

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
ЗАПОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра токсикологической и неорганической химии

Конспект лекций по
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Для подготовки к семинарским занятиям и самостоятельной
работе иностранных студентов I международного факультета

Запорожье

2015

*Утверждено Центральным методическим советом Запорожского
государственного медицинского университета
(протокол №1 от 30.09.2015 г.)*

Учебное пособие подготовлено сотрудниками кафедры токсикологической и неорганической химии Запорожского государственного медицинского университета : профессора *Панасенко А.И., Буряк В.П.*, доценты *Кремзер А.А., Мельник И.В., Парченко В.В.*, старшие преподаватели *Постол Н.А., Гоцуля А.С., Кулиш С.Н., Щербина Р.А.*, ассистенты *Сафонов А.А.*, старший лаборант *Салионов В.А.*

Рецензенты: доктор фармацевтических наук, профессор *Кныш Е.Г.*
доктор фармацевтических наук, профессор *Прийменко Б.А.*

Конспект лекций по органической химии : учеб. пособие для подготовки к семинарским занятиям и самостоятельной работе иностранных студентов I междунар. фак. / сост. : А. И. Панасенко [и др.]. – Запорожье : [ЗГМУ], 2015. – 135 с.

Учебное пособие подготовлено согласно программы по дисциплине «Химия» для иностранных студентов I международного факультета.

ВСТУПЛЕНИЕ

Химия изучает состав, свойства и превращения веществ, а так же явления, которые сопровождают эти превращения.

Одно из первых определений химии как науки дал великий русский ученый М. В. Ломоносов: «Химическая наука рассматривает свойства и изменения тел, состав тел, объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит».

Свое оригинальное и очень точное определение химии дал другой великий русский химик Д. И. Менделеев в знаменитой книге «Основы химии». По Менделееву, *химия — это учение об элементах и их соединениях*.

Химия относится к естественным наукам, которые изучают окружающий нас мир. Она тесно связана с другими естественными науками: физикой, биологией, геологией. Многие разделы современной науки возникли на стыке этих наук: физическая химия, геохимия, биохимия. Химия тесно связана также с другими отраслями науки и техники. В ней широко применяются математические методы, используются расчеты и моделирование процессов на с помощью компьютерных технологий. В современной химии выделилось много самостоятельных разделов, наиболее важные из которых, кроме отмеченных выше, неорганическая химия, органическая химия, химия полимеров, аналитическая химия, электрохимия, коллоидная химия и другие.

Объектом изучения химии являются вещества. Обычно их подразделяют на *смеси и чистые вещества*. Среди последних выделяют *простые и сложные*. Простых веществ известно более 400, а сложных веществ — намного больше: несколько сот тысяч, относящихся к неорганическим, и несколько миллионов органических.

Курс химии, изучаемый на подготовительном факультете, можно разделить на три основные части: общую, неорганическую и органическую химию. *Общая химия* рассматривает основные химические понятия, а также важнейшие закономерности, связанные с химическими превращениями. Эта часть включает основы из различных разделов современной науки: физической химии, химической кинетики, электрохимии, структурной химии и др. *Неорганическая химия* изучает свойства и превращения неорганических (минеральных) веществ. *Органическая химия* изучает свойства и превращения органических веществ.

Лекция 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОМ ХИМИИ

Предмет органической химии

Органическими называются соединения, в состав которых входит элемент углерод. Огромное большинство его соединений — природных и синтетических — относят к органическим, и да изучает органическая химия. Простейшие соединения углерода — его оксиды, угольную кислоту и ее соли и некоторые другие — принято относить к неорганическим соединениям. Их изучает неорганическая химия.

Органические соединения, кроме углерода, чаще всего содержат элементы водород, кислород, азот, значительно реже — серу, фосфор, галогены и некоторые металлы (порознь или в различных комбинациях).

Органическая химия — большой и самостоятельный раздел химии, предметом которого является химия соединений углерода: их строение, свойства, методы получения, возможности практического использования. Провести четкую грань между неорганической и органической химией практически невозможно.

Органическая химия выделилась в самостоятельную науку вначале XIX вв. этому способствовало открытие и исследование большого числа органических веществ, главным образом тех, которые выделялись из растений и организмов животных. В первой половине XIX в. органические вещества были впервые получены синтетическим путем.

Органическая химия играет большую роль в жизни и практической деятельности человека. Отметим важнейшие отрасли промышленности, которые производят органические вещества или перерабатывают органическое сырье: производство каучука, резины, смол, пластмасс, волокон, нефтехимическая промышленность, пищевая, фармацевтическая, лакокрасочная и др. В наш век исключительно большое значение приобрело производство синтетических высокомолекулярных соединений — полимеров.

Особенности органических соединений

В отличие от неорганических веществ органические вещества имеют ряд характерных особенностей. Прежде всего атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя цепи и кольца, что не так типично для неорганических соединений. Это одна из причин многообразия органических соединений.

В органических молекулах связь атомов ковалентная. Поэтому органические вещества обычно являются неэлектролитами.

Если ионные (неорганические) соединения легко диссоциируют в воде на ионы и реакции между ними протекают весьма быстро, то органические вещества, содержащие простые (одинарные) C—C и C—H связи, взаимодействуют между собой с большим трудом или вовсе не взаимодействуют.

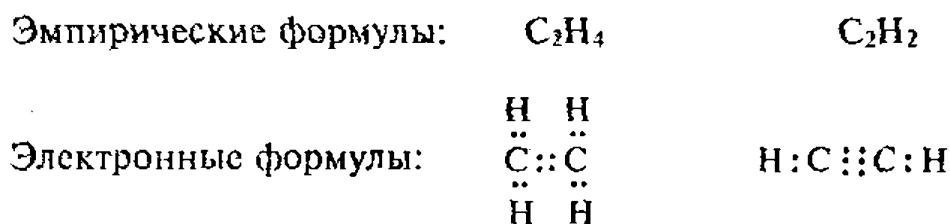
При нагревании в пределах 400—600° С органические соединения полностью разлагаются и обугливаются, а в присутствии кислорода сгорают. Это объясняется сравнительно небольшой прочностью связи между атомами углерода (355,6 кДж/моль).

Важной особенностью органических соединений является и то, что среди них широко распространено явление изомерии (см. § 15.3).

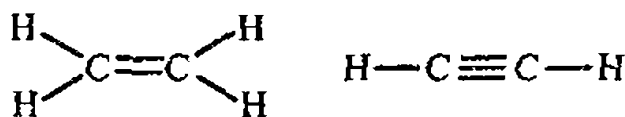
Особенности атома углерода объясняются его строением: он имеет четыре валентных электрона. Атомы углерода образуют с другими атомами, а также друг с другом общие электронные пары. При этом на внешнем уровне каждого атома углерода будет восемь электронов (октет), четыре из которых одновременно принадлежат другим атомам.

В органической химии обычно пользуются структурными формулами, поскольку атомы имеют пространственное расположение в молекуле. Структурные формулы — это язык органической химии.

В структурных формулах ковалентная связь обозначается черточкой (см. § 3.10). Как и в структурных формулах неорганических веществ, каждая черточка означает общую электронную пару, связывающую атомы в молекуле. Используются также эмпирические и электронные формулы. Такие формулы изображены в § 3.8 для молекул воды, аммиака и метана. Напишем соответствующие формулы для этилена и ацетилена:



Структурные формулы:



Как отмечалось в § 3.10, в органической химии вместо понятия степени окисления применяют понятие валентности. Валентность атома углерода в возбужденном состоянии всегда равна четырем: он образует четыре ковалентные связи.

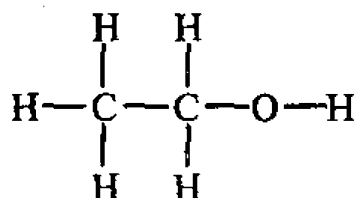
Изомерия

Свойства органических веществ зависят не только от их состава, но и от порядка соединения атомов в молекуле. Так, состав этилового (винного) спирта и диметилового эфира выражается одной эмпирической формулой C_2H_6O , но

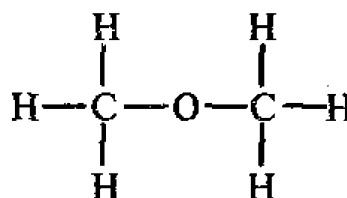
свойства их различны: этиловый спирт — жидкость с температурой кипения $78,3^{\circ}\text{C}$, а диметиловый эфир — газ, сжижающийся при $-23,6^{\circ}\text{C}$.

Вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами, называются изомерами.

В приведенном примере этиловый спирт и диметиловый эфир — изомеры. Структурные формулы их имеют следующий вид:

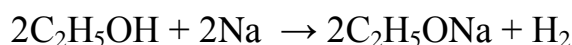


этиловый спирт



диметиловый эфир

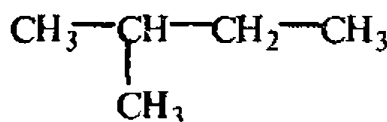
В молекуле этилового спирта один атом водорода связан с углеродом через кислород (полярная ковалентная связь), а поэтому этот атом водорода более подвижен, чем атомы водорода, связанные с углеродом. В молекуле диметилового эфира все атомы водорода одинаково связаны с атомами углерода (ковалентная связь). Разным строением молекулы объясняется различное отношение этих веществ к металлическому натрию. Этиловый спирт взаимодействует с натрием по уравнению:



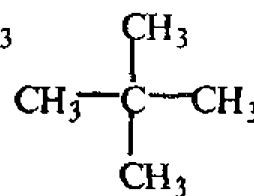
Диметиловый эфир с натрием не взаимодействует. Для углеводорода пентана C_5H_{12} возможны три изомера: 1) у первого все атомы углерода связаны в виде прямой цепи и каждый атом углерода в середине цепи соединен только с двумя соседними атомами С; 2) у второго средний атом углерода связан одновременно с тремя атомами С, в результате чего цепь разветвляется; 3) у третьего средний атом углерода одновременно соединен с четырьмя атомами С. Структурные формулы изомеров:



нормальный пентан



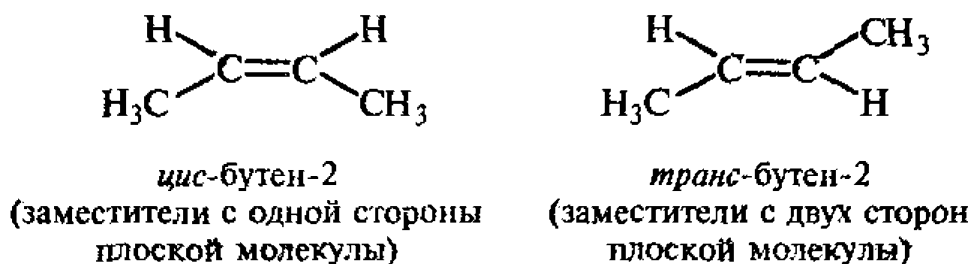
изопентан



тетраметилметан

Число изомеров резко возрастает по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле. Так, например, бутан C_4H_{10} имеет 2 изомера, углеводород C_5H_{12} — 3, C_6H_{14} — 5, C_7H_{16} — 9, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ — 75, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ — 802, а у $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — может быть 366 319 изомеров и т. д. Не все изомеры получены. Однако строение получаемых изомеров можно заранее предвидеть.

Все указанные случаи изомерии обычно относят к *структурной изомерии*. Кроме нее возможна *пространственная изомерия*, возникающая в результате различного расположения отдельных частей молекулы в пространстве. Так, молекулы соединений с двойной связью имеют плоское строение в месте, где находятся атомы углерода, соединенные этой связью. Связанные с ними метильные группы могут находиться по одну или по разные стороны этой плоскости, например:



Пространственная изомерия также приводит к различию свойств изомеров.

Теория химического строения органических соединений

А. М. Бутлерова

Крупнейшим событием в развитии органической химии было создание в 60-х годах XIX столетия великим русским ученым А. М. Бутлеровым теории химического строения органических соединений. Эта теория заложила научные *основы* органической химии и объяснила ее важнейшие закономерности. Основные принципы своей теории А. М. Бутлеров изложил в докладе «О теории химического строения» на международном съезде естествоиспытателей и врачей в Шрейере 19 сентября 1861 г. В дальнейшем она успешно развивалась как самим ученым, так и его учениками.

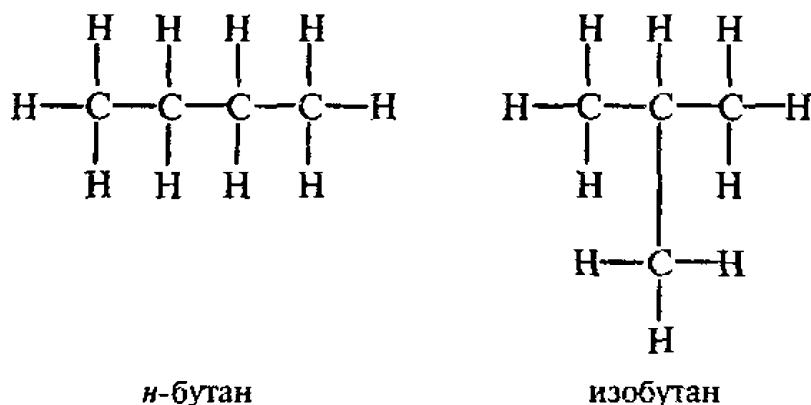
Основные положения теории строения сводятся к следующему.

- 1. В молекулах атомы соединены друг с другом в определенной последовательности в соответствии с их валентностью. Порядок связи атомов называется химическим строением.**
- 2. Свойства вещества зависят не только от того, какие атомы и в каком количестве входят в состав его молекулы, но и от того, в каком порядке они соединены между собой, т. е. от химического строения молекулы.**
- 3. Атомы или группы атомов, образовавшие молекулу, взаимно влияют друг на друга, от чего зависит реакционная способность молекулы.**

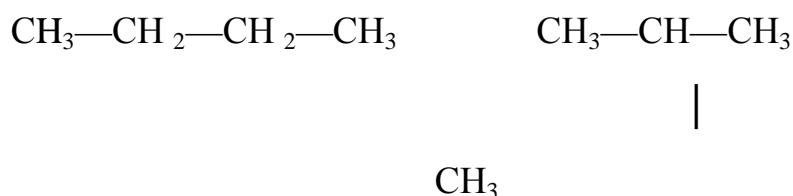
Поясним эти положения. До А. М. Бутлерова считалось невозможным познать строение молекулы, т. е. порядок химической связи между атомами. Многие ученые даже отрицали реальность атомов и молекул. А. М. Бутлеров опроверг это мнение. Он исходил из правильных материалистических и

философских представлений о реальности существования атомов и молекул, о возможности познания химической связи атомов в молекуле. Он показал, что строение молекулы можно установить опытным путем, изучая химические превращения вещества. И наоборот, зная строение молекулы, можно вывести химические свойства соединения.

Теория химического строения учитывает особенности элемента углерода (см. §15.2). Изучение строения органических соединений остается основной задачей органической химии и в наше время. Для этого кроме химических широко применяются физические методы исследования, такие, как спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, масс-спектрометрия, определение электрических моментов диполей, рентгено- и электронография. Существование изомеров (см. § 15.3) вытекает из основных положений теории строения органических соединений. Большим успехом А. М. Бутлерова было предсказание двух изомеров бутана на основе теории строения (в углеводородах, начиная с бутана, возможен различный порядок соединения атомов в молекулах). В 1867 г. А. М. Бутлеров синтезировал предсказанный изомер, что явилось блестящим подтверждением правильности теории строения. Это был изобутан, который от нормального бутана отличается строением молекулы, ХОТЯ оба имеют эмпирическую формулу $C_4H_{10}^*$:



или в сокращенном виде



Итак, теория химического строения объясняет многообразие органических соединений. Оно обусловлено способностью четырехвалентного углерода образовывать углеродные цепи и кольца, соединяться с атомами других элементов, а также наличием изомерии.

В теории химического строения большое внимание уделяется взаимному влиянию атомов и групп атомов в молекуле. Оно имеет место в молекуле любого вещества (органического или неорганического). Поясним это

например следующих соединений: NaOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{NO}_2\text{—OH}$ (азотная кислота), $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ (серная кислота). Все они содержат гидроксильную группу (гидрокси- или оксигруппу) OH . Тем не менее в водном растворе свойства веществ последовательно изменяются: NaOH — сильное основание, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — амфотерный гидроксид, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — практически нейтральное вещество, азотная и серная кислоты образуют ионы H^+ . Причина различного химического характера группы OH обусловлена влиянием связанных с ней атомов и групп атомов. С возрастанием неметаллических свойств центрального атома ослабляется диссоциация по типу основания и возрастает диссоциация по типу кислоты (в ряду Na , Al , C_2H_5 , NO_2 , SO_2) (см. также § 17.4).

* Принято соединения, имеющие прямую углеродную цепь, называть *нормальными*, а имеющие разветвленную цепь — *изосоединениями*. В примере: первый бутан — нормального строения (н-бутан), второй бутан — изостроения (изобутан).

Взаимное влияние могут оказывать друг на друга и атомы, непосредственно не связанные друг с другом. Например, различная реакционная способность хлора в хлорэтаноле $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$ и хлорэтилене обусловлена различным влиянием на атом хлора этильной ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$) и винильной групп. В молекуле хлорэтанола хлор весьма реакционноспособен, в молекуле хлорэтилена инертен. Большая заслуга в *установлении* закономерностей взаимного влияния атомов в молекуле принадлежит *ученику* А. М. Бутлерова В. В. Марковникову.

С современной точки зрения основные положения теории строения требуют некоторого дополнения — указания о пространственном и электронном строении. Тогда в пункте 2 основных положений теории строения *следует* подчеркнуть, что свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также их химическим, пространственным и электронным строением. Теория химического строения А. М. Бутлерова является важнейшей частью теоретического фундамента органической химии. По значимости ее можно сопоставить с периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Подобно последней, она дала возможность систематизировать огромный практический материал, заранее предсказать существование новых веществ, а также указать пути их получения. А это обеспечило невиданные успехи органического синтеза. И в настоящее время теория химического строения служит руководящей основой во всех исследованиях по органической химии.

Гомологические ряды органических соединений

Среди многообразия органических соединений можно выделить группы веществ, которые сходны по химическим свойствам и отличаются друг от друга на группу CH_2 .

Соединения, сходные по химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на группу CH_2 называются гомологами. Гомологи, расположенные в порядке возрастания их относительной

молекулярной массы, образуют гомологический ряд. Группы CH_2 называются гомологической разностью.

Примером гомологического ряда может служить ряд предельных углеводородов (алканов). Простейший его представитель - метан CH_4 . Гомологами метана являются: этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} и т. д. Формула любого последующего гомолога может быть получена прибавлением к формуле предыдущего углеводорода гомологической разности.

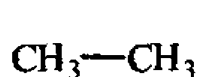
Состав молекул всех членов гомологического ряда может быть выражен одной общей формулой. Для рассмотренного гомологического ряда предельных углеводородов такой формулой будет $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n — число атомов углерода.

Гомологические ряды могут быть построены для всех классов органических соединений. Зная свойства одного из членов гомологического ряда, можно сделать выводы о свойствах других представителей того же ряда. Это обуславливает важность понятия гомологии при изучении органической химии.

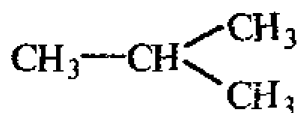
Классификация органических соединений

Все органические соединения в зависимости от природы углеродного скелета можно разделить на *ациклические* и *циклические*.

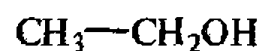
Ациклические (нециклические, цепные) соединения называют также *жирными* или *алифатическими*. Эти названия связаны с тем, что одними из первых хорошо изученных соединений такого типа были природные жиры. Среди ациклических соединений различают *предельные*, например:



этан

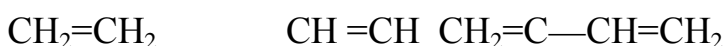
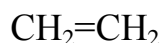


изобутан



этиловый спирт

и *непредельные*, например:



этилен

ацетилен

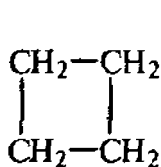
изопрен

Среди циклических соединений обычно выделяют *карбоциклические*, молекулы которых содержат кольца из углеродных атомов,

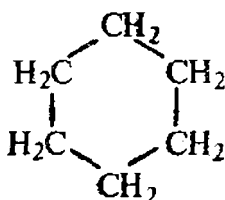
гетероциклические, кольца которых содержат кроме углерода атомы других элементов (кислорода, серы, азота и др.).

Карбоциклические соединения подразделяются на *алициклические* (предельные и непредельные), похожие по свойствам на алифатические, и *ароматические*, которые содержат бензольные кольца.

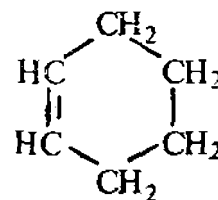
Примеры алициклических соединений:



циклобутан

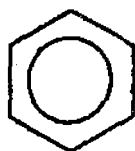


циклогексан



циклогексен

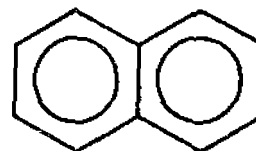
ароматических:



бензол

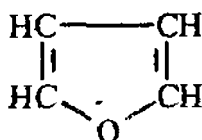


анилин

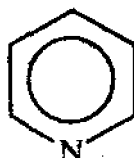


нафталин

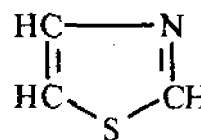
гетероциклических:



фуран

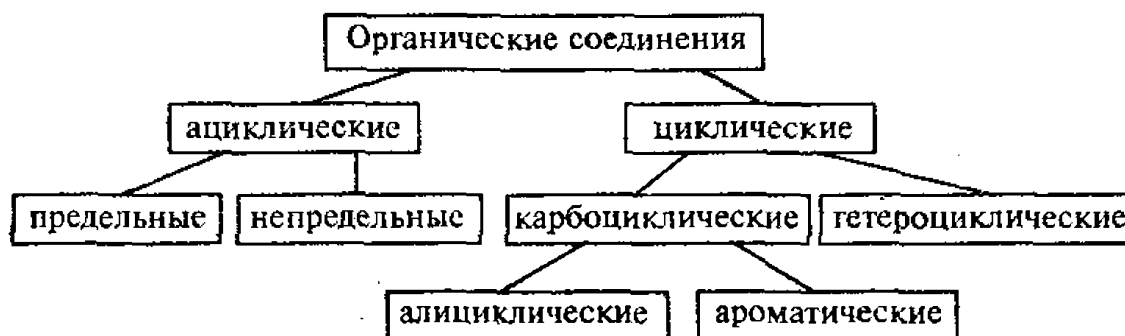


пиридин



тиазол

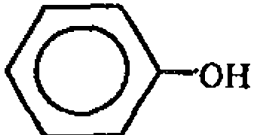
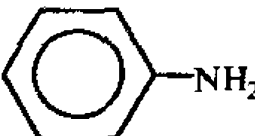
Рассмотренную классификацию органических соединений можно представить в виде краткой схемы:



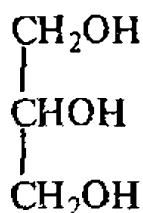
В состав многих органических соединений кроме углерода и водорода входят и другие элементы, причем в виде *функциональных групп* — групп атомов,

определяющих химические свойства данного класса соединений. Наличие этих групп позволяет подразделить указанные выше типы органических соединений на классы и облегчить их изучение. Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в табл. 15.1.

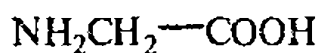
Таблица 15.1. Классы органических соединений

Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Пример
—OH	Гидроксид	Спирты	C_2H_5OH этиловый спирт
		Фенолы	 фенол
$>C=O$	Карбонил	Альдегиды	$CH_3-C(=O)H$ уксусный альдегид
		Кетоны	$CH_3-C(=O)-CH_3$ ацетон
$-C(=O)OH$	Карбоксил	Карбоновые кислоты	$CH_3-C(=O)OH$ уксусная кислота
—NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	CH_3NO_2 нитрометан
—NH ₂	Аминогруппа	Первичные амины	 анилин
$-C(=O)NH_2$	Амидогруппа	Амиды кислот	$CH_3-C(=O)NH_2$ амид уксусной кислоты
—F, —Cl, —Br, —I	Галогены	Галогено-производные	CH_3Cl хлористый метил

В состав молекул органических соединений могут входить две или более одинаковых или различных функциональных групп, например:



глицерин

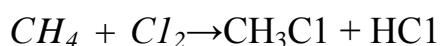


аминоуксусная
кислота

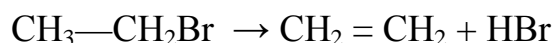
Типы органических реакций

Органические реакции, как и неорганические, обычно подразделяют на 3 основных типа:

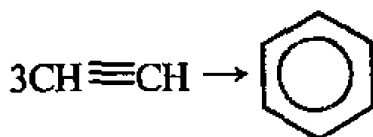
1. Реакции замещения, например:



2. Реакции отщепления, например:



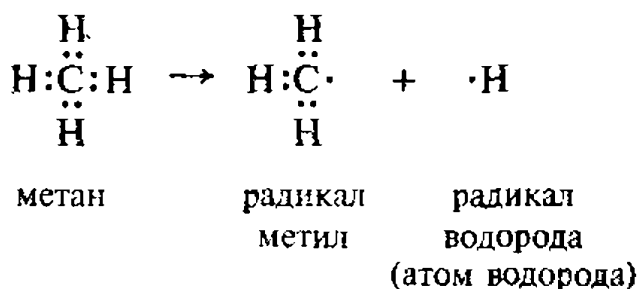
3. Реакции присоединения, например:



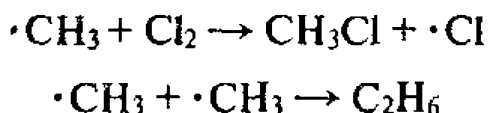
К реакциям присоединения относятся реакции полимеризации (§ 16.7). Особым типом органических реакций являются реакции поликонденсации (§ 17.8).

Органические реакции можно классифицировать и по механизму разрыва ковалентных связей в реагирующих молекулах. В зависимости от двух способов ее разрыва и строится данная классификация.

1. Если общая электронная пара делится между атомами, то образуются *радикалы* — частицы, имеющие неспаренные электроны. Такой разрыв связи называется *радикальным* или *гемолитическим*:

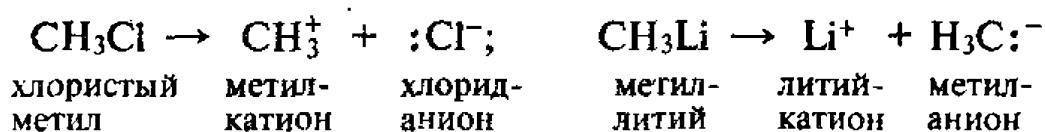


Образующиеся радикалы взаимодействуют с имеющимися в реакционной системе молекулами или друг с другом;

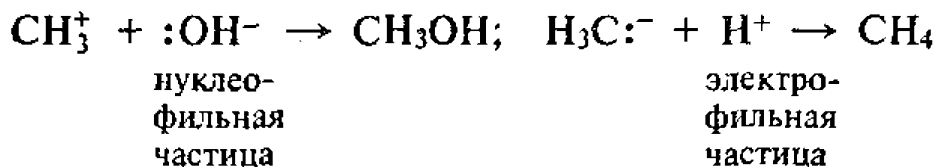


По радиальному механизму протекают реакции, в которых разрыву подвергаются связи малой полярности (C—C, C—H, N—N) при высокой температуре, под действием света или радиоактивного излучения.

2. Если при разрыве связи общая электронная пара остается у одного атома, то образуются *ионы* — катион и анион. Такой механизм называется *ионным* или *гетеролитическим*. Он приводит к образованию органических катионов или анионов:



Органические ионы вступают в дальнейшие превращения. При этом катионы взаимодействуют с *нуклеофильными* («любящими ядра») частицами (H₂O, NH₃, Cl⁻, Br⁻, и другие анионы кислот и т. п.), а органические анионы — *сэлектрофильными* (любящими электроны) частицами (H⁺, катионы металлов, галогены и др.), например:



Ионный механизм наблюдается, как правило, при разрыве полярной ковалентной связи (углерод — галоген, углерод — кислород и др.).

Органические ионные частицы подобны ионам в неорганической химии — имеют соответствующие заряды. Однако они и резко отличаются: ионы неорганических соединений присутствуют в водных растворах постоянно, а органические ионные частицы возникают только в момент реакции. Поэтому во многих случаях правильнее говорить не о свободных органических ионах, а о сильно поляризованных молекулах.

Лекция 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

Предельные углеводороды (алканы)

Углеводороды — простейшие органические соединения, состоящие из двух элементов: углерода и водорода. *Предельными углеводородами*, или *алканами* (международное название), называются соединения, состав которых выражается общей формулой C_nH_{2n+2} , где n — число атомов углерода. В молекулах предельных углеводородов атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода. Алканы называют также *насыщенными углеводородами*, или *парафинами**.

