поверхность кожи человека?

§ 39.5. Сложные эфиры

Жиры

С л о ж н ы е э ф и р ы** — продукт совместной дегидратации молекулы спирта и молекулы кислоты — реакции этерификации.

Например, при действии серной кислоты, выполняющей в этом случае роль катализатора, на смесь этанола и уксусной кислоты (рис. 39.2) появляется приятный запах этилацетата — сложного эфира этанола и уксусной кислоты:

$$CH_3C(=O)-OH + H-O-C_2H_5 \rightleftarrows CH_3C(=O)-O-C_2H_5 + H_2O.$$

Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты)

Общая формула сложных эфиров, образованных одноатомным спиртом и одноосновной (кроме муравьиной) кислотой:

* От лат. *siccativus* — высушивание. Сиккативы, по существу, являются катализаторами окисления — «высушивания» жиров, являющихся основой олифы. Олифами (от греч. *áleipha* — мазь, масло) называются пленкообразующие вещества на основе растительных жиров-масел, которые, будучи полиненасыщенными, окисляются кислородом воздуха и твердеют, образуя пленки.

** По-англ. *ester*.

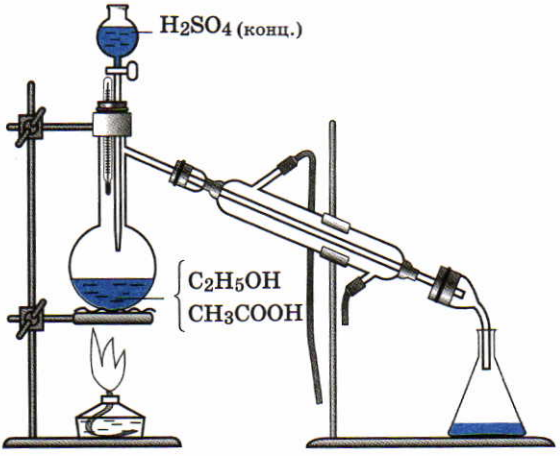
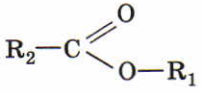


Рис. 39.2. *Лабораторный прибор для получения этилацетата*



Простейшие сложные эфиры — бесцветные легкокипящие жидкости, почти нерастворимые в воде. Основное их применение — растворители органических веществ при проведении реакций с ними. Многие из таких эфиров обладают «фруктовым» запахом, например, изоамилацетат $CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ имеет запах груши, бутилацетат — банана, этилбутират — ананаса, бутилбутират — абрикоса, изоамилизовалерат $(CH_3)_2CHCH_2COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ — яблока. Они используются в составах соответствующих эссенций*.

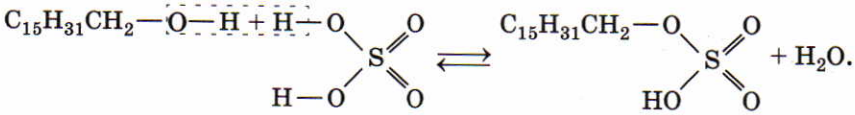
Сложные эфиры высших жирных кислот и одноатомных спиртов — воскообразные вещества. Воски не растворяются в воде. Их можно формовать в нагретом состоянии. Примерами животных восков могут служить пчелиный воск, а также ворвань (спермацет), содержащийся в черепной коробке кашалота.

▲ Как указывалось в § 37.3, сложные эфиры образуются в реакциях между спиртами и любыми кислородсодержащими

---

*Эссенция (от лат. *essentia* — сущность) — концентрированный раствор какого-либо вещества, который перед употреблением разбавляется. Например, уксусная эссенция — 70%-ный уксус, который разбавляется до 5—9%, — пищевой уксус.

кислотами — как органическими, так и неорганическими. Вот еще один пример такого рода:

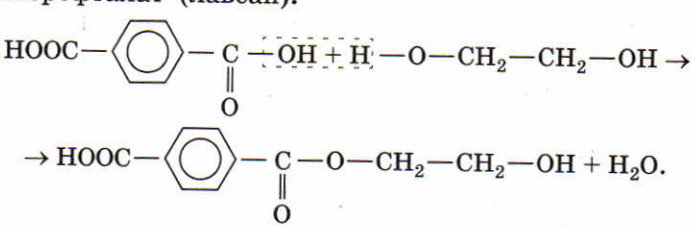


Цетиловый спирт Серная кислота (конц.) Цетилсерная кислота

▲ Натриевая соль цетилсерной кислоты является составной частью некоторых стиральных порошков. Она содержит гидрофильную и гидрофобную группы и поэтому является поверхностно-активным веществом. Ее преимущество перед мыла́ми как моющего средства состоит в том, что, во-первых, она получается из непищевого сырья, во-вторых, ее раствор имеет pH ≈ 7 и потому не разрушает чувствительные к щелочам текстильные изделия, в-третьих, соответствующая кальциевая соль растворима в воде.

***Рис. 39.3.** Каркас покрышки гигантского тягача изготовлен из полиэфирного волокна*

◆ Многоосновные кислоты с многоатомными спиртами могут вступать в реакции поликонденсации, образуя высокомолекулярные сложные эфиры — материал полиэфирных волокон. Например, при конденсации терефталевой кислоты с этиленгликолем получается полиэтилентерефталат (лавсан):



◆ (Мы написали только первую стадию реакции. *Попробуйте написать следующую.*)

Полиэфирные волокна по объему производства находятся на первом месте среди синтетических волокон (около 50%). Эти волокна обладают высокой прочностью и применяются в производстве шинного корда, транспортерных лент, приводных ремней

и т. д. А с тканями и другими изделиями из лавсана многие из вас знакомы по собственному опыту (рис. 39.3).

Химические свойства эфиров определяются в основном их способностью гидролизоваться с образованием спиртов и кислот (или спиртов и солей при щелочном гидролизе, который называется омылением).

1*. Что такое реакция этерификации? Только ли в результате реакции этерификации получаются эфиры?

2. Чем катализируется реакция этерификации?

3*. Реакция этерификации обратимая. Какими воздействиями можно увеличить количество образующегося эфира?

4. Каким воздействием можно усилить гидролиз сложного эфира? Напишите сначала уравнение какой-либо реакции гидролиза.

5. Назовите эфиры:

а) $CH_3—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$

б) $C_2H_5—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—C_2H_5$

в) $C_2H_5—O—C_2H_5$

▲ **6.** Напишите уравнения реакции этерификации с образованием: а) изоамилацетата; б) этилбутирата; в) бутилацетата; г) бутилбутирата; д) изоамилизовалерата.

▲ **7.** Какой радикал называется изоамилом?

8. Напишите химические формулы: а) валериановой кислоты; б) изовалериановой кислоты; в) амилового спирта; г) изоамилового спирта.

◆ **9.** Цетиловый спирт получают окислением гексадекана кислородом воздуха в присутствии катализаторов. Напишите уравнение реакции.

◆ **10***. Какие побочные продукты могут получиться (и наверняка получаются) при окислении гексадекана кислородом?

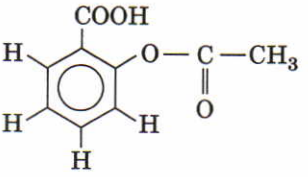
◆ **11.** Натриевую соль цетилсерной кислоты (цетилсульфат натрия) получают взаимодействием последней с содой. Напишите уравнение реакции.

◆ **12.** Изобразите структурную формулу цетилсульфат-иона. Укажите гидрофильную и гидрофобную группы.

13. Почему нитроглицерин не является нитропроизводным глицерина? Изобразите его структурную формулу (см. § 37.3).

◆ **14.** Изобразите структурное звено в цепи молекулы лавсана. К какому классу соединений относится это вещество?

▲ **15*.** К какому классу (классам) соединений относится ацетилсалициловая кислота (это химическое название аспирина)?



Где она применяется?

16. Почему щелочной гидролиз сложных эфиров называется омылением?

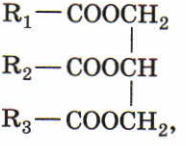
17. РГМУ. Напишите уравнения реакций, в результате которых можно осуществить превращение ацетилена в этиловый эфир уксусной кислоты.

18. Определите количества веществ метилового спирта и уксусной кислоты, необходимые для получения 148 г метилового эфира уксусной кислоты с выходом 80%.

§ 39.6. Жиры

Важная группа соединений, являющихся сложными эфирами, — ж и р ы.

Жиры — это смеси триглицеридов — сложных эфиров глицерина и жирных кислот общей формулы



где R_1, R_2, R_3 — радикалы одинаковых или разных жирных кислот. В зависимости от того, является ли углеводородный радикал предельным (C_nH_{2n+1}) или непредельным (C_nH_{2n-1}, C_nH_{2n-3}, C_nH_{2n-5}...), жиры называются насыщенными, ненасыщенными и полиненасыщенными. Последние — жидкие (табл. 39.2); их часто называют маслами.

Жиры — наиболее калорийный* пищевой продукт. Это видно на диаграмме, приведенной на рисунке 39.4.

---

* Калорийный — дающий наибольшее количество калорий. Напомним, некоторое время назад единицей энергии служила калория — количество теплоты, которое нужно затратить, чтобы нагреть 1 г воды на 1 °С; 1 кал = 4,18 Дж.

Таблица 39.2

Содержание жирных кислот в составе жиров, %

Жир	Насыщенные					Ненасыщенные					
						с одной двойной связью				с двумя двойными связями	с тремя и более двойными связями
	C_4—C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	$>C_{18}$	$<C_{16}$	C_{16}	C_{18}	$>C_{18}$	C_{18}	C_{18}
Сливочное масло	7—21	8—13	25—32	8—13	2	1—2	2—5	22—29		3	
Говяжий жир		2—3	25—30	21—26	2	0,5	2—3	39—42	0,3	2	
Свиной жир			24	12	3		3	43	1	9	1,5
Подсолнечное масло			6	4			23			60	
Хлопковое масло			17—23	2				23—44		34—55	
Льняное масло			5—9	4—7				9—29		8—29	45—67
Молочный маргарин			10	7				43		18	

Некоторые примеры жирных кислот

Стеариновая	$C_{17}H_{35}COOH$	Линолевая (витамин F)	$C_{17}H_{31}COOH$
Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}COOH$	Линоленовая (витамин F)	$C_{17}H_{29}COOH$
Олеиновая	$C_{17}H_{33}COOH$	Арахидоновая	$C_{20}H_{31}COOH$

Попадая в организм, жиры пищи под действием ферментов гидролизуются на глицерин и карбоновые кислоты, из которых затем образуются другие жиры, свойственные данному организму.

При этом наибольшей пищевой ценностью (в смысле пользы, если не вкуса) обладают полиненасыщенные жиры. Но наличие нескольких двойных связей делает их реакционноспособными. По таким связям происходит присоединение кислорода — жиры окисляются и не могут долго храниться. Этот недостаток устраняется при гидрировании жиров. В результате получаются твердые жиры, более устойчивые к внешним воздействиям — саломас, который используется в производстве маргарина* и в технических целях. Немаловажное значение для маргарина имеет его вкус.

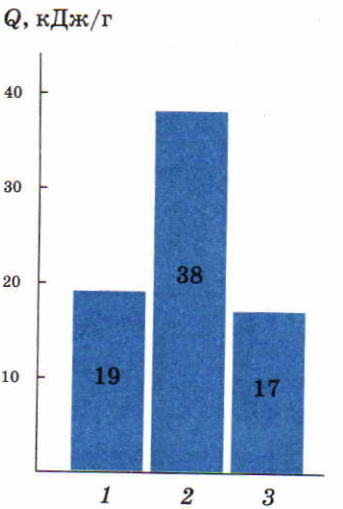


Рис. 39.4. Сравнительная энергетическая ценность (калорийность) основных компонентов пищи: 1 — белков; 2 — жиров; 3 — углеводов

Гидрирование жира для получения саломаса или маргарина проводится при 150—160 °С в течение 3—4 ч на медно-никелевом катализаторе.

Еще одним важным и вкусным пищевым продуктом, содержащим жиры, является майонез. Майонез — это эмульсия растительного масла (~67%) с водой (~25%), яичным порошком (5—6%), сухим молоком (1—3%), сахаром, уксусом и специями. Жир в майонезе раздроблен на шарики. При ручном приготовлении (взбивании) их размер составляет 15—20 мкм, а при машинном 1—4 мкм. В 1 г майонеза фабричного изготовления содержится ~1000 млрд жировых шариков. На такое раздробление затрачивается работа машины и не тратится энергия организма.

Химическая энергия пищи, которая не расходуется не-

*Впервые термин «маргарин» появился на свет в 1869 г. для обозначения продукта, полученного французским химиком Меж-Мурье. (Император Наполеон III пообещал крупное вознаграждение тому, кто сумеет найти дешевый заменитель сливочного масла в рационе солдат.)

медленно на поддержание температуры тела или на мускульную активность либо, наконец, на переработку молекул пищи в клетки организма, запасается в нем в виде жиров. При этом существуют по крайней мере две причины, по которым жиры оказываются удобными для хранения избытка энергии в организме: 1) они плохо растворимы в воде, что позволяет им накапливаться в теле; 2) жиры более калорийны в расчете на 1 г, чем белки и углеводы.

1. Что такое соляровое масло? Является ли оно жиром?

2. Является ли жиром подсолнечное масло?

3. Насыщенной, ненасыщенной или полиненасыщенной является входящая в состав жиров кислота: а) стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$; б) пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$; в) олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$; г) линолевая $C_{17}H_{31}COOH$; д) линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$? Укажите число двойных связей в радикалах кислот, где они имеются.

4. Что более «калорийно» — условное топливо (его теплота сгорания 29 500 кДж/кг) или жир?

5. Какова связь между жирными кислотами и жирами?

6. Один из жиров сливочного масла образован стеариновой и олеиновой кислотами в отношении 2 : 1. Напишите уравнение реакции его гидрирования.

7*. Православной церковью установлено около 200 постных дней в году, в том числе все среды и пятницы. В эти дни исключались из пищи продукты животного происхождения, в том числе и жиры. Что такое постное масло, постное мясо, постный сахар?

8. РГМУ. Напишите уравнения реакций гидрирования и гидролиза жира, в состав которого входят пальмитиновая, олеиновая и стеариновая кислоты.

Глава 40

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

При огромном многообразии производных углеводородов, содержащих функциональные группы (в нашем курсе мы упоминали галогенопроизводные, амины, нитросоединения, альдегиды, кетоны, спирты (одно- и многоатомные), кислоты (одно- и многоосновные), простые и сложные эфиры, очевидно, еще более разнообразны и многочисленны соединения, содержащие по несколько разных функциональных групп. Мы познакомим вас с полифункциональными соединениями на примере производных карбоновых кислот.

§ 40.1. Галогенозамещенные кислоты

◆ В этом параграфе мы скажем кратко о галогенозамещенных кислотах как о простейших представителях полифункциональных соединений, а в следующих — об оксикислотах (прочитав следующий параграф, вы сами догадаетесь, почему именно о них) и об аминокислотах — структурных составляющих белков.

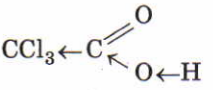
Углеводородный радикал, входящий в состав молекул органических кислот, сохраняет практически все свойства соответствующего углеводорода и вступает в соответствующие реакции.

Так, при действии галогенов (на свету или при нагревании) на алканы образуются, как вы знаете, галогенопроизводные алканов. Аналогичным образом реагируют и кислоты, например:

$$\underset{\text{Уксусная кислота}}{CH_3COOH} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{Монохлоруксусная кислота}}{CH_2ClCOOH} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{Дихлоруксусная кислота}}{CHCl_2COOH} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{Трихлоруксусная кислота}}{CCl_3COOH}.$$

◆ Образующиеся хлоропроизводные кислот более сильные кислоты, чем исходная уксусная. Так, например, константа диссоциации трихлоруксусной кислоты в 10 тыс. раз больше, чем уксусной.

◆ Очевидно, что на кислотность карбоксильной группы оказывает влияние природа радикала, с которым она связана. Наличие в нем сильноэлектроотрицательных атомов галогена, способных оттягивать на себя электроны, приводит к большей поляризации связи O—H, кислотные свойства которой усиливаются, как видно из схемы:



Галогенопроизводные кислот, как и галогенопроизводные углеводородов, часто служат промежуточными продуктами при синтезе других органических соединений. Например, из них можно получать оксикислоты:

$$\underset{\text{Хлоруксусная кислота}}{CH_2ClCOOH} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Оксиуксусная кислота}}{CH_2OHCOOH}$$

или аминокислоты:

$$\underset{\text{Хлоруксусная кислота}}{CH_2ClCOOH} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{Аминоуксусная кислота}}{CH_2NH_2COOH}.$$

◆ **1.** Приведите по два примера соединений каждого класса, упомянутых в тексте этого параграфа и во введении к главе.

◆ **2.** Приведите определение галогенопроизводных кислот.

◆ **3.** С помощью структурных формул составьте уравнение реакции гидролиза хлоруксусной кислоты.

◆ **4*.** Водный раствор какой соли — CH_3COONa или CCl_3COONa — имеет большее значение pH?

◆ **5*.** Какая кислота сильнее — хлоруксусная или фторуксусная? Ответ мотивируйте.

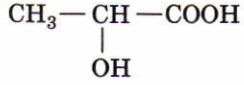
◆ **6.** Трихлорацетат натрия применяется в качестве гербицида. Напишите цепочку реакций, ведущих к его получению, исходя из природного сырья.

§ 40.2. Оксикислоты

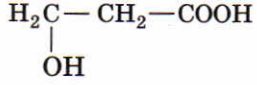
◆ α-, β-, ..., ω-производные

◆ Функциональная оксигруппа — это гидроксильная группа —OH. Оксикислота содержит ее и карбоксильную группу —COOH. Поэтому простейшей оксикислотой является оксиуксусная (гликолевая), формула которой приведена в предыдущем параграфе.

◆ Следующим членом гомологического ряда является оксипропионовая кислота. При этом если гидроксил находится у атома углерода, соседствующего с карбоксильной группой (ближайшего к ней), то такая кислота называется α-оксикислотой (она существует в природе и называется молочной кислотой). Если это второй атом, то — β-оксикислотой, если последний в цепочке, то — ω*-оксикислотой. Поэтому изомеры оксипропионовой кислоты называются:



α-Оксипропионовая (молочная) кислота



β-Оксипропионовая кислота

◆ Однако оказалось, что в природе существуют два изомера α-оксипропионовой кислоты. (*Прежде чем читать дальше, остановитесь, попытайтесь нарисовать.*)

◆ Один из изомеров образуется в мышцах животных при интенсивной работе (его по вполне понятной причине называют мясомолочной кислотой).

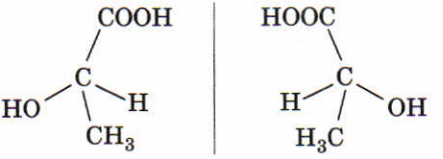
◆ Второй получается как результат некоторых процессов сбраживания сахара (спиртовая молочная кислота).

◆ Смесь обоих изомеров, состоящая из равных их количеств (так называемая рацемическая смесь, или рацемат), образуется в результате скисания молока и в процессах брожения соленых огурцов, квашеной капусты и т. п.

◆ Здесь речь идет об оптических изомерах, о которых мы говорили в § 33.1. В α-оксипропионовой кислоте выполнено не-

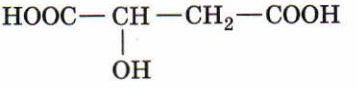
* ω (оме́га) — последняя буква греческого алфавита.

обходимое условие существования таких изомеров — имеется асимметрический атом углерода. Вот изображения этих изомеров, которые являются зеркальными отражениями друг друга:

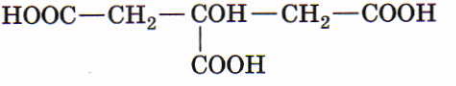


◆ Вы знакомы (по вкусу) с несколькими оксикислотами, формулы которых приведены ниже (не для запоминания):

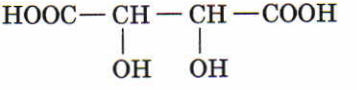
Яблочная кислота



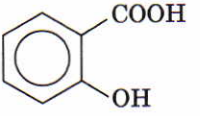
Лимонная



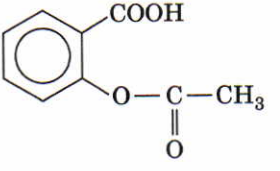
Винная



◆ Особое значение имеет салициловая кислота



для получения лекарственных препаратов. Среди них назовем лишь знаменитую ацетилсалициловую кислоту — аспирин:



◆ Простейшие оксикислоты, могут быть легко синтезированы. Однако обычно их просто (хотя это совсем непросто) выделяют или, чаще, получают с помощью реакций брожения из природного сырья. О молочной кислоте уже говорилось. Лимонную кислоту получают лимоннокислым брожением глюкозы, а также из листьев махорки, где ее содержание достигает 10%.

◆ **1.** Назовите изомеры оксимасляной кислоты: $CH_2OHCH_2CH_2COOH$, $CH_3CHOHCH_2COOH$, $CH_3CH_2CHOHCOOH$.

◆ **2.** Какие из изомеров оксимасляной кислоты обладают оптической изомерией?

◆ **3.** Что такое асимметрический атом углерода?

◆ **4*.** Укажите асимметрические атомы углерода (где они есть) в молекулах оксикислот: а) яблочной; б) лимонной; в) винной.

◆ **5.** Приведите формулу соединения (не оксикислоты), обладающего оптической активностью.

◆ **6.** Какова основность: а) яблочной; б) лимонной; в) винной кислот?

◆ **7.** Какова атомность (как спиртов): а) яблочной; б) лимонной; в) винной кислот?

◆ **8*.** Укажите области применения оксикислот.

◆ **9*.** Учитывая области применения оксикислот, объясните, почему их синтез нецелесообразен.

§ 40.3. Аминокислоты

Амфотерность
Пептидная связь

Само название говорит о составе соединений этого класса, о наличии двух функциональных групп — аминогруппы $-NH_2$ и карбоксильной группы $-COOH$. Соответственно свойства аминокислот — это свойства аминов (см. § 36.4) и кислот (см. § 39.1—39.2). (*Вы сами можете написать соответствующие уравнения реакций, см. задания 2, 6.*) Однако не только. Наличие сразу двух функциональных групп приводит к появлению новых качеств. Остановимся на двух из них — это амфотерность и образование пептидов.

Вспомним, что такое амфотерность: это способность вещества реагировать в качестве кислоты (давать ионы водорода в раствор, понижать pH раствора) или основания (присоединять ионы водорода, повышать pH раствора или, что то же, увеличивать концентрацию гидроксид-ионов в растворе). В качестве типичного амфолита мы уже рассматривали воду:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

В составе аминокислоты имеется карбоксильная группа, обусловливающая кислотные свойства, и аминогруппа*, имеющая основные свойства. Поэтому в водном растворе аминокислоты имеют место равновесия с участием обеих функциональных групп:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH + H_2O \rightleftarrows CH_2-COO^- + H_3O^+ \rightleftarrows CH_2-COO^- + 2H_2O. \\ | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ NH_2 \qquad + H_2O \qquad NH_3^+ \qquad + OH^- \qquad NH_3^+ \end{array}$$

Этот процесс сокращенно может быть изображен и так (если не записывать молекулы воды):

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \rightleftarrows CH_2-COO^- \\ | \qquad\quad | \qquad\quad | \\ NH_2 \xleftarrow{H^+} \qquad NH_3^+ \end{array}$$

Иными словами, аминокислота в нейтральном растворе существует преимущественно в виде диполярных ионов**. В этом ионе имеются отрицательно заряженный кислотный остаток (анион) и положительно заряженный катион, т. е. он представляет собой соль. Он может присоединять протон, т. е. вести себя как основание, что имеет место в кислых растворах:

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-\overset{-}{COO} + H^+ \rightleftarrows H_3\overset{+}{N}-CH_2-COOH$$

или

$$NH_2CH_2COOH + HCl \rightleftarrows [NH_3CH_2COOH]Cl.$$

Диполярный ион может взаимодействовать с гидроксид-ионом, т. е. вести себя как кислота, что имеет место в щелочных растворах:

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-\overset{-}{COO} + OH^- \rightleftarrows H_2N-CH_2-\overset{-}{COO} + H_2O$$

или

$$NH_2CH_2COOH + NaOH \rightleftarrows NH_2CH_2COONa + H_2O.$$

---

* Как и в случае оксикислот, положение аминогруппы по отношению к карбоксильной часто обозначается греческими буквами α, β, γ, ..., ω.

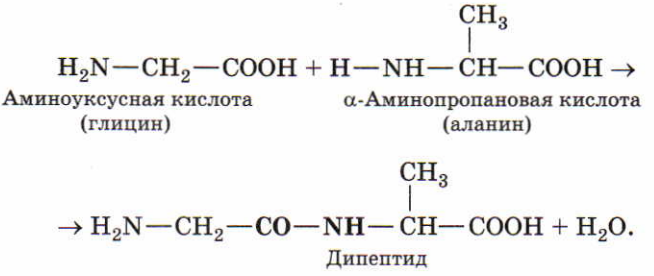
** Диполярные (биполярные) ионы часто называют цвиттер-ионами (от нем. *zwitter* — двуполый).

Кислотные свойства у большинства аминокислот выражены несколько сильнее, чем основные, поэтому водные растворы аминокислот, как правило, слабокислые с pH 5,0—6,5.

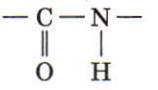
Будучи солями — ионными веществами, аминокислоты являются кристаллическими веществами со сравнительно высокими температурами плавления, хорошо растворимы в воде и плохо в неполярных растворителях.

Существуя в разных формах в кислотной и щелочной средах (в виде солей разного состава), аминокислоты имеют и различные свойства в зависимости от pH среды. Будучи составными частями белков-ферментов, они обусловливают включение в работу разных ферментов при изменении pH.

При взаимодействии аминокислот между собой (при этом в реакцию способны вступать молекулы как одной и той же, так и разных аминокислот) может происходить реакция с образованием так называемой п е п т и д н о й связи, в которой участвуют карбоксильная группа одной молекулы и аминогруппа другой. Например:



Пептидной называется выделенная в формуле группа атомов:



Вы видите, что приведенная реакция аналогична реакции образования сложного эфира, в которой вместо гидроксильной группы спирта участвует аминогруппа. Эта реакция имеет огромное значение в химии белков, о ней поговорим в следующем параграфе.