Первым членом гомологического ряда алканов является метан CH_4 . Окончание *-ан* является характерным для названий предельных углеводородов. Далее следует этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} . Начиная с пятого углеводорода, название образуется из греческого числительного, указывающего число углеродных атомов в молекуле, и окончания *-ан*. Это пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , гептан C_7H_{16} , октан C_8H_{18} , нонан C_9H_{20} , декан $C_{10}H_{22}$ и т. д.

В гомологическом ряду наблюдается постепенное изменение физических свойств углеводородов: повышаются температуры кипения и плавления, возрастает плотность. При обычных условиях (температура $22^\circ C$) первые четыре члена ряда (метан, этан, пропан, бутан) — газы, с C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$ — жидкости, а с $C_{17}H_{36}$ — твердые вещества.

Алканы, начиная с четвертого члена ряда (бутана), имеют изомеры (см. § 15.3).

Все алканы насыщены водородом до предела (максимально). Их атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, а значит, имеют простые (одинарные) связи.

*Термин «парафины» означает «имеющие малое сродство».

Номенклатура алканов и их производных

Названия первых десяти членов ряда предельных углеводородов уже даны. Чтобы подчеркнуть, что алкан имеет неразветвленную углеродную цепь, часто к названию добавляют слово *нормальный* (н-), например:



н-бутан
(нормальный бутан)

н-гептан
(нормальный гептан)

При отрыве атома водорода от молекулы алкана образуются одновалентные частицы, называемые *углеводородными радикалами* (сокращенно обозначаются буквой R). Названия одновалентных радикалов производятся от

названий соответствующих углеводородов с заменой окончания *-ан* на *-ил*. Вот соответствующие примеры:

Углеводороды		Одновалентные радикалы	
Метан CH_4	Гексан C_6H_{14}	Метил $\text{CH}_3\text{—}$	Гексил $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{—}$
Этан C_2H_6	Гептан C_7H_{16}	Этил $\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$	Гептил $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{—}$
Пропан C_3H_8	Октан C_8H_{18}	Пропил $\text{C}_3\text{H}_7\text{—}$	Октил $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{—}$
Бутан C_4H_{10}	Нонан C_9H_{20}	Бутил $\text{C}_4\text{H}_9\text{—}$	Нонил $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{—}$
Пентан C_5H_{12}	Декал $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Пентил $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{—}$	Децил $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{—}$
		(амил)	

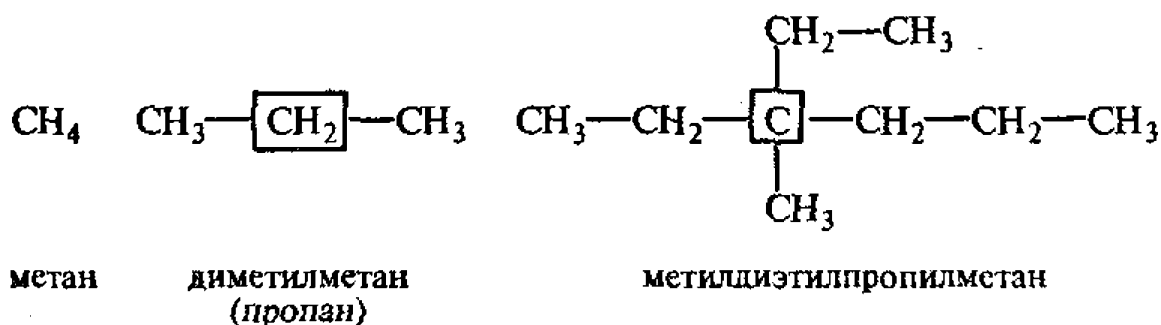
Радикалы образуются не только органическими, но и неорганическими соединениями. Так, если от азотной кислоты отнять гидроксильную группу OH , то получится одновалентный радикал —NO_2 , называемый нитрогруппой, и т. д.

При отнятии от молекулы углеводорода двух атомов водорода получают двухвалентные радикалы. Их названия также производятся от названий соответствующих предельных углеводородов с заменой окончания *-ан* на *-иллидеи* (если атомы водорода оторваны от одного атома углерода) или *-илен* (если атомы водорода оторваны от двух соседних атомов углерода). Радикал $\text{CH}_2\text{=}$ имеет название *метилен*.

Названия радикалов используются в номенклатуре многих производных углеводородов. Например: CH_3I — иодистый метил, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ — хлористый бутил, CH_2Cl_2 — хлористый метилен, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ — бромистый этилен (если атомы брома связаны с разными атомами углерода) или бромистый этил (если атомы брома связаны с одним атомом углерода).

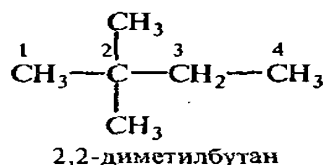
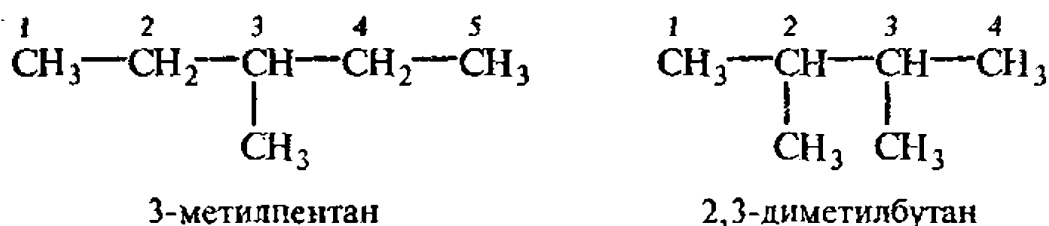
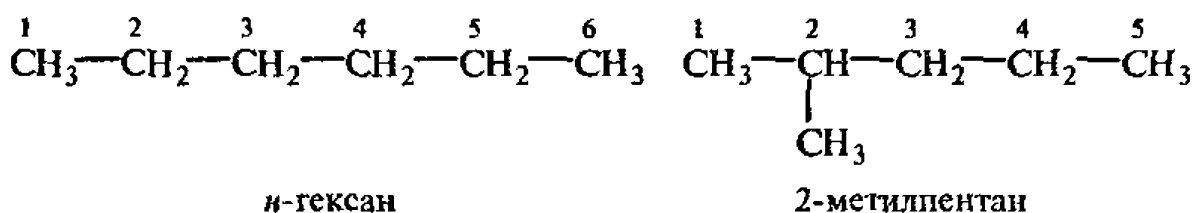
Для названия изомеров широко применяют две номенклатуры: старую — *рациональную* и современную — *заместительную*, которую также называют *систематической* или *международной* (предложена Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК).

По рациональной номенклатуре углеводороды рассматриваются как производные метана, у которого один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Если в формуле одинаковые радикалы повторяются несколько раз, то их указывают греческими *числительными*: ди — два, три — три, тетра — четыре, пента — пять, гекса — шесть и т. д. Например:

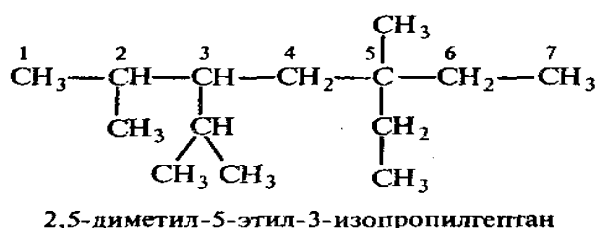


Рациональная номенклатура удобна для не очень сложных соединений.

По заместительной номенклатуре основой для названия служит одна углеродная цепь, а все другие фрагменты молекулы рассматриваются как заместители. В этом случае выбирают наиболее длинную цепь углеродных атомов и атомы цепи нумеруют с того конца, к которому ближе стоит углеводородный радикал. Затем называют: 1) номер углеродного атома, с которым связан радикал (начиная с простейшего радикала); 2) углеводород, которому соответствует длинная цепь. Если в формуле содержится несколько одинаковых радикалов, то перед их названием указывают число прописью (ди-, три-, тетра- и т. д.), а номера радикалов разделяют запятыми. Вот как по этой номенклатуре следует назвать изомеры гексана:



А вот более сложный пример:



Как заместительная, так и рациональная номенклатура применяются не только для углеводородов, но и для других классов органических соединений. Для некоторых органических соединений используются исторически сложившиеся (эмпирические) или так называемые *тривиальные* названия (муравьиная кислота, серный эфир, мочеви́на и др.).

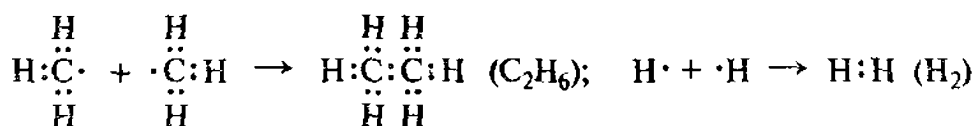
При написании формул изомеров легко заметить, что атомы углерода занимают в них неодинаковое положение. Атом углерода, который связан только с одним атомом углерода в цепи, называется *первичным*, с двумя — *вторичным*, с тремя — *третичным*, с четырьмя — *четвертичным*. Так, например, в последнем примере атомы углерода 1 и 7 — первичные, 4 и 6 — вторичные, 2 и 3 — третичные, 5 —

четвертичный. Свойства атомов водорода, других атомов и функциональных групп зависят от того, с каким углеродным атомом они связаны: с первичным, вторичным или третичным. Это всегда надо учитывать.

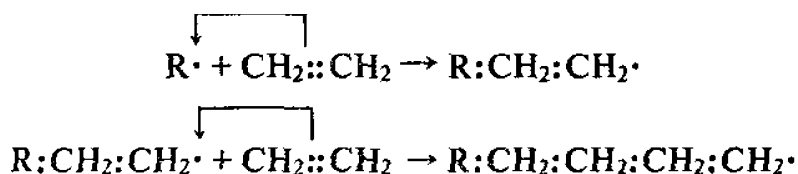
Химические свойства метана и его гомологов

Члены гомологического ряда алканов имеют общие химические свойства. Это малоактивные вещества. Все реакции с их участием можно подразделить на два типа: реакции с разрывом связей С—Н (например, реакции замещения) и реакции с разрывом связей С—С, при котором происходит расщепление молекул на отдельные осколки (крекинг).

Радикалы существуют ничтожные доли секунды и очень активны в момент образования. Так, они легко взаимодействуют между собой, образуя из неспаренных электронов новую ковалентную связь. Например:



Они легко реагируют и с молекулами органических веществ, присоединяясь к ним или отрывая от них атом с неспаренным электроном. В результате образуются новые радикалы, которые могут реагировать с другими молекулами. Примером может служить радикальная полимеризация непредельных соединений:



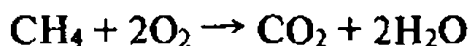
В ходе такой цепной реакции образуются макромолекулы (см. § 16.7), рост которых продолжается до тех пор, пока не оборвется цепь, например при соединении двух радикалов.

Как отмечалось ранее, реакциями свободных радикалов объясняются многие важные химические процессы — окисление, взрывы, *полимеризация* непредельных соединений, крекинг нефти и др.

Химические свойства алканов подробнее рассматриваются на примере метана.

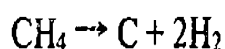
Строение молекулы и свойства метана. Электронное строение молекулы метана рассмотрено в § 3.2. Атом углерода в молекуле метана находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В результате перекрывания четырех гибридных орбиталей атома углерода с s-орбиталями атомов водорода образуется весьма прочная молекула метана. Электронное строение молекулы метана см. рис. 3.11.

Метан — газ без цвета и запаха, легче воздуха, малорастворим в воде. Предельные углеводороды *способны* гореть, образуя оксид углерода (IV) и воду. Метан горит бледным синеватым пламенем:



В смеси с воздухом (или с кислородом, особенно в соотношении по объему 1: 2, что видно из уравнения реакции) метан образует взрывчатые смеси. Поэтому он опасен как в быту (утечка газа через краны), так и в шахтах. При неполном сгорании метана образуется сажа. Так ее получают в промышленных условиях. В присутствии катализаторов при окислении метана получают метиловый спирт и формальдегид (см. § 17.2 и 17.6).

При сильном нагревании метан распадается по уравнению:



В печах специальной конструкции распад метана может быть осуществлен до промежуточного продукта — ацетилена:

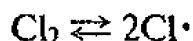


Себестоимость такого ацетилена почти в два раза ниже себестоимости ацетилена, полученного из карбида кальция.

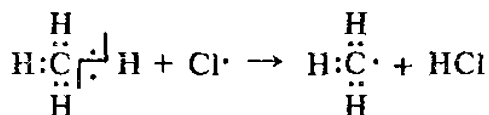
Конверсией метана с водяным паром получают водород (см. § 8-2).

Для метана характерны реакции замещения. На свету при обычной температуре галогены — хлор и бром — постепенно (по стадиям) вытесняют из молекулы метана водород, образуя так называемые *галогенопроизводные*. Атомы хлора замещают атомы водорода в ней с образованием смеси различных соединений: CH_3Cl — хлорметана (хлористого метила), CH_2Cl_2 — дихлорметана (хлористого метилена), CHCl_3 — трихлорметана (хлороформа), CCl_4 — тетрахлорметана (четырёххлористого углерода). Из этой смеси каждое соединение может быть выделено. Важное значение имеют хлороформ и тетрахлорметан как растворители смол, жиров, каучука и других органических веществ.

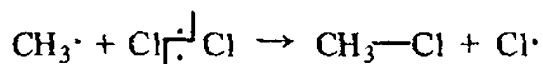
Образование галогенопроизводных метана протекает по цепному свободнорадикальному механизму. Под действием света молекулы хлора распадаются на неорганические радикалы:



Неорганический радикал $\text{Cl}\cdot$ отрывает от молекулы метана атом водорода с одним электроном, образуя HCl и свободный радикал $\text{CH}_3\cdot$:

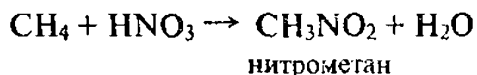


Свободный радикал взаимодействует с молекулой хлора Cl_2 , образуя галогенопроизводное и радикал хлора:



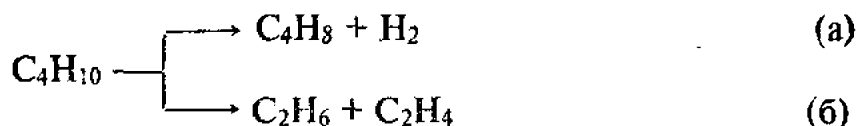
Радикал хлора снова продолжает цепь превращений и т. д.

Метан при обычной температуре обладает большой стойкостью к кислотам, щелочам и многим окислителям. Однако он вступает в реакцию с азотной кислотой:



Метан не способен к реакциям присоединения, поскольку в его молекуле все валентности насыщены.

Приведенные реакции замещения сопровождаются разрывом связей С—Н. Однако известны процессы, при которых происходит не только расщепление связей С—Н, но и разрыв цепи углеродных атомов (у гомологов метана). Эти реакции протекают при высоких температурах и в присутствии катализаторов. Например:



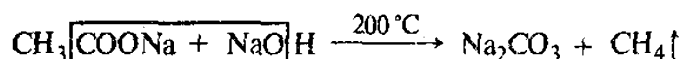
Процесс (а) называется *дегидрогенизацией*, процесс (б) — *крекингом*.

Окислением предельных углеводородов получают кислоты: уксусную кислоту из бутана (см. § 17.12) и жирные кислоты с большой молекулярной массой из парафина (см. § 17.15).

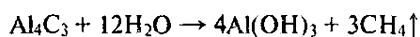
Получение алканов. Метан широко распространен в природе. Он является главкой составной частью многих горючих газов как природных (90—98%), так и искусственных, выделяющихся при сухой перегонке дерева, торфа, каменного угля, а также при крекинге нефти. Природные газы, особенно попутные газы нефтяных месторождений, помимо метана содержат этан, пропан, бутан и пентан.

Метан выделяется со дна болот и из каменноугольных пластов в рудниках, где он образуется при медленном разложении растительных остатков без доступа воздуха. Поэтому метан часто называют *болотным* или *рудничным газом*.

В лабораторных условиях метан получают при нагревании смеси ацетата натрия с гидроксидом натрия:

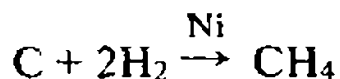


или при взаимодействии карбида алюминия с водой:

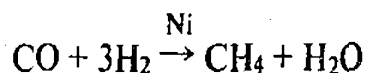


В последнем случае метан получается весьма чистым.

Метан может быть получен из простых веществ при нагревании в присутствии катализатора:

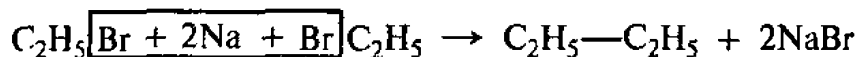


также синтезом на основе водяного газа

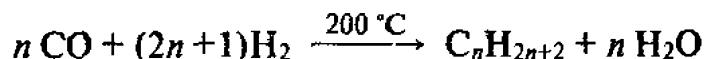


Этот способ имеет промышленное значение. Однако используют обычно метан природных газов или газов, образующихся при коксовании каменных углей и при переработке нефти.

Гомологи метана, как и метан, в лабораторных условиях получают прокаливанием солей соответствующих органических кислот с щелочами. Другой способ — реакция Вюрца, т. е. нагревание моногалогенопроизводных с металлическим натрием, например:



В технике для получения синтетического бензина (смесь углеводородов, содержащих 6—10 атомов углерода) применяют синтез из оксида углерода (II) и водорода в присутствии катализатора (соединения кобальта) и при повышенном давлении. Процесс можно выразить уравнением



Применение алканов. Зная свойства метана, можно составить представление о его применении. Оно весьма разнообразно. Благодаря большой теплотворной способности метан в больших количествах расходуется в качестве топлива (в быту — бытовой газ и в промышленности). Широко применяются получаемые из него вещества: водород, ацетилен, сажа. Он служит исходным сырьем для получения формальдегида, метилового спирта, а также различных синтетических продуктов.

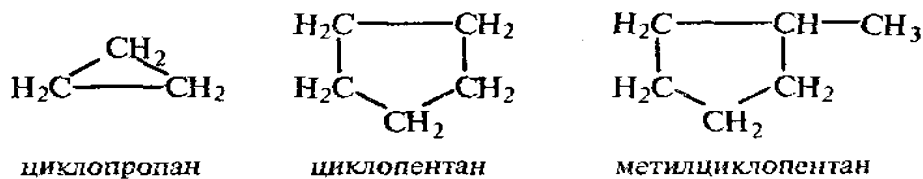
Большое промышленное значение имеет окисление высших предельных углеводородов — парафинов с числом углеродных атомов 20—25. Этим путем получают синтетические жирные кислоты с различной длиной цепи, которые используются для производства мыл, различных моющих средств, смазочных материалов, лаков и эмалей.

Жидкие углеводороды используются как горючее (они входят в состав бензина и керосина). Алканы широко используются в органическом синтезе.

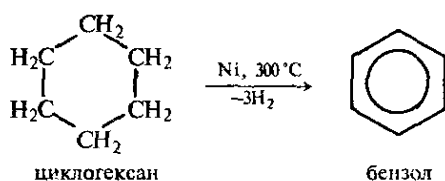
Циклоалканы

Помимо предельных углеводородов с открытой цепью, имеются предельные углеводороды с замкнутой (циклической) цепью. Они имеют несколько

названий: *циклоалканы, циклопарафины, нафтен ы, циклоны, полиметилены.*
 Примеры таких соединений:



Молекулы циклоалканов содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие алканы (за счет их отщепления замыкается углеродное кольцо). Поэтому общая формула циклоалканов C_nH_{2n} . Циклоалканы были выделены из бакинской нефти и подробно изучены В. В. Марковниковым. По химическим свойствам они близки к алканам: горючи, химически малоактивны, атомы водорода замещаются галогенами. Трех- и четырехчленные циклоалканы менее прочны, чем пяти- и шестичленные. Из химических свойств циклоалканов выделим очень важную реакцию дегидрогенизации циклогексана (отщепления водорода) с образованием бензола (см. § 16.12):

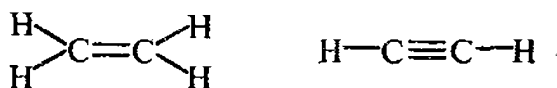


Циклоалканы и их гомологи относятся к карбоциклическим соединениям.

Непредельные углеводороды

Непредельными называются углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойными или тройными связями. Их также называют ненасыщенными углеводородами, так как их молекулы имеют меньшее число атомов водорода, чем насыщенные.

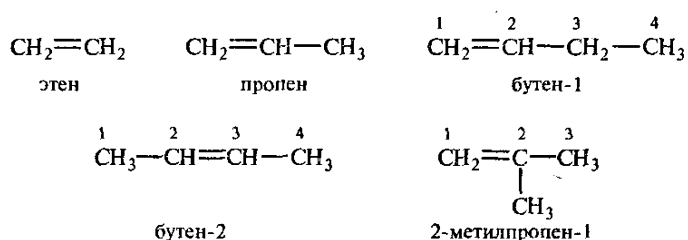
Первыми представителями гомологических рядов непредельных углеводородов являются этилен (с двойной связью) и ацетилен (с тройной связью):



Электронная природа двойных и тройных связей рассмотрена в §3.2 и 10.2.

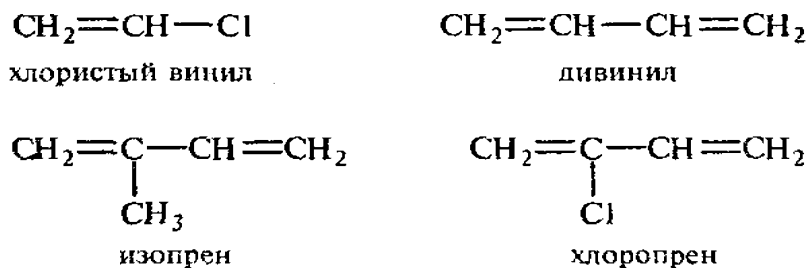
Двойная связь состоит из одной σ -связи и одной π -связи. По своей природе π -связь резко отличается от σ -связи — π -связь менее прочная вследствие перекрывания электронных облаков вне плоскости молекулы (см. рис. 10.2). И хотя двойная связь изображается двумя одинаковыми черточками, всегда следует учитывать их неравноценность. Тройная связь состоит из одной σ -связи и двух π -связей, Это обуславливает некоторые специфические свойства ацетилена и его гомологов. Как следует из электронного строения, кратные связи (двойные и тройные) сравнительно легко (легче, чем одинарные) разрываются при химическом взаимодействии.

Гомологические ряды непредельных углеводородов. Соединения гомологического ряда этилена изображаются общей формулой C_nH_{2n} . Названия гомологов по рациональной номенклатуре производятся от названий соответствующих предельных углеводородов путем замены окончания—*анна-илен*. Например: этан C_2H_6 — этилен C_2H_4 , пропан C_3H_8 — пропилен C_3H_6 и т. д. По заместительной номенклатуре названия этиленовых углеводородов производят от названий предельных углеводородов, заменяя окончание-*ан* на-*ен* (*ен* — двойная связь) с указанием номера атома углерода при двойной связи (главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена двойная связь). Например:



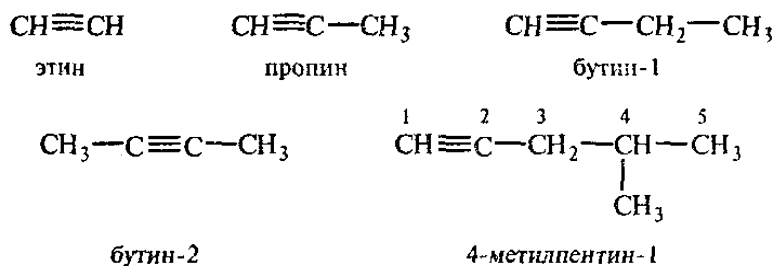
Общее международное название этиленовых углеводородов — *алкены*. Непредельные углеводороды ряда этилена, содержащие одну двойную связь, называются *олефинами*.

Радикал этилена $\text{CH}_2=\text{CH}-$, называемый *винилом*, является составной частью ряда молекул. Например:



Гомологический ряд ацетилена выражается формулой C_nH_{2n-2} . Гомологи рассматривают как производные ацетилена и называют метилацетилен (C_3H_4), этилацетилен (C_4H_6) и т. д.

Названия ацетиленовых углеводородов по заместительной номенклатуре производят от названий предельных углеводородов, заменяя окончание *-ан* на *-ин*. Главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена тройная связь. Например:



Общее название ацетиленовых углеводородов по заместительной номенклатуре — *алкины*.

Химические свойства непредельных углеводородов рассматриваются на примерах этилена и ацетилена.

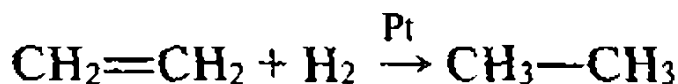
Этилен и его гомологи

Свойства. Этилен — первый член гомологического ряда — бесцветный газ с очень слабым сладковатым запахом, немного легче воздуха, малорастворим в воде.

По химическим свойствам этилен резко отличается от метана, что обусловлено электронным строением его молекулы. Имея в молекуле двойную связь, состоящую из σ – и-связей, этилен способен присоединять два одновалентных атома или радикала за счет разрыва π -связи.

Способность к реакциям присоединения характерна для всех алкенов. Рассмотрим наиболее типичные из них.

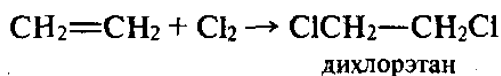
1. Присоединение водорода. Эта реакция протекает в присутствии катализатора — мелко раздробленного никеля, платины или палладия — при комнатной температуре:



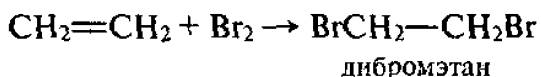
Присоединение водорода к веществу называется реакцией гидрирования или гидрогенизации.

При гидрогенизации олефины превращаются в предельные углеводороды..

2. Присоединение галогенов. Реакция протекает при обычных условиях.
Например:

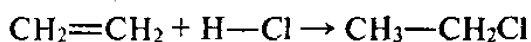


Дихлорэтан — жидкость, хорошо растворяет органические вещества.



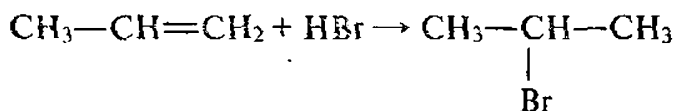
Реакция присоединения брома служит качественной реакцией на непредельные углеводороды. О наличии последних судят по обесцвечиванию красно-бурой окраски бромной воды.

3. Присоединение галогеноводородов:

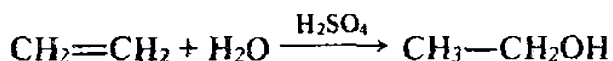


Легко сделать вывод, что галогенопроизводные углеводородов, например хлористый этил $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$, можно получить двумя путями: или присоединением к этилену хлороводорода, или замещением водорода в этане на хлор.

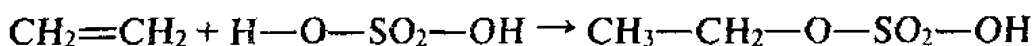
Присоединение галогеноводородов к гомологам этилена происходит *по правилу В. В. Марковникова*: атом водорода становится к наиболее гидрогенизованному атому углерода, а атом галогена — к наименее гидрогенизованному. Например:



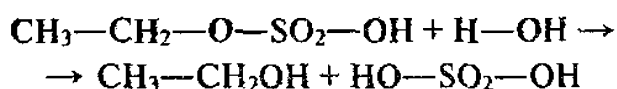
4. Присоединение воды (реакция гидратации). Реакция протекает в присутствии катализатора — серной кислоты:



Это суммарное уравнение реакции. В действительности реакция протекает в две стадии. Сначала происходит присоединение серной кислоты к этилену по месту разрыва двойной связи с образованием этилсерной кислоты:



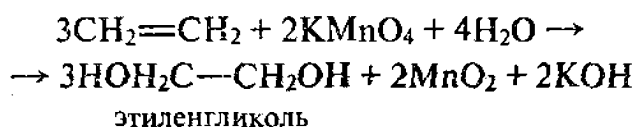
Затем этилсерная кислота, взаимодействуя с водой, образует спирт и кислоту:



В настоящее время реакция присоединения воды к этилену в присутствии твердых катализаторов используется для промышленного получения этилового

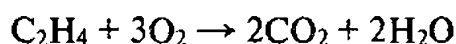
спирта из непредельных углеводородов, содержащихся в газах крекинга нефти (попутных газах), а также в коксовых газах.

Важным химическим свойством этилена и его гомологов является способность легко окисляться уже при обычной температуре. При этом окислению подвергаются оба атома углерода, соединенные двойной связью. Если этилен пропускать через водный раствор перманганата калия KMnO_4 , то характерная фиолетовая окраска последнего исчезает, происходит окисление этилена перманганатом калия:



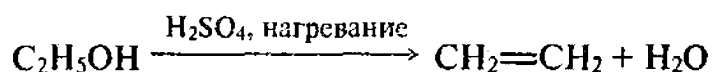
Эта реакция используется для установления непредельности органического вещества — наличия в нем двойных или тройных связей.