Аминокислоты, необходимые для построения белков организма, человек и животные получают в составе белков пищи. И в пищевой промышленности аминокислоты получают гидролизом белков.

Аминокислоты неразветвленного строения с функциональными группами на концах молекулы имеют техническое значение. Например, из ω-аминокапроновой кислоты $NH_2—(CH_2)_5—COOH$ получают синтетическое волокно капрон.

1. Напишите формулу простейшей аминокислоты — глицина. Как ее еще можно назвать?

2. Напишите уравнение реакции аминоуксусной кислоты с: а) гидроксидом натрия; б) разбавленной азотной кислотой. К какому классу соединений-электролитов относятся полученные вещества?

◆ **3.** Обладает ли оптической активностью (т. е. оптической изомерией): а) аминоуксусная кислота; б) α-аминопропановая кислота; в) β-аминопропановая кислота? Прежде чем отвечать, изобразите структурные формулы названных кислот.

◆ **4.** Все ли аминокислоты обладают стереоизомерией? Если нет, то укажите признак возможности стереоизомерии.

◆ **5*.** Все ли α-аминокислоты обладают стереоизомерией? Если есть исключения(е), назовите их (его).

6*. РГМУ. Напишите уравнения реакций аминоуксусной кислоты с: а) хлороводородной кислотой; б) водным раствором щелочи; в) пропанолом-2.

7. Какие вещества называются амфолитами? Приведите пример (кроме воды и аминокислоты).

8*. Почему уксусная кислота плавится при более высокой температуре (16,8 °С), чем масляная (бутановая) (−5,6 °С)?

9. Почему аминоуксусная кислота плавится при более высокой температуре (262 °С), чем уксусная (16,8 °С)?

10*. РГМУ. Напишите уравнения реакций, в результате которых можно осуществить превращение этилена в аминоуксусную кислоту.

11. РХТУ. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих химические свойства [веществ]:

$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow$

$NH_2CH_2COONa + HCl \rightarrow$

$CH_3NH_2 + O_2 \xrightarrow{t}$

$NH_2CH_2COOH + Na_2CO_3 \rightarrow$

$C_2H_5NH_3Cl + NaOH \rightarrow$

◆ $N(CH_3)_3 + CH_3Cl \rightarrow$

§ 40.4. Белки

Пептиды
Полипептиды
Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структуры
Денатурация

Многообразие живых организмов, населяющих нашу планету, обусловливается во многом многообразием белков, из которых они построены. Вы, по-видимому, слышали о проблеме совместимости тканей при пересадке органов от одного организма к другому. Эта проблема — следствие того, что каждый организм имеет собственный набор белков.

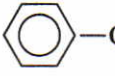
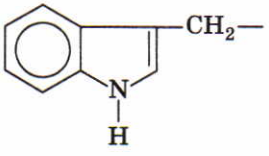
Но все эти белки образованы всего двадцатью разными аминокислотами, общую формулу которых можно представить в виде:

$$R—CHNH_2—COOH,$$

где радикал R может иметь разнообразное строение. Несколько примеров приведено в таблице 40.1.

Таблица 40.1

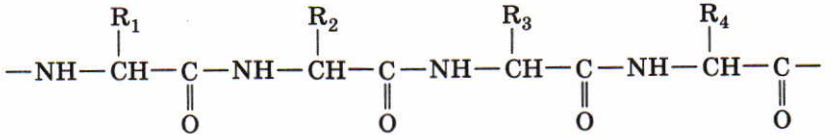
Примеры радикалов аминокислот, входящих в состав белков

Радикал R	Аминокислота
	Фенилаланин
$CH_3—S—CH_2—CH_2—$	Метионин
$NH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$	Лизин
	Триптофан

Обратите внимание, что все аминокислоты белков — это α-аминокислоты.

Белки представляют собой полимерные цепи, образующиеся по реакции поликонденсации, состоящие из десятков,

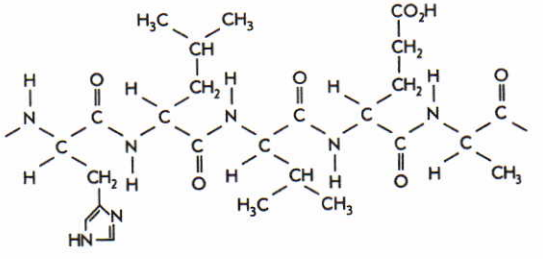
тысяч, миллионов и больше остатков α-аминокислот, связанных между собой пептидными* связями:



Фрагменты белков, состоящие из ограниченного числа α-аминокислотных остатков, называют пептидами: ди-, три- и т. д. пептиды. Если остатков много, то это полипептиды. При большой длине цепи — белки. Это различие полипептидов и белков имеет физический смысл: белки подвергаются денатурации (см. ниже), а полипептиды нет.

Индивидуальность белковой молекулы определяют радикалы R. Взаимное их расположение, т. е. последовательность аминокислотных остатков в молекуле белка, называют его первичной структурой. И возможности образования разных первичных структур неисчислимы. Только двадцатизвенных пептидов может существовать $2 \cdot 10^{18}$ (два миллиарда миллиардов). А это очень короткие молекулы, которые еще и белками не называют; один из простейших белков инсулин содержит 51 аминокислотный остаток, который образован двадцатью разными аминокислотами.

Ниже приведен фрагмент молекулы инсулина:



Поэтому-то и возможны индивидуальные для каждого организма белки.

Для белковых тел характерны огромные молекулярные массы, значение которых достигает в некоторых случаях почти миллиарда**. Отсюда и почти макроразмеры некоторых молекул белков. Например, молекулы белка коллагена с $M_r = 350\,000$ имеют длину около 0,3 мкм, а для белка с

---

* В случае других соединений, не белков, такие связи называются амидными.

** У белка вируса желтухи шелковичного червя $M_r = 916\,000\,000$.

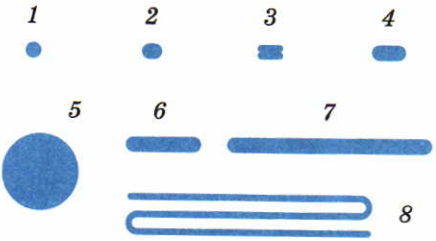


Рис. 40.1. *Относительная молекулярная масса, размеры (нм) и форма молекул некоторых белков:*
1 — рибонуклеаза, M_r = 13 000, 2,9 × 4,5; 2 — пепсин, M_r = 35 000, 3,7 × 7,4; 3 — гемоглобин, M_r = 67 000, 4 × 5,7; 4 — β-лактоглобулин, M_r = 40 000, 6,0 × 11,9; 5 — β_1-липопротеид сывороточный, M_r = = 1 300 000, 18,5 × 18,5; 6 — γ-глобулин сывороточный, M_r = 300 000, 4,4 × 28,5; 7 — фибриноген, M_r = 450 000, 4 × 70; 8 — коллаген, M_r = = 350 000, 1,4 × 300

M_r = 1 000 000 000 их длина должна уже составить около 1 мм. На рисунке 40.1 показаны типичные формы молекул белков.

Эта форма часто определяет растворимость белков в воде: глобулярные* — растворимые и фибриллярные** — нерастворимые. В таблице 40.2 приведено несколько примеров.

Таблица 40.2

Примеры белков животного организма, растворимых и нерастворимых в воде

Белки	Примеры
Фибриллярные	Кератин — в коже, ногтях, волосах, перьях, рогах Коллаген — в сухожилиях (при кипячении с водой коллаген превращается в желатин с M_r в три раза меньшей) Миозин — в мускулах Фиброин — в шелке
Глобулярные	Все ферменты Многие гормоны, в том числе инсулин Антитела, ответственные за аллергические реакции, обеспечивающие защиту от чужих организмов (чужеродных белков) Альбумин (от лат. *albumen* — белок) яиц Гемоглобин

* От лат. *globulus* — шарик.
** От лат. *fibrilla* — волоконце, ниточка.

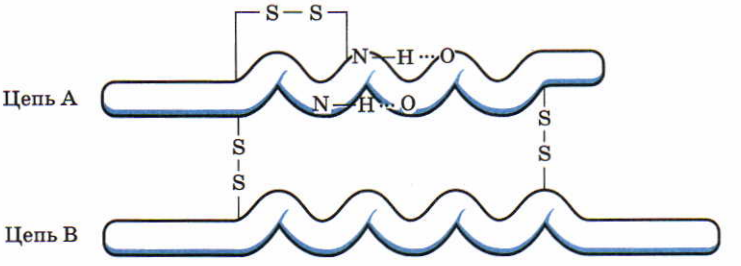


Рис. 40.2. *Вторичная (спиральная, закрепленная водородными связями* H...O*) структура полипептидных цепей, соединенных дисульфидными мостиками*

Естественно, что длинная молекула не может быть строго линейной. В результате ее изгибания и сворачивания возможно взаимодействие между ее отдельными участками. Это взаимодействие приводит к образованию водородных связей с участием атомов азота и кислорода, которые регулярно чередуются вдоль цепи. Поэтому эти связи способствуют образованию регулярной спиралевидной структуры, которая и называется в т о р и ч н о й структурой белковой молекулы (рис. 40.2).

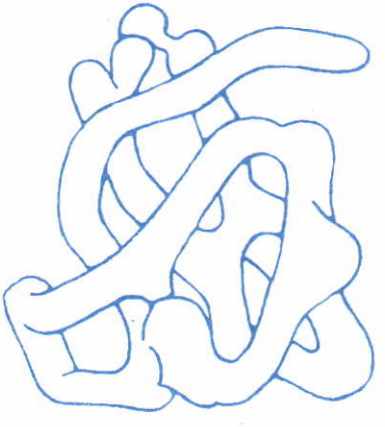


Рис. 40.3. *Третичная структура миоглобина. Размер молекулы* $4{,}5 \times 3{,}5 \times 2{,}5$ *нм*^{3}

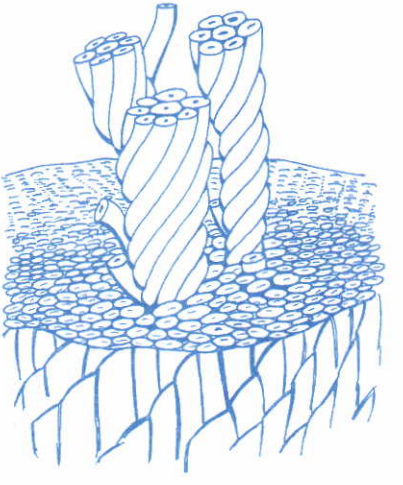
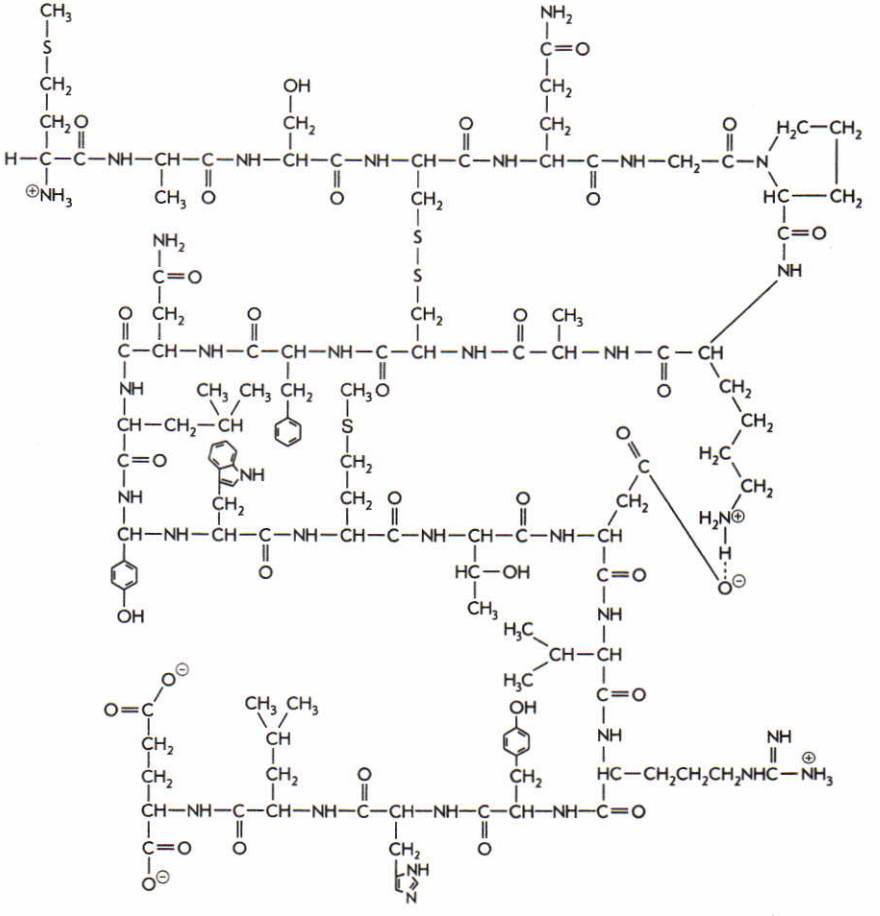


Рис. 40.4. *Четвертичная структура белка волос. Каждый белковый «канат» образован несколькими полипептидными цепями*

Однако образованием водородных связей взаимодействие фрагментов белковой молекулы не ограничивается. Имеют место ионные взаимодействия между карбоксильными и аминогруппами различных аминокислотных остатков, а также образуются дисульфидные мостики. В водном растворе возможно и проявление свойств ПАВ, когда гидрофобные участки оказываются внутри свернутой молекулы, а гидрофильные снаружи. Эти взаимодействия приводят к появлению третичной структуры (рис. 40.3). На следующей схеме показаны возможные взаимодействия между фрагментами одной белковой молекулы, приводящие к появлению этих структур:



Белки с $M_r > 50\,000$ состоят, как правило, из нескольких полипептидных цепей (например, гемоглобин с $M_r = 67\,000$ образован четырьмя фрагментами), каждая из которых имеет первичную, вторичную и третичную структуры. Говорят, что такие белки обладают четвертичной структурой (рис. 40.4).

Нагревание белка, изменение pH раствора, действие иных, чем вода, растворителей и некоторые другие воздействия приводят к разрушению вторичной структуры и структур более высоких порядков, происходит так называемая денатурация* белка (рис. 40.5). Она наблюдается, например, при варке яиц.

Денатурация белка облегчает его последующий гидролиз, который происходит при переваривании пищи. Наш организм использует для своего построения не белки пищи (которые ему чужеродны), а составляющие их аминокислоты.

▲ Укажем две цветные (качественные) реакции на белки.

1) При действии азотной кислоты на белоксодержащие вещества они окрашиваются в желтый цвет. Это происходит нитрование ароматических колец в остатках ароматических аминокислот.

2) С солями меди (II) в присутствии щелочи белки дают фиолетовую окраску. Это качественная реакция на пептидную группу —NH—CO—.

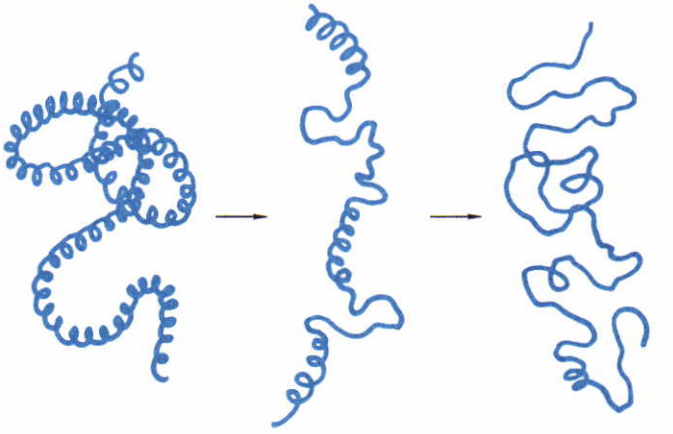
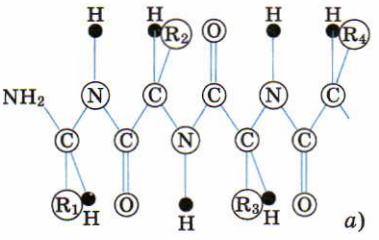
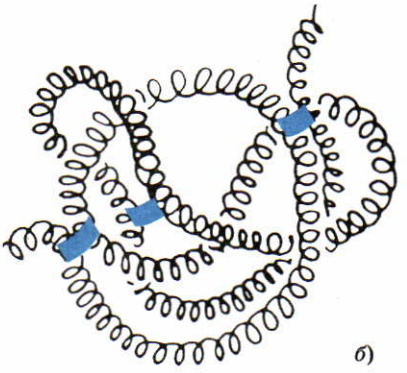


Рис. 40.5. *Схема процесса денатурации белка*

* Слово «денатурация» происходит от лат. *de* — приставка, обозначающая отделение, удаление, и лат. *nature* — природа.





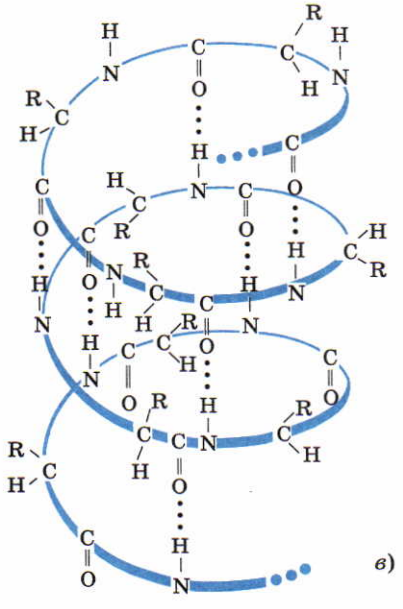


Рис. 40.6. *Фрагменты белковых структур*

1. Сколько трипептидов могут образовать три разные аминокислоты?

2. Можно ли назвать белки природными полимерами?

3. Составьте уравнение реакции гидролиза какого-либо дипептида. Радикалы выберите из таблицы 40.1.

4. Сколько аминокислотных остатков входит в состав фрагмента молекулы инсулина, приведенного в тексте параграфа?

5. Какие виды взаимодействия между фрагментами в молекуле белка вы можете указать на приведенной в тексте параграфа схеме?

6. Укажите изображение первичной, вторичной и третичной структур молекулы белка, показанной на рисунке 40.6.

Глава 41

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Снова и снова повторим вслед за Козьмой Прутковым: «Нельзя объять необъятное».

Из всех гетероциклических соединений — соединений циклического строения (ранее мы говорили о гомоциклических соединениях — циклоалканах и аренах), у которых в состав цикла входят, кроме атомов углерода, другие атомы, мы познакомим вас с представителями всего двух классов: содержащими в цикле атом кислорода или атом азота.

В первом классе выберем углеводы, а во втором — азотистые основания.

§ 41.1. Углеводы

Сахара́
Моносахариды
Фотосинтез
Брожение

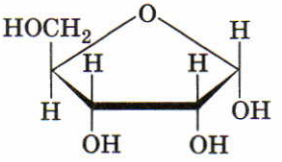
Вы не могли не слышать об углеводах, а также знаете о том, что они являются необходимым компонентом пищи. Добавим, что это и наиболее доступный компонент. Независимо от используемых продуктов недостатка в углеводах мы не ощущаем, в отличие от частого недостатка белков, а иногда и жиров.

У г л е в о д ы — природные соединения, большая часть которых имеет состав, представленный формулой $C_n(H_2O)_m$ (не имеющей отношения к их строению, но исторически давшей название классу веществ), где $n > 3$. Первые изученные углеводы имели сладкий вкус. К ним относится и обычный сахар. Отсюда второе название этого класса веществ — с а х а р а́ или с а х а р и д ы.

Мы познакомим вас с тремя группами углеводов: моно-, ди- и полисахаридами.

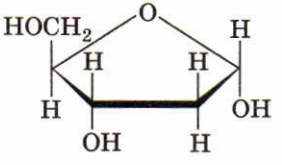
▲ В природе существует в основном два типа моносахаридов: пентозы и гексозы. Пентозы содержат пять атомов углерода в молекуле, гексозы — шесть.

▲ Начнем с рибозы $C_5H_{10}O_5$. Ее структурная формула



▲ Как вы видите, молекула этого моносахарида представляет собой пятичленное кольцо, образованное четырьмя атомами углерода (которые, как всегда на рисунке молекулы, подразумеваются расположенными в точках пересечения отрезков прямых) и одним атомом кислорода. Интерес этот моносахарид представляет главным образом с той точки зрения, что рибоза является составной частью РНК (рибонуклеиновых кислот), что и отражено в названии последних.

▲ Второй представляемый нами моносахарид — дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$:



▲ Вы сами найдете отличие от рибозы. Дезоксирибоза входит в состав ДНК (дезоксирибонуклеиновых кислот).

▲ Рибоза и дезоксирибоза — представители класса пентоз (происхождение названия очевидно).

В природе существует еще один класс моносахаридов — гексозы. Его представитель, название и вкус которого известны всем, — глюкоза (виноградный сахар) $C_6H_{12}O_6$. Молекулы кристаллической глюкозы имеют такое строение:

Глюкоза — обязательный компонент крови и тканей животных. Поэтому глюкозу иногда называют также «сахаром

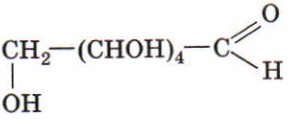
крови». Нормальный уровень ее содержания в крови человека находится в пределах 0,08—0,11%.

Глюкоза — один из главных продуктов фотосинтеза, происходящего в зеленых растениях и фотосинтезирующих микроорганизмах под действием лучистой энергии солнца. Реакция происходит с участием поглощающих свет пигментов (хлорофилла и др.):

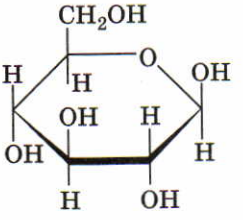
$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu,\ \text{хлорофилл}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow - 2816\ \text{кДж}.$$

Фотосинтез прямо или косвенно обеспечивает доступной химической энергией все системы сложных живых организмов. Ежегодно в результате фотосинтеза на Земле образуется более 100 млрд т органического вещества (приблизительно по 20 т на каждого жителя Земли), усваивается около 200 млрд т углекислого газа и выделяется в атмосферу около 145 млрд т свободного кислорода.

▲ При растворении глюкозы в воде происходит обратимое превращение ее молекул (α-формы, изображенной выше) в открытую альдегидную



а затем снова в циклическую, но иную — β-форму:



▲ Несмотря на то что молекул в альдегидной форме в водном растворе немного (доли процента), глюкоза окисляется, как альдегид, аммиачным раствором оксида серебра (дает реакцию «серебряного зеркала») и гидроксидом меди (II) в щелочной среде при нагревании с образованием солей глюконовой кислоты*. Глюкоза ведет себя как полифункциональное соединение, а именно альдегидоспирт.

▲ При восстановлении (гидрировании) глюкозы образуется шестиатомный спирт сорбит, используемый как заменитель сахара для больных сахарным диабетом.

---

* Лекарственный препарат глюконат кальция — соль этой кислоты.

Под действием ферментов, вырабатываемых некоторыми микроорганизмами, глюкоза (и другие углеводы) подвергается б р о ж е н и ю — процессу разложения, который сопровождается выделением энергии, необходимой для жизнедеятельности этих организмов. Так, под влиянием дрожжей происходит спиртовое брожение, используемое в виноделии, пивоварении:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow.$$

В основе производства молочнокислых продуктов, в том числе сыра, а также силоса*, лежит молочнокислое брожение:

$$\underset{\text{Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\text{Молочная кислота}}{2CH_3—CHOH—COOH}.$$

Возможно, вы слышали о фруктозе — фруктовом сахаре (название говорит о нахождении его в природе). Это изомер глюкозы, при этом более сладкий и, как некоторые считают, более вкусный. Для сравнения в таблице 41.1 приведены примеры и других сладких веществ. Смесь равных количеств глюкозы и фруктозы составляет основную часть пчелиного меда.

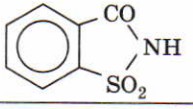
Таблица 41.1

Условная шкала сладости

Вещество	Относительная сладость	Вещество	Относительная сладость
Лактоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (молочный сахар)	16	Фруктоза	173
Глицерин	48	Аспартам*	18 000
Глюкоза	74	Сахарин**	30 000—40 000
Сахароза	100	Талин	200 000
		Малонин	3 300 000

* Другое название «сластилин» — в настоящее время основной заменитель сахара в пищевых продуктах, в том числе напитках.

** Сахарин применяется как неусвояемый организмом заменитель сахара. Его формула (не для запоминания, конечно):



* Силос — продукт силосования зеленой массы на корм скоту. Силосование — заквашивание. Для его проведения измельченную массу силосных культур (кукуруза, подсолнечник, кормовая свекла и др.) укладывают в силосные емкости (траншеи, башни), уплотняют и укрывают. В результате микробиологических процессов, длящихся 1—1,5 месяца, в растительной массе накапливаются консерванты, среди которых основной — молочная кислота.

▲ **1.** В § 37.5 описан простейший гетероцикл. Найдите его.

▲ **2*.** Каков смысл первой части сложного слова «дезоксирибоза» «дезокси»?

▲ **3.** Напишите уравнения реакций получения веществ из глюкозы: а) глюконовой кислоты; б) сорбита.

4. Какое количество теплоты выделится при полном окислении 1 г глюкозы?

5. В каких частях растения содержится фруктоза?

6. Больше или меньше 7 pH: а) простокваши; б) силоса?

7. К какому классу органических соединений относится молочная кислота?

8*. В каких единицах выражена «сладость» в таблице 41.1?

9*. Что слаще — мед или сахар? Почему?

▲ **10*. МГАТХТ.** В результате молочнокислого брожения 18 г глюкозы получен водный раствор соединения, к которому было добавлено 25,2 г гидрокарбоната натрия. Определите массу выделившегося газообразного вещества.

11. При полном окислении глюкозы массой 10 г выделилось 156,6 кДж теплоты. Определите тепловой эффект реакции.

12. Как с помощью качественных реакций можно различить водные растворы глюкозы и глицерина?

§ 41.2. Полисахариды

Дисахариды
Сахароза
Полисахариды
Степень полимеризации
Крахмал, гликоген, клетчатка

Полисахариды, которые мы опишем, можно рассматривать как продукты поликонденсации моносахаридов гексоз.

Мы укажем один д и с а х а р и д, а именно всем известную с а х а р о з у $C_{12}H_{22}O_{11}$, которую, в зависимости от природного источника, называют свекловичным или тростниковым сахаром.

Молекулы дисахаридов можно представить как продукты конденсации двух молекул моносахаридов подобно тому, как получаются простые эфиры из спиртов с отщеплением молекулы воды от двух гидроксильных групп:

$$R'—O—H + H—O—R'' \rightarrow R'—O—R'' + H_2O.$$

При гидролизе сахарозы (реакция, как видно, обратна только что написанной) образуются глюкоза и фруктоза:

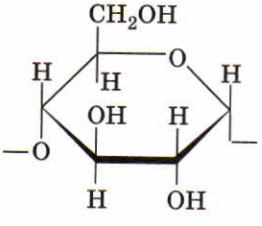
$$\underset{\text{Сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+,\ t} \underset{\text{Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Наиболее распространены в природе (в живых организмах) полисахариды на основе глюкозы: крахмал, гликоген и клетчатка (целлюлоза).

Крахмал образуется из глюкозы в растениях и запасается в семенах (зернах), клубнях. Эту реакцию можно представить так:

$$nC_6H_{12}O_6 \rightarrow H—(C_6H_{10}O_5)_n—OH + (n-1)H_2O.$$

Элементарным звеном такого полисахарида служит остаток α-глюкозы:



Число n (степень полимеризации) в разных молекулах крахмала различно и составляет величину от ~200 до ~2000. Брутто-формула крахмала (и других полисахаридов) $(C_6H_{10}O_5)_n$.

В организмах млекопитающих углеводы запасаются в печени и скелетной мускулатуре в виде «животного крахмала» — гликогена, который имеет строение, аналогичное крахмалу, но с несколько большей молекулярной массой и большей степенью разветвленности цепи.

И крахмал, и гликоген в организмах по мере необходимости гидролизуются до глюкозы, которая уже непосредственно участвует в биохимических процессах. Уравнение соответствующей реакции вы можете написать сами.

Еще большей молекулярной массой обладает целлюлоза (6 млн в льне, 1,7 млн в хлопке). Ее молекулы вытянуты и состоят из остатков β-глюкозы. Если при этом они располагаются параллельно друг другу, как в льне, конопле, хлопке, то образуют натуральные волокна. Переплетенные, перепутанные волоконца целлюлозы составляют основу бумаги. Выделение целлюлозы из древесины — основа бумажного производства.

В организмах многих животных (и человека в том числе) целлюлоза, в отличие от крахмала и гликогена, не гидролизуется (нет необходимого катализатора) и поэтому не может служить им пищей. Но такой катализатор вырабатывается некоторыми микроорганизмами, живущими в желудках жвачных животных и некоторых насекомых (например, термитов), а также в почве.

В то же время промышленные способы гидролиза целлюлозы существуют. Одним из продуктов такого гидролиза является технический этанол, который называется гидролизным спиртом. Схема происходящих при этом реакций:

$$\underset{\text{Целлюлоза}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{H_2O,\ H_2SO_4} \underset{\text{Глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{Ферменты}} \underset{\text{Этанол}}{2nC_2H_5OH} + 2nCO_2\uparrow.$$

Кстати, этот процесс одновременно является одним из промышленных способов получения углекислого газа.

На рисунке 41.1 показаны и другие продукты гидролиза целлюлозы.

Полисахариды представляют собой, с одной стороны, полиэфиры, а с другой — многоатомные спирты. Рассматривая их в качестве последних (в уравнениях реакций), формулы целлюлозы, крахмала, гликогена обычно записывают в виде $\left(C_6H_7O_2(OH)_3\right)_n$. Как спирты они могут участвовать в реакциях этерификации. Важное значение имеет образование сложных эфиров с азотной и уксусной кислотами.

$$\left(C_6H_7O_2(OH)_3\right)_n + 3nHNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4(\text{конц.})} \underset{\text{Тринитрат целлюлозы (нитроклетчатка)}}{\left(C_6H_7O_2(ONO_2)_3\right)_n} + 3nH_2O;$$

$$\left(C_6H_7O_2(OH)_3\right)_n + 3nCH_3COOH \xrightarrow{H_2SO_4(\text{конц.})} \underset{\text{Триацетат целлюлозы}}{\left(C_6H_7O_2(OOCCH_3)_3\right)_n} + 3nH_2O.$$

Первый — нитроклетчатка (пироксилин) — основа бездымных порохов. Второй — триацетат целлюлозы — основа ацетатного шелка.

Рис. 41.1. *Продукты переработки целлюлозы*

1. Назовите хотя бы одну страну, в которой производится:
а) свекловичный сахар;
б) тростниковый сахар.

2. В результате гидролиза сахарозы получается так называемый инвертный сахар. Что это такое?

3. Что слаще — инвертный или обыкновенный сахар?

4*. Обычно суммарную реакцию поликонденсации глюкозы записывают так:

$$nC_6H_{12}O_6 \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O.$$

Что здесь неправильно? Сравните с уравнением, приведенным в тексте параграфа.

5. Что такое степень полимеризации n?

6*. В каком интервале может изменяться относительная молекулярная масса крахмала?

▲ **7*.** Сколько гидроксильных групп находится в молекуле: а) глюкозы; б) крахмала; в) гликогена; г) целлюлозы?

▲ **8*.** Для этерификации целлюлозы на самом деле используют не уксусную кислоту, а ее ангидрид. Напишите уравнение реакции с его участием.

9. Что является качественной реакцией на крахмал?

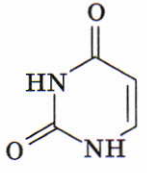
10. В одной из контрольных лабораторий проверяли образец колбасы на содержание в ней крахмала. Для этого его обработали раствором иодида калия. Отсутствие окрашивания позволило «экспертам» сделать вывод об отсутствии крахмала во взятой колбасе. А что думаете по этому поводу вы?

▲ **11*.** Почему при длительном пережевывании хлеба во рту появляется вкус сладости? Напишите соответствующее уравнение реакции.

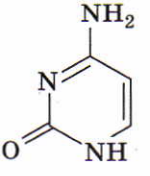
◆ § 41.3. Азотистые основания

◆ РНК
◆ ДНК
◆ Нуклеотиды

◆ Азотистыми основаниями, входящими в состав рибонуклеиновых и дезоксирибонуклеиновых кислот, соответственно РНК и ДНК, мы завершаем наше знакомство с различными классами органических соединений. Формулы этих оснований приведены ниже:

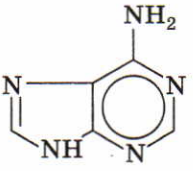


Урацил

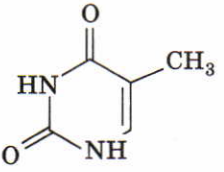


Цитозин

Гуанин



Аденин



Тимин

◆ Запоминать их, конечно, не нужно. Просто посмотрите на них. В каждой из молекул вы можете найти атомы азота, которые, как в аммиаке и аминах, способны присоединять ионы водорода, что как раз и определяет их принадлежность к основаниям.

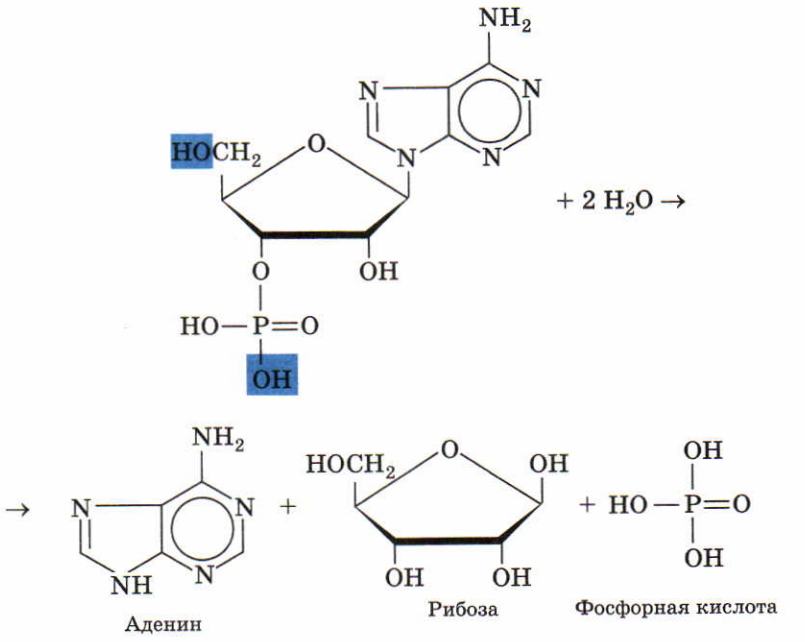
◆ По четыре разных основания, чередующихся в полимерной цепи нуклеиновой кислоты (РНК или ДНК), выполняют роль знаков-букв кода-матрицы, в которой зашифрована вся генетическая информация, управляющая синтезом белков в каждом из живых организмов. Вы, несомненно, слышали о генах, несущих наследственную информацию. Гены представляют собой участки молекул ДНК. Они выполняют роль шаблона, на котором происходит синтез молекул белков путем последовательного присоединения молекул аминокислот в определенном порядке. Образование такого порядка, очевидно, невозможно в результате случайных столкновений: вы только представьте себе сложность состава и структуры любого белка. На самом деле, могут ли при случайных блужданиях в огромной толпе встретиться хотя бы 20 разных людей в одном заранее не обусловленном пункте? Да еще в определенной, но им неизвестной последовательности.

◆ Дезоксирибонуклеиновые (ДНК) и рибонуклеиновые (РНК) кислоты называются нуклеиновыми, поскольку впервые (1871) были выделены из ядер* живых клеток. С их ролью в живых организмах вы знакомитесь достаточно подробно в курсе биологии. Здесь рассмотрим только их химическую природу.

◆ Как белки построены из чередующихся остатков аминокислот-пептидов и гидролизуются с образованием аминокислот, так нуклеиновые кислоты построены из нуклеотидов. В качестве примера ниже приведено уравнение гидролиза нуклеотида аденозинфосфата:

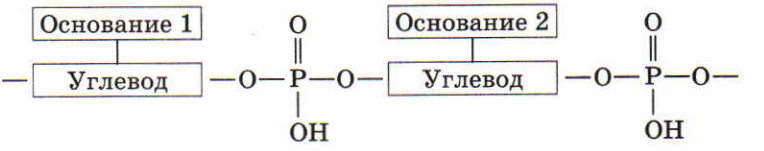
---

* Лат. *nucleus* — ядро.



◆ Продукты гидролиза: сахар рибоза $C_5H_{10}O_5$ (поэтому это рибонуклеотид, т. е. нуклеотид, входящий в состав РНК; если бы сахаром была дезоксирибоза, то это был бы дезоксирибонуклеотид, входящий в состав ДНК), фосфорная кислота H_3PO_4 и азотистое основание аденин.

◆ В результате поликонденсации нуклеотидов путем образования сложноэфирной связи между выделенными в формуле группами —ОН углевода и фосфорной кислоты возникает вот такая полинуклеотидная цепь:



◆ В этой цепи в чередовании четырех различных оснований и закодирована информация. Всего молекула РНК может содержать 3—5 тыс. нуклеотидных звеньев (основание—углевод—фосфат), а молекула ДНК — 30 тыс. и более (рис. 41.2).

◆ Как и молекулы белков, макромолекулы (т. е. очень большие молекулы) ДНК и РНК, помимо первичной структуры — определенной последовательности нуклеотидных звеньев, имеют и трехмерную структуру (вторичную, третичную, четвер-

Рис. 41.2. *Электронная фотография макромолекулы ДНК (увеличение в 20000 раз)*

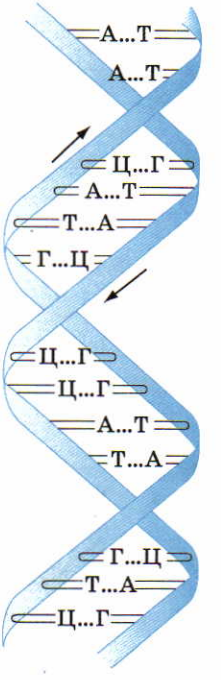


Рис. 41.3. *Схема двойной спирали ДНК (А, Г, Т, Ц — начальные буквы названий соответствующих азотистых оснований)*

тичную), обусловленную образованием водородных связей. При этом молекулы ДНК, как правило, представляют собой спираль, состоящую из двух полинуклеотидных цепей, закрученных вокруг общей оси (рис. 41.3).

?

◆ **1.** Сколько атомов азота являются основными в молекуле: а) урацила; б) цитозина; в) аденина; г) гуанина; д) тимина?

◆ **2.** Изобразите структурные формулы четырех основных рибонуклеотидов с участием азотистых оснований: а) урацила; б) цитозина; в) аденина; г) гуанина.

◆ **3*.** Изобразите структурные формулы четырех основных дезоксирибонуклеотидов с участием азотистых оснований, обозначенных, как это общепринято, буквами: а) Ц; б) А; в) Г; г) Т.

◆ **4*.** Чем отличаются молекулы ДНК и РНК? Назовите 2—3 отличия.

◆ **5.** Какой атом или группа атомов нуклеиновой кислоты сообщает ей кислотные свойства?

Глава 42

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА

§ 42.1. Введение

Высокомолекулярные соединения
Низкомолекулярные соединения
▲ Природные, синтетические и искусственные ВМС
Полимеризация
Поликонденсация

ВМС — стандартное сокращение названия «высокомолекулярные соединения», т. е. соединения, молекулы которых состоят из весьма большого числа повторяющихся (точно или приближенно) звеньев. Но что значит «большое» число? Понятия «большой», «маленький» относительны, не имеют абсолютного значения. Поэтому условились соединения с молекулярной массой ниже примерно 500 рассматривать как низкомолекулярные, от 500 до примерно 5000 — как так называемые олигомерные, или олигомеры*, а выше 5000 — как высокомолекулярные, или полимеры. Естественно, границы между ними достаточно условны; физическим критерием отнесения соединения к высокомолекулярным является невозможность обнаружить изменение свойств в результате присоединения или потери еще одного или нескольких звеньев. (Заметно различаются свойства муравьиной HCOOH и уксусной CH_3COOH кислот; мало различаются свойства пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$ и стеариновой $C_{17}H_{33}COOH$ кислот, и крайне сложно обнаружить различия в свойствах, например, веществ, образованных молекулами $C_{1000}H_{2001}COOH$ и $C_{1001}H_{2003}COOH$**.)

В нашем курсе вы уже неоднократно встречались с ВМС.

* От греч. *oligos* — немногий, незначительный.

** Содержание водорода в них равно соответственно 14,24605% и 14,24609%, что нельзя различить никаким анализом.

▲ Классификация ВМС (по происхождению) и примеры этих соединений приведены в таблице 42.1.

Таблица 42.1

Природные	Искусственные	Синтетические
Органические		
Целлюлоза, белки, крахмал, натуральный каучук	Ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, резина (из натурального каучука)	Полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, капрон, лавсан, каучуки, резина (из синтетического каучука)
Неорганические		
Графит, силикаты		Стекловолокно, керамические волокна

▲ Искусственные ВМС получают из природных ВМС, используя химические методы, которые не затрагивают (не изменяют) главную цепь. Их история начинается с вискозы, целлофана и др., полученных из целлюлозы (см. также § 41.2). К ним относится и резина — продукт вулканизации каучука.

▲ Синтетические ВМС получают при помощи реакций полимеризации и поликонденсации таких веществ, которых в природе нет. Первые синтетические ВМС — бакелит и карболит представляют собой фенолоформальдегидные смолы, полученные поликонденсацией фенола с формальдегидом (§ 38.1).

Применение ВМС настолько общеизвестно, что мы о нем говорить не будем.

В этой главе просто уточним особенности таких соединений.

В § 34.2 было описано образование полиэтилена

$$n\underset{\text{Этилен}}{CH_2{=}CH_2} \rightarrow \underset{\text{Полиэтилен}}{(-CH_2-CH_2-)_n}$$

и полипропилена

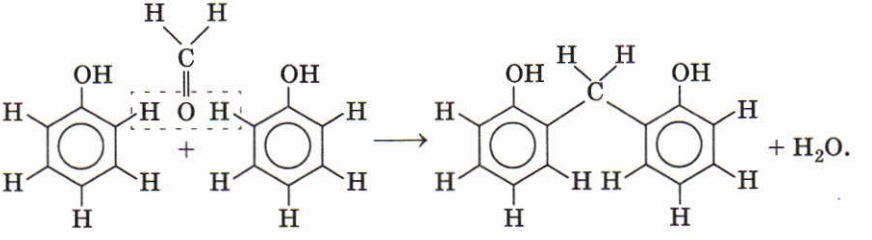
$$n\underset{\text{Пропилен}}{CH_2{=}CH-CH_3} \rightarrow \underset{\text{Полипропилен}}{(-CH_2-CH(CH_3)-)_n}.$$

В § 38.1 говорилось о полиформальдегиде

$$n\mathrm{CH_2{=}O} \rightarrow (-\mathrm{CH_2}-\mathrm{O}-)_n.$$

Все три приведенные реакции протекают за счет «раскрытия» двойной связи без образования каких-либо продуктов, кроме полимера. Эти реакции и называются, как уже упоминали ранее, реакциями собственно полимеризации.

Также в § 38.1 обсуждалось образование фенолоформальдегидной смолы по следующему механизму:

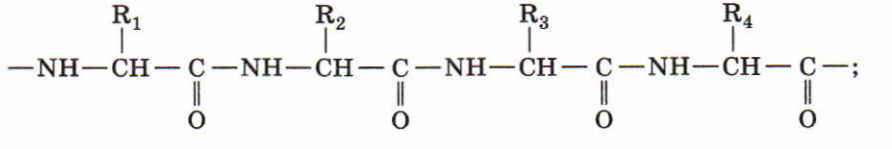


В отличие от предыдущих реакций, в этой, кроме молекулы ВМС, образуется низкомолекулярное соединение, в данном случае вода.

Если при образовании полимера в качестве побочных продуктов появляются низкомолекулярные вещества (например, вода, хлороводород), то тогда реакция называется реакцией поликонденсации.

Молекулы веществ, участвующих в реакции поликонденсации, должны иметь, очевидно, не менее двух функциональных групп.

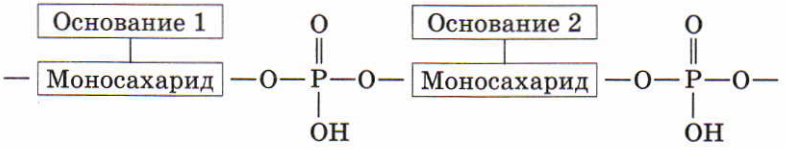
Именно в результате реакций поликонденсации образуются в природе полипептиды (белки) (см. § 40.4):



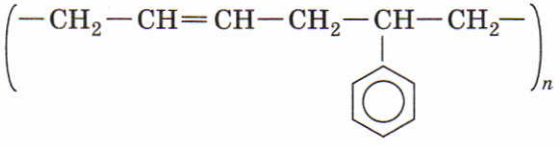
полисахариды (крахмал, гликоген, целлюлоза) (см. § 41.2):

$$n\mathrm{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \mathrm{H}-(\mathrm{C_6H_{10}O_5})_n-\mathrm{OH} + (n-1)\mathrm{H_2O};$$

полинуклеотиды (РНК и ДНК) (см. § 41.3):



В реакциях полимеризации и поликонденсации могут участвовать разные молекулы. Продукты этих реакций называют сополимерами. Сополимером является бутадиен-стирольный каучук



продукт совместной полимеризации бутадиена-1,3 и стирола. К сополимерам можно отнести нуклеиновые кислоты и белки.

1*. На рисунке 42.1 показана зависимость температур плавления и кипения членов гомологического ряда метана в зависимости от числа атомов углерода n в молекуле. Является ли гектан $C_{100}H_{202}$ высокомолекулярным соединением? Почему?

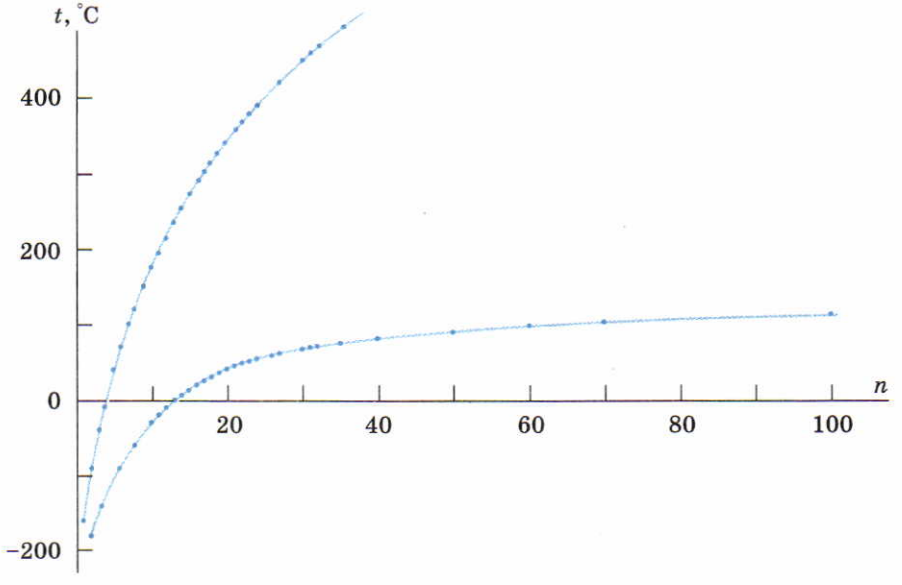
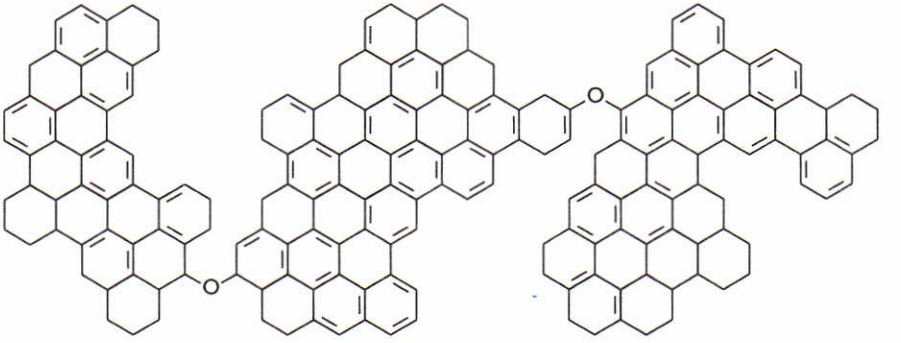


Рис. 42.1. *Температуры плавления и кипения углеводородов ряда метана* C_nH_{2n+2}

2. Ниже схематически изображен фрагмент структуры угля:



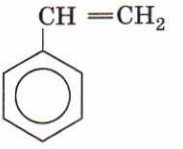
Содержит ли он водород? Если да, то в каких местах углеродного скелета?

3. Приведите определение реакции: а) полимеризации; б) поликонденсации.

4. За счет каких изменений в молекулах происходят реакции полимеризации?

5. Составьте уравнение реакции полимеризации:

а) стирола;



Стирол

б) тетрафторэтилена $CF_2{=}CF_2$ (получается тефлон);

в) бутадиена-1,3 (дивинила; получается бутадиеновый каучук);

г) изопрена (2-метилбутадиена-1,3; получается изопреновый каучук, идентичный по составу натуральному).

▲ **6.** Составьте уравнение реакции поликонденсации:

а) ω-аминокапроновой кислоты $NH_2(CH_2)_5COOH$ (в результате получается капрон; сравните с образованием пептидов);

б) терефталевой кислоты

и этиленгликоля $HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$ (образуется лавсан).

◆ **7*.** Какие функциональные группы обеспечивают поликонденсацию:

а) пептидов;

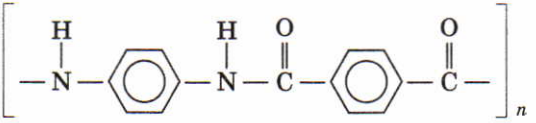
б) сахаридов;

в) нуклеотидов;

г) ω-аминокапроновой кислоты $NH_2(CH_2)_5COOH$;

д) терефталевой кислоты и этиленгликоля?

◆ **8*.** Самое прочное органическое волокно — так называемый кевлар (см. рис. 42.6); он, в частности, используется в качестве броневой защиты как материал для пуленепробиваемых жилетов:



Как называется связь между звеньями в кевларе?

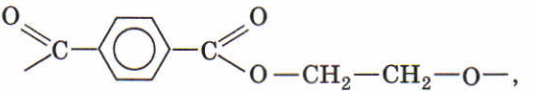
§ 42.2. Строение ВМС

Мономер
Структурное звено
Степень полимеризации
Молекулярные и пространственные полимеры
Термопластичные и термореактивные полимеры

Низкомолекулярное вещество, из которого по реакциям полимеризации или поликонденсации получают полимеры, называют м о н о м е р о м. Например, мономером политетрафторэтилена $(—CF_2—CF_2—)_n$ является тетрафторэтилен $CF_2=CF_2$.

Повторяющийся участок структуры молекулы полимера носит название с т р у к т у р н о г о з в е н а. Обычно в качестве такого звена выбирают фрагмент, соответствующий одной молекуле мономера. Например, в структуре политетрафторэтилена $(—CF_2—CF_2—)_n$ в качестве структурного звена рассматривают группу $—CF_2—CF_2—$ (а не $—CF_2—$).

Для ВМС, являющихся сополимерами, структурным звеном обычно оказывается фрагмент, содержащий по одному остатку от молекулы каждого компонента. Характерным примером является полиэтилентерефталат, структурным звеном которого является группа



содержащая остатки терефталевой кислоты

и этиленгликоля $CH_2OH—CH_2OH$.

Среднее число структурных звеньев в молекуле полимера называется с т е п е н ь ю п о л и м е р и з а ц и и (поликонденсации). Это число может варьироваться в очень широких пределах — от тысяч до десятков миллионов. При этом следует всегда помнить, что речь идет именно о средней величине. В веществе-полимере имеются молекулы с различной молекулярной массой (рис. 42.2), поскольку неизбежны колебания состава молекул на одно, десять, сто (некоторое не очень большое число) звеньев, что практически не влияет на свойства.