Этилен горит светящимся пламенем с образованием оксида углерода (IV) и воды:

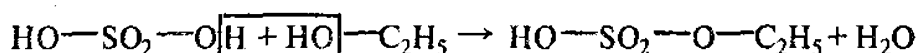


Для этилена, как и для всех непредельных углеводородов, характерны реакции полимеризации (см. § 16.7).

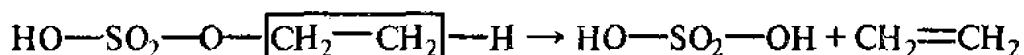
Получение. В лабораторных условиях этилен получают при нагревании этилового спирта с водоотнимающими веществами (концентрированной серной кислотой, оксидом фосфора (V) и др.)



Это процесс, обратный получению спирта из этилена (см. выше). Его можно представить так. Сначала спирт взаимодействует с серной кислотой, образуя этилсерную кислоту и воду:



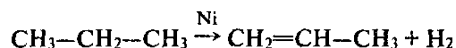
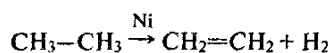
Затем этилсерная кислота при температуре 180—200° С распадается на серную кислоту и этилен:



Олефины получают также при нагревании галогенопроизводных с концентрированным спиртовым раствором щелочи:



В промышленных условиях этилен и его гомологи выделяют из газов крекинга нефти. Весьма важный способ их получения — дегидрирование соответствующих предельных углеводородов над никелевым катализатором:

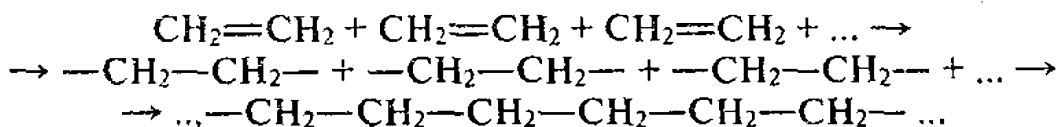


Применение. Этилен применяется для получения этилового спирта, полиэтилена. Он ускоряет созревание плодов (помидоров, цитрусовых и др.) при введении небольших количеств его в воздух теплиц. Этилен и его гомолога используются как химическое сырье для синтеза многих органических веществ.

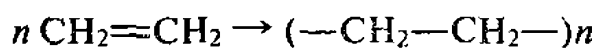
Реакция полимеризации. Полиэтилен

Полимеризация — это последовательное соединение одинаковых молекул в более крупные. Простой случай реакции полимеризации рассмотрен на примере оксида азота (IV) (см. § 10.6).

Реакции полимеризации особенно характерны для непредельных соединений. Так, например, из этилена образуется высокомолекулярное вещество — полиэтилен. Соединение молекул этилена происходит по месту разрыва двойной связи:



Сокращенно уравнение этой реакции записывается так:



К *концам* таких молекул (макромолекул) присоединяются какие-нибудь свободные атомы или радикалы (например, атомы водорода из этилена). Продукт реакции полимеризации называется *полимером* (от греческого поли — много, мерос — часть), а исходное вещество, вступающее в реакцию полимеризации, называется *мономером*.

Полимер — вещество с очень высокой молекулярной массой, молекула которого состоит из большого числа повторяющихся группировок, имеющих одинаковое строение. Эти группировки называют *элементарными звеньями* или *структурными единицами*. Например, элементарным звеном полиэтилена является группировка атомов —CH₂—CH₂—.

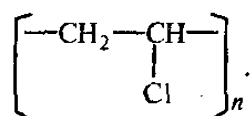
Число элементарных звеньев, повторяющихся в макромолекуле, называется *степенью полимеризации* (обозначается *n*). В зависимости от степени полимеризации из одних и тех же мономеров можно получать вещества с различными свойствами. Так, полиэтилен с короткими цепями (*n* = 20) является жидкостью, обладающей смазочными свойствами. Полиэтилен с длиной цепи в 1500—2000 звеньев представляет собой твердый, но гибкий пластический материал, из которого можно получать пленки, изготавливать бутылки и другую посуду, эластичные трубы и т. д. Наконец, полиэтилен с длиной цепи в 5—6 тыс. звеньев является твердым веществом, из которого можно готовить литые изделия, жесткие трубы, прочные нити.

Если в реакции полимеризации принимает участие небольшое число молекул, то образуются низкомолекулярные вещества, например димеры, тримеры и т. д. Условия протекания реакций полимеризации весьма различные. В некоторых случаях необходимы катализаторы и высокое давление. Но главным фактором является строение молекулы мономера. В реакцию полимеризации вступают непредельные (ненасыщенные) соединения за счет разрыва кратных связей.

Структурные формулы полимеров кратко записывают так: формулу элементарного звена заключают в скобки и справа внизу ставят букву *n*. Например, структурная формула полиэтилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Легко заключить, что название полимера складывается из названия мономера и приставки поли-, например полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и т. д.

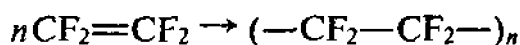
С помощью реакций полимеризации получают высокомолекулярные синтетические вещества, например полиэтилен, политетрафторэтилен (тефлон), полистирол, синтетические каучуки и др. Они имеют огромное народнохозяйственное значение.

Поливинилхлорид — продукт полимеризации хлористого винила (винилхлорида) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. Структурная формула



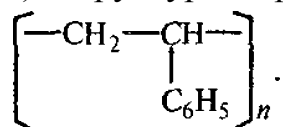
Этот полимер обладает ценными свойствами: он негорюч, устойчив к действию химических реагентов, легко окрашивается. Из пластмасс на его основе изготавливают клеенки, плащи, портфели, искусственную кожу для обуви и т. п. Широко применяется для изоляции проводов и кабелей.

Тефлон — продукт полимеризации тетрафторэтилена:



Это самое инертное органическое вещество (на него оказывают воздействие только расплавленные калий и натрий). Обладает высокой морозо- и теплоустойчивостью.

Полистирол — твердое прозрачное упругое вещество. Получается полимеризацией стирола (см. § 16.11). Структурная формула



Полистирол широко используется в качестве диэлектрика в электро- и радиотехнике. Идет на изготовление кислотоупорных труб, тары, а также бытовых изделий — расчесок, игрушек и др. Из него готовят легкие пористые пластмассы — пенопласты.

Наряду с реакциями полимеризации для получения высокомолекулярных соединений широко используются реакции *поликонденсации* (§ 17.8).

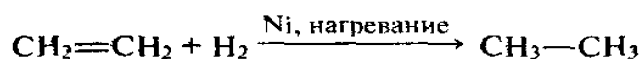
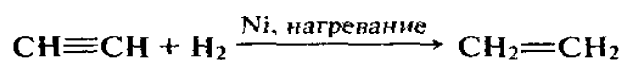
Ацетилен и его гомологи

Свойства. Ацетилен — первый член гомологического ряда ацетиленовых углеводородов — бесцветный газ, легче воздуха, малорастворим в воде. Как уже отмечалось, его углеродные атомы, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации (см. § 3.2 и рис. 3.6). Молекула ацетилена имеет линейное строение, а атомы углерода в ней соединены одной σ - и двумя π -связями, причем π -связи расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

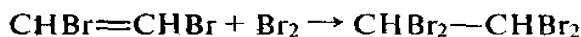
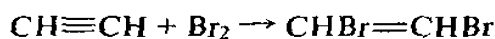
По химическим свойствам ацетилен во многом аналогичен этилену. Для него характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

Реакции присоединения протекают аналогично соответствующим реакциям олефинов. Они протекают в две стадии: сначала идет присоединение по месту одной π -связи с образованием производных олефинов, а затем по месту второй π -связи с образованием производных алканов.

5. Присоединение водорода происходит при нагревании в присутствии никелевого катализатора. Реакция протекает в две стадии: сначала образуется этилен, а затем — этан:

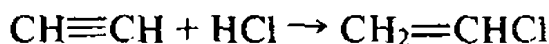


2. Присоединение галогенов протекает очень легко (также в две стадии):

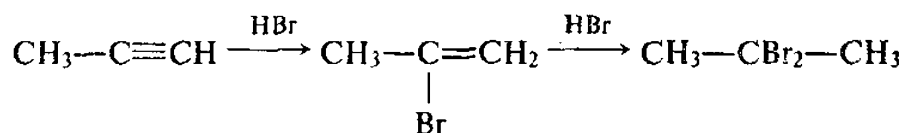


Бромная вода при этом обесцвечивается. Обесцвечивание бромной воды служит качественной реакцией на ацетилен, как и на все непредельные углеводороды.

6. Присоединение галогеноводородов. Важное значение имеет реакция присоединения хлороводорода:

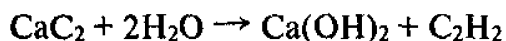


Получаемый продукт — хлористый винил (или винил хлорид) — подобно этилену легко полимеризуется, а потому широко применяется в производстве поливинилхлоридных смол. Присоединение галогеноводородов к гомологам ацетилена осуществляется по правилу Марковникова:



4. Присоединение воды протекает в присутствии солей ртути (II) — HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ — с образованием уксусного альдегида (при обычных условиях ацетилен с водой не взаимодействует):

Получение. В промышленности и в лаборатории ацетилен получают из карбида кальция при взаимодействии последнего с водой:



В больших количествах его получают из метана:

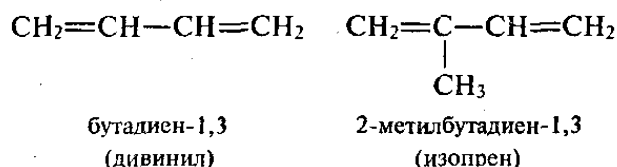


Применение. Ацетилен применяется в качестве исходного сырья для многих промышленных химических синтезов. Из него получают уксусную кислоту, синтетический каучук, поливинилхлоридные смолы. Тетрахлорэтан $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$ — продукт присоединения хлора к ацетилену — служит хорошим растворителем жиров и многих органических веществ и, что очень важно, безопасен в пожарном отношении. Ацетилен используют для автогенной сварки металлов.

Диеновые углеводороды

Углеводороды, содержащие в углеродной цепи две двойные связи, называются *диеновыми*. Их состав может быть выражен общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Они изомерны ацетиленовым углеводородам.

Названия диеновых углеводородов производят от предельных углеводородов, в которых последняя буква заменяется окончанием-*диен*. Цифрами указывается место расположения двойных связей в цепи. Например (в скобках даны тривиальные названия):

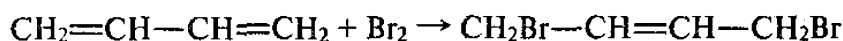


Общее международное название диеновых углеводородов — *алкадиены*. Для алкадиенов возможна изомерия углеродной цепи и положения двойных связей.

Большое применение имеют алкадиены, в молекулах которых двойные связи разделены простой связью, это — дивинил, или бутадиен-1,3 (легко сжигающийся газ), и изопрен, или 2-метилбутадиен-1,3 (жидкость с низкой температурой кипения).

По химическим свойствам бутадиен и изопрен аналогичны непредельным углеводородам — для них характерны реакции присоединения. Обычно

присоединение происходит по концам молекулы этих диенов. Так, при взаимодействии с бромом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода присоединяются атомы брома, а свободные валентности образуют двойную связь, т. е. в результате присоединения происходит перемещение двойной связи:



При избытке брома может быть присоединена еще одна молекула его по месту оставшейся двойной связи.

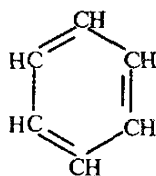
Однако бутадиеновый каучук уступает натуральному как по эластичности, так и по износостойкости. В настоящее время освоено производство изопренового каучука стереорегулярного строения (в нем метильные группы расположены в строго определенном порядке), аналогичного по структуре натуральному каучуку. Получен также и бутадиеновый каучук стереорегулярного строения, это так называемый дивиниловый каучук. Каучуки стереорегулярного строения — изопреновый и дивиниловый — близки по свойствам к натуральному каучуку, а дивиниловый по стойкости к истиранию даже превосходит его.

Для улучшения качества натуральных и синтетических каучуков их превращают в резину. Резина — это вулканизированный каучук. Сущность вулканизации состоит в том, что атомы серы присоединяются к линейным (нитевидным) молекулам каучука по месту двойных связей и как бы сшивают эти молекулы друг с другом. В результате вулканизации липкий и непрочный каучук превращается в упругую и эластичную резину. Резина прочнее каучука и более устойчива к изменению температуры.

Ароматические углеводороды (арены)

Ароматическими называются соединения, в молекуле которых имеется циклическая группа атомов с особым характером связи — ядро бензола. Международное название ароматических углеводородов — арены.

Простейшим представителем аренов является бензол C_6H_6 . Формула, отражающая строение молекулы бензола, была впервые предложена немецким химиком Кекуле (1865):



Атомы углерода в молекуле бензола образуют правильный плоский шестиугольник, хотя обычно его рисуют вытянутым.

Окончательно строение молекулы бензола подтверждено реакцией образования его из ацетилена (см. § 16.12). В структурной формуле изображается по три одинарных и три двойных чередующихся углерод-углеродных связей. Но такое изображение

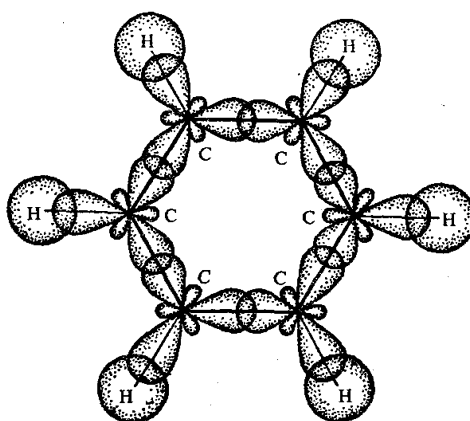


Рис. 16.1. Схема образования σ -связей в молекуле бензола

не передает истинного строения молекулы. В действительности углерод-углеродные связи в бензоле равноценны, и они обладают свойствами, не похожими на свойства ни одинарных, ни двойных связей. Эти особенности объясняются электронным строением молекулы бензола.

Электронное строение бензола. Каждый атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации (см. § 3.2). Он связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя связями. В результате образуется плоский шестиугольник, где все шесть атомов углерода и все σ -связи C—C и C—H лежат в одной плоскости (рис. 16.1). Электронное облако четвертого электрона (p -электрона), не участвующего в гибридизации, имеет форму гантели и ориентировано перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Такие p -электронные облака соседних атомов углерода перекрываются над и под плоскостью кольца (рис. 16.2). В результате шесть p -электронов образуют общее электронное облако и единую химическую связь для всех атомов углерода. Две области большой электронной плоскости расположены по обе стороны плоскости связей (рис. 16.3).

π -Электронное облако обуславливает сокращение расстояния между атомами углерода. В молекуле бензола они одинаковы и равны 0,14 нм. В случае простой и двойной связи эти расстояния составили бы соответственно 0,154 и 0,134 нм. Значит, в молекуле

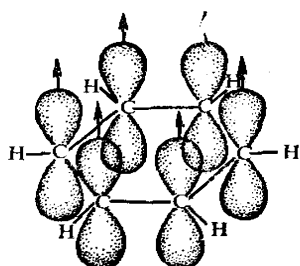


Рис. 16.2. Схема образования π -связей в молекуле бензола

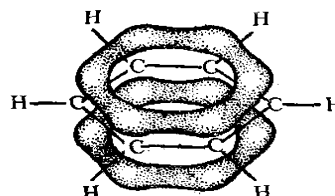
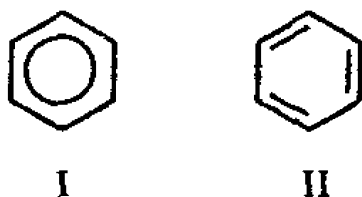


Рис. 16.3. σ - и π -Связи в молекуле бензола

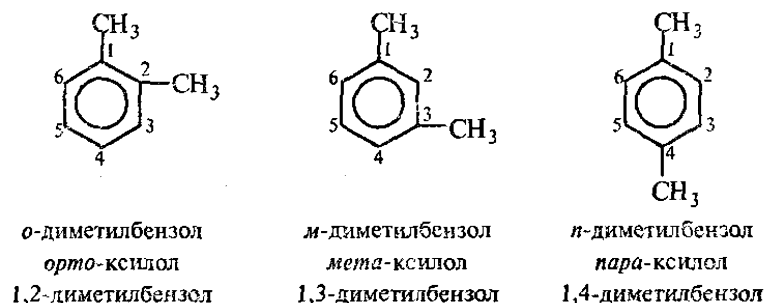
бензола нет простых и двойных связей. Молекула бензола — устойчивый шестичленный цикл из одинаковых СН-групп, лежащих в одной плоскости. Все связи между атомами углерода в бензоле *равноценны*, чем и обусловлены характерные свойства бензольного ядра. Наиболее точно это отражает структурная формула

бензола в виде правильного шестиугольника с окружностью внутри (I). (Окружность символизирует равноценность связей между атомами углерода.) Однако часто пользуются и формулой Кекуле с указанием двойных связей (II):

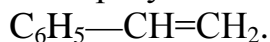


Гомологический ряд бензола. Гомологический ряд бензола имеет общую формулу C_nH_{2n-6} . Гомологи можно рассматривать как производные бензола, в котором один или несколько атомов водорода замещены различными углеводородными радикалами. Например, $C_6H_5-CH_3$ — метилбензол или толуол, $C_6H_4(CH_3)_2$ диметилбензол или ксилол, $C_6H_5-C_2H_5$ — этилбензол и т. д.

Так как в бензоле все углеродные атомы равноценны, то у первого его гомолога — толуола — изомеры отсутствуют. У второго гомолога — диметилбензола — имеются три изомера, отличающиеся взаимным расположением метильных групп (заместителей). Это *орто*- (сокращенно *о*-), или 1,2-изомер, в нем заместители находятся у соседних атомов углерода. Если заместители разделены одним атомом углерода, то это *мета*- (сокращенно *м*-) или 1,3-изомер, а если они разделены двумя атомами углерода, то это *пара*- (сокращенно *п*-) или 1,4-изомер. В названиях заместители обозначаются буквами (*о*-, *м*-, *п*-) или цифрами. Например



Стирол. При замещении в молекуле бензола одного атома водорода на радикал винил образуется винилбензол, или стирол:



Стирол — бесцветная жидкость с приятным запахом, легче воды, кипит при 145 °С. Сохраняет свойства непредельных углеводородов: обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия (за счет двойной связи в винильном радикале).

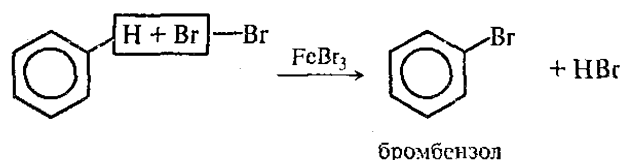
Стирол очень легко полимеризуется, образуя полистирол (§ 16.7). Особенно ценна его способность к совместной полимеризации с бутадиеном, в результате которой получают различные сорта бутадиенстирольных каучуков (жаро- и морозоустойчивые, прочные на износ, высокоэластичные, устойчивые к маслам). Из них изготавливают шины, ленты для транспортеров, эскалаторов, облегченную микропористую подошву и др.

Бензол и его гомологи

Свойства. Бензол — бесцветная, летучая, огнеопасная жидкость со своеобразным *запахом*. В воде практически нерастворим. Горит сильно коптящим пламенем. Пары бензола с воздухом образуют взрывчатую смесь. Жидкий бензол и пары бензола ядовиты. При обычных условиях большинство ароматических углеводородов также представляют собой бесцветные жидкости, нерастворимые в воде, обладающие характерным запахом.

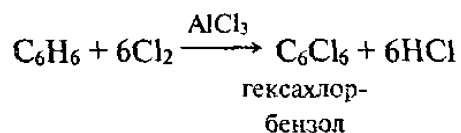
По химическим свойствам бензол и другие ароматические углеводороды отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Наиболее характерны для них реакции замещения атома водорода бензольного ядра. Они протекают легче, чем у предельных углеводородов. Таким путем получают множество органических соединений. Так, при взаимодействии бензола с бромом

(в присутствии катализатора FeBr_2) атом водорода замещается атомом брома:



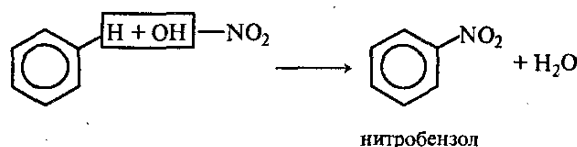
Бромбензол — бесцветная жидкость, нерастворимая в воде.

При другом катализаторе можно все атомы водорода в бензоле заместить на галоген. Это происходит, например, при пропускании в бензол хлора в присутствии хлорида алюминия:



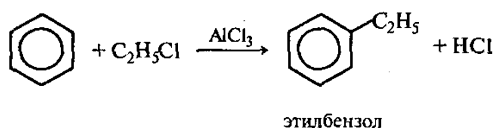
Гексахлорбензол — бесцветное кристаллическое вещество, применяемое для протравливания семян и консервирования древесины.

Если на бензол действовать смесью концентрированных азотной и серной кислот (нитрующей смесью), то атом водорода замещается нитрогруппой — NO_2 :

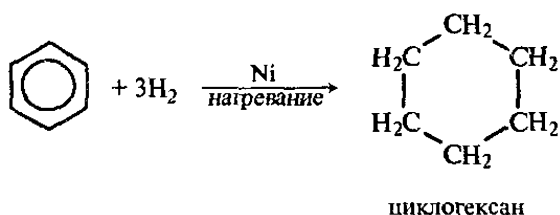


Это реакция нитрования бензола. Нитробензол — бледно-желтая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля, нерастворима в воде, применяется в качестве растворителя, а также для получения анилина.

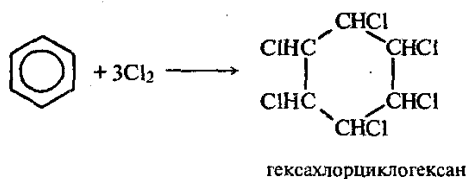
В молекуле бензола можно заместить атом водорода на алкильный радикал действием галогенопроизводных углеводородов в присутствии хлорида алюминия:



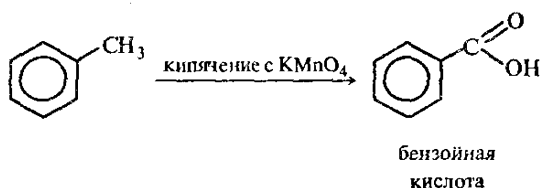
Реакции присоединения к бензолу протекают с большим трудом. Для их протекания необходимы особые условия: повышение температуры и давления, подбор катализатора, *световое* облучение и др. Так, в присутствии катализатора — никеля или платины — бензол гидрируется, т. е. присоединяет водород, образуя циклогексан:



Циклогексан — бесцветная летучая жидкость с запахом бензина, в воде нерастворим. При ультрафиолетовом облучении бензол присоединяет хлор:



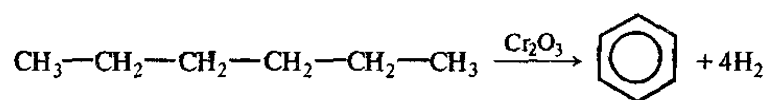
Гексахлорциклогексан, или гексахлоран, — кристаллическое вещество, применяется как сильное средство для уничтожения насекомых. Бензол не присоединяет галогеноводороды и воду. Он очень устойчив к окислителям. В отличие *от непредельных* углеводородов он не обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 . В обычных условиях бензольное кольцо не разрушается и при действии многих других окислителей. Однако гомологи бензола подвергаются окислению легче предельных углеводородов. При этом окислению подвергаются лишь радикалы, связанные с бензольным кольцом:



Таким образом, ароматические углеводороды могут вступать как в реакции замещения, так и в реакции присоединения, однако условия этих превращений значительно отличаются от аналогичных превращений предельных и непредельных углеводородов.

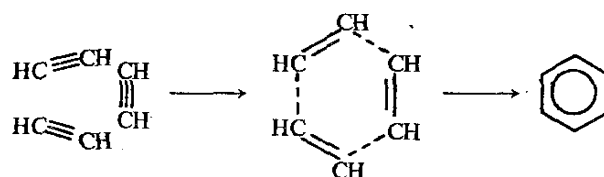
Получение: бензол и его гомологи в больших количествах получают из нефти и каменноугольной смолы, образующейся при сухой перегонке каменного угля (коксовании). Сухая перегонка производится на коксохимических и газовых заводах.

Реакция превращения циклогексана в бензол (дегидрогенизация или дегидрирование) протекает при пропускании его над катализатором (платиновой чернью) при 300 °С (§ 16.4). Предельные углеводороды реакцией дегидрогенизации также можно превращать в ароматические. Например:



Реакции дегидрирования позволяют использовать углеводороды нефти для получения углеводородов ряда бензола. Они указывают на связь между различными группами углеводородов и на взаимное превращение их друг в друга.

По способу Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского бензол можно получить, пропуская ацетилен через нагретую до 600 °С трубку с активированным углем. Весь процесс полимеризации трех молекул ацетилена можно изобразить схемой



Применение. Бензол и его гомологи применяются как химическое сырье для производства лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ. Широко используются как растворители. Бензол в качестве добавки улучшает качество моторного топлива.

Нефть и ее переработка

Нефть — маслянистая жидкость темно-бурого или почти черного цвета с характерным запахом. Она легче воды (пл. 0,73— 0,97 г/см³), в воде практически нерастворима.

По составу нефть — сложная смесь углеводородов различной молекулярной массы, главным образом жидких (в них растворены твердые и газообразные углеводороды). Обычно это углеводороды парафиновые, циклоалканы,

ароматические, соотношение которых в нефти различных месторождений колеблется в широких пределах. Бакинская и эмбинская нефть содержит больше *циклоалканов* (с пяти- и шестичленными кольцами), грозненская и западноукраинская — парафиновых, уральская — ароматических. Кроме углеводородов нефть содержит кислородные, сернистые и азотистые органические соединения.

Сырая нефть обычно не применяется. Для получения из нефти технически ценных продуктов ее подвергают переработке.

Первичная переработка нефти заключается в ее *перегонке*. Перегонку производят на нефтеперерабатывающих заводах после отделения попутных газов. При перегонке нефти получают светлые нефтепродукты: бензин (т. кип. от 40 до 150—200 °С), лигроин (т. кип. 120—240 °С), керосин (т. кип. 150—300 °С), газойль — соляровое масло (т. кип. выше 300 °С), а в остатке — вязкую черную жидкость — мазут. Мазут подвергают дальнейшей переработке. Его перегоняют под уменьшенным давлением (чтобы предупредить разложение) и выделяют смазочные масла: веретенное, машинное, цилиндрическое и др. Из мазута некоторых сортов нефти выделяют вазелин и парафин. Остаток мазута после отгонки называют *нефтяным пеком* или *гудроном*.

Продукты перегонки нефти имеют различное применение. Бензин в больших количествах используется как авиационное и автомобильное топливо. Он состоит обычно из углеводородов, содержащих в молекулах в среднем от 5 до 9 атомов углерода.

Лигроин служит топливом для дизельных двигателей, а также растворителем в лакокрасочной промышленности. Большие количества его перерабатывают в бензин.

Керосин применяется как горючее для реактивных и тракторных двигателей, а также для бытовых нужд. Он состоит из углеводородов, содержащих в молекулах в среднем от 9 до 16 атомов углерода.

Соляровое масло используется как моторное топливо, а смазочные масла — для смазки механизмов.

Вазелин используется в медицине. Он состоит из смеси жидких и твердых углеводородов.

Парафин применяется для получения высших карбоновых кислот (см. § 17.15), для пропитки древесины в производстве спичек и карандашей, для изготовления свечей, гуталина и т. д. Он состоит из смеси твердых углеводородов.

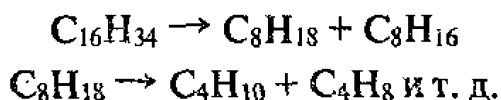
Гудрон — нелетучая темная масса, после частичного окисления применяется для получения асфальта.

Мазут помимо переработки на смазочные масла и бензин используется в качестве котельного жидкого топлива.

При вторичных методах переработки нефти происходит изменение структуры углеводородов, входящих в ее состав. Среди этих методов большое значение имеет *крекинг* (расщепление) углеводородов нефти, проводимый с целью повышения выхода бензина.

Термический крекинг проводится при нагревании исходного сырья (мазута и др.) при температуре 450—550 °С и давлении 2—7 МПа. При этом молекулы углеводородов с большим числом атомов углерода расщепляются на молекулы с

меньшим числом атомов как предельных, так и непредельных углеводородов. Например:



Таким способом получают главным образом автомобильный бензин. Выход его из нефти достигает 70%. Термический крекинг открыт русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г.

Каталитический крекинг производится в присутствии катализаторов (обычно алюмосиликатов) при 450 °С и атмосферном давлении. Этим способом получается авиационный бензин с выходом до 80%. Такому виду крекинга подвергается преимущественно керосиновая и газойлевая фракции нефти. При каталитическом крекинге наряду с реакциями расщепления протекают реакции изомеризации. В результате последних образуются предельные углеводороды с разветвленным углеродным скелетом молекул, что улучшает качество бензина.