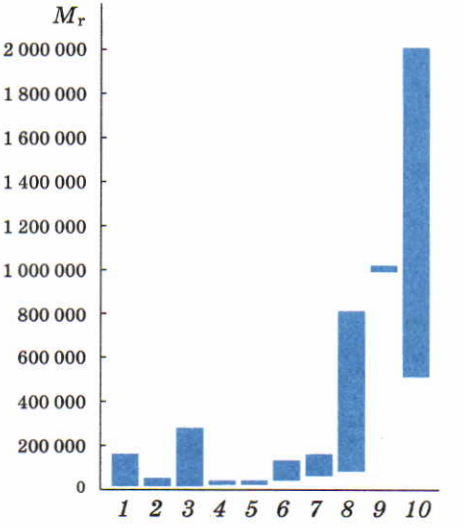


Рис. 42.2. *Интервалы молекулярных масс некоторых ВМС: 1 — поливинилхлорид (6000 ÷ ÷ 150 000); 2 — капрон (10 000 ÷ 35 000); 3 — полиизобутилен (15 000 ÷ 225 000); 4 — полиэтилен высокого давления (18 000 ÷ 35 000); 5 — лавсан (20 000 ÷ 30 000); 6 — полиформальдегид (30 000 ÷ ÷ 120 000); 7 — полистирол (50 000 ÷ 200 000); 8 — полиэтилен низкого давления (70 000 ÷ 800 000); 9 — полиизопрен (~1 000 000); 10 — тефлон (500 000 ÷ 2 000 000)*

В зависимости от строения молекулы ВМС классифицируются на м о л е к у л я р н ы е (рис. 42.3, *а—г*, *е*), состоящие из хотя и больших, но отдельных линейных или разветвленных молекул (например, полиэтилен, каучук), и п р о с т р а н с т в е н н ы е (рис. 42.3, *д*), представляющие собой одну гигантскую молекулу (например, резина, фенолформальдегидная смола).

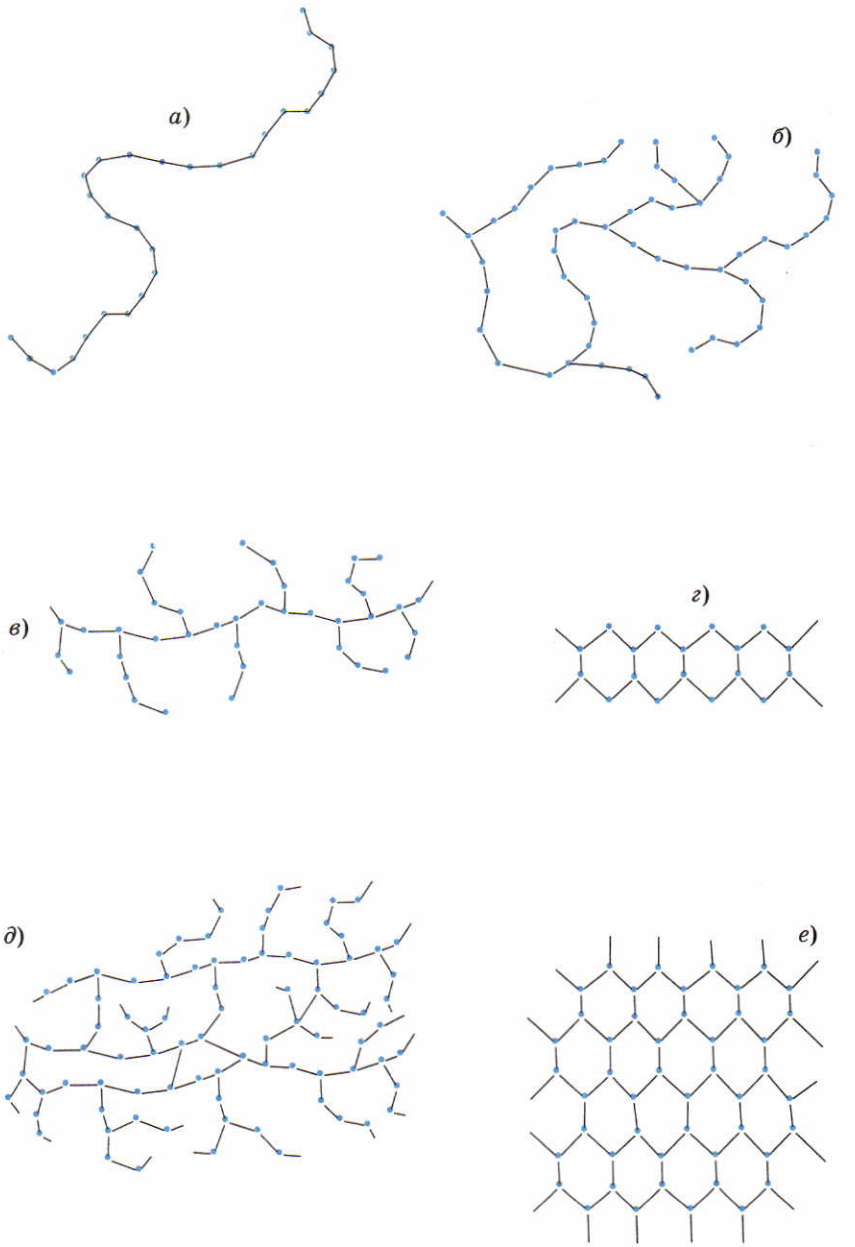
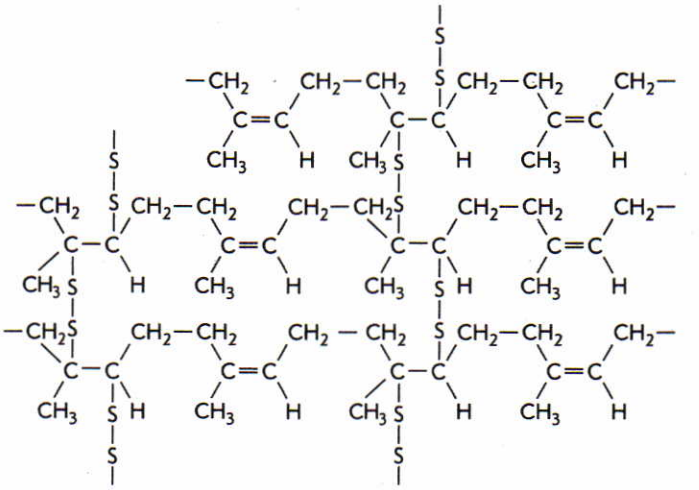


Рис. 42.3. *Схематическое изображение различных видов полимеров: а — линейный; б — разветвленный; в — гребнеобразный; г — лестничный; д — пространственный (сетчатый); е — паркетный*

Пространственным полимером является резина:



Полимеры, состоящие из отдельных молекул, являются термопластичными. При нагревании они плавятся, могут принимать заданную форму и сохранять ее при затвердевании. Так получают, например, волокна, пленки и другие изделия из лавсана, капрона, полиэтилена. Таким же полимером является каучук.

Изделия из пространственных полимеров получаются в результате химической реакции «сшивания» отдельных цепей молекулярных полимеров (или олигомеров). Так, при добавлении серы в каучук и некотором нагревании происходит так называемая вулканизация — между молекулами каучука образуются дисульфидные мостики. Полимер из молекулярного превращается в пространственный. Пространственные полимеры являются термореактивными. Они в отличие от термопластичных при нагревании не плавятся, а разлагаются.

◆ С точки зрения химической классификации нет принципиального различия между ВМС и остальными соединениями. Существуют высокомолекулярные углеводороды (предельные и непредельные), галогенопроизводные, углеводы, спирты, кислоты, простые и сложные эфиры и т. д., которые дают те же характерные реакции, что и соответствующие низкомолекулярные представители этих классов. Основное отличие — физические свойства.

1. Укажите мономеры: а) полистирола; б) тефлона; в) бутадиенового каучука; г) изопренового каучука; д) капрона; е) лавсана. (См. задания предыдущего параграфа.)

▲ **2.** Напишите формулы структурных звеньев в молекулах: а) полистирола; б) тефлона; в) бутадиенового каучука; г) изопренового каучука; д) капрона; е) лавсана.

▲ **3*.** По какому признаку выбрана последовательность расположения веществ на рисунке 42.2?

◆ **4.** По аналогии и на основании данных рисунка 42.2 постройте диаграмму интервалов степеней полимеризации n для различных ВМС. В каком из полимеров степень полимеризации изменяется: а) в наименьших пределах; б) в наибольших?

5. Почему пространственные полимеры не плавятся?

6. Почему пространственные полимеры обладают термореактивностью?

7. Вы все знакомы с резиновыми изделиями. Чтобы познакомиться со свойствами каучука, дайте высохнуть небольшому количеству резинового клея, представляющего собой раствор каучука в бензине. Сравните свойства каучука и резины, в том числе отношение к нагреванию.

▲ **8*.** Приведите примеры ВМС, относящихся к классам: а) предельные углеводороды; б) непредельные углеводороды; в) ароматические углеводороды; г) простые эфиры; д) сложные эфиры; е) галогенопроизводные углеводороды; ж) спирты; з) кислоты.

9. Обесцвечивает ли бромную воду: а) полиэтилен; б) полибутадиен; в) полистирол?

§ 42.3. Физические свойства ВМС

Как уже говорилось, главное отличие ВМС от низкомолекулярных соединений проявляется в их физических свойствах, которые и обусловливают их широчайшее и с каждым годом все увеличивающееся применение (рис. 42.4; в настоящее время мировое производство полимеров достигает 300 млн т, что с учетом их малой плотности* превышает объем используемых металлов).

Рассмотрим особенности физических свойств ВМС, которые, еще раз повторим, определяются в основном величиной их молекул.

Физические свойства (температуры плавления и кипения, механическая прочность и некоторые другие) вообще всех мо-

---

* Плотность железа 8,7 г/см^3, «легкого» алюминия — 2,7 г/см^3, «плотного» полиэтилена 0,97 г/см^3.

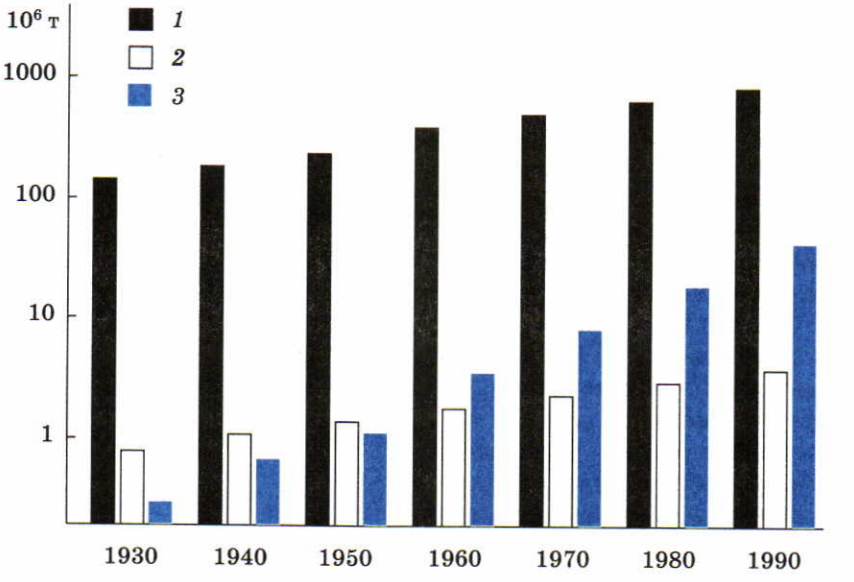


Рис. 42.4. *Динамика мирового производства:*
1 — стали; 2 — алюминия; 3 — полимерных материалов

лекулярных веществ определяются межмолекулярными взаимодействиями, к которым прежде всего относятся силы Ван-дер-Ваальса (между любыми молекулами) и водородные связи (между молекулами, содержащими атомы водорода, соединенные с атомами кислорода, азота).

Большой размер молекул приводит к появлению у ВМС ряда специфических свойств. Например, полная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия между молекулами ВМС, как правило, превышает прочность отдельных химических связей в молекулах, из-за чего ВМС при нагревании разлагаются при температурах более низких, чем температуры их кипения, а иногда и плавления.

По этой же причине и механическая прочность ВМС определяется не прочностью межмолекулярных связей (как в низкомолекулярных соединениях; вспомните, именно слабостью таких связей мы объясняли в свое время меньшие температуры кипения и плавления молекулярных веществ в сравнении с ионными и атомными), а прочностью химических связей внутри молекул. Именно они рвутся при растяжении полимера.

К сожалению, структура полимера лишь в идеальном случае может быть представлена в виде строго параллельно расположенных молекул (в таком случае прочность полиэтилена на разрыв составила бы 30 000 МПа или 3000 кг/мм^2). На самом деле она скорее похожа на вермишель в дуршлаге. И лишь в некоторых участках (в зависимости от полимера их содержание может быть больше или меньше) имеет место упорядоченность (рис. 42.5). Эти области называются кристаллическими (вспомните, именно упорядоченность отличает кристаллические вещества от стеклообразных). Чем выше кристалличность полимера (как ни странно это звучит для всем известного полиэтилена), тем выше его прочность.

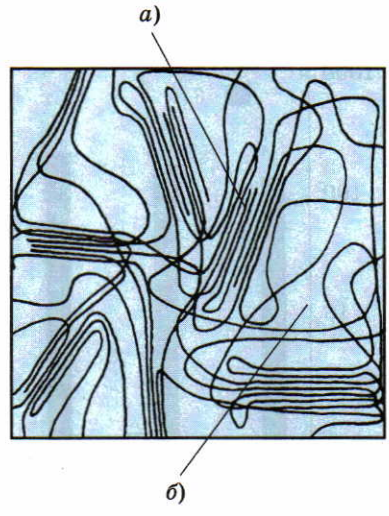


Рис. 42.5. *Кристаллические (а) и аморфные (б) области в полимере*

Повышение упорядоченности достигается специальными мерами, такими, например, как вытяжка, протягивание сквозь узкие отверстия и др.

На рисунке 42.6 проведено сравнение прочности* на разрыв волокон из ВМС и стали.

С длиной молекул ВМС связана высокая гибкость макромолекулярных цепей. При поперечном размере около 0,3 нм общая длина, например, молекулы полиэтилена (длина звена 0,154 нм) со степенью полимеризации $n = 3000$ составит ~450 нм. Чтобы уяснить, что означают эти цифры, представьте себе проволоку диаметром 0,3 мм и длиной около 0,5 м.

Такие нитевидные молекулы не могут перемещаться относительно друг друга как целое, но обладают высокой гибкостью за счет вращения вокруг одинарных связей С—С, по-

*Прочность материалов на разрыв выражается в паскалях, чаще мегапаскалях. Прочность в 1 МПа соответствует 10^6 Н/м^2. Более наглядно прочность выражается в кг/мм^2. Прочность 1 кг/мм^2 обозначает, что волокно (проволока) с поперечным сечением 1 мм^2 (~1 мм в диаметре) выдерживает груз массой 1 кг; 1 кг/мм^2 ≈ 10 МПа.

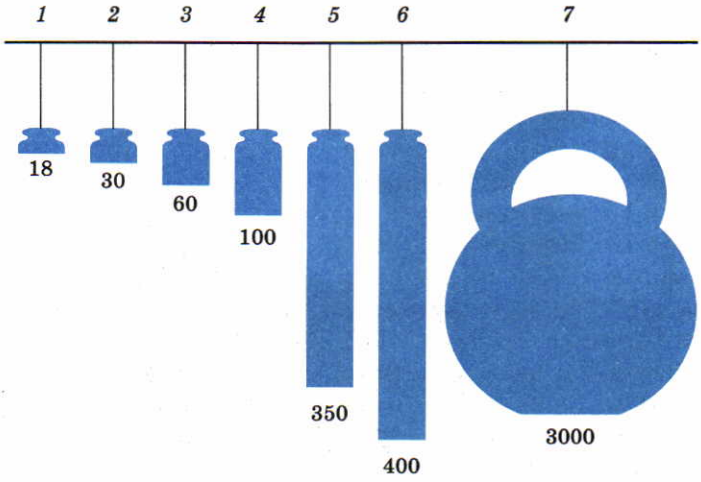


Рис. 42.6. *Прочность (кг/мм^2) некоторых волокон:*
1 — шерсть; 2 — шелк; 3 — капрон, нейлон, лавсан; 4 — сталь хорошего качества; 5 — полиэтилен; 6 — рекордно прочная сталь, кевлар; 7 — идеально упорядоченный полиэтилен

этому под воздействием теплового движения они изогнуты и сплетены в клубок (см. рис. 33.3). Приложение внешней силы вызывает частичное распрямление их, но после снятия нагрузки тепловое движение восстанавливает исходное состояние. На этом свойстве основано применение каучука (точнее резины), который обладает исключительно высокой эластичностью: он способен растягиваться до 1000% исходной длины, сохраняя высокую прочность и полностью восстанавливая исходные размеры после снятия нагрузки.

Еще одна особенность ВМС. Их растворы в обычных растворителях по многим свойствам (рассеянию света, вязкости и др.) ближе к коллоидным растворам, чем к растворам низкомолекулярных веществ.

Специфически происходит их растворение. Первым этапом его является набухание, когда молекулы растворителя проникают между полимерными молекулами. Вы могли сталкиваться с этим явлением при попытке восстановить свойства резинового клея (раствор каучука в бензине) прибавлением растворителя-бензина к засохшему остатку. После окончания набухания начинается собственно растворение. Процесс длится несколько часов. А пространственные полимеры (каждая макрочастица

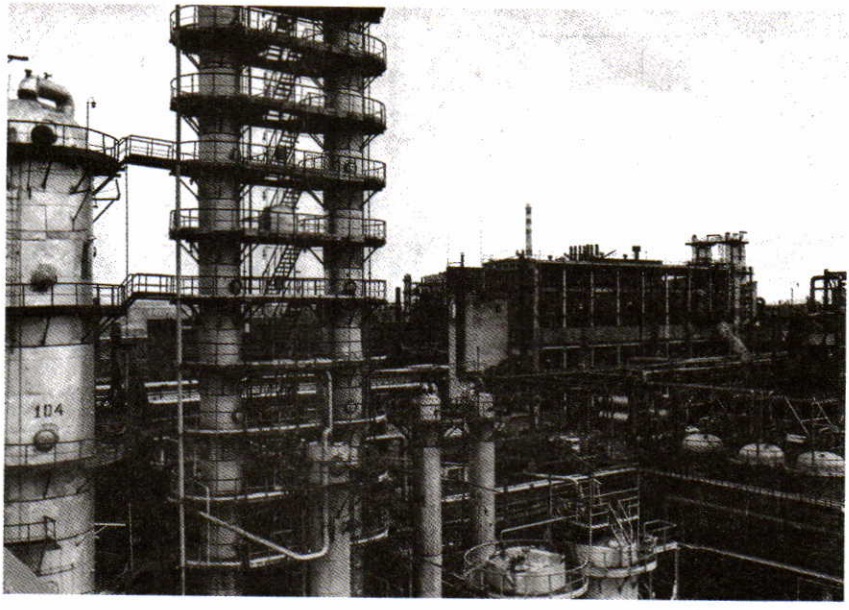


Рис. 42.7. *Один из участков завода синтетического каучука (г. Воронеж)*

которых представляет собой одну молекулу) вообще ни в чем не растворяются (для них растворение означало бы разрушение молекулы), но могут лишь набухать в некоторых растворителях (например, резина в бензине).

Масштабы производства и одно из применений ВМС показаны на рисунках 42.7 и 42.8.

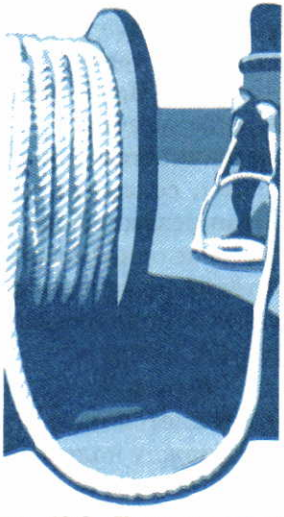


Рис. 42.8. *Капроновый канат в два раза легче пенькового. В воде не гниет и не покрывается моллюсками*

?

1*. В каких известных вам ВМС присутствуют водородные связи?

◆ **2*.** В каком веществе — полиэтилене или кевларе — прочнее межмолекулярные связи? Почему?

3. Что такое:

а) каучук;

б) резина?

Глава 43

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОМ КАБИНЕТЕ

I. Общие требования к поведению учащихся в кабинете химии

1. Соблюдение требований настоящих Правил обязательно для учащихся, работающих в кабинете химии.

2. Посторонние лица допускаются в кабинет химии в момент проведения эксперимента только с ведома учителя химии.

3. В кабинете химии учащиеся обязаны проявлять осторожность в движениях, быть внимательными к указаниям учителя и лаборанта. Во время работы учащиеся должны находиться в халатах, пользоваться по указанию учителя средствами индивидуальной защиты, соблюдать чистоту и порядок на рабочем месте.

4. Запрещается загромождать проходы портфелями, сумками.

5. Прежде чем приступить к выполнению работы, необходимо подробно изучить по учебнику или пособию порядок ее проведения. Следует строго соблюдать все указания учителя по безопасному обращению с приборами, реактивами, методам нагревания, наполнению сосудов и т. д.

6. Запрещается проводить опыты, не предусмотренные данной работой.

7. Запрещается прием пищи в кабинете химии.

8. Обо всех неполадках в работе оборудования, водопровода, электросети и т. д. необходимо ставить в известность учителя или лаборанта. Устранять неисправности учащимся самостоятельно запрещается.

9. Уборку рабочих мест по окончании работы следует проводить в соответствии с указаниями учителя.

10. По окончании практических работ учащиеся должны вымыть руки с мылом.

11. При получении травмы (порезы, ожоги), а также при плохом самочувствии учащиеся должны немедленно сообщить об этом учителю или лаборанту.

12. При возникновении в кабинете во время занятий аварийных ситуаций (пожар, появление сильных посторонних запахов) не допускать паники и подчиняться только указаниям учителя.

II. Работа с веществами и растворами

13. Насыпать или наливать вещества можно только над столом или специальным подносом. Для опыта брать только указанное количество вещества.

14. Нельзя ошибочно взятый излишек реактива ссыпать (выливать) обратно в склянку или банку.

15. Запрещается выносить из кабинета и вносить в него любые вещества без разрешения учителя.

16. Все работы, связанные с выделением вредных паров или газов, проводить только в вытяжных шкафах при исправной вентиляции.

17. Твердые сыпучие реактивы разрешается брать из склянок только с помощью совочков, ложечек, шпателей, пробирок, но не руками. Измельчение твердых веществ разрешается проводить только в фарфоровой ступке с помощью пестика.

18. Для ускорения растворения твердых веществ в пробирке нельзя закрывать ее отверстие пальцем при встряхивании.

19. Растворение щелочи следует производить в фарфоровой посуде путем прибавления к воде небольших порций вещества при непрерывном перемешивании. Кусочки щелочи можно брать только пинцетом или щипцами.

20. При определении запаха вещества нельзя наклоняться над ним, вдыхать пары́ или выделяющийся газ. Нужно легким движением руки над горлом сосуда направить пар или газ к носу и вдыхать осторожно.

21. Пролитую кислоту или щелочь следует засыпать чистым сухим песком и перемешивать его до полного впитывания всей жидкости. Влажный песок убрать совком в широкий стеклянный сосуд для последующей промывки и нейтрализации. Место разлива следует обработать нейтрализующим раствором, а затем промыть водой (выполняет лаборант).

22. Обо всех случаях разлива жидкостей, а также рассыпанных твердых реактивах нужно сообщить учителю или ла-

боранту. Самостоятельно убирать любые вещества учащимся запрещается.

23. Растворы из реактивных склянок необходимо наливать так, чтобы при наклоне этикетка оказывалась сверху (этикетку — в ладонь). Каплю, оставшуюся на горлышке, снимают краем той посуды, куда наливают жидкость.

24. При попадании на кожу растворов кислот или щелочей необходимо смыть их после стряхивания видимых капель сильной струей холодной воды, а затем обработать нейтрализующим раствором (2%-ным раствором уксусной кислоты или гидрокарбоната натрия) и ополоснуть водой.

25. Запрещается выливать в канализацию растворы и органические жидкости. Необходимо сливать их в склянки, предназначенные для этой цели.

III. Обращение с нагревательными приборами, нагревание

26. Зажигать спиртовку (газовую горелку) разрешается только от спички. Запрещается наклоняться над горящей горелкой (спиртовкой).

27. Для нагревания жидкостей разрешается использовать только тонкостенные сосуды. Запрещается перед нагреванием заполнять пробирки жидкостью более чем на одну треть их объема. При нагревании пробирки ее отверстие следует направлять в сторону от себя и рядом работающих. В ходе нагревания запрещается наклоняться над сосудами, заглядывать в них. Недопустимо нагревать сосуды на границе и выше уровня жидкости, а также пустые сосуды с каплями влаги внутри.

28. Необходимо начинать со слабого нагрева всей пробирки или стеклянной пластинки (2—3 движения над пламенем, если пробирка не закреплена, или слабым пламенем под пробиркой, если пробирка закреплена) и только затем вести дальнейший нагрев вещества.

29. Запрещается оставлять без присмотра нагревательные приборы.

IV. Сборка приборов, их крепление

30. При сборке приборов из стекла запрещается применять повышенное усилие.

31. Перед тем как вставить в отверстие пробки стеклянную трубку, конец ее следует смазать глицерином или смочить водой. Пробку следует держать левой рукой, а правой — вставлять в нее трубку, при этом трубку следует поворачивать и не допускать, чтобы конец ее упирался в ладонь.

32. Приготовленный к работе прибор необходимо показать учителю или лаборанту.

33. Пробирки, а также приборы на их основе (для получения газов) надо закреплять в лапке штатива или в пробиркодержателе у отверстия пробирки, а не на середине ее. При креплении в лапке штатива следует проворачивать пробирку пальцами вокруг ее оси и прекращать закручивать зажимный винт, как только вращение пробирки будет затруднено.