Важным каталитическим процессом является ароматизация углеводородов, т. е. превращение парафинов и циклопарафинов в ароматические углеводороды. При нагревании тяжелых фракций нефтепродуктов в присутствии катализатора (платины или молибдена) углеводороды, содержащие 6—8 атомов углерода в молекуле, превращаются в ароматические углеводороды. Эти процессы протекают при риформинге (облагораживании бензинов).

При крекинг-процессах образуется большое количество газов (газы крекинга), которые содержат главным образом предельные и непредельные углеводороды. Эти газы используются в качестве сырья для химической промышленности.

В последние годы (наряду с увеличением выработки топлива и масел) углеводороды нефти широко используются как источник химического сырья. Различными способами из них получают вещества, необходимые для производства пластмасс, синтетического текстильного волокна, синтетического каучука, спиртов, кислот, синтетических моющих средств, взрывчатых веществ, ядохимикатов, синтетических жиров и т. д.

Природные газы и их использование

Природные газы, нефть и каменный уголь — основные источники углеводородов. По запасам природного газа первое место в мире принадлежит России.

В природном газе содержатся углеводороды с низкой молекулярной массой. Он имеет следующий примерный состав (по объему): 80—98% метана, 2—3% его ближайших гомологов — этана, пропана, бутана и небольшое количество примесей — сероводорода, азота, благородных газов, оксида углерода (IV) и паров воды. Так, например, газ Ставропольского месторождения содержит 97,7% метана и 2,3% прочих газов, газ Саратовского месторождения — 93,4% метана, 3,6% этана, пропана, бутана и 3% негорючих газов.

К природным газам относятся и так называемые *попутные* газы, которые обычно растворены в нефти и выделяются при ее добыче. В попутных газах содержится

меньше метана, но больше этана, пропана, бутана и высших углеводородов. Кроме того, в них присутствуют в основном те же примеси, что и в других природных газах, не связанных с залежами нефти, а именно: сероводород, азот, благородные газы, пары воды, углекислый газ.

Раньше попутные газы не находили применения и при добыче нефти сжигались факельным способом. В настоящее время их стремятся улавливать и использовать как в качестве топлива, так и, главным образом, в качестве ценного химического сырья. Из попутных газов, а также газов крекинга нефти путем перегонки при низких температурах получают индивидуальные углеводороды. Из пропана и бутана путем дегидрирования получают непредельные углеводороды — пропилен, бутилен и бутадиен, из которых затем синтезируют каучуки и пластмассы.

Природный газ широко используется как дешевое топливо с высокой теплотворной способностью (при сжигании 1 м^3 выделяется до 54 400 кДж). Это один из лучших видов топлива для бытовых и промышленных нужд. Кроме того, природный газ служит ценным сырьем для химической промышленности.

Разработано много способов переработки природных газов. Главная задача этой переработки — превращение предельных углеводородов в более активные — непредельные, которые затем переводят в синтетические полимеры (каучук, пластмассы). Кроме того, окислением углеводородов получают органические кислоты, спирты и другие продукты.

В последние годы значительно возросло производство газов путем переработки каменных углей, торфа и сланцев. Уголь, так же как и природные газы и нефть, является источником энергии и ценным химическим сырьем.

Основной метод переработки каменного угля — коксование (сухая перегонка). При коксовании (нагревании до 1000—1200 °С без доступа воздуха) получают различные продукты: кокс, каменноугольная смола, аммиачная вода и коксовый газ. Примерный состав коксового газа: 60% водорода, 25% метана, 5% оксида углерода (II), 4% азота, 2% оксида азота (IV), 2% этилена и 2% прочих газов.

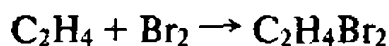
Коксовый газ применяют для обогривания коксовых печей (при сгорании 1 м^3 выделяется около 18 000 кДж), но в основном его подвергают химической переработке. Так, из него выделяют водород для синтеза аммиака, используемого затем для получения азотных удобрений.

Каменноугольная смола служит источником ароматических углеводородов. Ее подвергают ректификационной перегонке и получают бензол, толуол, ксилол, нафталин, а также фенолы, азотсодержащие соединения и др. Пек — густая черная масса, оставшаяся после перегонки смолы, используется для приготовления электродов и кровельного толя.

Решение типовых задач

Задача 1. Смесь этана и этилена объемом 200 мл (нормальные условия) обесцветила бромную воду массой 25 г. Рассчитайте объемную долю этилена в смеси, если массовая доля брома в бромной воде равна 3,2%.

Решение. С бромной водой легко взаимодействует только этилен с образованием 1,2-дибромэтана:



Определяем массу и количество вещества молекулярного брома, содержащегося в бромной воде:

$$m(\text{Br}_2) = \frac{m \cdot w(\text{Br}_2)}{100}; \quad m(\text{Br}_2) = \frac{25 \cdot 3,2}{100} \text{ г} = 0,8 \text{ г};$$

$$n(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)}; \quad n(\text{Br}_2) = \frac{0,8}{160} \text{ моль} = 0,005 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{Br}_2); \quad n(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,005 \text{ моль}.$$

Вычисляем объем этилена при нормальных условиях:

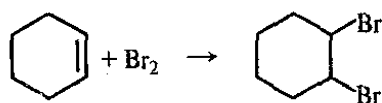
$$V(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot V_m; \quad V(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,005 \cdot 22,4 \text{ л} = 0,112 \text{ л} = 112 \text{ мл}.$$

Рассчитываем объемную долю этилена в исходной газовой смеси:

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_4)}{V(\text{смеси})}; \quad \varphi(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{112}{200} = 0,56, \text{ или } 56\%.$$

Задача 2. Смесь бензола с циклогексаном массой 5 г обесцвечивает бромную воду массой 125 г (массовая доля брома 3,2%). Определите массу воды, которая образуется при сжигании в кислороде той же смеси массой 20 г.

Решение. С бромной водой взаимодействует только один компонент смеси — циклогексен:



Определяем массу и количество вещества брома, вступившего в реакцию:

$$m(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{бромной воды}) \cdot w(\text{Br}_2)}{100}; \quad m(\text{Br}_2) = \frac{125 \cdot 3,2}{100} \text{ г} = 4 \text{ г};$$

$$n(\text{Br}_2) = \frac{m(\text{Br}_2)}{M(\text{Br}_2)}; \quad n(\text{Br}_2) = \frac{4}{160} \text{ моль} = 0,025 \text{ моль}.$$

Вычисляем количество вещества циклогексена (обозначаем его буквой Ц), вступившего в реакцию с бромом. Из уравнения реакции (а) следует

$$n(\text{Ц}) = n(\text{Br}_2); \quad n(\text{Ц}) = 0,025 \text{ моль.}$$

Рассчитываем массу и массовую долю циклогексена в смеси:

$$m(\text{Ц}) = n(\text{Ц}) \cdot M(\text{Ц}); \quad m(\text{Ц}) = 0,025 \cdot 82 \text{ г} = 2,05 \text{ г};$$

$$w(\text{Ц}) = \frac{m(\text{Ц})}{m}; \quad w(\text{Ц}) = \frac{2,05}{5} = 0,41.$$

Массовая доля бензола (Б) в смеси двух веществ равна

$$w(\text{Б}) = 1 - w(\text{Ц}); \quad w(\text{Б}) = 1 - 0,41 = 0,59.$$

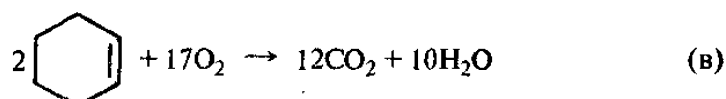
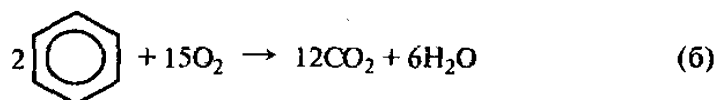
Определяем массу и количество вещества бензола в образце смеси массой $m' = 20$ г:

$$m'(\text{Б}) = m'w(\text{Б}); \quad m'(\text{Б}) = 20 \cdot 0,59 \text{ г} = 11,8 \text{ г};$$

$$n'(\text{Б}) = \frac{m'(\text{Б})}{M(\text{Б})}; \quad n'(\text{Б}) = \frac{11,8}{78} \text{ моль} \approx 0,15 \text{ моль.}$$

Аналогично для циклогексена получаем $m'(\text{Ц}) = 8,2$ г и $n'(\text{Ц}) = 0,1$ моль.

Составляем уравнения реакции горения бензола и циклогексена:



На основании уравнения реакции (б) записываем

$$\frac{n'(\text{Б})}{n_{\text{б}}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3};$$

$$n_{\text{б}}(\text{H}_2\text{O}) = 3n'(\text{Б}); \quad n_{\text{б}}(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 0,15 \text{ моль} = 0,45 \text{ моль.}$$

Используя уравнение реакции (в), пишем

$$n_{\text{в}}(\text{H}_2\text{O}) = 5n'(\text{Ц}); \quad n_{\text{в}}(\text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 0,1 \text{ моль} = 0,5 \text{ моль.}$$

Общее количество вещества воды, выделившейся при горении смеси массой 20 г, составляет

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{б}}(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{в}}(\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}_2\text{O}) = (0,45 + 0,5) \text{ моль} = 0,95 \text{ моль.}$$

Вычисляем массу полученной воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}); \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 0,95 \cdot 18 \text{ г} = 17,1 \text{ г.}$$

Задача 3. При сжигании углеводорода, количество вещества которого равно 0,1 моль, образовались оксид углерода (IV) объемом 6,72 л (нормальные условия) и вода массой 7,2 г. Определите формулу углеводорода.

Решение. Вычисляем количество вещества оксида углерода (IV), полученного при горении углеводорода:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m}; \quad n(\text{CO}_2) = \frac{6,72}{22,4} \text{ моль} = 0,3 \text{ моль.}$$

Количество вещества углерода, содержащегося в сожженном образце углеводорода, равно

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2); \quad n(\text{C}) = 0,3 \text{ моль.}$$

Рассчитываем количество вещества воды, полученной при сжигании углеводорода:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{7,2}{18} \text{ моль} = 0,4 \text{ моль.}$$

Определяем количество вещества водорода, содержавшегося в образце углеводорода:

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}) = 2 \cdot 0,4 \text{ моль} = 0,8 \text{ моль.}$$

Таким образом, образец углеводорода количеством вещества 0,1 моль содержит 0,3 моль углерода и 0,8 моль водорода. Следовательно, 1 моль углеводорода содержит 3 моль С и 8 моль Н, т. е. формула углеводорода C_3H_8 . Это пропан.

Задача 4. Органическое вещество имеет относительную плотность паров по водороду 46. Образец этого вещества массой 13,8 г сожгли, получив оксид углерода (IV) объемом 23,52 л (нормальные условия) и воду массой 10,8 г. Определите формулу органического вещества, учитывая, что оно является ароматическим.

Решение. Вычисляем молярную массу органического вещества (В), используя относительную плотность его паров по водороду:

$$M(\text{B}) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(\text{B}) = 2 \cdot 46 \text{ г/моль} = 92 \text{ г/моль.}$$

Определяем количество вещества В, которое сожгли:

$$n(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})}; \quad n(\text{B}) = \frac{13,8}{92} \text{ моль} = 0,15 \text{ моль.}$$

Рассчитываем количество вещества образовавшегося оксида углерода (IV):

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m}; \quad n(\text{CO}_2) = \frac{23,54}{22,4} \text{ моль} = 0,15 \text{ моль.}$$

Количество вещества углерода в сожженном веществе равно:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2); \quad n(\text{C}) = 1,05 \text{ моль.}$$

Вычисляем количество вещества воды и количество вещества атомного водорода в сожженном веществе:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{10,8}{18} \text{ моль} = 0,6 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}) = 2 \cdot 0,6 \text{ моль} = 1,2 \text{ моль.}$$

Определяем массу атомных углерода и водорода:

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}); \quad m(\text{C}) = 1,05 \cdot 12 \text{ г} = 12,6 \text{ г};$$

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot M(\text{H}); \quad m(\text{H}) = 1,2 \cdot 1 \text{ г} = 1,2 \text{ г};$$

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = (12,6 + 1,2) \text{ г} = 13,8 \text{ г.}$$

Сумма масс углерода и водорода равна массе сожженного вещества, следовательно, других элементов оно не содержит. Таким образом, В — ароматический углеводород, формулу которого можно представить в виде C_xH_y .

Мы определили, что образец C_xH_y , количество вещества которого равно 0,15 моль, содержит 1,05 моль С и 1,2 моль Н. Вычисляем коэффициенты x и y :

$$x = \frac{n(\text{C})}{n(\text{В})}; \quad x = \frac{1,05}{0,15} = 7;$$

$$y = \frac{n(\text{H})}{n(\text{В})}; \quad y = \frac{1,2}{0,15} = 8.$$

Формула ароматического углеводорода C_7H_8 или $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$. Это толуол.

Лекция 1 КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Предельные спирты

К числу кислородсодержащих органических соединений, состоящих из атомов углерода, водорода и кислорода, относятся спирты, фенолы, альдегиды, кетоны,

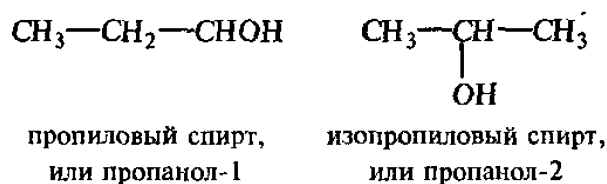
карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, углеводороды и др. Их химические свойства определяются наличием в молекулах различных функциональных групп.

Спирты — это органические соединения, в молекулах которых содержится одна или несколько гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом.

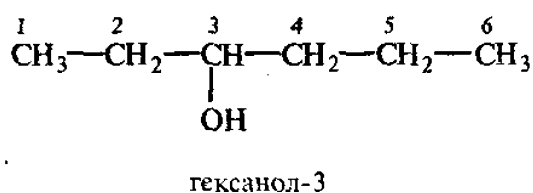
Их можно рассматривать как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены *на* гидроксильные группы.

Номенклатура и изомерия спиртов. Названия спиртов производятся от названий радикалов, а также из названий углеводородов прибавлением окончания-*ол* (международные названия): CH_3OH — метиловый спирт, или метанол, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — этиловый спирт, или этанол, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ — пропиловый спирт, или пропанол, и т. д. Эти спирты образуют гомологический ряд, так как они по составу молекул отличаются друг от друга на гомологическую разность. Общая формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, или R—OH , где R— углеводородный радикал.

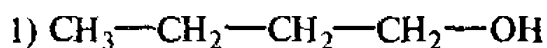
Начиная с третьего представителя гомологического ряда — пропанола, у спиртов появляются изомеры:



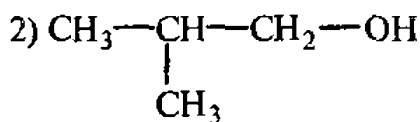
В соответствии с международной номенклатурой цифрой после названия спирта обозначают, с каким по счету углеродным атомом связана гидроксильная группа, например:



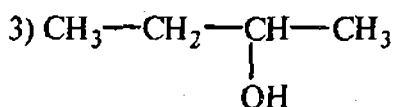
У спиртов всегда больше изомеров, чем у соответствующих предельных углеводородов. Например, бутан имеет два изомера (нормальный бутан и изобутан, § 15.3), бутиловый спирт — четыре:



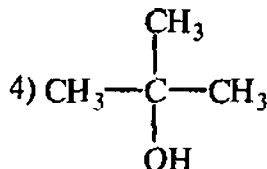
первичный бутиловый спирт,
или бутанол-1
(т. кип. 118 °С)



первичный изобутиловый
спирт, или 2-метилпропанол-1
(т. кип. 108 °С)



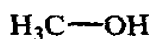
вторичный бутиловый спирт
или бутанол-2
(т. кип. 100 °С)



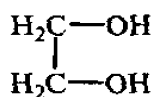
третичный бутиловый спирт,
или 2-метилпропанол-2
(т. кип. 85 °С)

Здесь словами «первичный», «вторичный» и «третичный» определяется место гидроксильной группы. Как видим, число изомеров у спиртов зависит от строения радикалов и от положения гидроксильной группы.

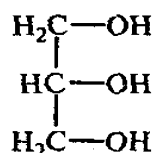
Если в молекуле спирта содержится одна гидроксильная группа, то он называется одноатомным, две — двухатомным, три — трехатомным и т. д. Простейшими представителями одноатомных, двухатомных и трехатомных спиртов соответственно являются метанол, этиленгликоль и глицерин:



метанол



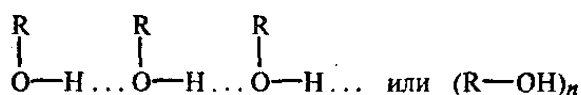
этиленгликоль



глицерин

Свойства спиртов. Низшие спирты — жидкости, высшие с числом углеродных атомов больше 12 — твердые вещества. Все спирты легче воды. Растворимость их в воде уменьшается с ростом молекулярной массы. Метиловый и этиловый спирты смешиваются с водой в любых отношениях.

Молекулы спиртов ассоциированы вследствие возникновения между ними водородных связей (§ 3.6):



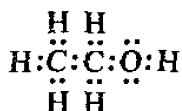
Этим объясняется то, что уже первые члены гомологического ряда спиртов — жидкости, которые имеют сравнительно высокие температуры кипения. Образованием водородных связей между молекулами спирта и воды объясняется их хорошая растворимость в воде. Уменьшение же растворимости у последующих членов гомологического ряда вызывается увеличением числа атомов углерода в углеводородном радикале. Водородные связи — непрочные (17—22 кДж/моль) и при испарении спиртов легко разрываются.

Химические свойства спиртов обусловлены наличием в их молекулах полярных ковалентных связей С—О и О—Н. Спирты вступают в химические реакции с разрывом одной из этих связей. Так как обе связи полярны, то их разрыв происходит по ионному (гетеролитическому) механизму с образованием органических анионов или катионов:



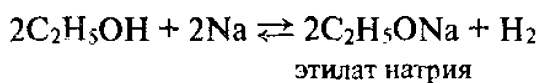
Диссоциация спиртов на ионы происходит в незначительной степени, поэтому спирты дают нейтральную реакцию — в их присутствии не изменяется окраска лакмуса или фенолфталеина.

Как можно заключить из электронной формулы, например, этилового спирта

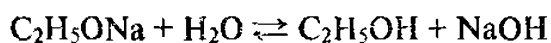


электронная пара, связывающая атом кислорода с атомом водорода, *смещена* к атому кислорода как к более электроотрицательному атому. Этот атом водорода отличается от остальных атомов водорода в молекуле спирта, у него связь с атомом кислорода менее прочная по сравнению со связью между углеродными и водородными атомами. Поэтому водород гидроксильной группы может легко замещаться металлом.

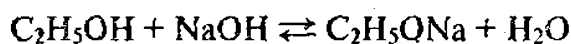
Действительно, спирты энергично взаимодействуют с металлическим натрием или калием с выделением водорода и образованием так называемых *алкоголятов*:



Алколяты — вещества непрочные и водой разлагаются на спирт и щелочь:

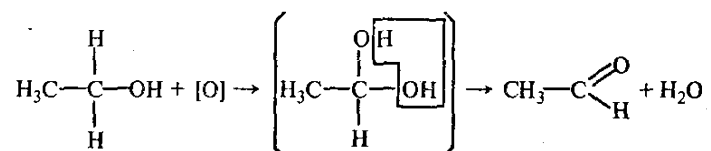


Со щелочами одноатомные спирты обратимо взаимодействуют:



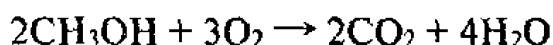
При этом равновесие сильно смещено в сторону спирта и щелочи. Однако при определенных условиях (например, при удалении воды) его можно сместить в сторону алкоголята. На этом основано промышленное получение этилата натрия.

Спирты сравнительно легко окисляются такими окислителями, как KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кислородом воздуха в присутствии катализаторов (платины, меди). При этом сказывается влияние гидроксильной группы, а именно: кислород присоединяется к атому углерода, связанному с группой OH :

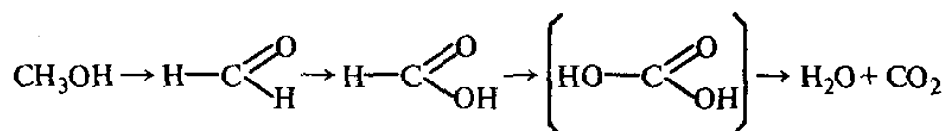


Промежуточным продуктом является спирт с двумя гидроксильными группами при одном атоме углерода. Такие спирты неустойчивы и распадаются на альдегид и воду.

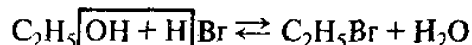
Спирты, как и большинство других органических соединений, горят. Например:



Горение можно представить как предельное окисление. Тогда окисление метилового спирта можно выразить схемой

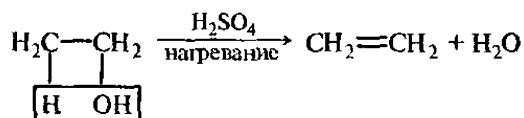


Спирты взаимодействуют с галогеноводородами:

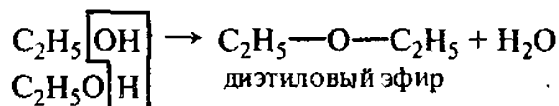


В этой реакции функциональная группа замещается на бром. Реакция обратима: в присутствии щелочи равновесие смещается в сторону исходных веществ, в избытке кислоты — в сторону конечных веществ.

Важное свойство спиртов — их способность к *дегидратации* (потере воды). Дегидратация происходит при нагревании спирта (>140 °С) с водоотнимающими веществами, например с концентрированной серной кислотой:



В этом случае молекула воды отщепилась от одной молекулы спирта. В других условиях (при избытке спирта и при более низкой температуре) молекула воды отщепляется от двух молекул спирта, в результате чего образуется простой эфир:



Простые эфиры

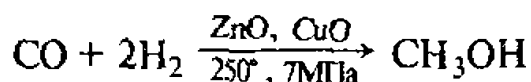
Простые эфиры — это органические вещества, молекулы которых состоят из углеводородных радикалов, соединенных атомом кислорода: $\text{R}' - \text{O} - \text{R}''$, где R' и R'' — радикалы, которые могут быть различными или одинаковыми.

Диэтиловый, или серный, эфир* — хороший растворитель многих органических веществ, применяется для чистки тканей, а в медицине — при хирургических операциях, так как обладает анестезирующим действием.

Из отдельных представителей одноатомных спиртов рассмотрим метанол и этанол, двухатомных — этиленгликоль, трехатомных — глицерин.

Метанол и этанол

Метиловый спирт. Метиловый спирт (другие названия: метанол, карбинол, древесный спирт) — простейший одноатомный спирт, бесцветная жидкость. Сильный яд (прием внутрь вызывает слепоту, при больших дозах — смерть). Современный метод получения — каталитический синтез из оксида углерода (II) и водорода [температура 250°C, давление 7 МПа, катализатор — смесь оксидов цинка и меди (II)]:



Ранее метанол получали при сухой перегонке дерева (отсюда его название «древесный спирт»). Он применяется как растворитель и для различных органических синтезов — получение формальдегида, некоторых красителей, фотореактивов, фармацевтических препаратов.

Этиловый спирт. Этиловый спирт, или этанол, — бесцветная жидкость. Кипит при $78,3^\circ\text{C}$, замерзает при -114°C . Горит слабо светящимся пламенем.

Этиловый спирт получают брожением сахаристых веществ в присутствии дрожжей. Сущность брожения заключается в том, что получаемая из крахмала глюкоза, или виноградный сахар $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, под действием ферментов распадается на спирт и оксид углерода (IV). Суммарный результат этого сложного многостадийного процесса выражается уравнением



Исходным материалом в производстве спирта служат природные продукты, богатые крахмалом: картофель, хлебные злаки и др. В настоящее время этиловый спирт получают не только из пищевых продуктов. Широко развито получение его из отходов древесины: она превращается в глюкозу (см. § 17.18), а последняя — в спирт.

Наиболее современный способ получения этилового спирта основан на реакции гидратации этилена, получаемого в больших количествах при крекинге нефти:



Реакция протекает при температуре $260\text{—}300^\circ\text{C}$, давлении $7,5\text{—}10\text{ МПа}$ и в присутствии кислотных катализаторов (фосфорная кислота на алюмосиликате с добавками солей кадмия, меди, кобальта). Заводы по прямой гидратации этилена в спирт имеются как в России, так и за рубежом. В будущем будет осуществлен полный переход на производство спирта из непищевого сырья — древесины и газов нефтепереработки.

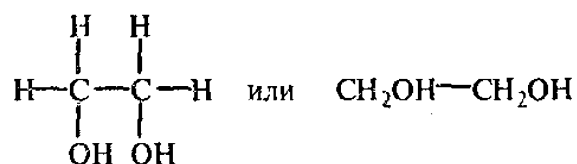
Этиловый спирт — очень важный для нужд народного хозяйства продукт. В больших количествах он расходуется для получения синтетического каучука и в производстве пластмасс. Этанол используется как растворитель при изготовлении одеколонов, духов, лекарств, лаков, а также для консервирования анатомических

препаратов. Он применяется для получения многих органических веществ: диэтилового эфира, красителей, уксусной кислоты, бездымного пороха и др. Этиловый спирт в смеси с бензином может использоваться в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания. Очень часто его денатурируют, т. е. к спирту прибавляют другие вещества и красители, чтобы сделать его непригодным для употребления внутрь.

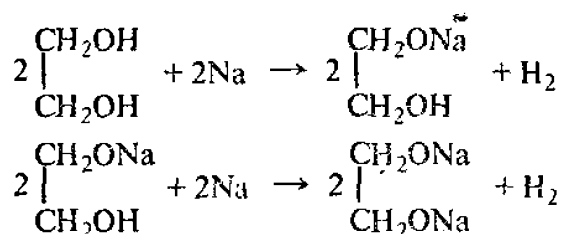
Этиленгликоль и глицерин

Этиленгликоль. Этиленгликоль — представитель предельных двухатомных спиртов — *глюколей*. Общая формула ряда гликолей $C_nH_{2n}(OH)_2$. Название гликоля получили вследствие сладкого вкуса многих представителей ряда (греч. «гликос» — сладкий).

Этиленгликоль (по заместительной номенклатуре — этандиол-1,2) — сиропообразная жидкость сладкого вкуса, без запаха, ядовит. Хорошо смешивается с водой и спиртом, гигроскопичен. Его структурная формула



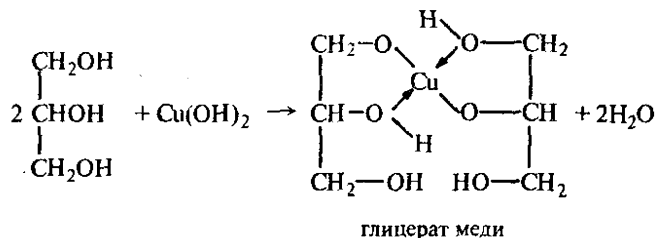
Химические свойства этиленгликоля в основном соответствуют свойствам одноатомных спиртов. Только реакции *протекают* как по одной, так и по двум гидроксильным группам. Так, в реакции со щелочными металлами этиленгликоль образует неполный и полный гликоляты:



В отличие от одноатомных спиртов этиленгликоль легко взаимодействует с гидроксидом меди (II), образуя ярко-синий гликолят меди:

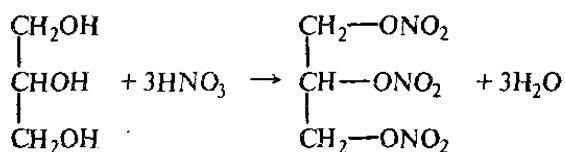
вкус. Смешивается с водой в любых отношениях. Хорошо растворяет многие вещества.

По химическим свойствам глицерин (по заместительной номенклатуре пропантриол-1,2,3) очень близок к этиленгликолю. Так, с гидроксидом меди (II) глицерин образует ярко-синий глицерат меди:



Это качественная реакция на многоатомные спирты — этиленгликоль, глицерин и их гомологи.

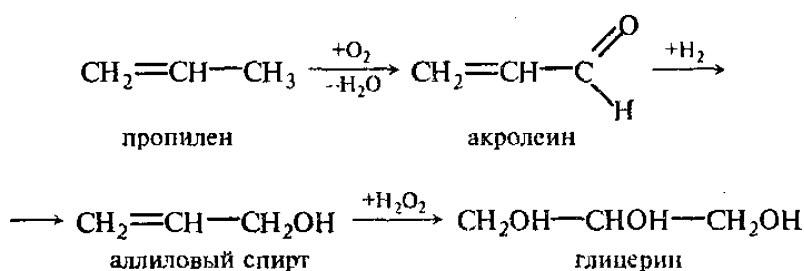
Большое значение имеет реакция взаимодействия глицерина с азотной кислотой с образованием нитроглицерина;



Нитроглицерин — тяжелая маслянистая жидкость, взрывчатое вещество (взрывается от легкого сотрясения и нагревания). Однако спиртовые растворы его не взрываются.

С карбоновыми кислотами глицерин образует сложные эфиры — жиры и масла (§ 17.14).

Получают глицерин из жиров, а также синтетическим путем - из газов крекинга нефти (пропилена), т. е. из непищевого сырья. В последнем случае его промышленное производство можно представить схемой



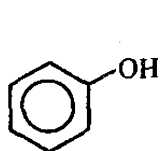
Глицерин применяется для производства нитроглицерина (взрывчатое вещество), приготовления антифризов, в косметике (смягчает кожу), в кожевенной промышленности. Однопроцентный спиртовой раствор нитроглицерина используется как лекарство при сердечных заболеваниях (расширяет кровеносные сосуды).

Фенолы

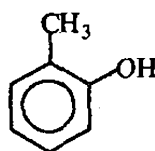
Фенолы — это органические соединения, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным ядром.

1 Исторически сложившиеся названия нитроглицерин, а также динитрогликоль неточны: у нитро соединений нитрогруппа непосредственно присоединена к углеродному атому (см. § 18.1).

Они являются производными ароматических углеводородов, например:

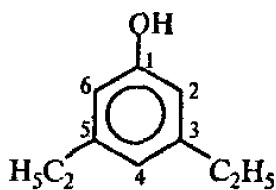


фенол



метилфенол, или крезол

Фенолы с одной гидроксильной группой называются одноатомными, с двумя — двухатомными, с тремя — трехатомными. При построении номенклатуры фенолов принято обозначать атомы углерода в бензольном кольце цифрами от 1 до 6, начиная с атома углерода, связанного с гидроксильной группой, например:



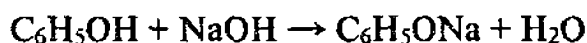
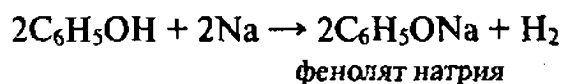
3,5-диэтилфенол

Простейший фенол C_6H_5OH называется *фенолом* или карболовой кислотой. Фенол — бесцветное кристаллическое вещество с резким характерным запахом. При хранении он постепенно окисляется кислородом воздуха, приобретая розовую окраску. Фенол плавится при $42,3\text{ }^\circ\text{C}$, кипит при $182\text{ }^\circ\text{C}$; частично растворим в воде (6 г в 100 г воды); обладает сильными антисептическими свойствами, т. е.

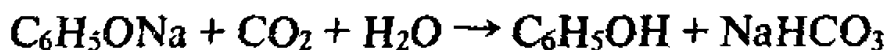
способностью убивать многие микроорганизмы, весьма ядовит. При действии на кожу обжигает ее, образуя волдыри и язвы.

По химическим свойствам фенолы отличаются от спиртов. Это отличие вызвано взаимным влиянием в молекуле фенола гидроксильной группы и бензольного ядра, называемого *фенилам* (C_6H_5-). Сущность этого влияния сводится к тому, что электроны бензольного ядра частично вовлекают в свою сферу неподеленные электронные пары атома кислорода гидроксильной группы, в результате чего уменьшается электронная плотность у атома кислорода. Это в свою очередь вызывает дополнительное смещение электронной плотности связи $O-H$ водорода к кислороду, водород приобретает кислотные свойства, становится подвижным и реакционноспособным.

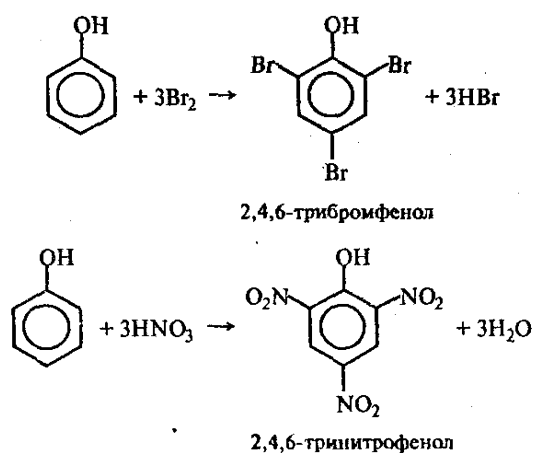
Таким образом, под действием фенила связь атома водорода с кислородом в гидроксильной группе ослабевает, что приводит к частичному отщеплению ионов водорода. Фенол проявляет свойства слабой кислоты (слабее угольной). Поэтому он легко взаимодействует не только с металлическими натрием и калием, но и с едкими щелочами*, образуя феноляты, устойчивые в водных растворах:



Поскольку кислотные свойства фенола выражены очень слабо, то феноляты (соли фенола) легко разлагаются минеральными кислотами, в том числе и угольной:



Влияние атомов в молекуле взаимно. Гидроксильная группа в свою очередь оказывает влияние на бензольное кольцо, в результате чего водородные атомы бензола становятся более подвижными и легко замещаются на другие атомы или радикалы. Так, например, фенол без нагревания и без катализаторов энергично взаимодействует с бромом и азотной кислотой, образуя трехзамещенные производные (в положениях 2, 4 и 6):



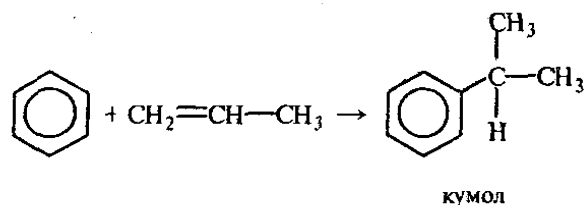
В этих же условиях одноатомные предельные спирты практически не взаимодействуют со щелочами — равновесие смещено в сторону исходных веществ (§ 17.1).

Бензол же с бромом и азотной кислотой взаимодействует лишь при нагревании и в присутствии катализаторов.

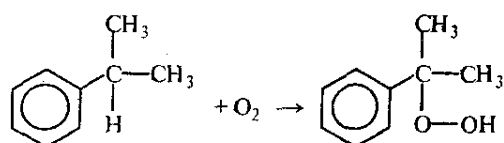
Под влиянием гидроксильной группы облегчается взаимодействие фенола с формальдегидом (см. § 17.8).

В больших количествах фенол получается двумя способами: из каменноугольной смолы, образующейся при сухой перегонке угля, и — основная масса — синтетическим путем из бензола и пропилена («кумольный способ»).

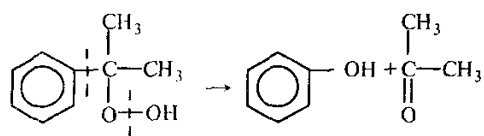
Сначала из бензола и пропилена получают изопропилбензол (кумол):



Кумол — бесцветная жидкость, легче воды, т. кип. 152 °С. Затем кумол подвергается жидкофазному каталитическому окислению кислородом воздуха:



Образующееся соединение (гидропероксид кумола) под действием серной кислоты расщепляется на фенол и ацетон:



Таким образом, из бензола и пропилена получают два ценных продукта — фенол и ацетон. Этот метод разработан русским химиком П. Г. Сергеевым. Кумол служит также исходным веществом для получения метилстирола, который используют для получения каучуков.

Фенол как сильный антисептик применяется в качестве дезинфицирующего вещества. Особенно много его расходуется для производства пластических масс — фенопластов. Фенол применяется для производства лекарственных веществ, фотографических проявителей и красителей.

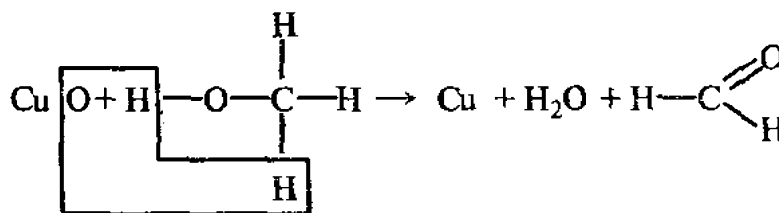
Альдегиды

Альдегидами называются органические вещества, в молекулах которых содержится функциональная



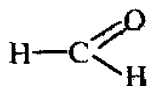
группа

Их можно рассматривать как продукты окисления спиртов. Так, например, простейший альдегид получается окислением метилового спирта оксидом меди (II):

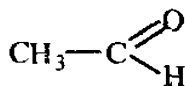


В этой реакции молекула оксида меди (II) отнимает два атома водорода от молекулы спирта.

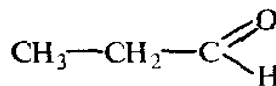
Названия альдегидов производятся от названий тех кислот, в которые они превращаются при окислении. Их также можно давать и в зависимости от числа атомов в углеродной цепи (по названию углеводорода) с добавлением суффикса *-аль*. Например:



формальдегид, или
муравьиный альдегид,
или метаналь

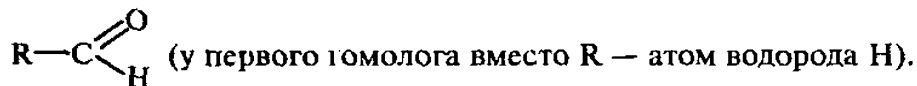


уксусный альдегид,
или этаналь

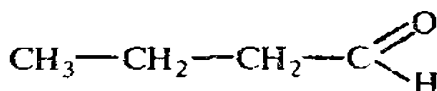


пропионовый альдегид,
или пропаналь

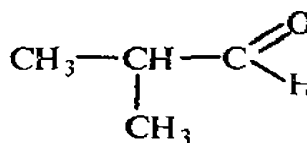
Общая формула гомологического ряда предельных альдегидов



Изомерия альдегидов зависит только от изомерии радикалов, соединенных с альдегидной группой. Например, формулу $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ могут иметь два альдегида:



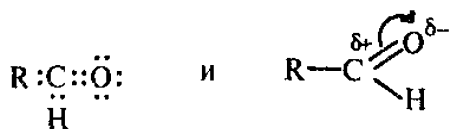
бутаналь



2-метилпропаналь

Группа атомов >C=O называется *карбонильной группой* или *карбониллом*.

Химические свойства альдегидов объясняются их электронным строением, которое можно выразить формулами:



В молекуле альдегида связь между атомами углерода и кислорода осуществляется двумя парами электронов. Электронное облако связи смещено к кислороду как более электроотрицательному атому, в результате чего он приобретает частичный отрицательный заряд (δ^-). В то же время карбонильный углерод в результате оттягивания от него электронов приобретает частичный положительный заряд (δ^+). Обычно это изображают схемами:

Таким образом, группасильно поляризована, что обуславливает большую реакционную способность органических соединений, содержащих карбонильную группу, с одной стороны, атом кислорода оказывает влияние на атом водорода, соединенный с карбонильной группой, в результате чего он легко окисляется; с

другой стороны, для карбонильной группы $>C=O$ характерны реакции присоединения и полимеризации.

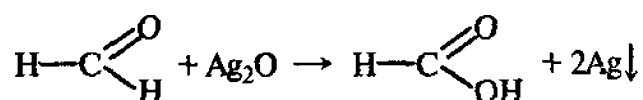
Свойства альдегидов рассматриваются на примере их первых двух гомологов: формальдегида и ацетальдегида

Формальдегид

Строение молекулы и свойства. Формальдегид — бесцветный газ с резким удушливым запахом, ядовит. Он хорошо растворим в воде. Водный 40%-ный раствор формальдегида называется *формалином*.

По химическим свойствам формальдегид — весьма реакционноспособное вещество. Для него характерны реакции окисления и присоединения (в том числе и поликонденсации).

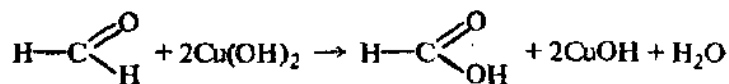
Реакции окисления протекают очень легко — альдегиды способны отнимать кислород от многих соединений. Так, при нагревании формальдегида с аммиачным раствором оксида серебра Ag_2O (в воде оксид серебра нерастворим) происходит окисление формальдегида в муравьиную кислоту $HCOOH$ и восстановление серебра:



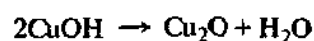
Серебро выделяется на стенках сосуда в виде тонкого зеркального налета — так называемая *реакция «серебряного зеркала»*. Образование «серебряного зеркала» служит качественной реакцией на альдегидную группу.

Альдегиды восстанавливают гидроксид меди (II) до гидроксида меди (I), который затем превращается в оранжевый оксид меди (I). Реакция протекает при нагревании:

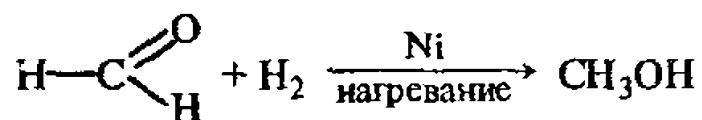
Эта реакция также может быть использована для обнаружения альдегидов.



Реакции присоединения протекают за счет разрыва двойной связи

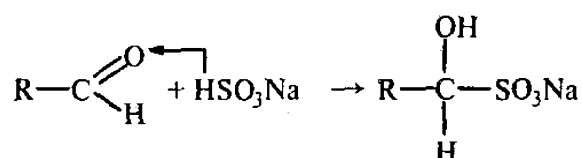


карбонильной группы альдегида. Присоединение водорода, которое происходит при пропускании смеси формальдегида и водорода над нагретым катализатором — порошком никеля, приводит к восстановлению альдегида в спирт:



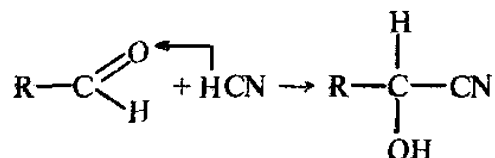
Формальдегид присоединяет также аммиак, гидросульфит натрия и другие соединения. При этом к кислороду карбонильной группы всегда присоединяется атом водорода, а остальная часть молекулы присоединяется к атому углерода.

Присоединение гидросульфитов можно выразить уравнением

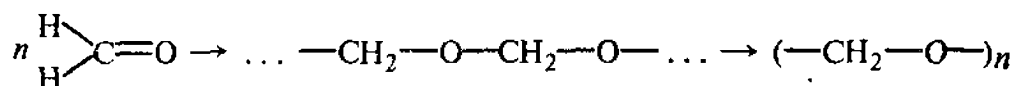


Эта реакция служит для выделения альдегидов из смесей с другими веществами и для получения их в чистом виде.

Присоединение синильной кислоты к альдегидам можно изобразить уравнением

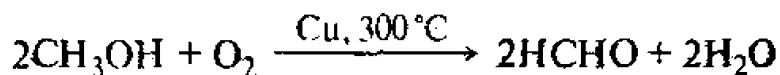


Полимеризация формальдегида протекает с образованием макромолекул линейной структуры:

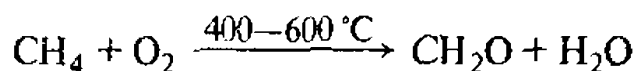


Изделия из полиформальдегида служат заменителями металлических деталей.

О реакции поликонденсации см. § 17.8. Получение. В промышленности формальдегид получают из метанола, пропуская пары спирта вместе с воздухом над нагретым до 300°C медным катализатором:



Важным промышленным способом является также окисление метана воздухом при 400—600 °С в присутствии небольшого количества оксидов азота в качестве катализатора:



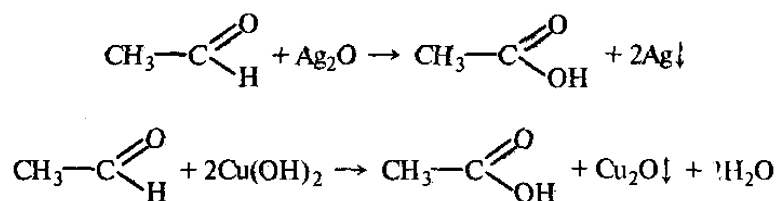
Применение. Формальдегид в больших количествах применяется для производства фенолоформальдегидных смол (см. § 17.8). Он служит исходным веществом для производства красителей, синтетического каучука, лекарственных веществ, взрывчатых веществ и др.

Действуя на белок, формалин делает его плотным, нерастворимым в воде и, главное, предохраняет от гниения. Поэтому его применяют для выделки кож, а также для консервирования анатомических препаратов. Формалин употребляется в сельском хозяйстве для протравливания семян с целью уничтожения личинок вредителей. Он применяется также для дезинфекции помещений, хирургических инструментов.

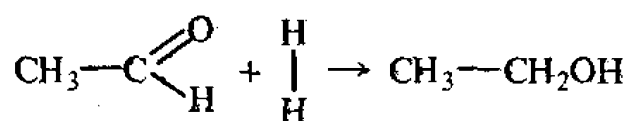
Ацетальдегид

Ацетальдегид, или уксусный альдегид, или этаналь, — бесцветная жидкость с резким запахом, хорошо растворим в воде. Т. кип. 21 °С.

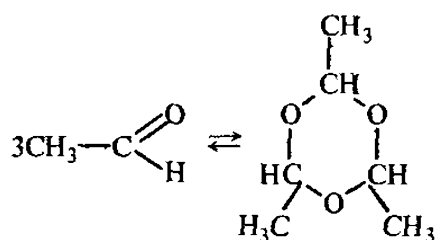
По химическим свойствам ацетальдегид аналогичен формальдегиду: для него также характерны реакции окисления и присоединения. Реакции «серебряного зеркала» и образования оксида меди (I) можно выразить уравнениями:



Присоединение водорода к ацетальдегиду протекает в тех же условиях, что и к формальдегиду:

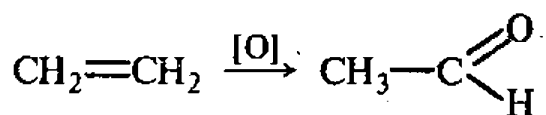


При действии кислот или при длительном стоянии ацетальдегид легко полимеризуется, переходя в тример — паральдегид:



Паральдегид — жидкость, застывает в кристаллическую массу при 12°C, а при нагревании в присутствии разбавленных минеральных кислот переходит в ацетальдегид. Паральдегид обладает сильным снотворным действием.

В промышленности ацетальдегид получают из ацетилена по реакции Кучерова (§ 16.8). Освоен также метод прямого окисления этилена в уксусный альдегид: реакция протекает в присутствии катализатора — смеси PdCl₂ и Cu₂Cl₂, при давлении 1 МПа и температуре 100° С:



Уксусный альдегид применяется главным образом для получения уксусной кислоты, а также при некоторых органических синтезах.

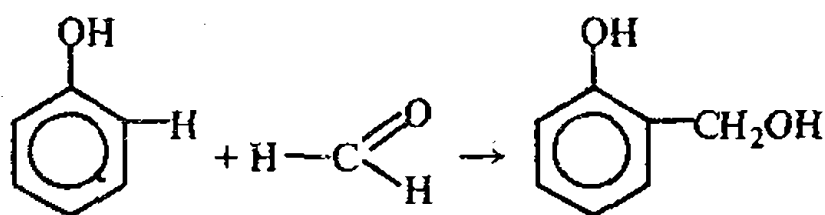
Высшие альдегиды, содержащие в молекуле от 7 до 16 атомов углерода, широко применяются в парфюмерии, так как обладают приятным запахом.

Реакции поликонденсации

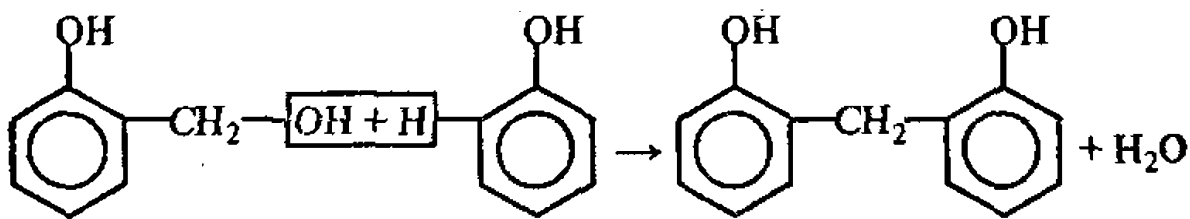
Поликонденсация — это процесс образования высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных, сопровождающийся выделением побочного вещества (воды, аммиака, хлороводорода и др.).

Как известно, при полимеризации в отличие от поликонденсации выделения побочных веществ не происходит. Продукты поликонденсации (исключая побочные вещества) также, как и продукты полимеризации, называются полимерами.

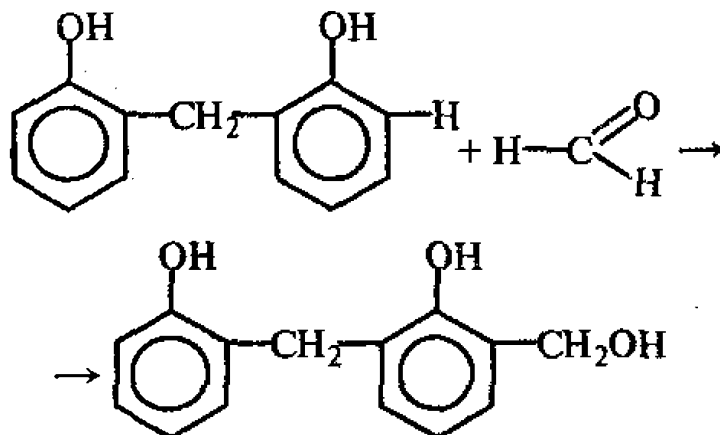
При реакциях поликонденсации цепь растет постепенно: сначала взаимодействуют между собой исходные мономеры, затем образовавшееся соединение поочередно реагирует с молекулами тех же мономеров, образуя в итоге полимерное соединение. Примером реакции поликонденсации может служить образование фенолоформальдегидных смол, употребляемых для изготовления пластических масс. Реакция протекает при нагревании в присутствии катализатора (кислоты или щелочи). Поскольку в молекуле фенола атомы водорода подвижны (особенно в положениях 2, 4 и 6), а карбонильная группа альдегида способна к реакциям присоединения, то сначала фенол и формальдегид взаимодействуют между собой:



Образовавшееся соединение взаимодействует далее с фенолом с выделением молекулы воды:



Новое соединение взаимодействует с формальдегидом:



Это соединение конденсируется с фенолом, затем снова с формальдегидом и т. д.

В результате поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов образуются фенолоформальдегидные смолы, из которых получают пластмассы — *фенопласты* (бакелиты). Фенопласты — важнейшие заменители цветных и черных металлов во многих отраслях промышленности. Из них изготавливаются большое количество изделий широкого потребления, электроизоляционные материалы и строительные детали.

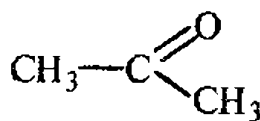
Кетоны

Кетонами называются органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу $>C=O$, связанную с двумя углеводородными радикалами.

Их можно рассматривать как производные углеводородов, в которых два атома водорода у вторичного атома углерода замещены на атом кислорода. Например:



пропан



диметилкетон

Общая формула кетонов: $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R'$. Радикалы R к R' могут быть различными и одинаковыми.

Названия кетонов производятся от названий радикалов, входящих в их молекулу, с прибавлением слова *кетони* или от названий соответствующих углеводородов с прибавлением суффикса *-он*. Например:

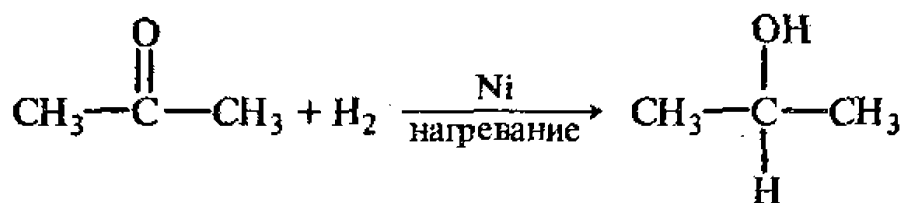
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ — диметилкетон, или пропанон, или ацетон

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ — метил пропил кетон, или пентанон-2

Свойства кетонов рассматриваются на примере их первого гомолога — ацетона.

Ацетон. Ацетон (диметилкетон, пропанон) — бесцветная горючая жидкость с характерным запахом. Т. кип. 56,2 °С. Хорошо растворим в воде, спирте и эфире. Наиболее широко используемый органический растворитель, хорошо растворяет жиры, смолы и многие другие органические вещества.

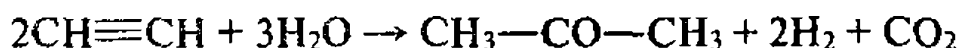
Ацетон, как и все кетоны, не дает реакции «серебряного зеркала», не полимеризуется. В этом его отличие от альдегидов. При тех же условиях, что и формальдегид, ацетон присоединяет водород:



И в этом случае водород присоединяется вследствие разрыва двойной связи карбонильной группы. Ацетон присоединяет также гидросульфит натрия и синильную кислоту.

Как растворитель ацетон применяется во многих отраслях промышленности (производство искусственного шелка, бездымного пороха, киноплёнки, лаков, лекарств и др.). Он служит исходным веществом для синтеза многих органических соединений.

Ацетон получают в больших количествах различными методами: при сухой перегонке дерева, разложением ацетата кальция, «кумольным» способом (§ 17.4), окислением изопропилового спирта, гидратацией ацетиленоводяным паром. В последнем способе реакция протекает при 400—460 °С над катализатором, содержащим оксиды железа и марганца:



Из перечисленных последние два способа наиболее экономически выгодны.

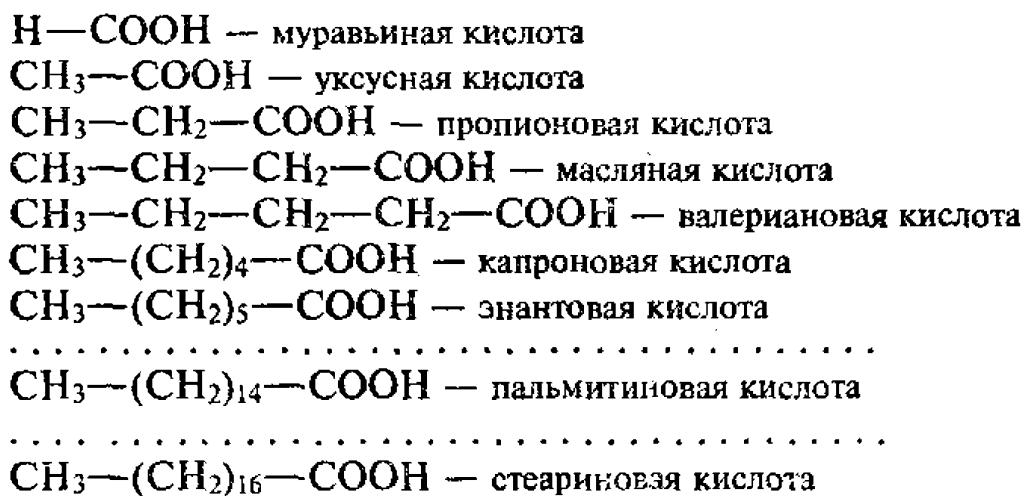
Карбоновые кислоты

Карбоновыми кислотами называются органические соединения, в молекулах которых содержится функциональная карбоксиль-

ная группа (карбоксил) $\text{—C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Название карбоксил произошло от слов *карбонил* и *гидроксил*. Если в молекуле содержится одна карбоксильная группа, то кислота называется одноосновной, две — двухосновной и т. д.

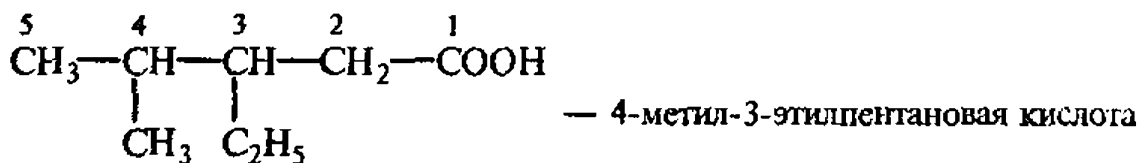
Приведем примеры представителей гомологического ряда предельных одноосновных карбоновых кислот и их тривиальные названия:



Как видно из примеров, карбоновые кислоты можно рассматривать как производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены на карбоксильные группы. Общая формула гомологического ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ или R—COOH (у первого гомолога вместо R — атом водорода).

По заместительной номенклатуре названия кислот производят от названий соответствующих углеводородов с прибавлением окончания *-овая* и слова *кислота*. Например:

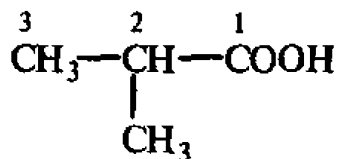
HCOOH — метановая кислота
 CH_3COOH — этановая кислота
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ — пропановая кислота



Изомерия кислот зависит от строения радикала. Изомеры появляются, начиная с масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$:

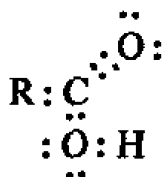


масляная, или бутановая
кислота

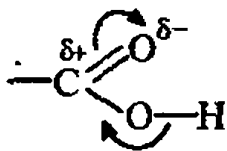


изомаляная, или
2-метилпропановая кислота

Свойства карбоновых кислот. Многие свойства карбоновых кислот обусловлены наличием в их молекулах карбоксильных групп. Электронное строение карбоновых кислот можно представить схемой

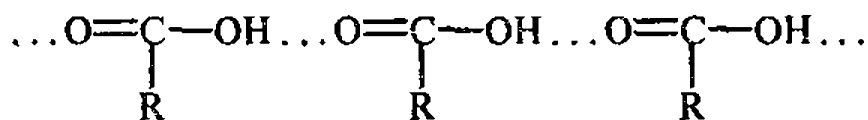


Атом кислорода, связанный с углеродом двойной связью, оттягивает электроны в свою сторону. Углерод приобретает некоторый положительный заряд и притягивает электроны второго атома кислорода из группы —ОН, что приводит к сдвигу электронного облака связи О—Н в направлении кислорода. Взаимное влияние атомов в карбоксильной группе можно изобразить схемой

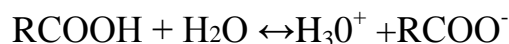


В результате взаимного влияния атомов в карбоксильной группе связь $C=O$ более прочная, чем в карбонильной группе, а связь $O-H$ менее прочная, чем в спиртах.