34. Необходимо быть внимательными при работе с приборами, где используется электрический ток: прежде всего надо понять устройство и назначение прибора; потом собрать прибор, надежно укрепить его и лишь затем подключить его к источнику тока; по окончании опыта сразу же отключить прибор от цепи; при любых неполадках в работе прибора немедленно отключить его от источника тока и сообщить об этом учителю. Категорически запрещается собирать и подключать в цепь приборы с оголенными проводами и клеммами, а также касаться руками электродов при включенной цепи.

35. Демонтаж приборов производить только на основании указаний учителя.

Глава 44

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ И ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

Практические занятия

Практическое занятие № 1
ПОЛУЧЕНИЕ БРОМЭТАНА ИЗ ЭТАНОЛА, ОЧИСТКА ПРОДУКТА РЕАКЦИИ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКОГО ВЫХОДА (2 ч)

Задания. 1. Синтезируйте бромэтан из этанола.
2. Выделите полученный бромэтан из смеси.
3. Определите практический выход бромэтана.

Оборудование. Круглодонная колба емкостью 50—100 мл, штатив, спиртовка (горелка), делительная воронка, спички, коническая колба со снегом или льдом, воздушный холодильник, мерный цилиндр.

Реактивы. Этиловый спирт, серная кислота (конц.), бромид калия или натрия.

Выполнение работы

1. Соберите прибор (в вытяжном шкафу), как показано на рисунке 44.1.

В круглодонную колбу поместите выданную вам смесь этилового спирта с серной кислотой*, 8—10 мл (*осторожно!*), добавьте 5 г бромида калия или бромида натрия. Закройте колбу пробкой с газоотводной трубкой, служащей воздушным холодильником. Конец воздушного холодильника опустите в коническую колбу с холодной водой и льдом.

Осторожно нагревайте смесь, следите за образованием на стенках холодильника маслянистых пятен бромэтана (температура кипения 38,4 °С, плотность 1,43 г/мл), который стекает на дно приемника, до прекращения поступления бромэтана.

---

* Соотношение этанола и серной кислоты 1 : 1 по объему.

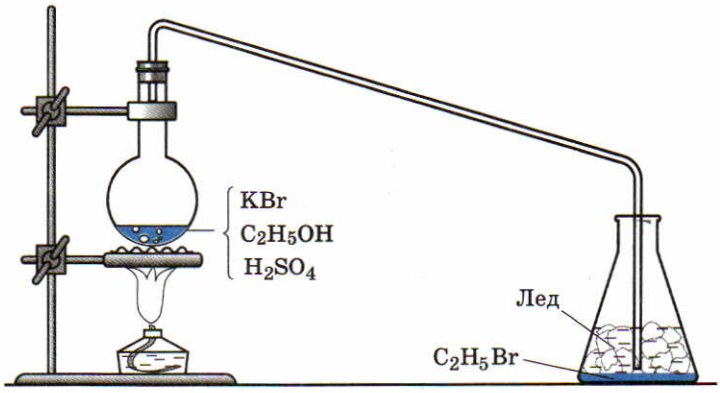


Рис. 44.1. *Прибор для получения бромэтана из этанола*

2. Содержимое приемника перелейте в делительную воронку, после отстаивания тяжелого бромэтана выделите его из смеси, определите объем и массу полученного продукта и сдайте его учителю или лаборанту.

3. Зарисуйте прибор, составьте уравнение проделанной реакции, определите практический выход бромэтана от теоретически возможного.

Практическое занятие № 2
ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Задания. 1. Получите уксусную кислоту из ацетата натрия и изучите ее свойства.

2. Получите из мыла жирную кислоту и изучите ее свойства.

Оборудование. Штатив лабораторный, штатив с пробирками, пробка с газоотводной трубкой, шпатель, стеклянная палочка, химический стакан (100 мл), спиртовка, спички.

Реактивы. Магний (порошок), оксид магния, 10%-ный раствор гидроксида натрия, растворы серной и соляной кислот (1 : 1), раствор мыла, раствор лакмуса, кристаллический ацетат натрия, 10%-ный раствор карбоната натрия, вода (в стакане).

Выполнение работы

1. Соберите прибор (в вытяжном шкафу) для получения уксусной кислоты (рис. 44.2). В пробирку внесите ~2 г кристаллического ацетата натрия и прилейте 2 мл серной кислоты (*осторожно!*). Закройте пробирку пробкой с газоотводной труб-

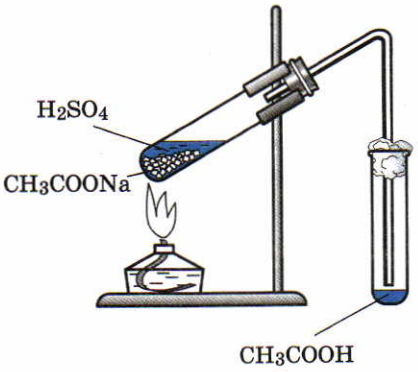


Рис. 44.2. *Прибор для получения уксусной кислоты*

кой, конец которой опустите в пустую пробирку до дна. Начните нагревать смесь исходных веществ. Равновесие химической реакции при нагревании смещается в сторону образования уксусной кислоты, которая, являясь летучим веществом, уходит из сферы реакции и конденсируется в приемной пробирке. Когда в этой пробирке соберется ~1 мл кислоты, прекратите нагревание.

Отметьте физические свойства уксусной кислоты. Разбавьте полученную уксусную кислоту немного водой и разделите на четыре части. Добавьте в кислоту несколько капель раствора лакмуса, затем нейтрализуйте ее раствором щелочи. Насыпьте в кислоту немного порошка магния, а в остальные порции уксусной кислоты внесите соответственно оксид магния и раствор карбоната натрия.

Составьте полные и сокращенные ионные уравнения наблюдаемых реакций.

2. Получите из мыла карбоновую кислоту (назовем условно ее стеариновой кислотой). Для этого в химический стаканчик налейте до половины его объема раствор мыла, прилейте к раствору 5—6 мл соляной кислоты (*осторожно!*) и перемешайте содержимое палочкой.

Что представляют собой образовавшиеся хлопья? Когда все хлопья всплывут на поверхность, с помощью шпателя перенесите карбоновую (стеариновую) кислоту на фильтровальную бумагу. Отметьте ее физические свойства.

Перенесите несколько крупинок стеариновой кислоты в пробирку и прилейте 2—3 мл раствора щелочи, встряхните. Что вы наблюдаете? Обоснуйте, почему стеариновая кислота не изменяет цвет индикаторов.

Практическое занятие № 3
ПОЛУЧЕНИЕ МЫЛА ИЗ ЖИРА

Задания. 1. Получите мыло из жира.

2. Выделите мыло из реакционной смеси.

3. Установите наличие глицерина в реакционной смеси после извлечения из нее мыла.

Оборудование. Кристаллизатор с холодной водой, водяная баня, лабораторный штатив, пробирка (20—25 мл), стеклянная палочка, пипетка, штатив с пробирками, горелка или нагревательный прибор, спички, фильтровальная бумага.

Реактивы. Твердый жир (говяжий, бараний, свиной), 10%-ный раствор гидроксида натрия, 10%-ные растворы хлорида натрия и сульфата меди (II), этанол.

Выполнение работы

1. В большую пробирку поместите 2 г жира и прилейте 4 мл 10%-ного NaOH и 2 мл этанола (он способствует растворению жира). С помощью стеклянной палочки смесь тщательно перемешайте и поставьте в кипящую водяную баню. Нагревайте содержимое пробирки в течение 10—15 мин, пока смесь не станет однородной.

Определите полноту омыления. Для этого с помощью пипетки отберите из пробирки несколько капель жидкости, перенесите пробу в пробирку и прилейте к ней 4—5 мл воды. Смесь встряхните и нагрейте. Если смесь растворяется в воде полностью, без образования на поверхности жировых капель («блесток»), то омыление можно считать законченным. В противном случае продолжайте нагревание на водяной бане и снова, через несколько минут, возьмите пробу для определения полноты омыления.

2. К полученной однородной густой жидкости добавьте 6—7 мл раствора поваренной соли. Жидкость мутнеет, и выделяется (всплывает) слой мыла. Этот процесс называется в технике высаливанием. При охлаждении слой мыла затвердевает.

С помощью стеклянной палочки извлеките мыло из пробирки и просушите листком фильтровальной бумаги.

3. К оставшемуся в большой пробирке раствору прилейте около 2 мл раствора сульфата меди (II) и встряхните образовавшуюся смесь. О чем говорит появление синей окраски раствора?

Составьте уравнение реакции омыления жира раствором щелочи. Запишите формулу тристеарина.

Практическое занятие № 4
ГИДРОЛИЗ МЫЛА. ГИДРОЛИЗ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (АСПИРИНА), ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (2 ч)

Задания. 1. Исследуйте процесс гидролиза мыла.

2. Исследуйте процесс гидролиза аспирина.

3. Определите выход салициловой кислоты при гидролизе аспирина.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, пипетки, бюретка для титрования, стакан (100 мл), мерная пипетка, весы, разновесы, колба (50 мл), спиртовка, спички.

Реактивы. Мыло, вода, этанол, ацетилсалициловая кислота (аспирин), 10%-ный раствор хлорида железа (III), 0,5 М раствора гидроксида натрия, индикаторы (растворы фенолфталеина и лакмуса).

Выполнение работы

1. Поместите в пробирку стружки мыла (1 г), прилейте 4—5 мл воды и взболтайте смесь в течение 1,5—2 мин (при нагревании растворение ускоряется). Поместите в другую пробирку стружки мыла (1 г) и прилейте 3—4 мл этанола. Сравните скорость растворения мыла в воде и спирте.

В обе пробирки добавьте по 3—4 капли раствора фенолфталеина. Почему окраска фенолфталеина изменилась только в водном растворе мыла? Составьте уравнения реакции гидролиза мыла, считая, что оно состоит из стеарата натрия.

К спиртовому раствору мыла прибавьте по каплям дистиллированную воду. По мере прибавления воды появляется розовое окрашивание, интенсивность окраски постепенно увеличивается. Объясните наблюдаемое явление.

2. Отвесьте как можно точнее 0,9 г ацетилсалициловой кислоты (0,005 моль), перенесите навеску в колбу и прилейте 10 мл воды (при растворении образуется 0,5 М раствор кислоты). Нагрейте содержимое колбы и кипятите в течение 1 мин.

Ацетилсалициловая кислота, будучи сложным эфиром, при кипячении гидролизуется с образованием салициловой и уксусной кислот. В пробирку налейте полученный раствор и добавьте несколько капель хлорида железа (III). О чем говорит появление фиолетового окрашивания? Составьте уравнение проведенной реакции.

3. Определите концентрацию салициловой кислоты, полученной в предыдущем опыте. Для этого с помощью мер-

ной пипетки возьмите 5 мл гидролизата и перенесите в стакан для титрования. Добавьте в стакан несколько капель раствора лакмуса и оттитруйте 0,5 М раствором гидроксида натрия. Вычислите массу, а затем выход кислоты.

Практическое занятие № 5
ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (ЭТИЛАЦЕТАТА)

Задание. Синтезируйте этиловый эфир уксусной кислоты и выделите его из реакционной смеси.

Оборудование. Колба (50 мл), стакан (150 мл), стакан (400 мл) для водяной бани, пробка с длинной прямой газоотводной трубкой, пробирка, делительная воронка, лабораторный штатив, спиртовка или нагревательный прибор, колба (стакан) с водой (льдом).

Реактивы. Этиловый спирт, концентрированные уксусная и серная кислоты, насыщенный раствор хлорида натрия.

Выполнение работы

Соберите прибор для получения эфира (рис. 44.3). Налейте в колбу выданную вам смесь этилового спирта, уксусной кислоты и серной кислоты* (8—10 мл). Плотно закройте колбу пробкой с трубкой — она служит холодильником для конденсации летучих соединений (*осторожно* — ЛВЖ**).

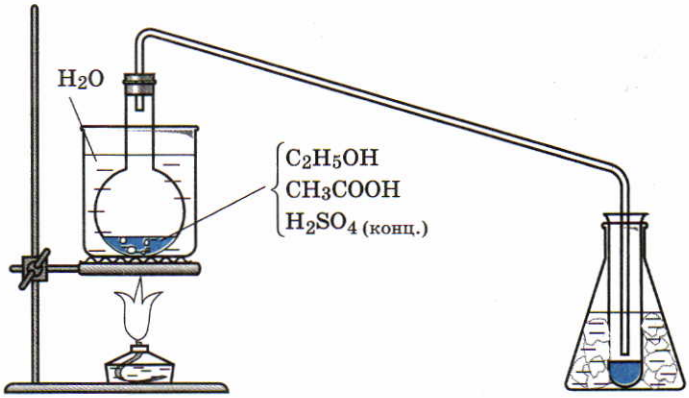


Рис. 44.3. *Прибор для получения этилацетата*

---

* Соотношение этанола, уксусной кислоты и серной кислоты 2 : 2 : 1 по объему.

** ЛВЖ — легковоспламеняющаяся жидкость.

Закрепите колбу в штативе и нагревайте на водяной бане в течение 4—5 мин.

Составьте уравнение реакции образования сложного эфира и укажите условия смещения химического равновесия в сторону прямой реакции (температура кипения эфира 77 °С).

Перелейте содержимое пробирки в стакан, наполовину заполненный насыщенным раствором хлорида натрия. Непрореагировавшие кислота и спирт растворятся в воде, эфир же высаливается и всплывает наверх. В результате образуются два четко разделенных слоя жидкости — верхний эфирный слой и нижний водный раствор. Отметьте физические свойства эфира: его запах, плотность, летучесть.

С помощью делительной воронки отделите эфир и сдайте его учителю или лаборанту.

Практическое занятие № 6
АНАЛИЗ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Задание. Выделите из предложенных пищевых продуктов углеводы, белок, жиры и с помощью характерных реакций обнаружьте выделенные вещества.

Оборудование. Штатив с пробирками, нож, пробиркодержатель, пипетка, полоски фильтровальной бумаги, фарфоровая ступка с пестиком, шпатель, пинцет (тигельные щипцы), кусочки марли (12 × 12 см), спиртовка, спички.

Реактивы. Бензин экстракционный, 0,1%-ный раствор иода, 10%-ные растворы гидроксида натрия, сульфата меди (II), пищевые продукты: пшеничная мука, ломтики белого хлеба, клубни картофеля, мясной фарш, семена подсолнечника (орехи), вода (в стакане).

Выполнение работы

Выделение крахмала из муки. Поместите на кусочек марли около 1 г муки, соедините вместе края и уголки марли так, чтобы образовался мешочек. Зажав пинцетом (тигельными щипцами), перенесите мешочек в стакан, на две трети наполненный водой, и поболтайте его в течение минуты.

Вода в стакане становится мутной из-за отмываемого из муки крахмала, а в марлевом мешочке остается белковая масса (клейковина).

Для обнаружения крахмала в пищевых продуктах прилейте несколько капель раствора иода в стакан с полученной взвесью (смесью). Что вы наблюдаете?

Установите наличие крахмала в клубне картофеля и в хлебе.

Обнаружение белка в мясе. Поместите в пробирку 1 г мясного фарша, прилейте не более чем на одну треть пробирки воды и кипятите смесь в течение нескольких минут. Отлейте 1,5—2 мл полученного бульона в чистую пробирку, разбавьте его равным объемом раствора щелочи и добавьте 4—5 капель раствора сульфата меди (II).

О чем свидетельствует фиолетовое окрашивание раствора?

Экстрагирование жира из пищевых продуктов. Насыпьте в сухую пробирку приблизительно на 1 см по ее высоте муку, налейте 2 мл бензина и встряхивайте содержимое в течение 1 мин. После отстаивания смеси перенесите несколько капель жидкости на полоску фильтровальной бумаги. После испарения бензина на бумаге останется жирное пятно.

Для обнаружения жира в семенах подсолнечника или в орехах на дно фарфоровой ступки положите полоску фильтровальной бумаги, на ней разместите семена подсолнечника (орех) и пестиком раздавите их. На бумаге образуется жирное пятно.

Примечание. Кроме описанных в работе опытов с пищевыми продуктами могут быть проведены и другие, в частности обнаружение глюкозы в виноградном соке (иных ягодах), сахарозы — в соке дыни (арбуза), белка и крахмала в макаронных изделиях, жира в кукурузных хлопьях и т. п.

Практическое занятие № 7
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ГЕНЕТИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Задания. 1. Исследуйте физические и химические свойства выданного вам вещества.

2. Используя генетическую связь между классами органических веществ, получите из предложенного вещества другое органическое соединение.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, пипетки, стеклянные трубки, медная проволока со спиралью на конце, тигель, тигельные щипцы, пробки с газоотводными трубками, спиртовка.

Реактивы. 10%-ные растворы гидроксида натрия, сульфата меди (II), бромная вода, 0,1%-ный раствор перманганата калия, серная кислота (конц.), этиловый спирт, фуксинсернистая

кислота, веретенное (нефтяное) и растительное масла в пробирках № 2 и № 1 (образцы для исследования).

Выполнение работы

1. В пробирках № 1 и № 2 находятся растительное масло и нефтепродукт — веретенное масло. Проведите исследование по плану: а) физические свойства, б) доказательство принадлежности вещества к органическим соединениям, в) установление класса соединения (парафин, сложный эфир).

Вариант I — пробирка № 1.

Вариант II — пробирка № 2.

2. Вариант I. Исходя из этанола, получите ацетальдегид.

Вариант II. Используя смесь этилового спирта с концентрированной серной кислотой (*осторожно!*), выданную учителем, получите этилен.

Составьте уравнения химических реакций, укажите условия их протекания. Отметьте, на основании чего вы установили наличие полученных веществ.

Практическое занятие № 8
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛАСТМАСС

Задания. 1. Исследуйте физические и химические свойства образцов пластмасс.

2. Проведите деполимеризацию одного из полимеров.

Оборудование. Прибор для испытания электрической проводимости веществ, лабораторный штатив, штатив с пробирками, пробки с газоотводными трубками, пинцет, ножницы, спиртовка (горелка), спички.

Реактивы. Полоски и гранулы (кусочки) пластмасс: полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата, фенолоформальдегидных пластмасс, 20%-ные растворы серной, азотной кислот и гидроксида натрия (калия), бромная вода, 0,1%-ный раствор перманганата калия, бензин, лакмусовая бумага (синяя и красная), вода (в стакане).

Выполнение работы

1. А. Исследуйте физические свойства предложенных пластмасс: а) внешний вид, б) твердость (на ощупь), в) электрическую проводимость, г) плотность (легче или тяжелее воды), д) термопластичность, е) действие органических растворителей.

Б. Исследуйте химические свойства пластмасс: а) стойкость по отношению к кислотам и щелочам, б) поведение в пламени спиртовки (горючесть в пламени, характер пламени,

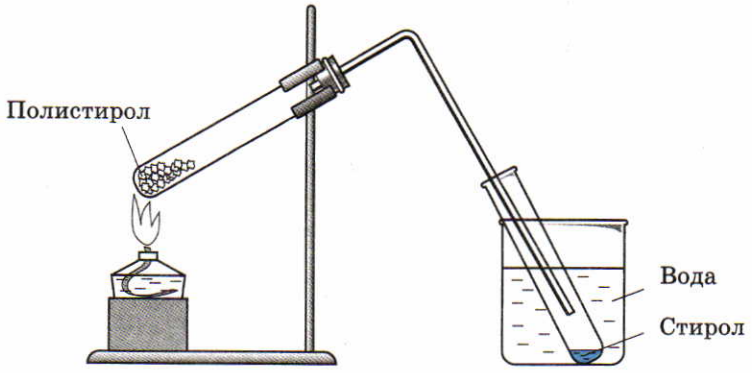


Рис. 44.4. *Прибор для деполимеризации полистирола*

продолжает ли пластмасса гореть вне пламени, образование газообразных веществ при горении (разложении), запах).

2. Проведите деполимеризацию полистирола или полиметилметакрилата.

В пробирку поместите несколько кусочков пластмассы и закрепите ее наклонно в штативе, как показано на рисунке 44.4. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, которую опустите в сухую пробирку, охлаждаемую в стакане с водой.

Начинайте нагревать кусочки пластмассы. Выделяемые при разложении пластмассы пары́ будут конденсироваться в приемной пробирке.

Исследуйте на непредельность продукт деполимеризации с помощью бромной воды и раствора перманганата калия.

Результаты исследования физических и химических свойств пластмасс запишите в таблицу по форме:

Пластмасса (химическая формула)	Физические свойства	Химические свойства

Практическое занятие № 9

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН В СРАВНЕНИИ С НАТУРАЛЬНЫМИ И ИСКУССТВЕННЫМИ

Задания. 1. Исследуйте физические свойства синтетических волокон в сравнении с натуральными и искусственными.

2. Исследуйте в аналогичном сравнении химические свойства волокон.

Оборудование. Штатив с пробирками, пинцет или тигельные щипцы, ножницы, лабораторный штатив с кольцом и лапкой для захвата трубок, предметное стекло, спиртовка, спички.

Реактивы. Синтетические волокна: полиэфирное, полиамидное, полиакрилнитрильное; искусственное волокно (ацетатный шелк); натуральные волокна: хлопчатобумажное, льняное, шерсть, шелк, 20%-ная серная кислота и концентрированная уксусная кислота, 20%-ный раствор гидроксида натрия, органический растворитель.

Выполнение работы

1. Исследуйте физические свойства предложенных синтетических волокон: а) внешний вид, б) способность плавиться (в пробирке или на часовом стекле), в) способность растворяться в органическом растворителе, г) способность к растяжению.

Испытание на растяжение проводите так: один конец нити привяжите к кольцу лабораторного штатива, а другой — к верхней части лапки (рис. 44.5), начинайте осторожно закручивать гайку на зажиме, подсчитывая число оборотов гайки до разрыва волокна.

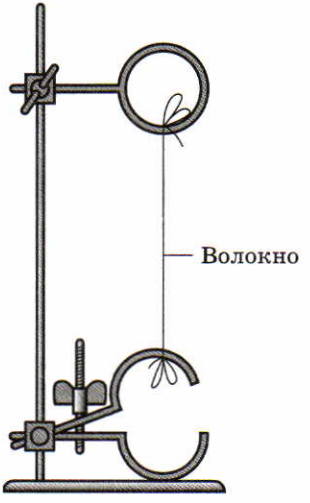


Рис. 44.5. *Прибор для испытания синтетического волокна на растяжение*

Проведите аналогичные исследования физических свойств натуральных и искусственных волокон и сравните их свойства со свойствами синтетических волокон.

2. Исследуйте химические свойства синтетических волокон (*осторожно!*): а) действие на волокна серной кислоты, б) действие на волокна уксусной кислоты, в) действие на волокна раствора щелочи, г) испытание волокон в пламени спиртовки. Испытание в пламени спиртовки яв-

ляется одним из характерных приемов определения неизвестных волокон. Одни волокна горят быстро, другие медленно, некоторые волокна горят коптящим пламенем, третьи не горят вне зоны пламени и т. п. Обратите внимание на остаток горения: одни волокна при горении образуют различной прочности и окраски шарики, другие оставляют пепел. Характерными для определения волокна являются и запахи, ощущаемые при их горении: запах жженой бумаги, запах жженых перьев и др.

Полученные результаты оформите в виде таблицы.

Волокно (химическая формула)	Действие на волокна			Результаты испытания в пламени
	H_2SO_4	CH_3COOH	раствора щелочи	

Практическое занятие № 10
РАСПОЗНАВАНИЕ ПЛАСТМАСС И ВОЛОКОН (2 ч)

Задание. Распознайте наиболее распространенные в быту пластмассы, волокна и изделия из них.

Оборудование. Штатив с пробирками, стеклянные трубки, пинцет, пробирочные зажимы, ножницы, медная проволока со спиралью на конце, спиртовка.

Реактивы. Образцы пластмасс и волокон в пронумерованных пакетах, 10%-ный раствор гидроксида натрия, ацетон, лакмусовая бумажка (синяя).

Выполнение работы

Определите, что содержится в каждом из предложенных вам пакетов, пользуясь приведенными в таблицах сведениями о пластмассах (табл. 44.1) и волокнах (табл. 44.2).

Таблица 44.1

Свойства пластмасс

Пластмасса, состав	Внешние свойства	Отношение к нагреванию	Испытание в пламени
Полиэтилен $(-CH_2-CH_2-)_n$	Полупрозрачный, эластичный, на ощупь жирный	Термопластичен, из расплава можно вытянуть нити	Горит синеватым пламенем, продолжает гореть вне зоны пламени, испуская запах горящей свечи
Поливинилхлорид $(-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}-)_n$	Эластичный, в массе жесткий. Может быть окрашен в различные цвета	Быстро размягчается	Горит коптящим пламенем, выделяя хлороводород, вне зоны пламени не горит
Полиметилметакрилат $(-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_2-)_n$	Твердый, прозрачный. Может быть окрашен в разные цвета	Термопластичен, из расплава нити не вытягиваются	Горит желтоватым пламенем с характерным потрескиванием, испуская эфирный запах
Полистирол $(-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-)_n$	Прозрачен или имеет молочный цвет, хрупкий (упаковочный пенопласт)	Термопластичен, из расплава вытягиваются нити	Горит сильнокоптящим пламенем, испуская характерный запах. Продолжает гореть вне зоны пламени

Окончание таблицы 44.1

Пластмасса, состав	Внешние свойства	Отношение к нагреванию	Испытание в пламени
Капрон $(—NH—(CH_2)_5——CO—)_n$	Эластичен, может иметь окраску от белого до черного тонов	Легко размягчается, из расплава вытягиваются нити	Горит светящимся пламенем, распространяя неприятный запах, продолжает гореть вне зоны пламени
Полифенолформальдегид (карболит)	Твердый, хрупкий, окрашен в темные тона от черного до коричневого цвета	Нетермопластичен	Трудно загорается, вне зоны пламени не горит. При разложении в пламени испускает запах фенола

Таблица 44.2

Свойства волокон

Волокно	Испытание в пламени	Действие на волокна раствора щелочи (10%-ного)	Растворимость в ацетоне
Хлопчатобумажное	Горит быстро, запах жженой бумаги. После горения остается серый пепел	Не растворяется, набухает	Не растворяется
Вискозное	То же	Сильно набухает, разрушается	Не растворяется

Волокно	Испытание в пламени	Действие на волокна раствора щелочи (10%-ного)	Растворимость в ацетоне
Шерсть, натуральный шелк	Горит медленно, запах жженых перьев. После сгорания остается хрупкий черный шарик, растирающийся в порошок	Растворяется	Не растворяется
Ацетатное	Горит быстро, образуя нехрупкий темно-бурый шарик	Желтеет. Разрушается	Растворяется
Капрон	Плавится, образуя твердый темный блестящий шарик, горит, выделяя неприятный запах	Не растворяется	Не растворяется
Лавсан	Горит коптящим пламенем с образованием темного блестящего шарика	Не растворяется	Не растворяется
Нитрон	Горит, образуя темный рыхлый неблестящий шарик	Не растворяется	Не растворяется
Хлорин	Горит небольшим коптящим пламенем, образуя хрупкий черный шарик. Вне зоны пламени не горит	Не растворяется	Растворяется

Практическое занятие № 11
ИТОГОВОЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ ПО РЕШЕНИЮ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАДАЧ НА ПОЛУЧЕНИЕ И РАСПОЗНАВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Задания. 1. Осуществите указанные в задании превращения органических веществ.

2. Установите с помощью характерных реакций каждое из трех выданным вам органических веществ.

3. Докажите опытным путем качественный состав выданного вам органического соединения (см. табл. 44.3, с. 197).

Комплект 1

Оборудование. Штатив с пробирками, медная проволока со спиралью на конце, зажимы для пробирок, спиртовка, спички.

Реактивы. Хлорид натрия (крист.), сахароза, растворы: лакмуса, хлорида железа (III) (10%), бромной воды, сульфата меди (II) (10%), гидроксида натрия (10%), этанола, фенола (2%), серной кислоты (10%), нитрата серебра (1%), аммиачной воды (10%); склянки с веществами для исследования: а) № 1, № 2, № 3 — глицерин, тетрахлорид углерода (или другой галогеналкан), уксусная кислота; б) № 4, № 5, № 6 — этанол, растворы фенола и формальдегида; в) № 7, № 8, № 9 — растворы уксусной и муравьиной кислот, этиленгликоль.

Пробирки для исследования: № 1 и № 2 — с бензином прямой гонки и крекинг-бензином, № 3 и № 4 — с растворами уксусной и муравьиной кислот, кусочки образцов полиэтилена и поливинилхлорида.

Задания приведены в трех вариантах различной степени трудности, которая возрастает с увеличением номера варианта.

1. С помощью характерных реакций определите каждое из выданных вам органических веществ.

В а р и а н т I (№ 1, № 2, № 3) — глицерин, галогеналкан, уксусная кислота (эксперимент проводить в вытяжном шкафу).

В а р и а н т II (№ 4, № 5, № 6) — этанол, растворы фенола и формальдегида.

В а р и а н т III (№ 7, № 8, № 9) — растворы уксусной и муравьиной кислот, этиленгликоль.

Напишите уравнения проделанных реакций.

2. Проделайте реакции, с помощью которых можно осуществить превращения, и напишите уравнения соответствующих реакций.

В а р и а н т I — из фенола получите трибромфенол.

Вариант II — из этанола получите ацетальдегид.

Вариант III — из сахарозы получите глюкозу.

3. Распознайте вещества.

Вариант I (№ 1 и № 2) — бензин прямой гонки и крекинг-бензин.

Вариант II (№ 3 и № 4) — растворы муравьиной и уксусной кислот.

Вариант III (№ 5 и № 6) — кусочки образцов полиэтилена и поливинилхлорида.

Комплект 2

Оборудование. Штатив с пробирками, медная проволока со спиралью на конце, химические стаканы, колба с водой, пробиркодержатель, пипетки, стеклянные трубки, спиртовка.

Реактивы. Этанол, бутанол, спиртовой раствор иода, раствор сульфата меди (II) или аммиачный раствор оксида серебра, формальдегид (10%), полиэтилен, поливинилхлорид, фуксинсернистая кислота, сахароза (крист.), гидроксид натрия (10%), серная кислота (10%), лакмус, фенолфталеин, наборы для распознавания: а) пробирки № 1, № 2, № 3 (глицерин, бензин, крахмальный клейстер); б) пробирки № 4, № 5, № 6 (порошки глюкозы, сахарозы, крахмала); в) № 7, № 8, № 9 (белок, крахмал, мыло).

1. Проделайте реакции, с помощью которых можно получить вещества.

Вариант I — из карбоновой кислоты — соль этой кислоты.

Вариант II — из альдегида — карбоновую кислоту.

Вариант III — из спирта — альдегид.

Поясните, как вы установили наличие полученного вещества, и напишите уравнение проделанной реакции.

2. Распознайте каждое из выданных вам органических веществ и напишите уравнения соответствующих реакций.

Вариант I — в пробирках № 1, № 2, № 3 — глицерин, крахмальный клейстер, бензин.

Вариант II — в пробирках № 4, № 5, № 6 — порошки глюкозы, сахарозы, крахмала.

Вариант III — в пробирках № 7, № 8, № 9 — белок, крахмал, мыло.

3. Докажите качественный состав органических веществ.

Вариант I — сахарозы.

Вариант II — полиэтилена.

Вариант III — поливинилхлорида.

Лабораторные опыты

Опыт 1
РАСТВОРЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА В ВОДЕ И РЕАКЦИЯ ЕГО С ГИДРОКСИДОМ МЕДИ (II)

Задания. 1. Исследуйте растворимость глицерина в воде.

2. Проведите реакцию глицерина с гидроксидом меди (II).

3. Распознайте раствор глицерина.

Оборудование. Штатив с пробирками.

Реактивы. Глицерин, вода, 10%-ные растворы гидроксида натрия и сульфата меди (II). Жидкости для исследования (глицерин и этиловый спирт) № 1 и № 2.

Выполнение опыта

1. Налейте в пробирку 1 мл воды и 1 мл глицерина. Смесь взболтайте и после растворения глицерина прилейте еще 1 мл глицерина. Перемешайте содержимое пробирки. Сделайте вывод о растворимости глицерина в воде. Полученный раствор оставьте для другого опыта.

2. В пробирку прилейте 2 мл раствора щелочи, затем добавьте несколько капель раствора сульфата меди (II).

Какое вещество выпало в осадок? Составьте полное и сокращенное ионные уравнения реакции.

К смеси со свежеприготовленным осадком гидроксида меди (II) прилейте примерно 1 мл раствора глицерина. Перемешайте смесь.

Что вы наблюдаете? Отметьте, что эта реакция является характерной для многоатомных спиртов, запомните методику ее выполнения.

3. В пробирках № 1 и № 2 находятся растворы этанола и глицерина. Определите, в какой пробирке находится глицерин.

Опыт 2
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛА С БРОМНОЙ ВОДОЙ И РАСТВОРОМ ЩЕЛОЧИ

Задания. 1. Проведите реакцию между водной эмульсией фенола и раствором гидроксида натрия.

2. Проведите реакцию между водным раствором фенола и бромной водой.

Оборудование. Штатив с пробирками, шпатель (пинцет).

Реактивы. Бромная вода, 10%-ный раствор гидроксида натрия, вода, водная эмульсия фенола.

Выполнение опыта

1. Налейте в пробирку 2 мл водной эмульсии фенола и встряхните смесь. Убедитесь в ограниченной растворимости фенола. Дайте отстояться непрозрачной эмульсии. Смесь расслаивается: нижний слой — раствор воды в феноле, верхний — раствор фенола в воде.

Отлейте 1 мл раствора фенола в другую пробирку для следующего опыта, а оставшуюся смесь снова взболтайте. К вновь полученной эмульсии добавьте 2 мл раствора гидроксида натрия. Раствор становится прозрачным, так как образовавшийся фенолят хорошо растворим в воде. Составьте уравнение проведенной реакции.

2. К прозрачному раствору фенола в воде прилейте 1 мл бромной воды. Что вы наблюдаете? Составьте уравнение происходящей реакции.

Опыт 3
ОКИСЛЕНИЕ МУРАВЬИНОГО И УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА АММИАЧНЫМ РАСТВОРОМ ОКСИДА СЕРЕБРА И ГИДРОКСИДОМ МЕДИ (II). ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЬДЕГИДОВ С ФУКСИНСЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Задания. 1. Приготовьте аммиачный раствор оксида серебра и гидроксид меди (II).

2. Проведите реакции формальдегида (ацетальдегида) с: а) аммиачным раствором оксида серебра, б) гидроксидом меди (II), в) фуксинсернистой кислотой.

Оборудование. Штатив с пробирками (для проведения реакции «серебряного зеркала» используются особо чистые пробирки), склянка для слива отработанных соединений серебра, пробиркодержатель, пипетки, спиртовка, спички, стакан горячей воды.

Реактивы. Растворы нитрата серебра (2%), сульфата меди (II) (10%), гидроксида натрия (10%), аммиака (5%), формальдегида (ацетальдегида) (1%), фуксинсернистая кислота.

Примечание. Фуксинсернистую кислоту готовят следующим образом: в 25 мл воды растворяют одну крупинку фуксина, затем через полученный красно-фиолетовый раствор фуксина пропускают оксид серы (IV) до полного обесцвечивания раствора.

Выполнение опыта

1. Для приготовления аммиачного раствора оксида серебра в пробирку налейте 1 мл раствора нитрата серебра и малыми порциями добавьте раствор аммиака. При внесении первых порций водного аммиака выпадает темный осадок оксида серебра, который в дальнейшем растворяется. Когда весь оксид серебра растворится, приливание аммиака прекратите.

2. а) К аммиачному раствору оксида серебра прилейте 1 мл раствора альдегида. Не встряхивая смесь, осторожно (медленно) нагрейте пробирку в пламени или поместите ее в стакан с горячей водой. Вы увидите на стенках пробирки зеркальный налет металлического серебра (отсюда и название реакции — реакция «серебряного зеркала»). Остатки слейте в склянку для отходов.

Что является в данной реакции окислителем и восстановителем? Составьте уравнение реакции «серебряного зеркала».

Эта реакция является характерной для альдегидов, постарайтесь запомнить методику ее проведения.

б) Налейте в пробирку 2 мл раствора щелочи и добавьте 2—3 капли (не более) раствора сульфата меди (II). К полученному свежеприготовленному гидроксиду меди (II) прилейте 1 мл раствора альдегида и встряхните смесь.

Нагревайте содержимое пробирки, при этом наблюдайте за происходящими в ней изменениями. Сначала происходит пожелтение смеси (образование осадка гидроксида одновалентной меди), затем образование оксида меди (I) красного цвета.

Часто на сильно прогретой стенке пробирки появляется налет металлической меди, в связи с чем эту реакцию иногда называют реакцией «медного зеркала».

Данная реакция также является характерной для альдегидов и чаще, чем реакция «серебряного зеркала» (из-за дорогого реактива серебра), используется для обнаружения альдегидов. Постарайтесь запомнить методику ее выполнения. Составьте уравнения реакций, происходящих при образовании оксида меди (I) из гидроксида меди (II).

в) Прилейте в пробирку 2 мл бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты, с помощью пипетки внесите несколько капель раствора альдегида. Что вы наблюдаете?

Эта реакция является очень чувствительной качественной реакцией на альдегиды (появление розовой окраски фуксина).

Опыт 4
ОКИСЛЕНИЕ СПИРТА В АЛЬДЕГИД

Задание. Осуществите превращение этилового спирта в ацетальдегид и установите наличие альдегида в реакционной смеси.

Оборудование. Штатив с пробирками, спиртовка, спички.

Реактивы. Этиловый спирт, фуксинсернистая кислота, медная проволока со спиралью на конце.

Выполнение опыта

Налейте в пробирку около 1 мл этилового спирта. Зажгите спиртовку, в верхнюю часть пламени внесите скрученный в спираль конец медной проволоки и прокаливайте, пока медь не покроется слоем оксида. Не охлаждая, перенесите проволоку в пробирку со спиртом. Что вы наблюдаете?

Повторите несколько раз операции прокаливания медной проволоки и погружения ее в этиловый спирт. Убедитесь по запаху, что в пробирке появилось другое вещество. Добавьте в пробирку немного фуксинсернистой кислоты. Объясните причину появления розовой окраски. Составьте уравнение реакции окисления этилового спирта оксидом меди (II).

Опыт 5
СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ МЫЛА И СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Задание. Экспериментально установите преимущество синтетических моющих средств перед мылами.

Оборудование. Штатив с пробирками, пипетки.

Реактивы. Растворы мыла и синтетического моющего средства, жесткая вода (вода, содержащая соли кальция, магния), раствор хлорида кальция (10%), дистиллированная вода.

Выполнение опыта

В две пробирки налейте по 3 мл: в одну раствора мыла и в другую синтетического моющего средства. В каждую пробирку добавьте по 2 мл раствора хлорида кальция. Встряхните пробирки. Что вы наблюдаете?

Составьте уравнение реакции взаимодействия хлорида кальция с мылом, условно обозначив формулу мыла NaR.

В одну пробирку налейте до 1/4 объема дистиллированной воды, в другую — жесткой воды. С помощью пипетки добавьте по каплям раствор мыла сначала в пробирку с дистиллированной водой, затем в пробирку с жесткой водой. После введения каждой капли раствора встряхивайте смесь. Определите, сколько капель раствора мыла расходуется для образования

устойчивой пены в дистиллированной воде, во сколько раз больше расходуется мыла для образования устойчивой пены в жесткой воде по сравнению с дистиллированной.

Повторите предыдущий опыт, взяв вместо раствора мыла раствор синтетического моющего средства.

Сделайте вывод о преимуществах моющих свойств синтетических порошков.

Опыт 6
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ЖИРОВ, ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ИХ НЕПРЕДЕЛЬНОСТИ

Задания. 1. Исследуйте растворимость жиров в воде и органических растворителях.

2. Определите отношение жиров к бромной воде или раствору перманганата калия.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, стакан с горячей водой, стеклянные палочки, пробка с прямой холодильной трубкой, нагревательные приборы.

Реактивы. Растительное масло, бараний (говяжий) жир, вода, бензин экстракционный, бромная вода или розовый подкисленный раствор перманганата калия.

Выполнение опыта

1. В две пробирки налейте по 1 мл растительного масла, в третью пробирку поместите примерно 1 г твердого жира. Прилейте в пробирку с растительным маслом 3 мл воды. Смесь встряхните и подогрейте. Сделайте вывод об отношении жиров к воде (плотность, растворимость).

В две другие пробирки с жирами прилейте по 2—3 мл органических растворителей, встряхните содержимое в пробирках. Что вы наблюдаете? Сделайте вывод о растворимости жиров в органических растворителях.

2. В пробирки с растительным маслом и твердым жиром прилейте раствор перманганата калия или бромную воду. Сильно встряхните пробирки. Что вы наблюдаете?

На основании результатов опытов сделайте вывод о характере строения твердых и жидких жиров.

Опыт 7
ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ НА БЕЛКИ

Задание. Проведите качественные реакции на белок: а) биуретовую, б) ксантопротеиновую.

Оборудование. Штатив с пробирками, пипетки, фильтровальная бумага, воронка, колба, спиртовка, спички, пробиркодержатель.

Реактивы. Растворы: белка куриного яйца, гидроксида натрия (10%), сульфата меди (II) (5%), гидроксида аммония (10%), концентрированная азотная кислота.

Выполнение работы

а) Налейте в пробирку 2 мл раствора белка и столько же раствора гидроксида натрия, затем добавьте 2—3 капли раствора сульфата меди (II). При встряхивании жидкости появляется красно-фиолетовое окрашивание, свидетельствующее о наличии белка.

Эта качественная реакция на белки называется *биуретовой реакцией*.

б) К 2 мл раствора белка прилейте 2—3 капли концентрированной азотной кислоты и нагрейте смесь.

Какую окраску приобретает образующийся осадок?

Поставьте пробирку в штатив и прилейте несколько капель аммиачной воды, отодвинув штатив подальше от глаз. Какой становится окраска осадка?

Эта качественная реакция на белки называется *ксантопротеиновой реакцией*.

Опыт 8
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛЮКОЗЫ С ГИДРОКСИДОМ МЕДИ (II)

Задания. 1. Получите гидроксид меди (II).

2. Проведите реакцию между раствором глюкозы и гидроксидом меди (II) в обычных условиях и при нагревании.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, спиртовка, спички.

Реактивы. Растворы: глюкозы (10%), гидроксида натрия (10%), сульфата меди (II) (5%).

Выполнение опыта

1. Налейте в пробирку 2 мл раствора щелочи и прибавьте не более трех капель раствора сульфата меди (II). К свежеосажденному гидроксиду меди (II) добавьте 1 мл раствора глюкозы. Встряхните смесь. Что вы наблюдаете? При изучении каких соединений встречалась аналогичная реакция?

2. Нагрейте содержимое в пламени горелки. Что вы наблюдаете? Какие вещества при нагревании с гидроксидом меди (II) давали такой же результат реакции? О чем говорит этот опыт? Какой вывод можно сделать о строении глюкозы?

О п ы т 9
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРАХМАЛА С ЙОДОМ, ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА

Задания. 1. Приготовьте коллоидный раствор крахмала.

2. Проведите качественную реакцию на крахмал.

3. Обнаружьте крахмал в хлебе и клубне картофеля.

▲ 4. Проведите гидролиз крахмала.

Оборудование. Штатив с пробирками, пробиркодержатель, спиртовка, спички, стакан (50 мл), лабораторный штатив с кольцом.

Реактивы. Крахмал, вода, иодная вода (соломенно-желтой окраски), 10%-ные растворы серной кислоты (1 : 5), гидроксида натрия и сульфата меди (II), ломтики белого хлеба и картофеля.

Выполнение опыта

1. Налейте в пробирку 5 мл воды, добавьте щепотку крахмала и взболтайте. После чего образовавшуюся суспензию понемногу выливайте в стакан или пробирку с кипящей водой. Образующийся коллоидный раствор (крахмальный клейстер) постоянно взбалтывайте.

Налейте полученный крахмальный клейстер в две пробирки (1/4 объема).

2. К одной части крахмала добавьте несколько капель иодной воды. Что вы наблюдаете? Эта реакция очень чувствительна и используется для обнаружения крахмала иодом и иода крахмалом.

3. Нанесите несколько капель иодной воды на кусочек хлеба и на срез клубня картофеля. Что вы наблюдаете?

▲ 4. Во вторую пробирку с крахмалом добавьте около 0,5 мл серной кислоты и смесь прокипятите 2 мин.

Наличие полученной в результате гидролиза глюкозы установите следующим образом: в горячий раствор добавьте несколько капель раствора сульфата меди (II) и порциями раствор гидроксида натрия. Объясните наблюдаемые явления.

О п ы т 10
ОЗНАКОМЛЕНИЕ С ПРИРОДНЫМИ И ХИМИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ

Оборудование. Коллекция «Волокна».

Задание. Внимательно рассмотрите образцы коллекции. Заполните таблицу по образцу, разделив все волокна на природные и химические.

Природные волокна		Химические волокна	
растительного происхождения	животного происхождения	искусственные	синтетические

Опыт 11
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Задание. Изучите свойства выданных вам образцов полимеров: термопластичность, горючесть, отношение к растворам кислот, щелочей, окислителей.

Оборудование. Штатив с пробирками, стакан с водой, тигельные щипцы, спиртовка, спички.

Реактивы. Пластинки (полоски) полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, оргстекла; серная кислота (10%), раствор гидроксида натрия (10%), подкисленные растворы перманганата калия (1%) и дихромата калия (5%), пероксида водорода (3%).

Выполнение опыта

Определение термопластичности полимеров. Тонкую пластинку из оргстекла или другого полимера подержите с помощью тигельных щипцов над пламенем (*не допускайте загорания*) до полного ее размягчения. Придайте размягченной пластинке другую форму (можно сделать уголок, обернуть вокруг пробирки и т. д.) и, сохраняя эту форму, дайте полимеру охладиться. Остыв, полимер сохраняет приданную новую форму. Можно ли восстановить форму пластинки? Как это сделать?

Определение горючести полимеров. Образец пластинки полимера с помощью тигельных щипцов введите в верхнюю часть пламени горелки и подержите его до возгорания полимера. По характеру горения (копоть, потрескивание, испускание запаха, не горит вне пламени горелки и др.) легко распознать многие полимеры. Опишите особенности горения каждого испытанного полимера, а также окраску пламени.

Исследование отношения полимеров к растворам кислоты и щелочи. Налейте в пробирки по 3 мл растворов серной кис-

лоты и гидроксида натрия и поместите в пробирки образцы полимеров. Что вы наблюдаете?

Подогрейте растворы (не доводя их до кипения). Выньте образцы из пробирок, сполосните их водой и рассмотрите. Сделайте вывод об отношении полимеров к растворам кислот и щелочей.

Исследование отношения полимеров к окислителям. В три пробирки налейте растворы окислителей: перманганата калия, дихромата калия, пероксида водорода. Поместите в каждую пробирку образцы полимеров. Что вы наблюдаете?

Подогрейте растворы окислителей (не доводя их до кипения). Выньте и сполосните образцы полимеров. Изменились ли они? Сделайте вывод об отношении полимеров к окислителям.

▲

Опыт 12
ОБНАРУЖЕНИЕ ХЛОРА В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

Задание. Установите наличие хлора в поливинилхлориде.

Оборудование. Тигельные щипцы, стакан с водой, спиртовка, спички.

Реактивы. Образцы поливинилхлорида, синяя лакмусовая бумажка, медная проволока со спиралью на конце.

Выполнение опыта

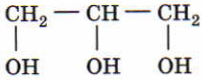
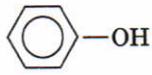
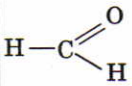
С помощью тигельных щипцов внесите в верхнюю часть пламени горелки образец поливинилхлорида. Нагрейте образец до возгорания и уберите из пламени. Поливинилхлорид вне пламени не горит, но, будучи сильно нагретым, продолжает разлагаться с выделением хлороводорода. Подержите несколько секунд смоченную в воде лакмусовую бумажку над «дымящим» образцом поливинилхлорида. Что вы наблюдаете?

Прокалите в пламени горелки медную проволоку со спиралью на конце до тех пор, пока пламя перестанет окрашиваться. Коснитесь раскаленной проволокой образца поливинилхлорида так, чтобы он подплавился под действием горячей проволоки. Внесите снова проволоку в пламя горелки и наблюдайте сине-зеленое окрашивание пламени.

Проведите аналогичные испытания полиэтилена и полистирола и убедитесь, что они не содержат хлора.

Таблица 44.3

Распознавание органических веществ

Вещество	Реактив, условие	Признаки реакции
$CH_2{=}CH_2$	Раствор $KMnO_4$, H^+	Обесцвечивание раствора
	Раствор Br_2	Обесцвечивание раствора
C_2H_5OH	CuO	Изменение цвета проволоки, выделение паров с фруктовым запахом
	$Cu(OH)_2$	Образование ярко-синего раствора
	Раствор Br_2	Выпадение белого осадка
	Раствор $FeCl_3$	Фиолетовое окрашивание
	$Cu(OH)_2$, t	Образование красного осадка Cu_2O
	Ag_2O, t	Образование «серебряного зеркала»
CH_3COOH	Лакмус	Красное окрашивание
	Раствор Na_2CO_3	Выделение газа
$HCOOH$	Лакмус	Красное окрашивание
	Раствор $KMnO_4$, H^+	Обесцвечивание раствора $KMnO_4$
	Раствор Na_2CO_3	Выделение газа

Окончание таблицы 44.3

Вещество	Реактив, условие	Признаки реакции
$C_{17}H_{33}COOH$	Раствор Br_2	Обесцвечивание раствора
	Раствор $KMnO_4$, H^+	Обесцвечивание раствора
$C_{17}H_{35}COONa$ раствор мыла	H^+	Образование белых хлопьев
$C_6H_{12}O_6$	$Cu(OH)_2$, t	Ярко-синее окрашивание; при нагревании образование красного осадка
	Ag_2O, t	Образование «серебряного зеркала»
$(C_6H_{10}O_5)_n$ крахмал	Раствор I_2	Синее окрашивание
	Раствор Br_2	Выпадение белого осадка
Белок яичный (раствор)	HNO_3	Образование осадка желтого цвета
	$Cu(OH)_2$	Фиолетовое окрашивание

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы завершаем школьный курс химии.

Надеемся, из нашего курса вы уяснили для себя роль химии в жизни человечества. Часть из вас завершит этим курсом свое химическое образование. Другие его продолжат. Но независимо от этого химия будет сопровождать вас на всем жизненном пути.

В любой отрасли человеческой деятельности, следовательно, в любой профессиональной деятельности, связанной с материальным миром, вы неизбежно будете соприкасаться с веществами, использовать их свойства и взаимодействие между собой. И правильно понимать мир. Ибо, как сказал Л. Полинг, «химики — это те, кто действительно понимает, как устроен мир». «Связь химии с профессиональными задачами, — пишут Т. Браун и Г. Ю. Лемей в книге «Химия в центре наук» (обратите внимание на многозначительность названия), — имеет очень большое значение, и это уже достаточное основание для ее изучения. Тем не менее существует еще более важная причина. Будучи фундаментальной наукой, тесно связанной почти с любым проявлением наших контактов с материальным миром, химия представляет собой неотъемлемую часть общечеловеческой культуры».

«Многие вещи нам непонятны не потому, что наши понятия слабы; но потому, что сии вещи не входят в круг наших понятий»*.

Мы будем считать свою задачу выполненной, если химическая сторона мира вошла в круг ваших понятий. Но для вас этого недостаточно. Как гуманитарий без естественнонаучного образования опасен (особенно в роли управленца), так технократ (если так можно назвать человека естественнонаучной специальности) без гуманитарного образования бесплоден (особенно в роли ученого-исследователя).

---

* Козьма Прутков.

Мы закончим наш курс несколькими цитатами, которые выражают кредо* авторов:

А. Галич:

Спрашивайте, как и почему?
Спрашивайте, как и почему?
Как и отчего, и почему?
Спрашивайте, мальчики...

И девочки тоже. Будьте людьми!
И еще *А. Галич*:

Не бойтесь тюрьмы, не бойтесь сумы,
Не бойтесь мора и глада.
А бойтесь единственно только того,
Кто скажет: «Я знаю, как надо!»

...Гоните его! Не верьте ему!
Он врет! Он не знает, как надо!