Карбоновые кислоты обладают высокими температурами кипения, что связано с образованием водородных связей между молекулами, например:

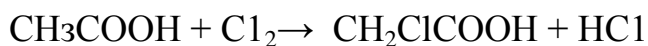


В водных растворах карбоновые кислоты *диссоциируют* на ионы подобно минеральным кислотам с образованием ионов гидроксония:

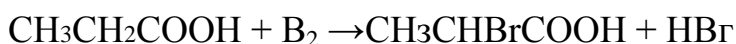


Все карбоновые кислоты — слабые электролиты ($\text{HCOOH} \sim$ средней силы). Карбоновые кислоты проявляют все свойства минеральных кислот (см. § 6.2).

У карбоновых кислот под влиянием карбоксильной группы увеличивается подвижность атомов водорода, стоящих при атоме углерода, соседнем с карбоксильной группой. Поэтому они могут быть легко замещены на атомы хлора или брома:



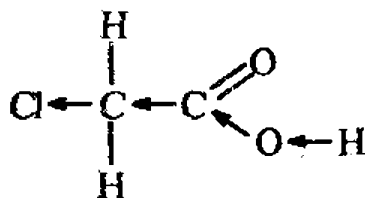
2-хлорэтановая (хлоруксусная) кислота



2-бромпропановая

кислота

Очевидно, радикалы, содержащие хлор или бром, должны влиять на кислотность карбоксильной группы. И действительно, степень диссоциации хлоруксусной кислоты примерно в 10 раз больше, чем уксусной, а трихлоруксусная кислота по силе близка к соляной или серной. В этом случае ослабление связи водорода в гидроксильной группе можно изобразить схемой



Характерным свойством карбоновых кислот является взаимодействие их со спиртами с образованием *сложных* эфиров (см. §17.13).

Важное значение имеют кислоты: *пальмитиновая* $C_{15}H_{31}COOH$ и *стеариновая* $C_{17}H_{33}COOH$ — твердые вещества, а также жидкая непредельная *олеиновая* кислота $C_{17}H_{33}COOH$. Остатки этих одноосновных кислот входят в состав жиров и масел (см. § 17.14).

Общим способом получения карбоновых кислот является окисление первичных спиртов и альдегидов.

Более детально рассмотрены свойства кислот на примере муравьиной и уксусной.

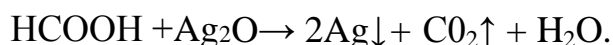
Муравьиная кислота

Муравьиная кислота $HCOOH$ — бесцветная жидкость с резким запахом, кипит при $101\text{ }^{\circ}C$. Растворяется в воде в любых количествах. Вызывает ожоги на коже. Содержится в выделениях желез муравьев, а также в некоторых растениях (например, в листьях крапивы).

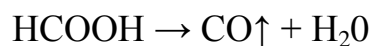
Химические свойства. По химическим свойствам муравьиная кислота наиболее реакционноспособная из всех карбоновых кислот. Это объясняется тем, что ее карбоксильная группа связана с водородом, а не углеводородным радикалом. Благодаря присутствию в молекуле альдегидной группы муравьиная кислота обладает свойствами альдегида



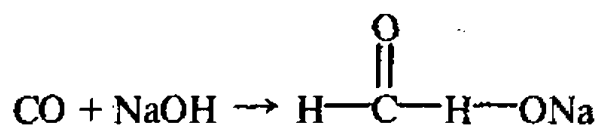
т. е. проявляет восстановительные свойства (дает реакцию «серебряного зеркала»):



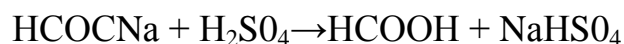
При нагревании она разлагается на оксид углерода (II) и воду:



Получение. Раньше муравьиную кислоту получали, вымачивая муравьев в воде с последующей перегонкой раствора. В настоящее время ее получают из оксида углерода (II) и гидроксида натрия:



Из образующейся соли действием серной кислоты вытесняют, а потом отгоняют муравьиную кислоту:



Ввиду легкой окисляемости муравьиной кислоты общие способы получения кислот для нее мало применимы.

Применение. Муравьиная кислота широко применяется в химической промышленности в качестве восстановителя при синтезе органических веществ, а также для получения щавелевой кислоты; в пищевой промышленности — в качестве дезинфицирующего и консервирующего средства; в текстильной промышленности — при крашении тканей; в медицине — как средство для *растирания при* ревматизме.

Уксусная кислота

Уксусная кислота при обычной температуре — бесцветная жидкость с резким характерным запахом. При температуре ниже + 16,6 °С она затвердевает в виде кристаллов, похожих на лед, вследствие чего получила название ледяной уксусной кислоты. Уксусная кислота растворяется в воде в любых количествах. 3— 9%-ный водный раствор ее известен под названием уксуса, который применяется как приправа к пище. 70—80%-ная уксусная кислота называется *уксусной эссенцией*.

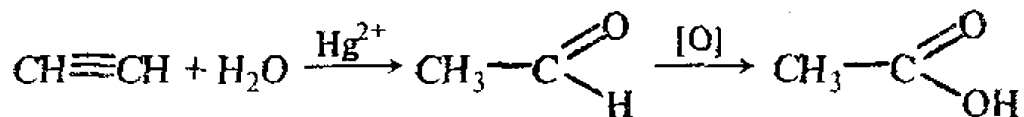
Химические свойства. По химическим свойствам уксусная кислота подобна минеральным кислотам. В водных растворах она диссоциирует на ионы:



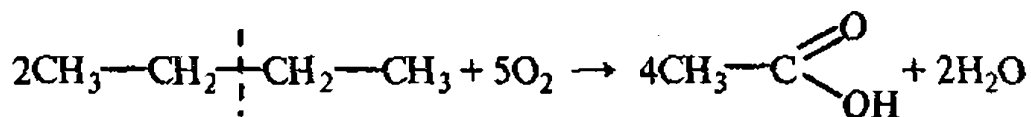
Кислотный остаток CH_3COO^- называется *ацетат-ионом*. Поскольку уксусная кислота относится к слабым электролитам, то ионов водорода и ацетат-ионов образуется мало.

Как и минеральные кислоты, уксусная кислота взаимодействует с основаниями, основными оксидами и солями, что используется для получения ее солей — ацетатов.

Получение. Современный синтетический способ получения уксусной кислоты основан на окислении уксусного альдегида, который в свою очередь получается из ацетилен по реакции М. Г. Кучерова (ацетилен получается из очень доступного сырья — метана):



Большое значение приобретает новый способ получения уксусной кислоты, основанный на окислении бутана:



В то время как процесс получения уксусной кислоты из метана является многостадийным (метан → ацетилен уксусный альдегид уксусная кислота), ее получение окислением бутана сокращает число стадий, что дает большой экономический эффект.

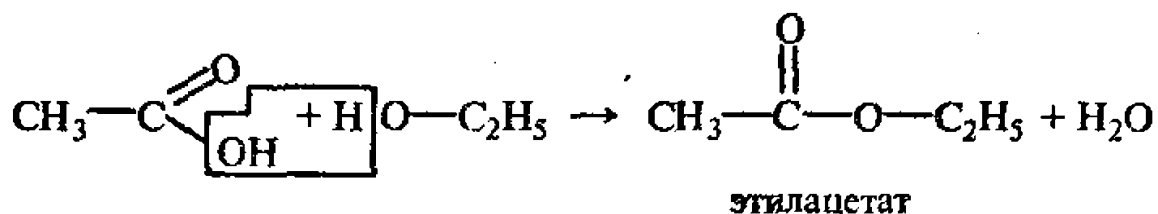
Применение. Применение уксусной кислоты весьма разнообразно. В химической промышленности она используется для получения пластических масс, различных красителей, лекарственных веществ, искусственного волокна (ацетатного шелка), не воспламеняющейся киноплёнки и т. д. В качестве протравы для крашения тканей применяются соли уксусной кислоты — алюминиевые, хромовые и железные. Соли уксусной кислоты используются также для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Уксусная кислота применяется как приправа к пище, а также для консервирования овощей.

Сложные эфиры. Реакции этерификации и омыления

Получение сложных эфиров.

При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами образуются сложные эфиры. Например, из уксусной кислоты и этилового спирта в присутствии

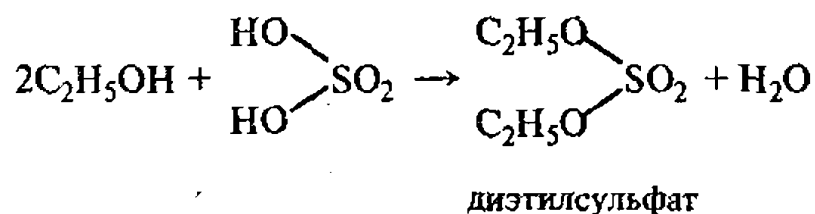
катализатора (концентрированной серной или соляной кислоты) получают сложный эфир — этилацетат:



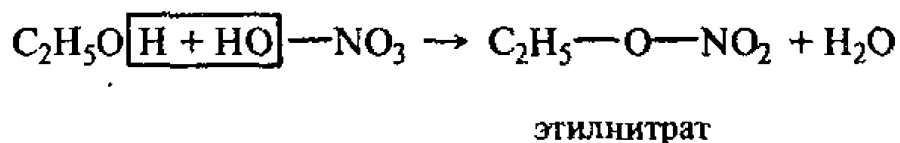
Общая формула сложных эфиров $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$, где R и R' углеводородные радикалы. Сложные эфиры можно рассматривать как производные кислот, у которых водород в гидроксиде замещен на радикал. Однако в сложных эфирах муравьиной кислоты вместо радикала R стоит атом водорода.

Реакция образования сложного эфира из кислоты и спирта называется реакцией этерификации («этер» — эфир).

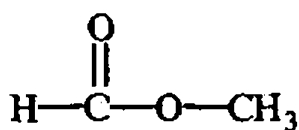
Реакции этерификации характерны не только для карбоновых, но и для минеральных кислот. Например, при взаимодействии этилового спирта с серной кислотой образуется сложный эфир — диэтилсульфат:



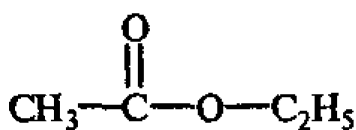
Из азотной кислоты и спирта образуется этилнитрат:



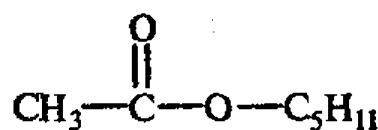
Номенклатура. Чаще всего названия сложных эфиров производят от названий кислот и спиртов, остатки которых входят в их состав, с добавлением слова эфир; их также образуют по типу названий солей. Например:



муравьинометиловый эфир
(метилформиат)



уксусноэтиловый эфир (этилацетат)

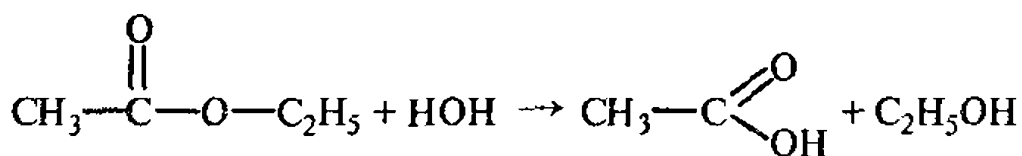


уксусноамиловый эфир (амилацетат)

Свойства. Многие сложные эфиры карбоновых кислот — жидкости, мало растворимые в воде, но хорошо растворимые в спирте. Особое строение молекул сложных эфиров (у них нет, например, гидроксильных групп) приводит к отсутствию водородных связей, а значит, и к отсутствию ассоциированных молекул, характерных для спиртов и кислот. Поэтому сложные эфиры кипят при более низких температурах, чем соответствующие им кислоты.

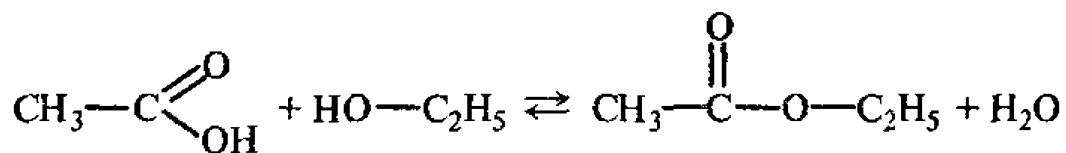
Многие сложные эфиры обладают приятным фруктовым запахом. Так, муравьиноамиловый эфир обладает запахом вишни, муравьиноэтиловый — рома, уксусноамиловый — бананов, масляно-этиловый — абрикосов, маслянобутиловый — ананасов, изовалерианоэтиловый — запахом яблок.

Сложный эфир, взаимодействуя с водой, снова превращается в кислоту и спирт. Например:

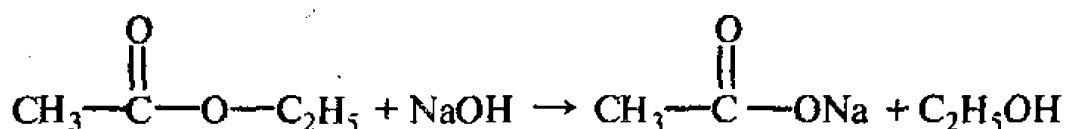


Реакция взаимодействия сложного эфира с водой, приводящая к образованию спирта и кислоты, называется омылением или гидролизом. Она обратна реакции этерификации.

Очевидно, процесс этерификации обратимый:



и при наступлении химического равновесия в реагирующей смеси будут находиться как исходные, так и конечные вещества. Катализатор — ионы водорода (минеральные кислоты) — одинаково ускоряет прямую и обратную реакции (этерификации и гидролиза), т. е. ускоряет достижение равновесия. Чтобы сместить его в сторону образования эфира, исходные кислоту или спирт следует брать в избытке. Тот же результат будет достигнут, если удалять один из продуктов реакции из сферы взаимодействия: отгонять эфир или связывать воду водоотнимающими веществами. Ионы OH^- усиливают гидролиз сложных эфиров: равновесие смещается в сторону кислоты и спирта, и реакция становится практически необратимой, так как получающаяся карбоновая кислота с щелочью образует соль:



Взаимодействие сложных эфиров с водой — их важнейшее химическое свойство (простые эфиры гидролизу не подвергаются).

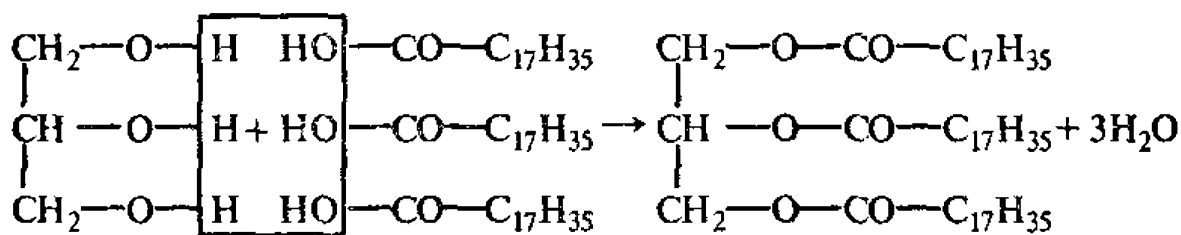
Применение. Многие сложные эфиры находят применение так хорошие растворители органических веществ. Их широко применяют для приготовления фруктовых эссенций. Некоторые сложные эфиры используются в медицине: изоамилнитрит ослабляет приступы при стенокардии, этилнитрит расширяет периферические кровеносные сосуды.

Жиры

Жиры являются сложными эфирами, образованными высшими одноосновными карбоновыми кислотами, главным образом пальмитиновой, стеариновой (насыщенные кислоты) и олеиновой (ненасыщенная кислота) и трехатомным спиртом — глицерином. Общее название таких соединений — *триглицериды*.

Природные жиры представляют собой не индивидуальное вещество, а смесь различных триглицеридов.

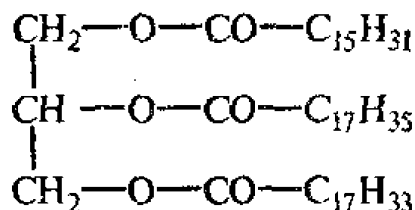
Образование одного из триглицеридов, например триглицерида стеариновой кислоты, можно изобразить уравнением



глицерин стеариновая кислота

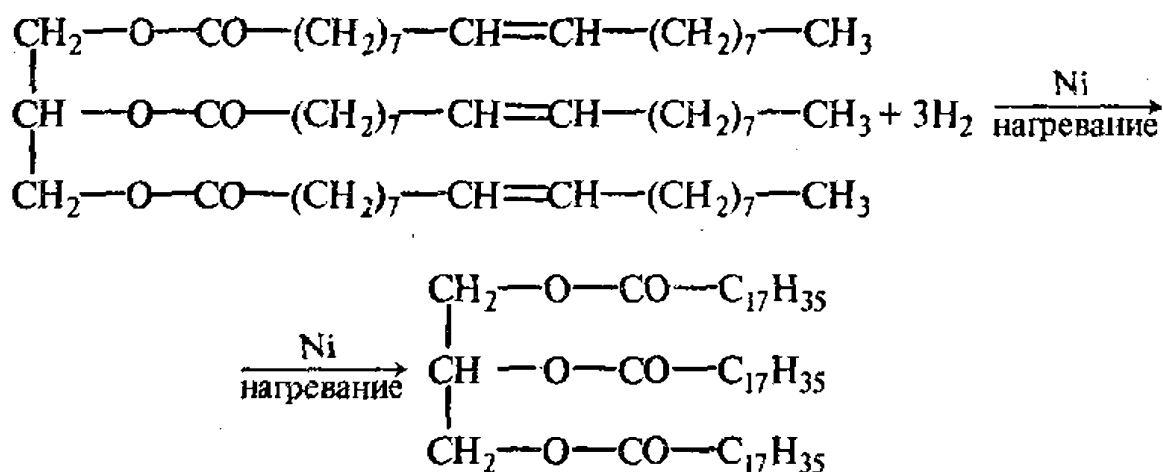
стеариновый триглицерид

В состав молекул триглицеридов могут входить разнородные кислотные радикалы, что особенно характерно для природных жиров, однако остаток глицерина является составной частью всех жиров:



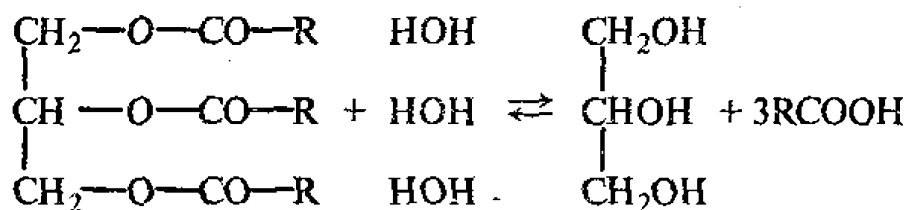
Все жиры легче воды и в ней нерастворимы. Они хорошо растворяются в бензине, эфире, тетраглицериде углерода, сероуглероде, дихлорэтане и других растворителях. Хорошо впитываются бумагой и кожей. Жиры содержатся во всех растениях и животных. Жидкие жиры обычно называются *маслами*. Твердые жиры (говяжий, бараний и др.) состоят главным образом из триглицеридов предельных (твердых) кислот, жидкие (подсолнечное масло и др.) — из триглицеридов непредельных (жидких) кислот.

Жидкие жиры превращаются в твердые путем реакции гидрогенизации. Водород присоединяется по месту разрыва двойной связи в углеводородных радикалах молекул жиров:



Реакция протекает при нагревании под давлением и в присутствии катализатора — мелко раздробленного никеля. Продукт гидрогенизации — твердый жир (искусственное сало), называется *саломасом*, идет на производство мыла, стеарина и глицерина. *Маргарин* — пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизованных масел (подсолнечного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и некоторых других веществ (соли, сахара, витаминов и др.).

Важное химическое свойство жиров, как и всех сложных эфиров, — способность подвергаться гидролизу (омылению). Гидролиз легко протекает при нагревании в присутствии катализаторов — кислот, щелочей, оксидов магния, кальция, цинка:



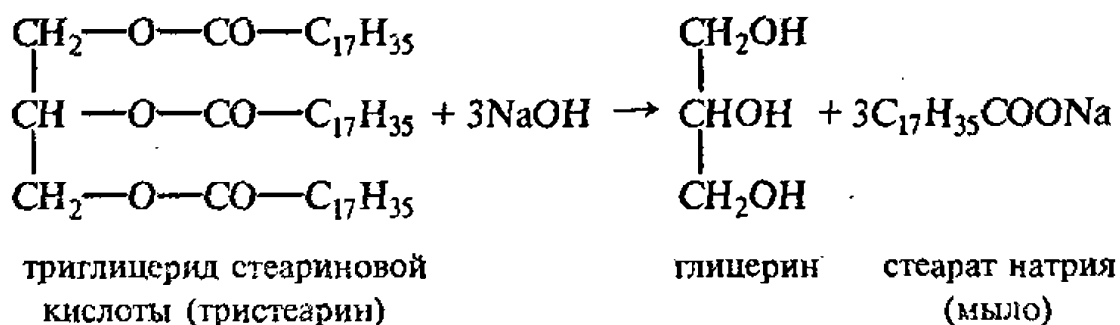
Реакция гидролиза жиров обратима. Однако при участии щелочей она доходит практически до конца — щелочи превращают образующиеся кислоты в соли и тем самым устраняют возможность взаимодействия кислот с глицерином (обратную реакцию).

Жиры — необходимая составная часть пищи. Они широко используются в промышленности (получение глицерина, жирных кислот, мыла).

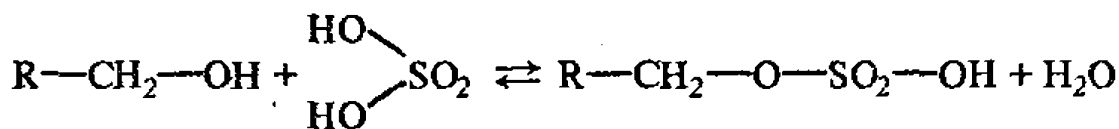
Мыла и другие моющие средства

Мыла — это соли высших карбоновых кислот. Обычные мыла состоят главным образом из смеси солей пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Натриевые соли образуют твердые мыла, калиевые соли — жидкие мыла.

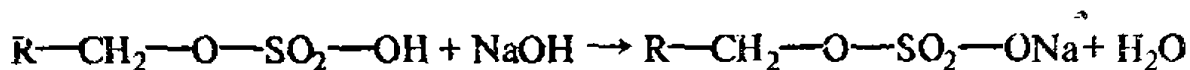
Мыла получают при гидролизе жиров в присутствии щелочей:



Отсюда реакция, обратная этерификации, получила название реакции омыления. Омыление жиров может протекать и в присутствии сульфатной кислоты (кислотное омыление). При этом получают глицерин и *высшие* карбоновые кислоты. Последние действием щелочи или соды переводят в мыла. Исходным сырьем для получения мыла служат растительные масла (подсолнечное, хлопковое и др.), животные жиры, а также гидроксид натрия или кальцинированная сода. Растительные масла предварительно подвергаются гидрогенизации, т. е. их превращают в твердые жиры. Применяются также заменители жиров — синтетические карбоновые жирные кислоты с большой молекулярной массой. Производство мыла требует больших количеств сырья, поэтому поставлена задача получения мыла из непищевых продуктов. Необходимые для производства мыла карбоновые кислоты получают окислением парафина. Нейтрализацией кислот, содержащих от 10 до 16 углеродных атомов в молекуле, получают туалетное мыло, а из кислот, содержащих от 17 до 21 атома углерода, — хозяйственное мыло и мыло для технических целей. Как синтетическое мыло, так и мыло, получаемое из жиров, плохо моет в жесткой воде (см. § 13.9). Поэтому наряду с мылом из синтетических кислот производят моющие средства из других видов сырья, например из алкилсульфатов — солей сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты. В общем виде образование таких солей можно изобразить уравнениями:



сложный эфир серной
кислоты



алкилсульфат натрия

Эти соли содержат в молекуле от 12 до 14 углеродных атомов и обладают очень хорошими моющими свойствами. Кальциевые и магниевые соли растворимы в воде, а потому такие мыла моют и в жесткой воде. Алкилсульфаты содержатся во многих стиральных порошках.

Синтетические моющие средства высвобождают сотни тысяч тонн пищевого сырья — растительных масел и жиров.

Углеводы*

Углеводы — органические соединения, состав которых обычно выражается общей формулой $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ (ни $m \geq 4$).

Известны также соединения, относящиеся к углеводам, состав которых не соответствует общей формуле, например сахар рамноза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$.

Углеводы являются очень распространенными природными соединениями, входят в состав растений и живых организмов. В растениях они образуются в результате *фотосинтеза*:



Содержание углеводов в растениях составляет до 80% массы сухого вещества, в организмах человека и животных — до 20%. Они играют важную роль в физиологических процессах. Пища человека состоит примерно на 70% из углеводов.

Углеводы обычно подразделяют на моносахариды, олигосахариды (продукты конденсации двух или нескольких молекул моносахаридов) и полисахариды. Среди олигосахаридов наибольшее значение имеют дисахариды (диозы) — продукты конденсации двух молекул моносахаридов.

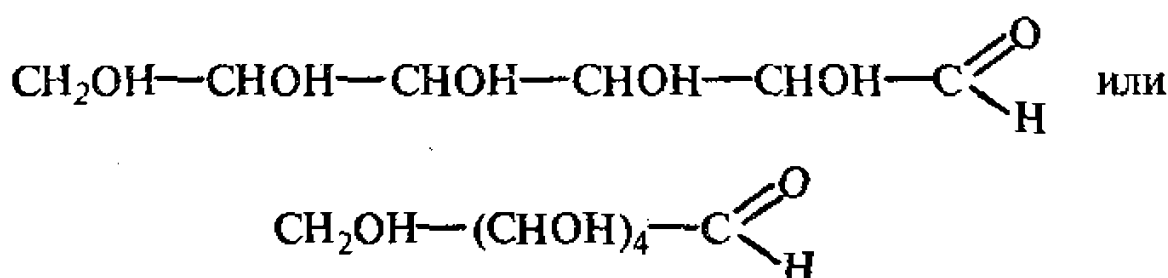
Моносахариды и дисахариды

Глюкоза. Важнейшим из моносахаридов является глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, которую иначе называют *виноградным сахаром*. Это белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде. Глюкоза содержится в растительных и живых организмах, в особенности велико ее содержание в

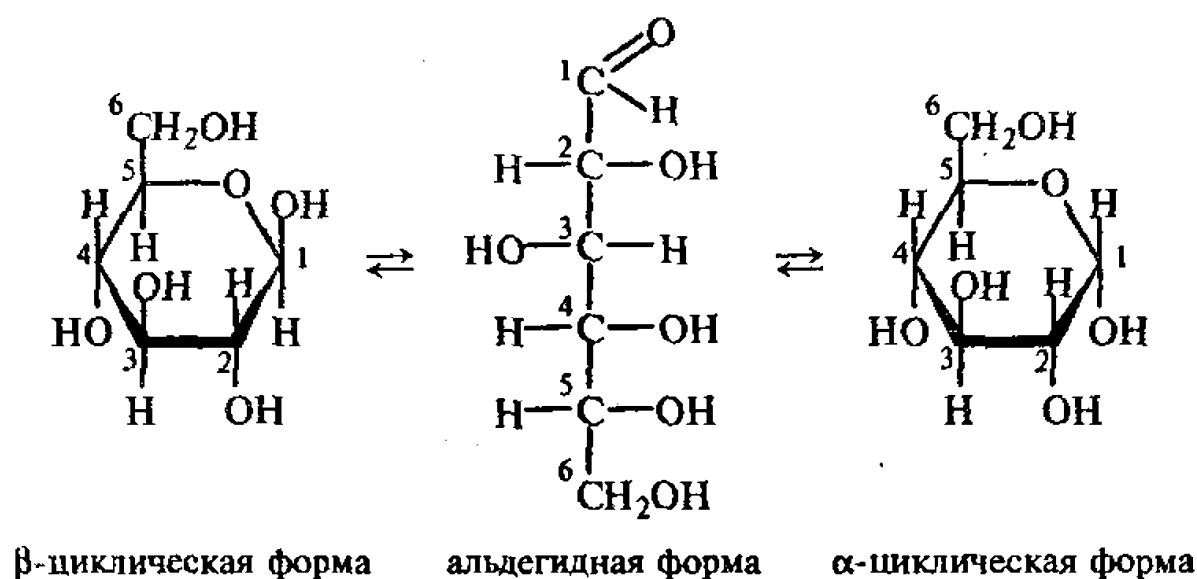
виноградном соке (отсюда и название — виноградный сахар), в меде, а также в спелых фруктах и ягодах.