Никто не знает, «как надо» действовать среди бесконечного многообразия проявления законов природы и тем более человеческого общества. Лишь невежда может заявить, что он «знает, как надо». И только практика, в значительной степени личная, может помочь правильно ориентироваться в нашем сложном мире.

Но природа живет и развивается под флагом запретов. Среди них важнейшие: законы сохранения материи и движения (нельзя построить вечный двигатель ни первого, ни второго рода), принцип Паули (не могут находиться на одной орбитали больше чем два фермиона, к классу которых относятся и электроны), принцип Гейзенберга (нельзя одновременно сколь угодно точно измерить импульс и координату малой частицы), максимальность скорости света (нельзя двигаться со скоростью большей, чем скорость света в вакууме) и т. д.

Человек на Земле — не паразит или иждивенец, не грабитель, но рачительный хозяин, заботящийся о своем доме для себя и своих детей.

Делайте выводы сами, наши дорогие ученики! Будьте счастливы на выбранном вами жизненном пути!

---

* Кредо (от лат. *credo* — верую) — убеждения, взгляды, основы мировоззрения.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАНИЯ

§ 32.2

2. Принято считать органическими: CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и неорганическими: CO_2, CS_2.

Неоднозначно классифицируемые: с одной стороны, CCl_4 и Al_4C_3 можно рассматривать как производные метана, а с другой, — просто как бинарные соединения углерода.

4. CH_3COONa, $C_{17}H_{35}COONa$.

5. Это соли, ионные вещества. Хотя, конечно, в кислотных остатках присутствуют ковалентные связи. Мылом является стеарат натрия.

7. Известно, что при нагревании вещества разлагаются. И чем более многоатомна молекула вещества, тем она менее устойчива при высоких температурах. Например, при высокой температуре пламени образуется CO, а при более низкой — CO_2.

8. Молекулы эфира более многоатомны, чем этилена, поэтому при прочих равных условиях для его получения используется более низкая, чем при получении этилена, температура.

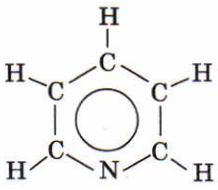
9. Реакции между веществами-реагентами, дающими разные продукты. Например, при действии концентрированной серной кислоты на этанол одновременно образуются и этилен, и диэтиловый эфир (и другие продукты); в зависимости от условий проведения реакции в основном образуются те или иные продукты.

10. См. рисунок 25.1.

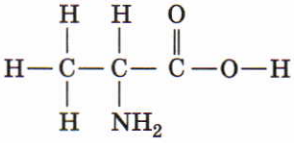
11. Невысокие температуры и давления, мало отличающиеся от комнатных.

§ 32.3

5.



6.



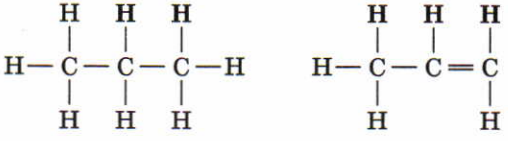
§ 32.4

1. Ее термическая стабильность и реакционноспособность. Например, молекула озона O_3, в которой связь между атомами кислорода слабее, чем в O_2, разлагается уже при незначительном нагревании и значительно легче, чем кислород, вступает в реакции.

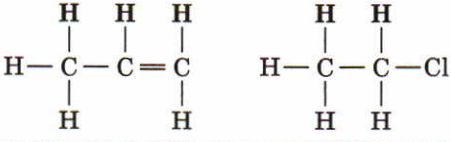
2. Под «прочностью связи» понимают энергию, которую нужно затратить на ее разрыв. Выражается в единицах энергии на единицу количества вещества — в кДж/моль.

5. В соответствии с рисунком 32.3 в 1,9 раза. Хотя в этилене кратность связи в два раза выше, чем в этане, сказывается бóльшая электронная плотность между атомами углерода и вызванное этим межэлектронное отталкивание.

8. а)



б)



Разные энергии связи имеют выделенные атомы водорода — они соединены с «разными» атомами углерода.

9. а) 7 σ-связей, б) 9 σ-связей и 1 π-связь.

10. Электроотрицательность химического элемента — условная величина, показывающая способность атома притягивать к себе электроны в соединении с другим атомом.

11. Способность присоединяться к ионам (гидратация ионов полярными молекулами воды в водных растворах), образовывать межмолекулярные связи, способность образовывать ионы в полярных растворителях и др.

12. Во-первых, свойства, обусловленные межмолекулярными связями: температуры плавления и кипения, твердость и др. Во-вторых, способность образовывать растворы с другими веществами, в том числе растворы электролитов, а также другие свойства.

13. При измерении полярности связи определяется ее так называемый дипольный момент*.

Дипольный момент — это произведение величины каждого из взаимодействующих зарядов на расстояние между ними. Единицей измерения его служит, таким образом, Кл · м (кулон на метр). В предположении, что в молекуле расстояние между зарядами равно расстоянию между ядрами, вычисляют так называемый «эффективный заряд» на атоме.

§ 32.5

4. Тетраэдрические.

5. Близкие к 120°.

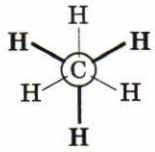
8. И в том, и в другом случае вокруг центрального атома находится четыре максимума электронной плотности, что обусловливает тетраэдрическую направленность связей (sp^3-гибридизация). Однако если в молекуле метана это все электроны на связывающих, одинаковых МО и потому угол между связями точно равен тетраэдрическому, то в молекуле аммиака он несколько искажен (и равен 107,8°).

§ 32.6

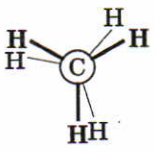
5. Здесь, как и везде, проявляется взаимное влияние атомов в молекуле. Если гидроксильная группа присоединена к большому атому с малой валентностью, то она проявляет основные свойства, как это имеет место в щелочах и других основаниях. Если же центральный атом маленький и высоковалентный, то гидроксильная группа проявляет кислотные свойства.

§ 33.1

4. Конформации молекулы этана существуют благодаря возможности вращения групп $—CH_3$ вокруг σ-связи. Вот два примера конформаций этана:



«заторможенная»



«заслоненная»

* По Международной системе единиц физических величин в химии рекомендуется использовать термин «электрический момент диполя».

5. Вспомните, что происходило с оставленной «в покое» веревкой в произведении Дж. К. Джерома «Трое в одной лодке, не считая собаки». Спутанность, в том числе в результате теплового движения, более естественное состояние, чем вытянутость.

10. Так как молекула плоская, углы между связями равны 90° — это *цис-* и *транс*изомеры. Если бы молекула была тетраэдрическая, то изомеров не было бы.

§ 33.2

1. а) SO_3, так как при однотипности химической связи содержит в своем составе больше ядер и электронов, т. е. между молекулами SO_3 силы межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальса) сильнее, чем между молекулами SO_2;

б) HF, так как, несмотря на более сильное ван-дер-ваальсово взаимодействие в HCl, сказывается наличие прочных (межмолекулярных) водородных связей;

в) KF, так как это вещество с ионной структурой, а связь между ионами прочнее, чем между молекулами.

4. Его температура кипения выше, чем температура разложения.

5. Вспомните, что метан — газ без запаха (чтобы не отравиться на кухне, в бытовой газ добавляют сильно пахнущие вещества), бензин и керосин имеют характерный запах, парафин не пахнет. Получается, что пахнут практически только жидкие алканы.

7. Бензин быстро испарится.

§ 33.3

5. Если их не охлаждать, то в газообразном.

6. Первой стадией сгорания сероводорода является, по-видимому, его пиролиз:

$$H_2S \rightarrow S + H_2.$$

Если эту промежуточную смесь резко охладить (закалить), то сера останется несгоревшей.

8. 2-Метил-2-хлорпропан.

11. 80, 92, 95, 98 (см. надписи на бензиновых колонках).

12. Типичная задача на смесь, которую удобнее всего решать, составив систему уравнений. Обозначим количество (молей) этана в смеси a и пропана b. Тогда первое уравнение системы:

$$22{,}4a + 22{,}4b = 672.$$

Второе уравнение получим из сравнения количеств CO_2, образовавшегося в реакциях горения и взаимодействия его с $Ca(OH)_2$:

$$C_2H_6 — 2CO_2; \qquad C_3H_8 — 3CO_2.$$

Из сгоревших газов образовалось $2a + 3b$ моль CO_2.

$\nu(CO_2) = \nu(CaCO_3)$.

$\nu(CaCO_3) = 8000$ (г)/100 (г/моль) = 80 моль.

Следовательно, $\nu(CO_2) = 80$ моль, и второе уравнение системы:

$$2a + 3b = 80.$$

Система и ее решение:

$$\begin{array}{r|l} & 22{,}4a + 22{,}4b = 672 \\ \times(-11{,}2) & 2a + 3b = 80 \\ \hline \end{array}$$

$11{,}2b = 224$; $b = 20$ моль, $a = 10$ моль.

В соответствии с законом Авогадро объемная доля этана равна его молярной доле, т. е. $10/(10 + 20) = 1/3$.

13. Напомним, что в воздухе содержание кислорода составляет 21%. Но приближенно можно считать его содержание равным 20%, как это и делают авторы задачи. В реакции израсходовано $56 \cdot 0{,}20 = 11{,}2$ л, или 0,5 моль кислорода.

0,1 моль 0,5 моль

$$C_nH_{2n+2} + \frac{2n+n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

1 моль $\frac{2n+n+1}{2}$ моль

$$0{,}1 \cdot \frac{2n+n+1}{2} = 1 \cdot 0{,}5; \quad 0{,}15n + 0{,}05 = 0{,}5; \quad n = 3. \ C_3H_8.$$

§ 33.4

1. В очередной раз мы сталкиваемся здесь с ограниченностью любых определений. В первом случае ответ: по-видимому, нет, хотя... Во втором случае однозначно «да».

2. Молекула неплоская.

3. При более высокой, так как в нем угол ССС несколько ближе к «естественному», тетраэдрическому.

4. Кольцо разрывается в случае менее устойчивого циклопропана.

§ 33.5

1. $Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$.

§ 34.1

2. Энтальпия образования *транс*изомера более отрицательна, следовательно, энергия химических связей в нем выше (больше теплоты выделяется при их образовании) и потому он стабильнее.

3. Теплота сгорания больше в случае *цис*-бутена. В нем связи, которые должны разрушиться в ходе реакции, менее прочные. (См. предыдущее и следующее задания.)

4. *Транс*-бутен.

5. Энергия активации — минимальная энергия, которой должны обладать взаимодействующие частицы (атомы, ионы или молекулы), чтобы вступить в химическое взаимодействие. Чем она больше, тем меньше в реакционной смеси частиц с необходимой энергией, тем реакция медленнее. Очевидно, что энергия активации первой реакции, практически мгновенно проходящей при комнатной температуре, намного меньше, чем второй, требующей нагрева для протекания с заметной скоростью.

§ 34.2

2. Если предположить, что энергия σ-связи в этилене та же, что в этане, т. е. 369 кДж/моль. Тогда энергия π-связи составит 712 − 369 = 343 кДж/моль.

3. Теплота реакции гидрирования 820 − 430 − 240 = = 150 кДж/моль. Это отличается от экспериментального значения, указанного в условии из-за ошибок в определении всех остальных величин.

4. С кислородом, так как для ее проведения требуется поджигание.

6.

17,33 г		2,00 г	
C_4H_x	+	$(10 - x)/2\ H_2$	$\rightarrow C_4H_{10}$
1 моль		$(10 - x)/2$ моль	
$(4 \cdot 12 + x)$ г		$(10 - x)$ г	

$17{,}33 \cdot (10 - x) = (4 \cdot 12 + x) \cdot 2$. Отсюда $x = 4$ (возможный углеводород — винилацетилен $H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$), количество H_2 $\nu = (10 - x)/2 = 3$ моль.

7. 140 : 28 · 22,4 = 112 л.

8. $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$;

$2C_3H_6 + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$.

В случае этилена отношение объемов углеводорода и кислорода 1 : 3 = 0,33, в случае пропилена 2 : 9 = 0,22 (независимо от условий, если они одинаковы при измерении всех объемов). По условию задачи это отношение равно 12 : 54 = 0,22, что соответствует пропилену.

9. Изобутилен $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$.

Уравнение реакции полимеризации:

$n(CH_3)_2C = CH_2 \rightarrow [-(CH_3)_2C-CH_2-]_n$;

$$n = \frac{M_r\text{ (полимера)}}{M_r\text{ (структурного звена)}}$$

$M_r[-(CH_3)_2C-CH_2-] = 56$.

Таким образом, n может принимать значения от 15 000/56 ≈ 270 до 225 000/56 ≈ 4000.

12Т. 1 моль алкена присоединяет 1 моль брома. По условию задачи $\nu(Br_2) = 1{,}60/160 = 0{,}01$ моль, следовательно, ν(алкена) = 0,01 моль, а его масса 0,42 г. $\Rightarrow M(\text{алкена}) = \frac{m}{\nu} = \frac{0{,}42}{0{,}01} = 42$ г/моль.

§ 34.3

7. Объем этилена, необходимый для создания данной концентрации в воздухе теплицы, равен $300 \cdot 0{,}01 = 3$ м^3, или 3000 л, что составляет $\nu = 3000/22{,}4 = 134$ моль.

Для его получения потребуется такое же количество этанола, масса которого $m = \nu \cdot M = 134 \cdot 46 = 6164$ г, или ~ 6 кг.

§ 34.5

10. Обычно кислотой называют электролит — донор протона. Поэтому слово в кавычках. «Кислотные» свойства ацетилена проявляются в замещении атома водорода на атом металла.

§ 34.6

1. Превращение алканов и циклоалканов в арены.

2. Формула нафталина $C_{10}H_8$, антрацена — $C_{14}H_{10}$.

3. Формула в).

3. SO_2 и N_xO_y (оксиды азота образуются из воздуха в пламени при температурах выше 1500 °С). Кроме того, конечно, H_2O и теплота. Дым содержит частицы золы.

4. Совершенствовать процесс сжигания, в том числе за счет уменьшения температуры (например, с использованием катализаторов, что уже находит свое применение в приборах сравнительно небольшой мощности). Проводить предварительную очистку топлива. А самое бесперспективное — улавливать продукты сгорания.

5. Разработка ресурсосберегающих технологий.

§ 36.2

4. $CH_3—CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3—CH_2Cl + HCl$;
$CH_3CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow CH_3CHCl_2 + HCl$ и т. д.

§ 36.3

4. *Орто-*, *пара-*.

§ 36.4

5. В воздухе объемная доля O_2 составляет 21%.

$$\underset{\text{4 объема}}{4CH_3NH_2} + \underset{\text{9 объемов}}{9O_2} \rightarrow 4CO_2 + 10H_2O + 2N_2$$

(5,6 л над $4CH_3NH_2$, x л над $9O_2$)

$x = 5{,}6 \cdot 9 : 4 = 12{,}6$ л O_2 или $12{,}6 : 0{,}21 = 60$ л воздуха.

7. $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$

1-Аминобутан

$CH_3—CH(NH_2)—CH_2—CH_3$

2-Аминобутан

$CH_3—NH—CH_2—CH_2—CH_3$

Метилпропиламин

$CH_3—NH—CH(CH_3)—CH_3$

Метилизопропиламин

$CH_3—CH_2—NH—CH_2—CH_3$

Диэтиламин

$CH_3—N(C_2H_5)—CH_3$

Диметилэтиламин

§ 37.1

4. Первый способ решения.

$2ROH + 2Na \rightarrow 2RONa + H_2\uparrow$;

$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$.

Видим, что в этой цепочке реакций на 2 моль спирта приходится 1 моль этилена. Пропорция (обозначим через x относительную молекулярную массу радикала R):

$$\begin{array}{ccc} 18{,}4\ \text{г} & & 4{,}48\ \text{л} \\ 2ROH & — & C_2H_4 \\ 2(x+17)\ \text{г} & & 22{,}4\ \text{л} \end{array}$$

$$2(x + 17) \cdot 4{,}48 = 18{,}4 \cdot 22{,}4;\ x = 29.$$

Ничего, кроме R — это C_2H_5, предложить нельзя. *Ответ*: этанол.

Второй способ решения.

1) $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$; (1)

$2ROH + 2Na \rightarrow 2RONa + H_2$. (2)

2) По условию задачи: $\nu(C_2H_4) = \dfrac{4{,}48}{22{,}4} = 0{,}2$ моль.

По уравнению (1): $\nu(H_2) = \nu(C_2H_4) = 0{,}2$ моль.

По уравнению (2): $\nu(ROH) = 2\nu(H_2) = 0{,}4$ моль.

3) $M(ROH) = \dfrac{m}{\nu} = \dfrac{18{,}4}{0{,}4} = 46$ г/моль $\Rightarrow C_2H_5OH$.

§ 37.2

4. Увеличивается доля гидрофобного углеводородного радикала.

6. Только низкомолекулярные, легко кипящие; твердые, нелетучие вещества не пахнут.

7. См. рисунок 37.1.

§ 37.3

2. Больше, так как эта соль образована сильным основанием и слабой кислотой.

3. Как следует из таблицы 37.1, угольная кислота сильнее карболовой при диссоциации по первой ступени и слабее при диссоциации по второй. Это значит, что при действии угольной кислоты на фенолят будет образовываться гидрокарбонат, а не карбонат. Например:

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3.$$

Наоборот, при действии карболовой кислоты (фенола) на карбонат натрия образуется гидрокарбонат:

$$Na_2CO_3 + C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5ONa + NaHCO_3.$$

5. При окислении первичных спиртов образуются альдегиды, вторичных — кетоны. Третичные спирты оксидом меди (II) не окисляются.

6. Как видно из приведенных уравнений реакций, в них участвует атом водорода, соединенный с тем атомом углерода, при котором находится гидроксильная группа. В третичном спирте такого атома водорода нет.

7. В $(CH_3)_3CCl$ атом галогена находится у третичного атома углерода, а в C_2H_5Br у первичного.

10. 3, 4, 2.

11. 2, 3, 5.

§ 37.4

1. $2C_8H_{18(ж)} + 25O_2 \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O_{(ж)} + 10\,900$ кДж;

$2 \cdot (12 \cdot 8 + 18)$ г — 10 900 кДж

1000 г — x; $x \approx 48\,000$ кДж/кг.

$C_2H_5OH_{(ж)} + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O_{(ж)} + 1370$ кДж;

$(2 \cdot 12 + 6 + 16)$ г — 1370 кДж

1000 г — x; $x \approx 30\,000$ кДж/кг.

В качестве горючего эффективнее, конечно, октан. Но экология...

4. В нем высока доля полярных групп —OH.

§ 37.5

1. Диметиловый эфир имеет температуру кипения ниже, чем диэтиловый. По-видимому, при комнатной температуре это газ. Диметиловый эфир имеет т. кип. = −24 °C.

4. Спирты и фенолы содержат группу —OH, соединенную с углеводородным радикалом. Простые эфиры и оксиды — продукты дегидратации спиртов. Первые — продукты межмолекулярной дегидратации одноатомных спиртов, вторые — внутримолекулярной дегидратации гликолей (двухатомных спиртов).

Глава 38

4. $n = M_r(\text{полиформальдегид})/M_r(CH_2O) = 30\,000/30 = 1000$.

5. 1) Сначала определим молярный состав смеси альдегидов. Введем обозначения: $\nu(CH_3CHO) = a$ и $\nu(HCHO) = b$.

По уравнениям реакций

$$CH_3CHO + Ag_2O \rightarrow CH_3COOH + 2Ag$$

и

$$HCHO + 2Ag_2O \rightarrow CO_2 + H_2O + 4Ag$$

видим, что образовалось $(2a + 4b)$ моль Ag. Таким образом, система уравнений, в которых первое получено на основании количества вещества альдегидов, а второе — серебра:

$44a + 30b = 7{,}4$,

$2a + 4b = 64{,}8/108 = 0{,}6$.

Решив эту систему, получим $a = 0{,}1$ моль и $b = 0{,}1$ моль.

2) $CH_3CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$.

Количество вещества ацетальдегида в 22,2 г смеси составляет $22{,}2 : 7{,}4 \cdot 0{,}1 = 0{,}3$ моль. Столько же должно быть получено спирта (теоретически). Получено на самом деле $0{,}3 \cdot 0{,}62 = 0{,}186$ моль, что является буквальным ответом на вопрос задачи. Но авторы имели в виду массу спирта, которая равна $46 \cdot 0{,}186 = 8{,}56$ г.

§ 39.2

6. Получается сложный эфир:

$$C_6H_5OH + (CH_3CO)_2O \rightarrow C_6H_5OOCCH_3 + CH_3COOH.$$

7. Оксид серебра реагирует только с муравьиной кислотой:

x моль 2,16 г

$HCOOH + Ag_2O \rightarrow 2Ag + CO_2 + H_2O$;

1 моль $2 \cdot 108$ г $x = 0{,}01$ моль.

С карбонатом натрия реагируют обе кислоты, причем количество муравьиной нами уже определено:

0,01 моль x л

$2HCOOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2HCOONa + CO_2\uparrow + H_2O$;

2 моль 22,4 л $x = 0{,}112$ л.

С масляной кислотой образовалось 0,336 − 0,112 = 0,224 л CO_2:

$$\underset{x\text{ моль}}{2C_3H_7COOH} + Na_2CO_3 \rightarrow \underset{0{,}224\text{ л}}{2C_3H_7COONa + CO_2\uparrow} + H_2O;$$

$$\underset{2\text{ моль}}{} \qquad \underset{22{,}4\text{ л}}{} \qquad x = 0{,}02\text{ моль}.$$

Таким образом, в смеси 0,01 моль HCOOH, или 0,46 г, и 0,02 моль C_3H_7COOH, или 1,76 г. Общая масса смеси 2,22 г. Отсюда

$w(HCOOH) = 0{,}207$, или 20,7%, и $w(C_3H_7COOH) = 0{,}793$, или 79,3%.

9. $Cl_2 + CH_3COOH \xrightarrow{h\nu} CH_2ClCOOH + HCl;$

$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \xrightarrow{H_2SO_4\text{ (конц.)}}$

$\longrightarrow CH_3CH_2OOCCH_3 + H_2O;$

$NH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONH_4;$

$NaOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O.$

§ 39.3

5. $\underset{\substack{100\,\cdot\,0{,}95\text{ кг}\\ 1\text{ кмоль}\\ 64\text{ кг}}}{CaC_2} \xrightarrow{H_2O} C_2H_2 \xrightarrow{H_2O,\ Hg^{2+}} CH_3CHO \xrightarrow{[O]} \underset{\substack{x\text{ кг}\\ 1\text{ кмоль}\\ 60\text{ кг}}}{CH_3COOH};$

$x = 89$ кг.

На самом деле столько можно получить лишь «теоретически», без учета неизбежных потерь.

6. Прибавив практически любую растворимую кислоту, можно получить осадок пальмитиновой кислоты. Затем следует отделить его фильтрованием и прибавить гидроксид натрия.

8. CH_3COOH.

§ 39.4

2. Чистая кожа (после мытья рук с мылом) обладает гидрофильными свойствами.

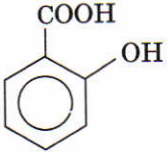
§ 39.5

1. Реакцией этерификации называется реакция получения сложного эфира. Но и простые эфиры — эфиры.

3. Использовать концентрированные растворы кислоты и спирта, отгонять образовавшийся эфир.

10. Могут получаться различные карбоновые кислоты с разрывом углеродной цепи, более низкомолекулярные спирты, углекислый газ и др.

15. Очевидно, что салициловая кислота — это *о*-оксибензойная кислота, содержащая две разные функциональные группы — карбоксильную (следовательно, это кислота) и оксигруппу —OH (следовательно, это фенол). Аспирин же — сложный эфир этого фенола и уксусной кислоты



§ 39.6

7. Постное масло — растительное масло. Постное мясо — нежирное мясо. Постный сахар — сахар, который при его производстве очищали не животным углем (получаемым сжиганием отходов скотобоен), как обычно, а березовым.

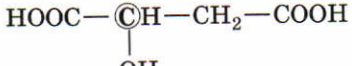
§ 40.1

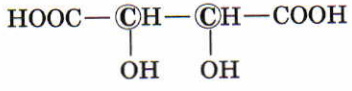
4. CH_3COONa, так как образован более слабой кислотой.

5. Фторуксусная кислота.

§ 40.2

4. Асимметрические атомы углерода выделены. В лимонной кислоте их нет.

Яблочная кислота 

Винная 

8. В основном пищевая промышленность.

9. См. предыдущее задание. Получать искусственно сложные пищевые продукты достаточной чистоты дорого и потому пока нецелесообразно.

§ 40.3

5. Все, за исключением аминоуксусной кислоты.

6. а) $NH_2CH_2COOH + HCl \rightarrow [NH_3CH_2COOH]Cl$;

б) $NH_2CH_2COOH + NaOH \rightarrow NH_2CH_2COONa + H_2O$;

в) $NH_2CH_2COOH + (CH_3)_2CHOH \rightarrow$

$\rightarrow NH_2CH_2COOCH(CH_3)_2 + H_2O$.

8. Между молекулами уксусной кислоты имеются водородные связи. Доля таких связей, приходящаяся на один атом молекулы в масляной кислоте, существенно меньше, чем в уксусной.

10. Например, так (существуют и другие пути):

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{p,\ t,\ \text{кат.}} CH_3{-}CH_2OH;$$

$$CH_3{-}CH_2OH + 2[O] \rightarrow CH_3{-}COOH + H_2O, \text{ где } [O] - K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4;$$

$$CH_3{-}COOH + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2ClCOOH + HCl;$$

$$CH_2ClCOOH + 2NH_3 \rightarrow CH_2NH_2COOH + NH_4Cl.$$

§ 41.1

2. Дезокси- — без оксигруппы.

8. В относительных. За 100 принята сладость сахарозы.

9. Мед, так как в нем содержится более сладкая фруктоза и не намного менее сладкая глюкоза.

10. $\underset{\text{Глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2\underset{\text{Молочная кислота}}{CH_3{-}CHOH{-}COOH}$.

Видим, что масса молочной кислоты равна массе исходной глюкозы, т. е. 18 г, а количество вещества $18/90 = 0{,}2$ моль.