*Название сохранилось с тех времен, когда их рассматривали как соединения углерода с водой — «углеводы».

Строение глюкозы выведено на основе изучения ее химических свойств. Так, глюкоза проявляет свойства, присущие спиртам: образует с металлом алкоголяты (сахараты), сложный уксуснокислый эфир, содержащий пять кислотных остатков (по числу гидроксильных групп). Следовательно, глюкоза — многоатомный спирт. С аммиачным раствором оксида серебра она дает реакцию «серебряного зеркала», что указывает на присутствие альдегидной группы на конце углеродной цепи. Следовательно, глюкоза — альдегидоспирт, ее молекула может иметь строение



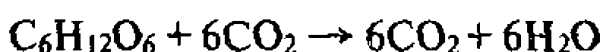
Однако не все свойства согласуются с ее строением как альдегидоспирта. Так, глюкоза не дает некоторых реакций альдегидов. Один гидроксид из пяти характеризуется наибольшей реакционной способностью, и замещение в нем водорода на метильный радикал приводит к исчезновению альдегидных свойств вещества. Все это дало основание сделать вывод, что наряду с альдегидной формой существуют циклические формы молекул глюкозы (α -циклическая и β -циклическая), которые отличаются положением гидроксильных групп относительно плоскости кольца. Циклическое строение молекулы глюкоза имеет в кристаллическом состоянии, в водных же растворах она существует в различных формах, взаимно превращающихся друг в друга:



Как видим, в циклических формах альдегидная группа отсутствует. Гидроксильная группа, стоящая у первого углеродного атома, наиболее реакционноспособная. Циклической формой углеводов объясняются их многие химические свойства.

В промышленном масштабе глюкозу получают гидролизом крахмала (в присутствии кислот). Освоено также ее производство из древесины (целлюлозы).

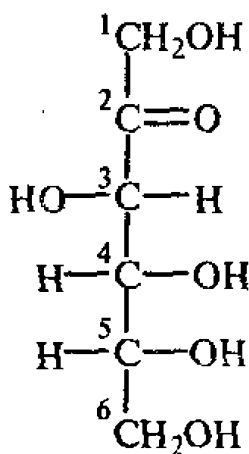
Глюкоза — ценное питательное вещество. При окислении ее в тканях освобождается энергия, необходимая для нормальной жизнедеятельности организмов. Реакцию окисления можно выразить суммарным уравнением:



Глюкоза применяется в медицине для приготовления лечебных препаратов, консервирования крови, внутривенного вливания и т. д. Она широко применяется в кондитерском производстве, в производстве зеркал и игрушек (серебрение). Ею пользуются при крашении и аппретировании тканей и кож.

Фруктоза — изомер глюкозы, содержится вместе с глюкозой в сладких плодах и меде. Она слаще глюкозы и сахарозы (см. ниже).

Фруктоза является кетонспиртом. Строение ее молекулы можно выразить формулой



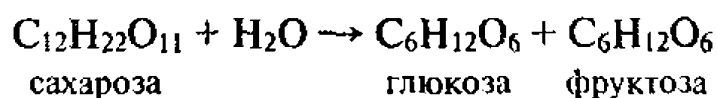
Имея гидроксильные группы, фруктоза, как и глюкоза, способна образовывать сахараты и сложные эфиры. Однако вследствие отсутствия альдегидной группы она в меньшей степени подвержена окислению, чем глюкоза. Фруктоза, так же как и глюкоза, не подвергается гидролизу.

Сахароза. Из группы дисахаридов наибольшее значение имеет сахароза, которая иначе называется *свекловичным* или *тростниковым сахаром*. Эмпирическая формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Велико содержание сахарозы в сахарной свекле и в стеблях сахарного тростника. Она имеется также в соке березы, клена, во многих плодах и овощах.

Сахароза (обыкновенный сахар) — белое кристаллическое вещество, более сладкое, чем глюкоза, хорошо растворимое в воде.

Важное химическое свойство сахарозы — способность подвергаться гидролизу (при нагревании в присутствии ионов водорода). При этом из одной молекулы сахарозы образуется молекула глюкозы и молекула фруктозы:



Ионы водорода катализируют процесс гидролиза.

Сахароза не дает реакции «серебряного зеркала» и не обладает восстановительными свойствами. В этом ее отличие от глюкозы. Молекула сахарозы состоит из остатков молекул глюкозы и фруктозы в их циклической форме; они соединены между собой через атом кислорода.

В России сахарозу получают из сахарной свеклы, содержащей ее до 20%.

Полисахариды

Крахмал. Крахмал, а также целлюлоза (см. ниже) относятся к третьей группе углеводов — полисахаридам.

Молекулярная масса этого вещества точно не установлена, но известно, что она очень велика (порядка 100 000) и для разных образцов может быть различна. Поэтому формулу крахмала, как и других полисахаридов, изображают в виде $(C_6H_{10}O_5)_n$. Для каждого полисахарида и имеет различные значения.

Крахмал представляет собой безвкусный белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде набухает, образуя клейстер.

Крахмал широко распространен в природе. Он является для различных растений запасным питательным материалом и содержится в них в виде крахмальных зерен. Наиболее богато крахмалом зерно злаков: риса (до 86%), пшеницы (до 75%), кукурузы (до 72%), а также клубни картофеля (до 24%). В клубнях картофеля крахмальные зерна плавают в клеточном соке, в злаках они плотно склеены белковым веществом клейковиной. Крахмал является одним из продуктов фотосинтеза.

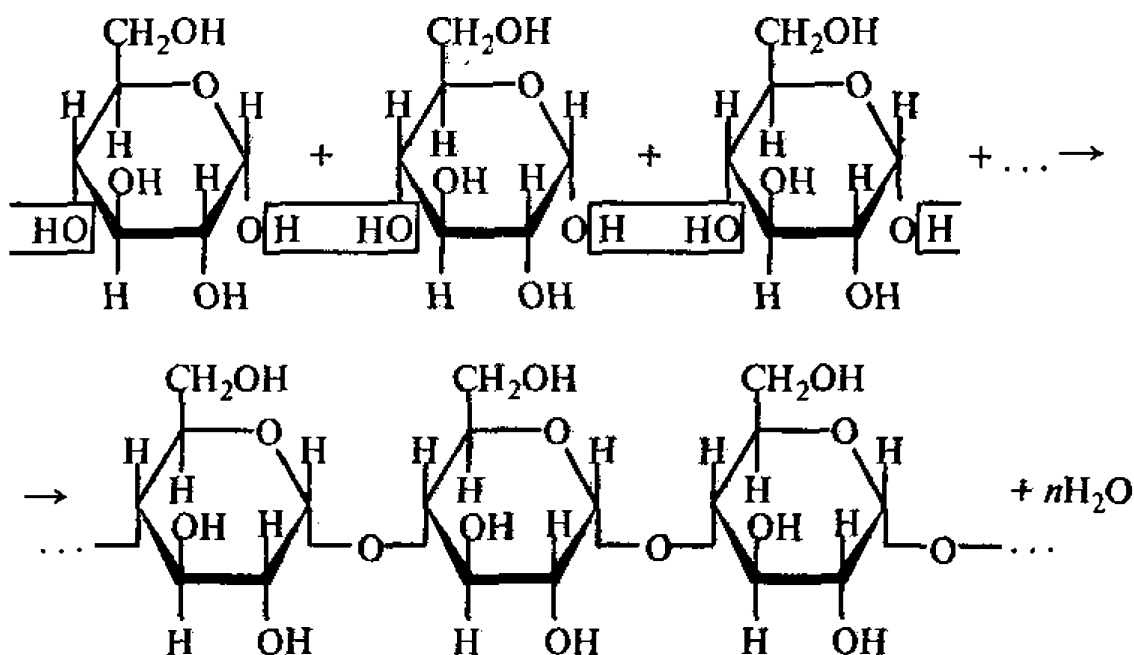
Из растений извлекают крахмал, разрушая клетки и отмывая его водой. В промышленном масштабе его получают главным образом из клубней картофеля (в виде картофельной муки), а также кукурузы.

При действии фермента или при нагревании с кислотами (ионы водорода служат катализатором) крахмал, как и все сложные углеводы, подвергается гидролизу. При этом сначала образуется растворимый крахмал, затем менее сложные вещества — декстрины. Конечным продуктом гидролиза является глюкоза. Суммарное уравнение реакции можно выразить так:



Гидролиз крахмала — его важное химическое свойство.

Крахмал не дает реакции «серебряного зеркала», однако ее дают продукты его гидролиза. Макромолекулы крахмала состоят из многих молекул циклической ос-глюкозы. Отсюда процесс образования крахмала можно представить так:



Как видно, соединение молекул глюкозы происходит с участием наиболее реакционноспособных гидроксильных групп, а исчезновение последних исключает возможность образования альдегидных групп, и они в молекуле крахмала отсутствуют. Так химические свойства крахмала объясняются его строением.

Раствор иода окрашивает крахмал в синий цвет. При нагревании это окрашивание исчезает, при охлаждении вновь появляется. Раствор

иодаиспользуется для обнаружения крахмала, а раствор крахмала (клейстер) — для обнаружения иода.

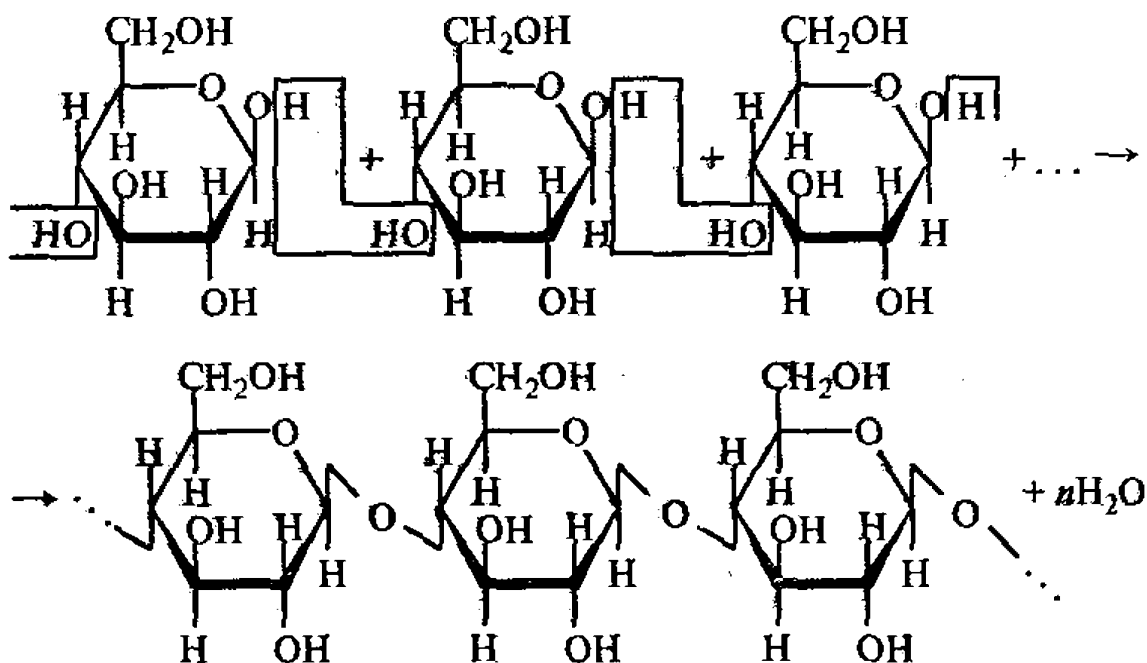
Применение крахмала разнообразно. Он является основным углеводом пищи человека — хлеба, круп, картофеля. В значительных количествах перерабатывается на декстрины, патоку и глюкозу, используемые в кондитерском производстве. Из крахмала, содержащегося в картофеле и зерне злаков, получают этиловый спирт. Крахмал используется как клеящее средство, применяется для отделки тканей, крахмаления белья. В медицине на основе крахмала готовятся мази, присыпки и т. д.

Целлюлоза. Целлюлоза, или клетчатка, — еще более распространенный углевод, чем крахмал. Из него состоят в основном стенки растительных клеток. В древесине содержится до 60% целлюлозы, в вате и фильтровальной бумаге — до 90%.

Чистая целлюлоза — белое твердое вещество, нерастворимое в воде и в обычных органических растворителях, но хорошо растворимое в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (*реактив Швейцера*). Из этого раствора кислоты осаждают целлюлозу в виде волокон (гидратцеллюлоза).

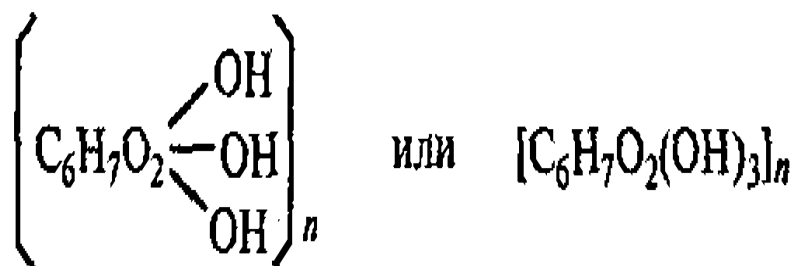
Состав целлюлозы, так же как и крахмала, выражается формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Значение n в некоторых видах целлюлозы достигает 40 тыс., а молекулярная масса доходит до нескольких миллионов. Молекулы ее имеют линейное (неразветвленное) строение, вследствие чего целлюлоза легко образует волокна. Молекулы же крахмала имеют как линейную, так и разветвленную структуру. В этом основное отличие крахмала от целлюлозы.

Имеются различия и в строении этих веществ: макромолекулы крахмала состоят из остатков молекул глюкозы, а макромолекулы целлюлозы — из остатков молекул глюкозы. Процесс образования макромолекулы целлюлозы можно изобразить схемой



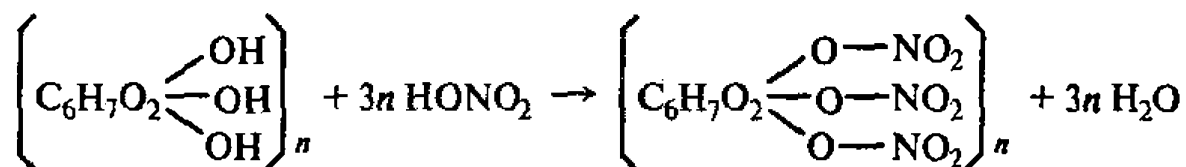
Небольшие различия в строении молекул обуславливают значительные различия в свойствах полимеров: крахмал — продукт питания, целлюлоза для этой цели непригодна.

Целлюлоза также не дает реакции «серебряного зеркала» (нет альдегидной группы), но с кислотами вступает в реакции этерификации. Это дает основание рассматривать каждое звено $C_6H_{10}O_5$ как остаток глюкозы, содержащий три гидроксильные группы. Последние в формуле целлюлозы часто выделяют:



За счет гидроксильных групп целлюлоза может образовывать простые и сложные эфиры.

При взаимодействии целлюлозы с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве водоотнимающего средства образуется сложный эфир — тринитрат целлюлозы:



Это взрывчатое вещество, применяемое для изготовления порохов.

При обычной температуре целлюлоза взаимодействует лишь с концентрированными кислотами.

Подобно крахмалу, целлюлоза при нагревании с разбавленными кислотами подвергается гидролизу с образованием глюкозы:



Гидролиз целлюлозы, иначе называемый осахариванием, — очень важное свойство целлюлозы, он позволяет получить из древесных опилок и стружек глюкозу, а сбраживанием последней — этиловый спирт. Этиловый спирт, полученный из древесины, называется *гидролизным*.

На гидролизных заводах из 1 т древесины получают до 200 л этилового спирта, что позволяет заменить 1,5 т картофеля или 0,7 т зерна.

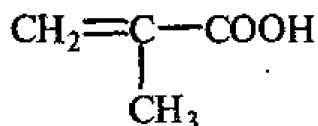
Сырая глюкоза, полученная из древесины, может служить кормом для скота.

Это только отдельные примеры применения целлюлозы. Целлюлоза в виде хлопка, льна и пеньки идет на изготовление тканей — хлопчатобумажных и льняных. Большие количества ее расходуются на производство бумаги. Дешевые сорта бумаги изготавливают из древесины хвойных пород, лучшие сорта — из льняного и хлопчатобумажного тряпья. Подвергая целлюлозу химической переработке, получают несколько видов искусственного шелка, пластмассы, киноплёнку, бездымный порох, лаки и многое другое.

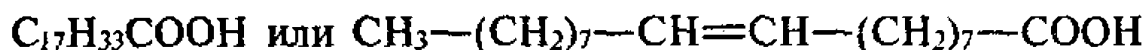
Непредельные, двухосновные и гетерофункциональные кислоты

Непредельные карбоновые кислоты. В молекулах *непредельных карбоновых кислот* карбоксильная группа соединена с непредельным углеводородным радикалом. Простейшей непредельной кислотой является $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$. Ее название по международной номенклатуре — пропеновая кислота, тривиальное — *акриловая кислота*.

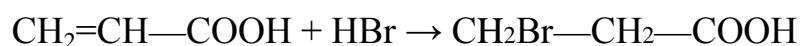
Важное практическое значение имеет также другая непредельная кислота — *метакриловая* (или метилпропеновая по международной номенклатуре):



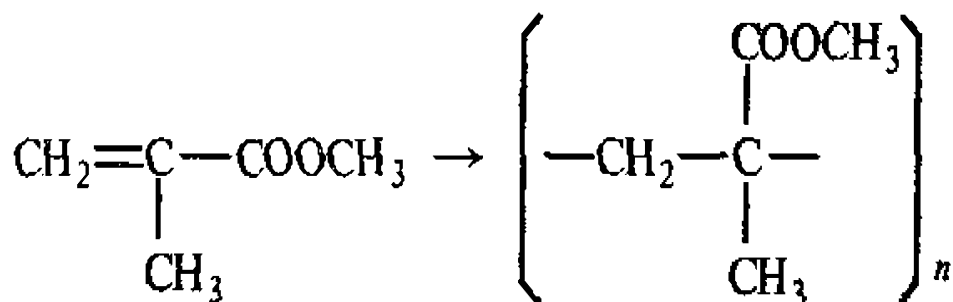
Из высших непредельных кислот следует отметить *олеиновую кислоту*, остаток которой входит в состав некоторых жиров (главным образом, растительных). Молекула олеиновой кислоты имеет неразветвленное строение:



Непредельные кислоты проявляют свойства, характерные для предельных карбоновых кислот (взаимодействуют со щелочами, образуют сложные эфиры и т. д.) и *непредельных* углеводородов (участвуют в реакциях присоединения и окисления). Особенностью реакций присоединения к непредельным кислотам является нарушение правила Марковникова, что связано с влиянием на двойную связь карбоксильной группы. Например, присоединение бромоводорода к акриловой кислоте будет протекать против правила Марковникова:

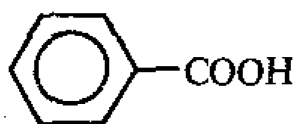


Непредельные кислоты легко полимеризуются. Акриловая и метакриловая кислоты и их производные являются исходным сырьем для получения многих важных полимерных материалов. При полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты образуется *полиметилметакрилат*:



Листовой полиметилметакрилат прозрачен, его называют *органическим стеклом*.

К непредельным относятся и ароматические карбоновые кислоты, простейшей из которых является бензойная кислота:



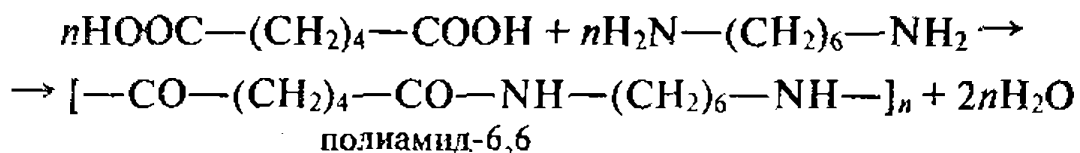
Двухосновные карбоновые кислоты. Молекулы *двухосновных карбоновых кислот* содержат две карбоксильные группы. Простейшая двухосновная кислота — *щавелевая* — представляет собой соединение двух карбоксильных групп: HOOC—COOH (название по международной номенклатуре этандиовая кислота).

Щавелевая кислота — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Натриевую соль щавелевой кислоты получают, нагревая формиат натрия:



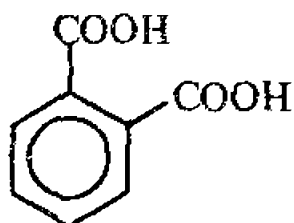
Как двухосновная, щавелевая кислота образует два вида солей: кислые и средние. Соли щавелевой кислоты называются *оксалатами*. Со многими катионами металлов оксалат-ионы образуют прочные комплексные соединения.

Одним из гомологов щавелевой кислоты является *адипиновая кислота* HOOC—(CH₂)₄—COOH. Адипиновая кислота вступает в реакцию поликонденсации с гексаметилендиамином H₂N—(CH₂)₆—NH₂:

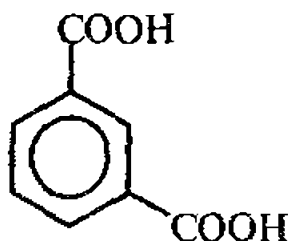


Из полиамида-6,6 изготовляют синтетическое волокно — *анид*, или *наилон*.

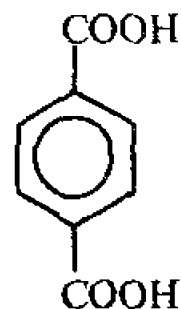
К *двухосновным* относятся ароматические кислоты, которые имеют состав C₆H₄(COOH)₂. Этой формуле соответствуют три изомера:



фталевая кислота



изофталевая кислота



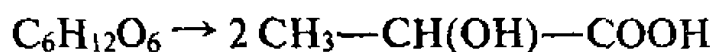
терсфталевая кислота

Из терефталевой кислоты получают различные полимеры, в частности *полиэтилентерефталат* — сополимер терефталевой кислоты с этиленом. Из полиэтилентерефталата получают синтетическое волокно — *лавсан*.

Гетерофункциональные карбоновые кислоты. Молекулы *гетерофункциональных карбоновых кислот* помимо карбоксильных групп (одной или нескольких) содержат другие функциональные группы, например гидроксо-группы (оксикарбоновые кислоты) или карбонильные группы (оксокарбоновые кислоты).

Простейшей оксикарбоновой кислотой является *гликолевая* (гидроксиэтановая) кислота $\text{CH}_2(\text{OH})\text{—COOH}$. Она представляет собой бесцветное вещество с запахом жженого сахара. Входит в состав некоторых растений.

Молочная (2-гидроксипропановая) кислота — одноосновная оксикарбоновая кислота: $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—COOH}$. Это белое кристаллическое вещество, растворимое в воде. Образуется в процессе молочнокислого брожения углеводов, например глюкозы:

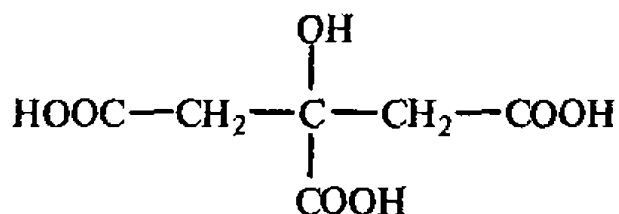


Такой процесс протекает при скисании молока, квашении капусты, созревании сыра и т. д. Молочная кислота содержится в мышечных тканях животных. Соли молочной кислоты — *диктаты*.

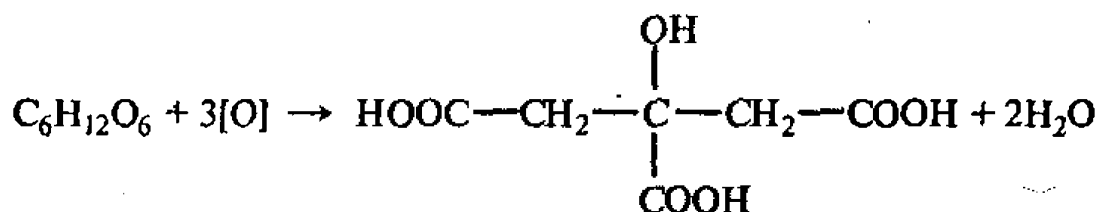
Яблочная кислота является двухосновной оксикарбоновой кислотой: $\text{HOOC—CH}_2\text{—CH}(\text{OH})\text{—COOH}$. Она входит в состав яблок, рябины и других фруктови ягод. Соли яблочной кислоты (средние и кислые) называются *малатами*.

Винная кислота $\text{HOOC—CH}(\text{OH})\text{—CH}(\text{OH})\text{—COOH}$ содержится в винограде и других плодах. Соли винной кислоты (средние и кислые) — *тарtrato*. Многие соли винной кислоты имеют важное прикладное значение. Например, *тарtrato* натрия-калия $\text{NaOOC—CH}(\text{OH})\text{—CH}(\text{OH})\text{—COOK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ называется *сегнетовой солью*, которая входит в состав реактива Феллинга, применяемого для определения альдегидов и углеводов.

Молекула лимонной кислоты содержит три карбоксильных группы и одну гидроксо-группу:

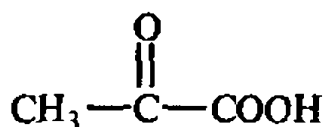


Лимонная кислота представляет собой растворимое в воде белое кристаллическое вещество. Она содержится в цитрусовых и некоторых других растениях. Она может быть получена в реакции лимоннокислого брожения глюкозы (при воздействии специальных микроорганизмов):



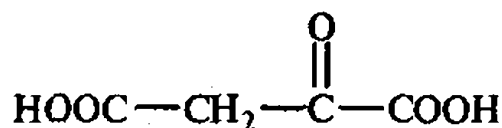
Лимонная кислота является трехосновой кислотой. Она может образовывать средние соли (за счет трех карбоксильных групп) и два вида кислых солей (за счет двух и одной карбоксильных групп). Соли лимонной кислоты называются цитратами, со многими катионами металлов лимонная кислота образует прочные комплексные соединения.

Пировиноградная кислота представляет собой одноосновную оксокислоту (простейшая кетоникислота), ее молекула содержит карбонильную и карбоксильную группы:



Соли пировиноградной кислоты называются пируватами.

Щавелевоуксусная кислота — двухосновная кетоникислота:



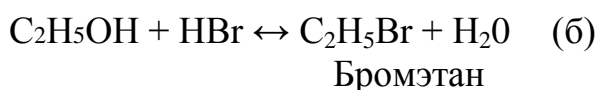
Соли щавелевоуксусной кислоты — оксалоацетаты.

Многие гетерофункциональные кислоты и их соли играют важную роль в биохимических процессах, протекающих в растениях и животных. Так, многие из них участвуют в так называемом «цикле лимонной кислоты», в ходе которого происходит превращение углеводов в оксид углерода (IV) и воду. Этот цикл является поставщиком энергии и ряда важных веществ для организма.

Решение типовых задач

Задача. Этанол объемом 30 мл (плотность 0,79 г/мл) нагрели с избытком бромида натрия и сульфатной кислоты. Из реакционной смеси выделили бромэтан массой 42,3 г. Определите массовую долю выхода бромэтана.

Решение. При нагревании смеси этанола с бромидом калия и сульфатной кислотой происходят реакции:



Вычисляем массу и количество вещества этанола, взятого для реакции:

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH});$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 30 \cdot 0,79 \text{ г} \approx 23,7 \text{ г};$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}; \quad n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{23,7}{46} \text{ моль} = 0,515 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции (б) следует:

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}); \quad n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = 0,515 \text{ моль.}$$

Рассчитываем массу бромэтана, который мог бы образоваться при 100%-ном выходе:

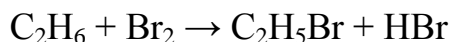
$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}); \quad m(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = 0,515 \cdot 109 \text{ г} \approx 56,1 \text{ г}$$

Вычисляем массовую долю выхода бромэтана

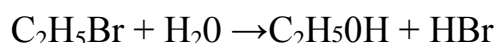
$$\eta(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = \frac{m_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) \cdot 100}{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})}; \quad \eta(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) = \frac{42,3 \cdot 100}{56,1} \% \approx 75,4\%$$

Задача 2. Как, исходя из этана, получить этилацетат? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение. Бромированием этана вначале получаем бромэтан:



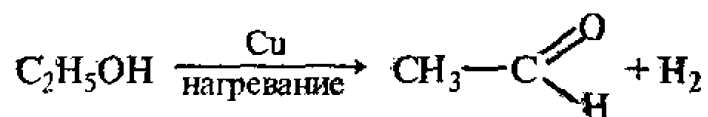
Проводя гидролиз бромэтана в присутствии щелочи, получаем этанол:



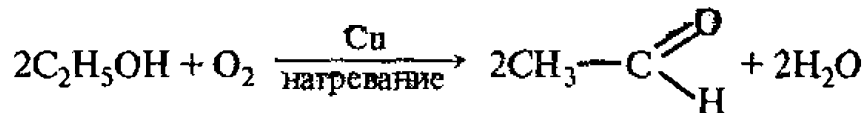
(щелочь необходима для смещения равновесия в сторону спирта).