Количество вещества $NaHCO_3$ — $25{,}2/84 = 0{,}3$ моль.

$$CH_3CHOHCOOH + NaHCO_3 \rightarrow CH_3CHOHCOONa + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Видим, что в недостатке кислота. С учетом ее количества получаем

$$m(CO_2) = M\nu = 44 \cdot 0{,}2 = 8{,}8 \text{ г}.$$

§ 41.2

4. На самом деле каждая молекула этого полимера имеет концевые группы —H и —OH. Это, конечно, незаметно, когда речь идет о тысячах звеньев в молекуле. Написав реакцию димеризации глюкозы, вы можете в этом убедиться (см. с. 146).

6. $nM_r(C_6H_{10}O_5) = (200 \div 2000) \cdot 162 = 32\,000 \div 320\,000$.

7. а) 5; б, в, г) $3n$.

8. Для упрощения приведем уравнение образования диацетата:

$$\left(C_6H_7O_2\begin{<}{OH}{OH}{OH}\right)_n + 2n(CH_3CO)_2O \rightarrow \left(C_6H_7O_2\begin{<}{OOCCH_3}{OOCCH_3}{OH}\right)_n + 2nCH_3COOH.$$

11. Крахмал частично гидролизируется под действием ферментов слюны до продуктов, имеющих сладкий вкус:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow \underset{\substack{\text{декстрины}\\ m < n}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \rightarrow \underset{\substack{\text{мальтоза}\\ \text{(дисахарид)}}}{C_{12}H_{22}O_{11}}.$$

§ 41.3

3. Буквы-обозначения — это первые буквы названий.

4. 1) Моносахаридом. 2) Длиной. 3) Набором азотистых оснований.

§ 42.1

1. Нет. Свойство (температура плавления) продолжает заметно меняться.

7. а) $-NH_2$ и $-COOH$, б) $-OH$, в) спиртовая $-OH$ моносахарида и кислотная $-OH$ фосфорной кислоты, г) $-NH_2$ и $-COOH$, д) $-COOH$ и $-OH$.

8. Это на самом деле амидная связь. Название «пептидная связь» используется только в случае полипептидов.

§ 42.2

3. По возрастанию минимальной длины цепей ВМС.

8. а) Полиэтилен, б) полиизопрен, в) полистирол, г) крахмал, д) лавсан, е) тефлон, ж) клетчатка, з) нуклеиновые кислоты.

§ 42.3

1. В белках, полинуклеотидах, углеводах, а также в кевларе и т. п.

2. В кевларе. В нем к ван-дер-ваальсовым силам прибавляются водородные связи.

ЭТО ИНТЕРЕСНО И ПОЛЕЗНО ЗНАТЬ

К § 33.3

Кроме природных месторождений углеводородов, алканы можно встретить в растительных организмах: в капусте, яблоках, а также в смоле сосен и пчелином воске.

Алканы обнаружены в метеоритах, метан есть в атмосферах Юпитера, Сатурна и его спутника Титана.

Следует отметить роль алканов в биосфере. Метан и его гомологи, поступающие в атмосферу на протяжении многих тысячелетий, не накапливаются в ней. Основная причина — существование в природе метанокисляющих бактерий, использующих метан в качестве источника углерода. В процессе ступенчатого биохимического окисления он превращается в углекислый газ. Таким образом, метан играет значительную роль в круговороте органического вещества биосферы.

Алканы обладают некоторым наркотическим действием и могут воздействовать на организм человека и животных. Только благодаря их малой растворимости в воде в крови не создаются такие их концентрации, которые токсичны для организмов.

В обычных условиях углеводороды (C_5—C_8) оказывают небольшое раздражающее действие на дыхательные пути, а высшие углеводороды могут быть опасны для кожных покровов.

Алканы неразветвленного строения, имеющие шесть и более атомов углерода, могут вовлекаться в обмен веществ. Они окисляются в печени животных организмов до соответствующих органических кислот и транспортируются затем по органам и тканям. Алканы разветвленного строения в организме практически не задерживаются.

К § 34.2—34.5

Алкены мало распространены в природе. Известно, что спелые плоды многих растений выделяют этилен. Очевидно, этилен стимулирует соответствующие процессы метаболизма, возможно, путем

растворения в клеточной мембране и повышения ее проницаемости. Поставщики фруктов часто транспортируют свою скоропортящуюся продукцию незрелой, а затем, когда фрукты уже доставлены в пункт назначения, обрабатывают их этиленом.

Некоторые феромоны (вещества, вырабатываемые насекомыми с целью оповещения о тревоге, сборе и т. д.) содержат алкены. Например, в феромоне мух есть алкен

$$C_8H_{17}—CH=CH—C_{20}H_{41}.$$

Алкены действуют на организм человека по типу наркотических средств. Высшие алкены вызывают судороги, раздражают слизистую оболочку дыхательных путей, нарушают кровообращение, вызывают неврозы, сонливость.

Алкены опасны для окружающей среды. Они взаимодействуют в атмосфере с кислородом, оксидами азота и серы, являясь одной из причин токсичного смога в промышленных зонах.

Алкадиены также имеют сильное наркотическое действие, мутагенную активность, увеличивают вероятность появления злокачественных опухолей.

Алкины действуют на организм как наркотические средства, действие усиливается с увеличением длины углеродной цепи.

К § 34.6

Углеводороды, в частности арены, попадают в атмосферу при неполном сгорании топлива в двигателях, при испарении из емкостей для хранения, при использовании их в качестве растворителей, при переработке на предприятиях с целью получения их производных, при добыче нефти и ее транспортировке.

Бензол C_6H_6 очень токсичная, горючая и нерастворимая в воде жидкость с плотностью меньше 1, обладает канцерогенными свойствами, т. е. при определенных условиях вызывает рак.

Толуол $C_6H_5CH_3$ является очень важным растворителем. При вдыхании оказывает наркотическое действие. При использовании этого вещества следует соблюдать определенную осторожность, так как при вдыхании больших количеств возможен летальный исход.

Диметилбензолы (ксилолы) используются также в качестве растворителей. Они все канцерогенны.

К § 36.4

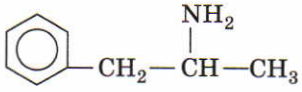
Многие из аминов оказывают заметное биофармакологическое действие и называются б и о г е н н ы м и а м и н а м и.

Например, диамины: 1,4-диаминобутан $NH_2—(CH_2)_4—NH_2$ и 1,5-диаминопентан $NH_2—(CH_2)_5—NH_2$ образуются при разложении белков. Эти амины присутствуют в гниющем мясе. Оба амина в

то же время вносят вклад и в запах некоторых животных, участвуют в формировании запаха мочи и неприятного запаха изо рта.

Один из простейших аминов, триметиламин $(CH_3)_3N$, представляет собой газ с отвратительным запахом. Когда вы нюхаете несвежую рыбу, вы обоняете запах триметиламина, образующегося при действии ферментов и микроорганизмов на белки рыб. Этот амин выделяют также койоты (луговые волки) и некоторые домашние собаки.

Психостимулятором, т. е. веществом, оказывающим возбуждающее действие, является амфетамин:



К § 37.4

Метанол CH_3OH (или метиловый спирт) содержится в древесном дыме, в следовых количествах — в молодом вине. Небольшое количество метанола может вызвать состояние опьянения (греч. *methy* — опьянять), но нельзя забывать, что метанол — яд! Точнее, отравляет организм не сам спирт, а продукты его превращения — муравьиный альдегид и муравьиная кислота.

Этанол C_2H_5OH (или этиловый спирт) еще называют «винным спиртом», «алкоголем», и, наконец, когда говорят просто «спирт», зачастую имеют в виду именно этанол. Это самый распространенный наркотик. Воздействуя на кору головного мозга, он вызывает характерное алкогольное возбуждение, связанное с ослаблением процессов торможения. Легкость его проникновения в различные ткани организма обусловлена его хорошей растворимостью и в водной среде, и в жировых тканях.

Метаболизм этанола в печени сопровождается образованием уксусного альдегида (ацетальдегида), который является одной из причин состояния опьянения. Этанол нарушает биосинтез некоторых гормонов, что приводит к усилению водоотделения, а следовательно, к обезвоживанию организма.

Этанол вызывает расширение кровеносных сосудов, усиление потока крови в капиллярных сосудах, расположенных близко к поверхности кожи, что приводит к покраснению кожи и ощущению теплоты, а это увеличивает опасность обморожения при низких температурах для лиц, находящихся в состоянии опьянения. И в то же время этанол широко используется для изготовления настоек, экстрактов и других лекарственных форм для наружного и внутреннего применения.

Глицерин $\begin{matrix}CH_2—CH—CH_2\\ |\quad\ |\quad\ |\\ OH\quad OH\quad OH\end{matrix}$ под действием особых грибков об-

разуется в некоторых сортах винограда. Полученные из этого винограда вина отличаются чрезвычайно сладким и мягким вкусом. Молекулы природных жиров и масел построены при участии глицерина.

Фенол C_6H_5OH содержится в небольшом количестве в моче человека и животных, так как белковые аминокислоты, содержащие бензольное кольцо, при расщеплении в организме дают фенол.

К главе 38

Альдегиды могут раздражать слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, вредно влиять на нервную систему.

Формальдегид CH_2O присутствует в организме не в свободной форме, которая токсична, а в гидратной, связанной с коферментом.

Формальдегид содержится в древесном дыме и является одним из агентов, обеспечивающих консервирующее действие в ходе копчения пищевых продуктов.

Бактерицидное действие формальдегида связано с его способностью реагировать с типичными для белков группами —NH— и $—NH_2$, соединяя соседние белковые молекулы. Это приводит к повышению твердости веществ и лишает белки возможности выполнять их функции.

Уксусный альдегид CH_3CHO является промежуточным продуктом расщепления в организме сахаридов, он является первичным продуктом метаболизма этанола на пути его превращения в уксусную кислоту.

Ацетальдегид вносит свой вклад и в запах спелых фруктов.

Из корицы выделяют коричный альдегид

$$C_6H_5—CH=CH—CHO,$$

из горького миндаля — бензальдегид $C_6H_5—CHO$. Эти альдегиды используют как пищевые добавки для придания запаха продуктам питания.

К § 39.3

Карбоновые кислоты и их производные есть в природе.

Муравьиная кислота HCOOH обнаружена в крапиве, хвое, в выделениях рыжих муравьев.

Уксусная кислота CH_3COOH образуется при уксуснокислом брожении разбавленных водных растворов этанола, это основной компонент винного уксуса. В метаболических процессах участвует как сама кислота, так и ее соли.

Пропионовая кислота CH_3CH_2COOH содержится в некоторых растениях в свободном виде и в виде солей. В малых количествах обнаружена в молоке, древесной смоле.

Масляная кислота $CH_3CH_2CH_2COOH$ является низшей кислотой, содержащейся в форме сложного эфира с глицерином, прежде всего в масле. В свободном виде обнаружена в грибах, а также в потовых выделениях.

Валериановая кислота $CH_3(CH_2)_3COOH$ есть в растении под названием «валериана».

Щавелевая кислота $(COOH)_2$ содержится в лиственных растениях, например в ревене, шпинате, щавеле в виде калиевой соли, а кальциевая соль — составная часть некоторых почечных камней.

Янтарная кислота $(CH_2COOH)_2$ присутствует в свободном виде как в растениях, так и в животных. Она содержится также в окаменевшей смоле — янтаре.

К § 40.1

Из галогенозамещенных кислот наиболее широко применяется хлоруксусная кислота. Большие ее количества используются в производстве гербицидов, индиго и других важных органических соединений.

Дихлоруксусная кислота используется в синтезе антибиотика хлормецитина.

Трихлоруксусная кислота применяется в медицине для прижиганий, а в виде натриевой соли — в качестве гербицида для уничтожения злаковых сорняков в посевах хлопчатника, сахарной свеклы, лука, люцерны.

Натриевая соль фторуксусной кислоты используется для истребления крыс.

К § 40.3

Аминокислоты, необходимые для построения белков организма, человек и животные получают в составе белков пищи.

Некоторые аминокислоты синтезируются в организме в результате биохимических превращений, их называют *заменимыми*.

Но есть 8 аминокислот, которые человек может получить исключительно только с пищей, их называют *незаменимыми*. Удобным источником незаменимых аминокислот являются животные белки (мясо, молоко, яйца). В растительных белках некоторых аминокислот мало или совсем нет. Поэтому любителям растительной пищи необходимо очень тщательно подбирать меню. Возможно, этим объясняются особенности некоторых национальных блюд:

сочетание бобов с рисом для восточных стран, бобов и кукурузы в Центральной Америке и др.

Аминокислоты рекомендуют больным при истощении, после тяжелых операций. При некоторых заболеваниях (язва желудка, нервные заболевания) аминокислоты используются в качестве лечебного средства.

Некоторые аминокислоты, например лизин, применяют в сельском хозяйстве для подкормки животных.

К § 41.3

Роль нуклеотидов в организмах не ограничивается только тем, что они являются «строительным материалом» нуклеиновых кислот.

Например, молекула аденозинтрифосфорной кислоты АТФ содержит остатки аденина, рибозы и фосфорной кислоты, т. е. по составу также нуклеотид. Но она отличается от нуклеотида нуклеиновой кислоты тем, что содержит три остатка фосфорной кислоты.

При окислении белков, жиров и углеводов пищи выделяется энергия, которая аккумулируется в АТФ, т. е. накапливается в процессе превращения аденозинмонофосфорной кислоты АМФ и аденозиндифосфорной кислоты АДФ в АТФ.

За счет гидролиза АТФ (обратной реакции)

$$АТФ + H_2O \rightarrow АДФ + H_3PO_4 + 40\ кДж/моль$$

запасенная в «богатых энергией» связях энергия выделяется и используется живыми организмами на сокращение мышц, биосинтез белков, поддержание температуры тела у теплокровных животных и т. д.

Таким образом, АТФ играет исключительную роль в энергетическом обмене клетки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

ГЛАВА 32. **ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ** 5
§ 32.1. Предисловие 5
§ 32.2. Особенности органической химии 5
§ 32.3. Классификация органических соединений 10
§ 32.4. Химическая связь в органических соединениях 16
§ 32.5. Геометрия молекулы. Концепция гибридизации 21
§ 32.6. Теория строения органических соединений 26

ГЛАВА 33. **ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ** 29
§ 33.1. Строение алканов 29
§ 33.2. Физические свойства алканов 35
§ 33.3. Химические свойства алканов 37
§ 33.4. Циклоалканы 41
§ 33.5. Получение алканов и циклоалканов 43

ГЛАВА 34. **НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ: АЛКЕНЫ, АЛКАДИЕНЫ, АЛКИНЫ. АРЕНЫ** 45
§ 34.1. Строение алкенов 45
§ 34.2. Свойства алкенов 49
§ 34.3. Получение алкенов 53
§ 34.4. Алкадиены 55
§ 34.5. Алкины 58
§ 34.6. Арены 63

ГЛАВА 35. **ГАЗ, НЕФТЬ, УГОЛЬ** 71

ГЛАВА 36. **ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ (ГАЛОГЕНО- И АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ)** 76
§ 36.1. Введение 76
§ 36.2. Галогенопроизводные углеводородов 77
§ 36.3. Нитросоединения 81
§ 36.4. Амины 83

ГЛАВА 37. **СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, ОКСИДЫ** 85
§ 37.1. Строение и классификация спиртов и фенолов 85
§ 37.2. Физические свойства спиртов и фенолов 87
§ 37.3. Химические свойства спиртов и фенолов 89
§ 37.4. Получение и применение спиртов и фенолов . . . 95
§ 37.5. Простые эфиры и оксиды 99

ГЛАВА 38. **КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ** 101

ГЛАВА 39. **КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ** 107
§ 39.1. Состав, классификация, строение, физические свойства карбоновых кислот 107
§ 39.2. Химические свойства карбоновых кислот 111
§ 39.3. Получение и применение карбоновых кислот . . 114
§ 39.4. Мыла́ 116
§ 39.5. Сложные эфиры 118
§ 39.6. Жиры 122

ГЛАВА 40. **ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ** 126
§ 40.1. Галогенозамещенные кислоты 126
§ 40.2. Оксикислоты 128
§ 40.3. Аминокислоты 130
§ 40.4. Белки 134

ГЛАВА 41. **ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ** 141
§ 41.1. Углеводы 141
§ 41.2. Полисахариды 145
§ 41.3. Азотистые основания 149

ГЛАВА 42. **ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА** 153
§ 42.1. Введение 153
§ 42.2. Строение ВМС 158
§ 42.3. Физические свойства ВМС 162

ГЛАВА 43. **ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОМ КАБИНЕТЕ** . . 167

ГЛАВА 44. **ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ И ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ** 171

Заключение 199

ОТВЕТЫ НА ЗАДАНИЯ 201

Приложение. Это интересно и полезно знать 216

Учебное издание

Гузей Леонид Степанович
Суровцева Римма Петровна
Лысова Галина Георгиевна

ХИМИЯ. 11 класс

Учебник для общеобразовательных учреждений

Ответственный редактор *Н. В. Губина*
Оформление *Д. С. Иванов, В. В. Рочев*
Художники *Ю. В. Христич, Д. С. Иванов, И. В. Болотина*
Художественный редактор *С. И. Кравцова*
Технический редактор *С. А. Толмачева*
Компьютерная верстка *К. В. Пирязев*
Корректор *Г. И. Мосякина*

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 77.99.60.953.Д.008763.07.07 от 25.07.2007.
Подписано к печати 21.05.08. Формат $60\times90^{1}/_{16}$. Бумага офсетная.
Гарнитура «Школьная». Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,0.
Тираж 5000 экз. Заказ № 9448.

ООО «Дрофа». 127018, Москва, Сущевский вал, 49.

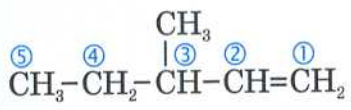
Предложения и замечания по содержанию и оформлению книги просим направлять в редакцию общего образования издательства «Дрофа»: 127018, Москва, а/я 79.
Тел.: (495) 795-05-41. E-mail: chief@drofa.ru

По вопросам приобретения продукции издательства «Дрофа» обращаться по адресу:
127018, Москва, Сущевский вал, 49.
Тел.: (495) 795-05-50, 795-05-51. Факс: (495) 795-05-52.
Торговый дом «Школьник».
109172, Москва, Малые Каменщики, д. 6, стр. 1А.
Тел.: (495) 911-70-24, 912-15-16, 912-45-76.
Сеть магазинов «Переплетные птицы».
Тел.: (495) 912-45-76.
Интернет-магазин: http://www.drofa.ru

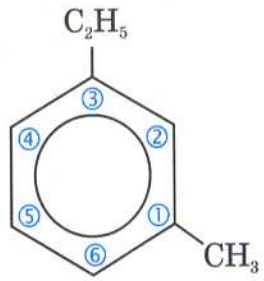
Отпечатано с готовых диапозитивов в ОАО ордена «Знак Почета» «Смоленская областная типография им. В. И. Смирнова».
214000, г. Смоленск, проспект им. Ю. Гагарина, 2.

Алгоритм составления названий органических соединений

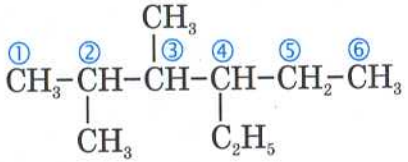
Углеводороды



3-*метилпентен*-1



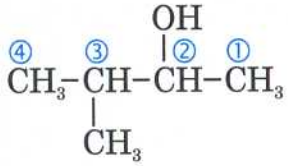
1-*метил*-3-*этилбензол*



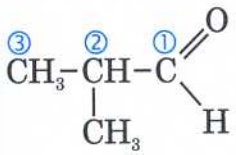
2,3-*диметил*-4-*этилгексан*

1. Найдите главную углеродную цепь:
   а) это самая длинная цепь атомов углерода;
   б) если в соединении есть кратные связи, то они обязательно должны быть в главной цепи;
   в) в аренах главной цепью является бензольное кольцо.
2. Пронумеруйте атомы углерода в главной цепи начиная с того конца:
   а) к которому ближе разветвление (если нет кратной связи);
   б) к которому ближе кратная связь (при ее наличии).
   В бензольном кольце номер 1 получает атом углерода, который имеет первый по алфавиту заместитель, а направление нумерации выберите так, чтобы сумма цифр в названии была наименьшей.
3. Укажите номер атома углерода в главной цепи, у которого есть заместитель, и дайте название заместителю. Если заместителей несколько, расположите их по алфавиту. Перед названием одинаковых заместителей укажите номера всех атомов углерода, с которыми они связаны, и используйте умножающие приставки (ди-, три-, тетра-).
4. Напишите название главной цепи с суффиксом, определяющим степень насыщенности углеводорода:
   а) для предельных -ан;
   б) для непредельных с двойной связью -ен, с двумя двойными связями -диен с тройной связью -ин; затем укажите номер атома углерода, после которого стоит кратная связь;
   в) для аренов название главной цепи — бензол.

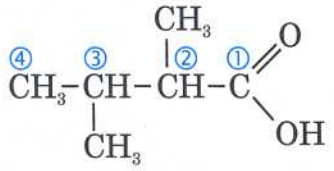
Производные углеводородов



3-*метилбутанол*-2



2-*метилпропаналь*



2,3-*диметилбутановая кислота*

Спирты

1. Найдите главную углеродную цепь — это самая длинная цепь атомов углерода, с одним из которых связана функциональная группа.
2. Пронумеруйте атомы углерода в главной цепи, начиная с того конца, к которому ближе функциональная группа.
3. Назовите соединение по алгоритму для углеводородов.
4. В конце названия допишите суффикс -ол и укажите номер атома углерода, с которым связана функциональная группа.

Альдегиды, карбоновые кислоты

1. Найдите главную углеродную цепь — это самая длинная цепь атомов углерода, включающая атом углерода функциональной группы.
2. Пронумеруйте атомы углерода в главной цепи начиная с атома углерода функциональной группы.
3. Назовите соединение по алгоритму для углеводородов.
4. В конце названия допишите суффикс -аль (для альдегидов) или -овая кислота (для карбоновых кислот).

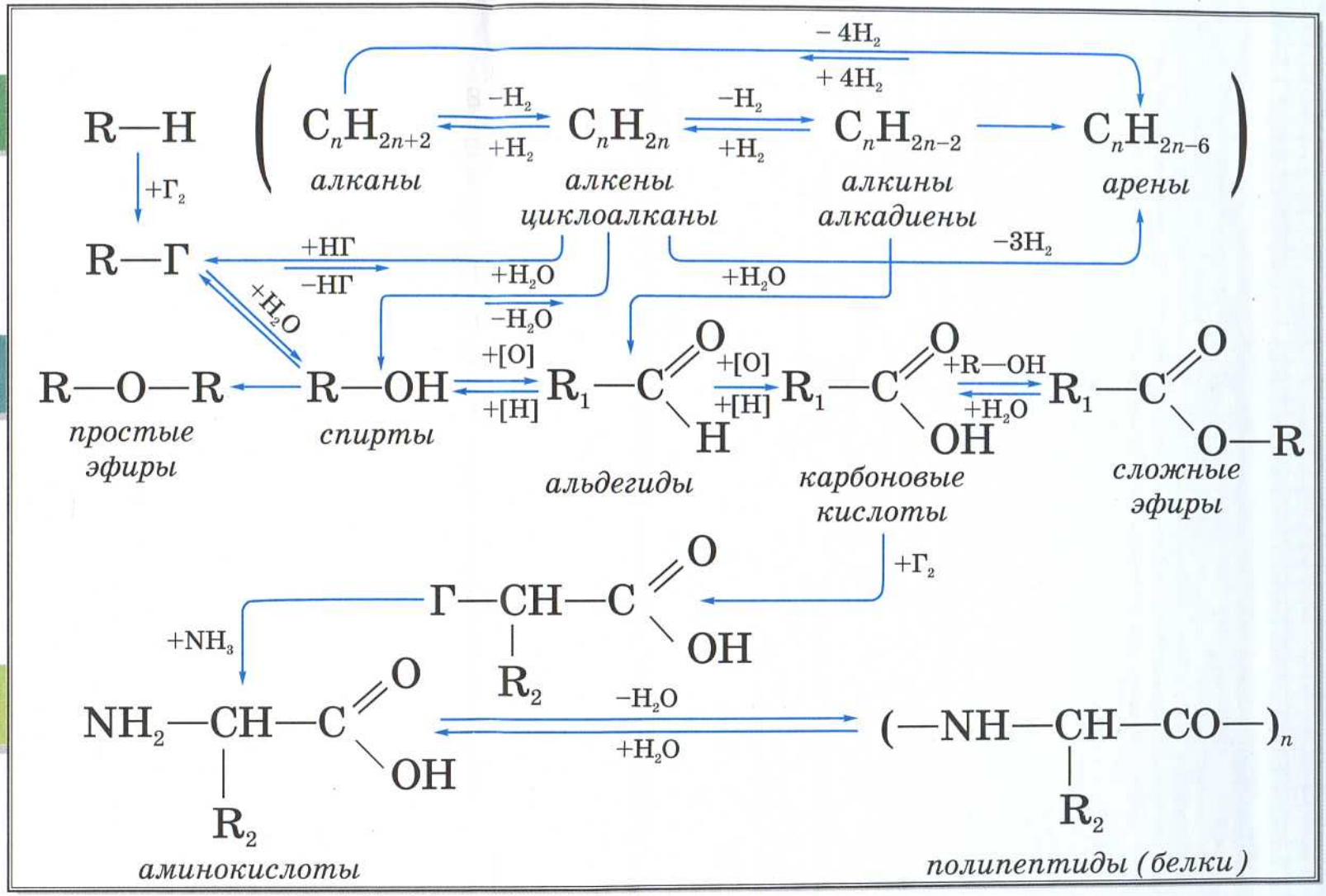
Корни названий главной цепи: C_1 — мет-, C_2 — эт-, C_3 — проп-, C_4 — бут-, C_5 — пент-, C_6 — гекс-, C_7 — гепт-, C_8 — окт-, C_9 — нон-, C_{10} — дек-.
Обратите внимание на необходимые разделительные знаки в названиях соединений.

Схема генетической связи важнейших классов органических соединений

Углеводороды

Кислородсодержащие

Азотсодержащие



R ⇒ $C_n H_{2n+1}$

R_1 и R_2 ⇒ радикалы, в которых число атомов углерода $(n-1)$ и $(n-2)$, соответственно