Из спирта можно получить альдегид двумя путями:

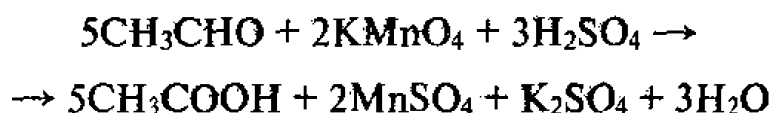
а) дегидрированием спирта



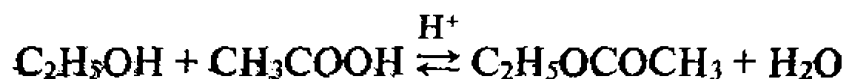
б) окислением спирта



Окисляя альдегид (любым окислителем), можно получить уксусную кислоту:

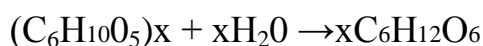


Сложный эфир — этилацетат — получаем из этанола и уксусной кислоты по реакции этерификации в присутствии катализатора — концентрированной серной кислоты:



Задача 3. Массовая доля крахмала в картофеле составляет 20%. Рассчитайте массу глюкозы, которая может быть получена из картофеля массой 405 кг. Выход продукта равен 70%.

Решение. Составляем уравнение реакции гидролиза крахмала, в результате которой образуется глюкоза:



крахмал глюкоза

Рассчитываем массу крахмала в картофеле:

$$m(\text{крахмала}) = \frac{w(\text{крахмала}) \cdot m(\text{картофеля})}{100};$$

$$m(\text{крахмала}) = \frac{20 \cdot 405}{100} \text{ кг} = 81 \text{ кг.}$$

Определяем количество вещества крахмала:

$$n(\text{крахмала}) = \frac{m(\text{крахмала})}{M(\text{крахмала})};$$

$$n(\text{крахмала}) = \frac{81}{162x} \text{ кмоль} = \frac{1}{2x} \text{ кмоль.}$$

Из уравнения реакции гидролиза крахмала следует

$$\frac{n(\text{крахмала})}{n(\text{глюкозы})} = \frac{1}{x};$$

откуда получаем

$$n(\text{глюкозы}) = x \times n(\text{крахмала});$$

$$n(\text{глюкозы}) = x \frac{1}{2x} \text{ кмоль} = 0,5 \text{ кмоль.}$$

Вычисляем массу глюкозы, которую можно получить при количественном выходе:

$$m(\text{глюкозы}) = n(\text{глюкозы}) \cdot M(\text{глюкозы});$$

$$m(\text{глюкозы}) = 0,5 \times 180 \text{ кг} = 90 \text{ кг.}$$

Учитывая массовую долю выхода продукта, рассчитываем массу реально полученной глюкозы:

$$m_p(\text{глюкозы}) = \frac{m(\text{глюкозы}) \cdot \eta(\text{глюкозы})}{100};$$

$$m_p(\text{глюкозы}) = \frac{90 \cdot 70}{100} \text{ кг} = 63 \text{ кг.}$$

Задача 4. Одноосновная карбоновая кислота имеет следующий состав: углерод (массовая доля 40,0%), кислород (53,396), водород (6,7%). Определите формулу этой кислоты. Рассчитайте объем раствора гидроксида натрия

(массовая доля NaOH 15%, плотность 1,16 г/мл), который потребуется для нейтрализации образца этой кислоты массой 12 г.

Решение. Формулу одноосновной карбоновой кислоты можно представить в виде C_xH_yCOOH или $C_{x+1}H_y+1O_2$. Выбираем для расчетов образец кислоты массой 100 г. Вычисляем массы и количества веществ C, H и O в этом образце:

$$m(C) = \frac{m(\text{кислоты}) \cdot w(C)}{100}; \quad m(C) = \frac{100 \cdot 40,0}{100} \text{ г} = 40 \text{ г};$$

$$n(C) = \frac{m(C)}{M(C)}; \quad n(C) = \frac{40}{12} \text{ моль} \approx 3,33 \text{ моль}.$$

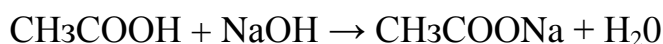
Аналогично получаем, что $n(H) = 6,7$ моль, $n(O) = 3,33$ моль. Коэффициенты в формуле кислоты будут равны:

$$(x + 1) : (y + 1) : 2 = n(C) : n(H) : n(O);$$

$$(x + 1) : (y + 1) : 2 = 3,33 : 6,7 : 3,33 \approx 2 : 4 : 2.$$

Отсюда следует, что $x + 1 = 2$, $x = 1$; $y + 1 = 4$, $y = 3$, т. е. формула кислоты CH_3COOH . Это уксусная кислота.

Записываем уравнение реакции нейтрализации этой кислоты гидроксидом натрия:



Из условия задачи следует, что для нейтрализации взят образец кислоты массой 12 г, т. е. $m(CH_3COOH) = 12$ г. Определяем количество вещества кислоты:

$$n(CH_3COOH) = \frac{m(CH_3COOH)}{M(CH_3COOH)};$$

$$n(CH_3COOH) = \frac{12}{60} \text{ моль} = 0,2 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует

$$n(NaOH) = n(CH_3COOH); \quad n(NaOH) = 0,2 \text{ моль}.$$

Вычисляем массу гидроксида натрия, которая реагирует с кислотой:

$$m(NaOH) = n(NaOH) \cdot M(NaOH); \quad m(NaOH) = 0,2 \cdot 40 \text{ г} = 8 \text{ г}.$$

Рассчитываем массу и объем раствора NaOH, который потребуется для нейтрализации кислоты:

$$m = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot 100}{w(\text{NaOH})}; \quad m = \frac{8 \cdot 100}{15} \text{ г} \approx 53,3 \text{ г};$$

$$V = \frac{m}{\rho}; \quad V = \frac{53,3}{1,16} \text{ мл} \approx 46 \text{ мл}.$$

Лекция 4 АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нитросоединения

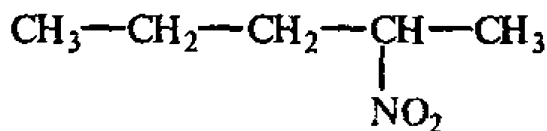
Нитросоединениями называются органические вещества, в молекулах которых содержится нитрогруппа —NO₂ при атоме углерода.

Их можно рассматривать как производные углеводородов, получающиеся путем замещения атома водорода на нитрогруппу. По числу нитрогрупп различают моно-, ди- и полинитросоединения.

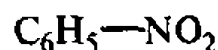
Названия нитросоединений производят от названий исходных углеводородов с добавлением приставки *нитро*. Например:



нитрометан



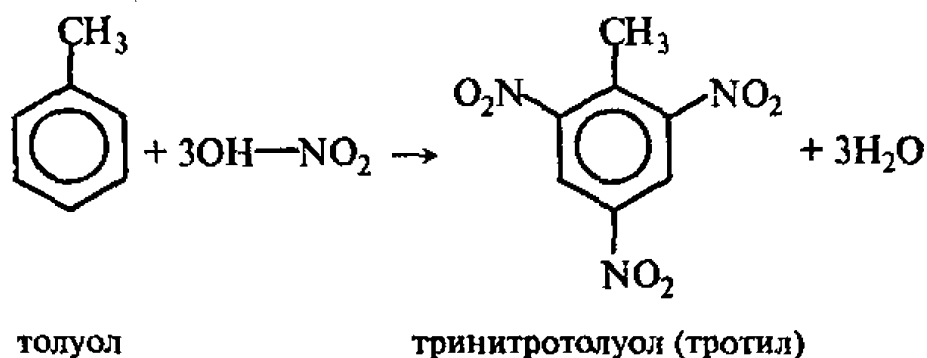
2-нитропентан



нитробензол

Общая формула этих соединений R—NO₂.

Введение в органическое вещество нитрогруппы называется *нитрованием*. Его можно проводить разными способами. Нитрование ароматических соединений легко осуществимо при действии смесью концентрированных азотной и серной кислот (первая — нитрующий агент, вторая — водоотнимающий):

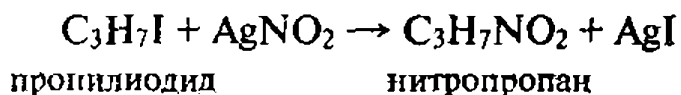


Тринитротолуол хорошо известен как взрывчатое вещество. Взрывается только от детонации. Горит коптящим пламенем без взрыва.

Нитрование предельных углеводородов проводится при действии на углеводороды разбавленной азотной кислотой при нагревании и повышенном давлении (*реакция М. И. Коновалова*):



Нитросоединения часто также получают взаимодействием алкилгалогенидов с нитритом серебра:

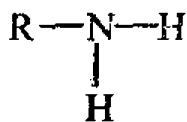


При восстановлении нитросоединений образуются амины.

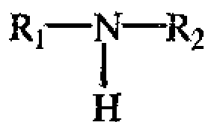
Амины

Аминами называются производные аммиака, в котором один, два или лее три атома водорода замещены органическими радикалами.

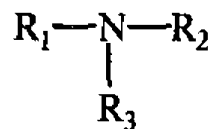
В зависимости от числа радикалов различают амины первичные (с одним радикалом), вторичные (с двумя) и третичные (с тремя). Общие формулы аминов:



первичный амин

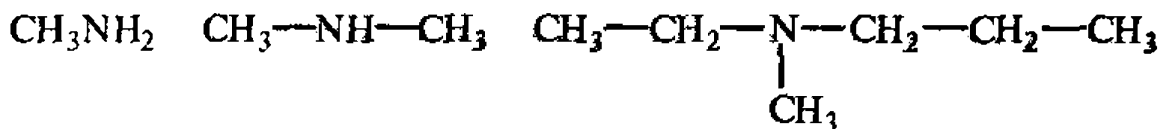


вторичный амин



третичный амин

Названия аминов обычно производят от названия радикалов, входящих в их молекулу, с добавлением окончания *-амин*. Например:



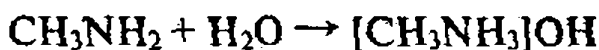
метиламин

диметиламин

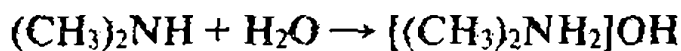
метилэтилпропиламин

Диамины — это органические соединения, содержащие две аминогруппы — NH_2 . Например: этилендиамин $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$, применяемый для получения синтетического волокна *найлона*. Амины повторяют химические свойства аммиака, поскольку они являются его производными. Низшие амины (метиламин, диметиламин, триметиламин) при обычных условиях — газы, имеющие запах аммиака, средние члены ряда аминов — жидкости со слабым запахом, высшие — твердые вещества без запаха.

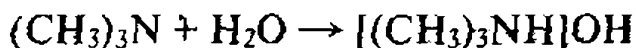
Подобно аммиаку, растворяясь в воде, амины образуют основания:



гидроксид
метиламмония



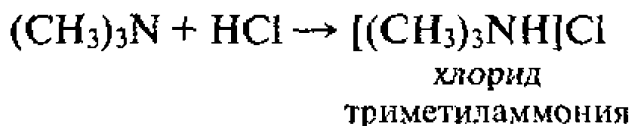
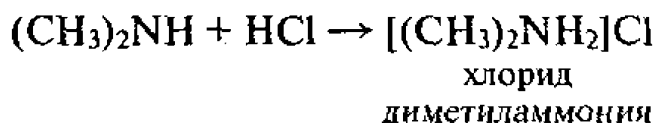
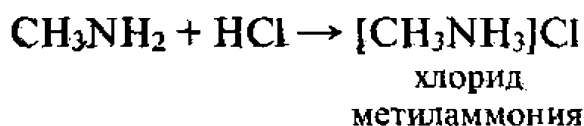
гидроксид
диметиламмония



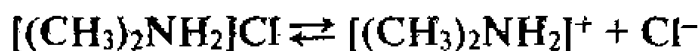
гидроксид
триметиламмония

Поскольку амины обладают основными свойствами (присоединяют протон), их часто называют *органическими основаниями*.

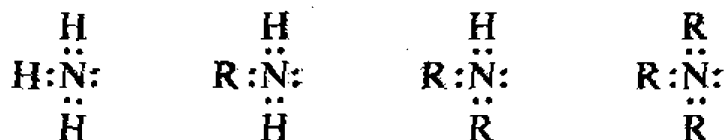
Как и аммиак, амины взаимодействуют с кислотами, образуя соли:



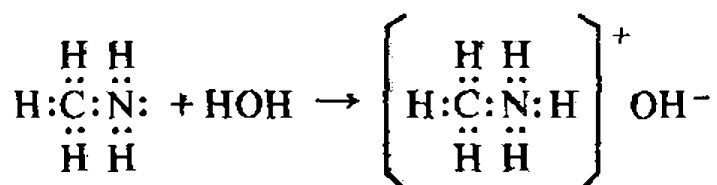
Соли аминов, как и соли аммония, — кристаллические вещества, растворимые в воде. Водные растворы их проводят электрический ток, так как они хорошо диссоциируют на ионы:



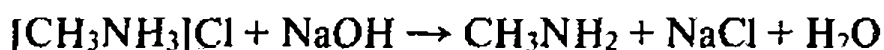
Сходство свойств аминов и аммиака объясняется их электронным строением. Как известно, молекулы аммиака и аминов содержат азот со свободной не поделенной парой электронов:



При растворении в воде между азотом и протоном воды возникает ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму, например:



При действии на соли аминов щелочей выделяются амины:



Амины горят на воздухе:



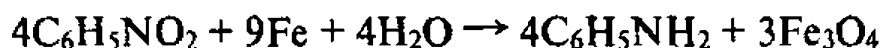
По этой же причине анилин легко окисляется. На воздухе анилин быстро буреет вследствие окисления. Легко взаимодействует с другими окислителями, образуя вещества разнообразной окраски. Так, при взаимодействии анилина с хлорной известью появляется характерное фиолетовое окрашивание. Это одна из наиболее чувствительных качественных реакций на анилин. При взаимодействии анилина с хромовой смесью (смесь концентрированной серной кислоты и дихромата калия $K_2Cr_2O_7$) образуется черный осадок, называемый *черным анилином*. Последний применяется как прочный краситель (для окраски тканей и меха в черный цвет). Обычно ткань сначала пропитывают раствором окислителя. Образующийся черный анилин откладывается в порах волокна. Он нерастворим в воде и весьма устойчив к мылу и свету

Получение. Анилин и другие первичные амины ароматического ряда получены с помощью реакции, открытой еще в 1842 г. знаменитым русским химиком Н. Н. Зининым. *Реакция Зинина* — это метод получения ароматических аминов (в том числе и анилина) восстановлением нитросоединений. Следует подчеркнуть, что восстановление нитросоединений является общим, но не единственным способом получения аминов.

В качестве восстановителя Н. Н. Зинин применял сульфид аммония:

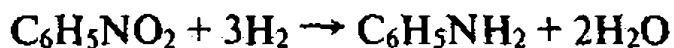


Однако впоследствии в качестве восстановителя стали применять водород. В настоящее время основным промышленным способом получения анилина является восстановление нитробензола чугунными стружками в присутствии небольшого количества хлоридной кислоты (ее можно заменить хлоридом аммония). Этот процесс можно представить уравнением



В последние годы и этот способ постепенно вытесняется более перспективным контактным способом — пропусканием сме

си паров нитробензола и водорода над катализатором при 300 °С:



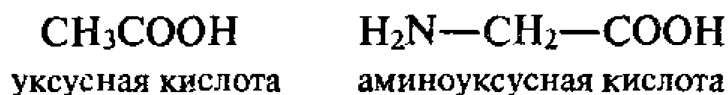
Реакцией Н. Н. Зинина анилин получают в больших количествах. Таким же образом получают и другие ароматические амины, например толуидины из нитротолуолов. Анилин и толуидины являются исходными веществами для получения анилиновых красителей, лекарственных веществ и многих ценных соединений.

Открытое Зининым превращение ароматических нитросоединений в амины дало начало новой эпохе химической промышленности и явилось толчком для бурного развития промышленности органического синтеза, особенно анилинокрасочной и фармацевтической промышленности. «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то и тогда его имя осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии», — так закончил свою речь, посвященную памяти Н. Н. Зинина, в 1880 г. президент немецкого химического общества, основатель немецкой анилинокрасочной промышленности А. В. Гофман.

Аминокислоты

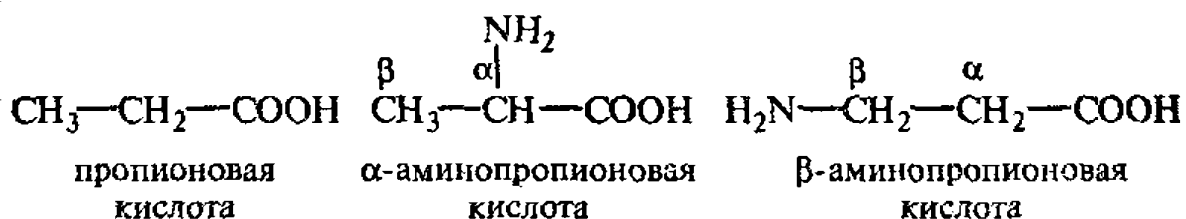
Аминокислотами называются органические соединения, в молекулах которых содержатся одновременно аминогруппа —NH₂ и карбоксильная группа —COOH.

Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, получающиеся замещением одного или нескольких атомов водорода в углеводородном радикале аминогруппами. Например:

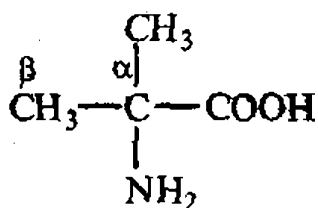
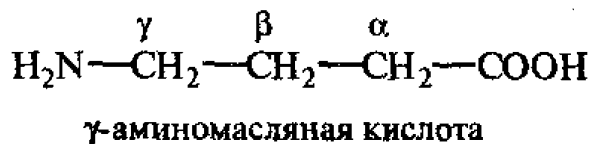
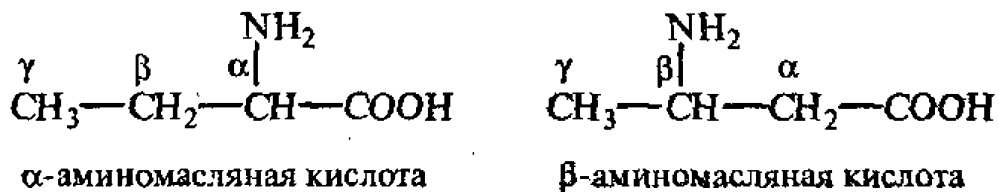


Названия аминокислот производятся от названий соответствующих кислот с добавлением приставки *амино-*. Однако аминокислоты, входящие в состав белков, имеют также исторически сложившиеся практические названия, например аминоуксусная кислота иначе называется гликоколом или глицином, аминопропионовая — аланином и т. д.

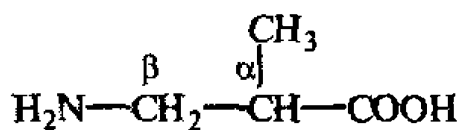
Изомерия аминокислот зависит от расположения аминогруппы и строения углеводородного радикала. По расположению аминогруппы (по отношению к карбоксилу) различают: α -аминокислоты (аминогруппа находится у первого атома углерода, считая от карбоксильной группы), β -аминокислоты (аминогруппа находится у второго атома углерода), γ -аминокислоты (аминогруппа находится у третьего атома углерода) и т. д. Например:



Изомерия, обусловленная разветвлением углеводородного радикала, рассматривалась ранее. В качестве примера напишем формулы изомерных соединений состава C₃H₆(NH₂)COOH:



α -аминоизомасляная кислота

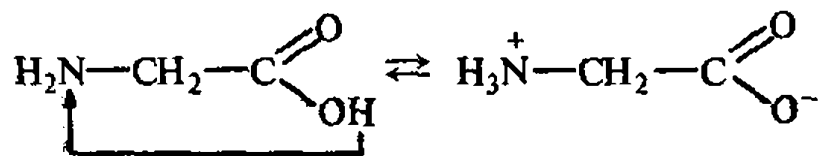


β -аминоизомасляная кислота

Наиболее важное значение имеют α -аминокарбоновые кислоты. Они широко распространены в природе — из них построены белки. Из белков путем гидролиза выделено 22 α -аминокислоты.

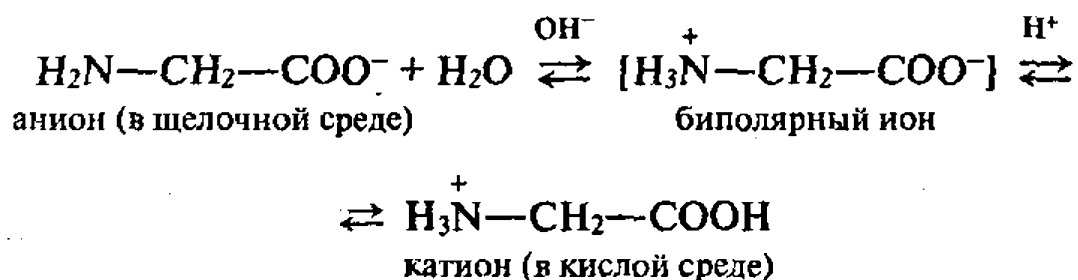
Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при высоких температурах (выше 250 °С). Хорошо растворимы в воде и нерастворимы в эфире.

По химическим свойствам аминокислоты — своеобразные органические амфотерные соединения. Амфотерные свойства объясняются взаимным влиянием аминогруппы и карбоксильной группы в молекулах аминокислот:



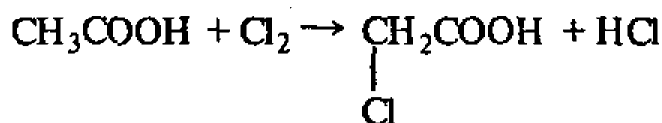
Это можно объяснить так. Карбоксильная группа аминокислоты отщепляет ион водорода, который затем присоединяется к аминогруппе той же молекулы по месту неподеленной электронной пары азота. В результате действие функциональных групп нейтрализуется, образуется так называемая *внутренняя соль*, в растворе нет избытка ионов водорода или гидроксила, а поэтому он не

Таким образом, при повышении концентрации ионов OH^- аминокислоты реагируют в форме аниона (как кислота), а при повышении концентрации ионов H^+ — в форме катиона (как основание), т. е.

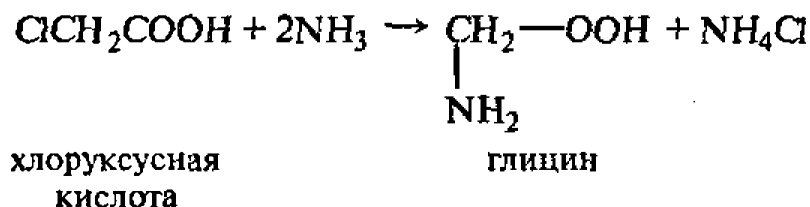


Аминокислоты взаимодействуют с металлами, оксидами металлов, образуя соли, а также со спиртами, образуя сложные эфиры.

Аминокислоты получают при гидролизе белков как конечные продукты гидролиза. Однако они могут быть получены и синтетически, например при взаимодействии аммиака с галогензамещенными кислотами. Последние получают хлорированием:

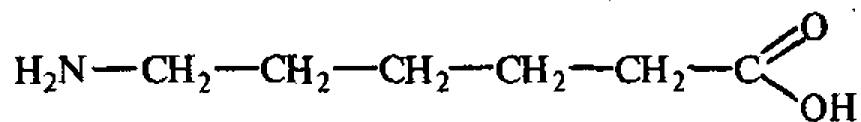


и далее

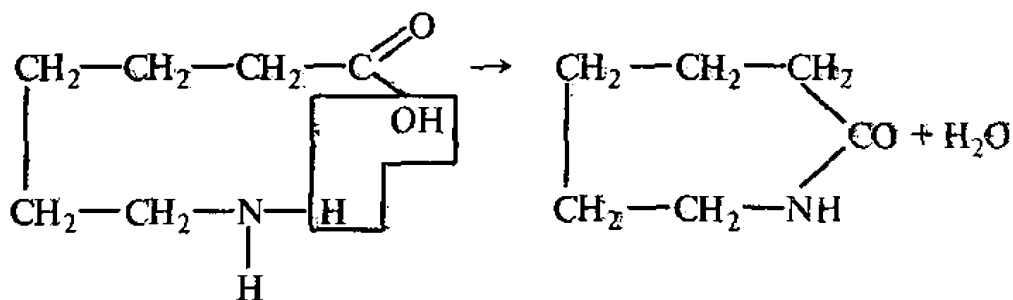


Аминокислоты необходимы для построения белков живого организма. Человек и животные получают их в составе белковой пищи. Многие аминокислоты применяются в медицине как лечебные средства, а некоторые используются в сельском хозяйстве для подкормки животных. Неразветвленные аминокислоты, как бифункциональные (содержащие две функциональные группы) мономеры, используются для производства синтетических волокон, в том числе капрона и энанта.

Рассмотрим получение полимера, из которого производят капроновое волокно. Первым этапом является поликонденсация 8-аминокапроновой кислоты:

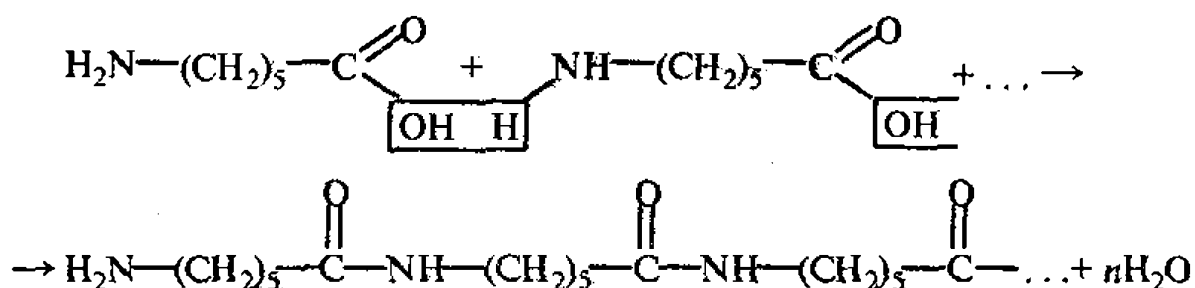


В производстве капронового волокна применяют не непосредственно ϵ -аминокапроновую кислоту, а ее производное капролактам, являющийся продуктом взаимодействия функциональных групп молекул кислоты:



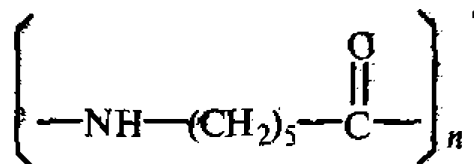
капролактам

При синтезе под влиянием воды молекулы капролактама превращаются в молекулы ϵ -аминокапроновой кислоты, которые подвергаются поликонденсации:

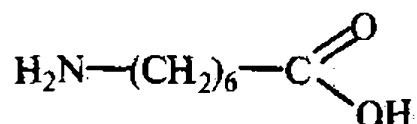


Как видно из формулы, молекула образующегося полимера состоит из многократно повторяющихся остатков ϵ -аминокапроновой кислоты, а связи между остатками возникают в результате отщепления молекул воды.

Строение полученного полимера можно выразить формулой



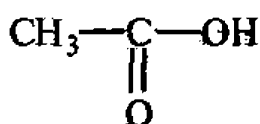
Он имеет вид смолы. Для получения волокон смолу плавят, пропускают через фильеры, затем волокна подвергают специальной обработке, после чего скручивают в нити. Изделия из капрона нашли широкое применение в быту. Капроновая смола используется для изготовления прочных и изнаноустойчивых деталей машин и механизмов. Энант получают поликонденсацией ω-аминоэнантовой кислоты:



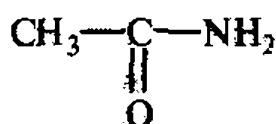
Амиды кислот

Амидами карбоновых кислот называются производные этих кислот, в которых гидроксильная группа замещена на аминогруппу.

Например:

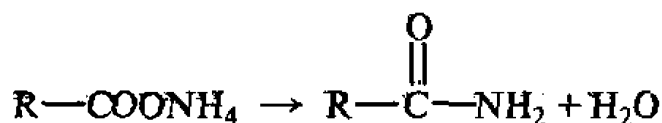


уксусная кислота

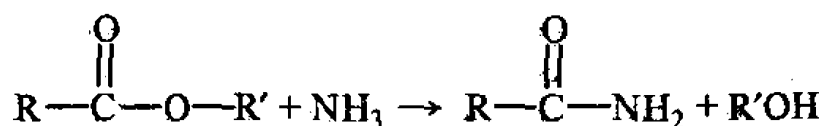


амид уксусной кислоты

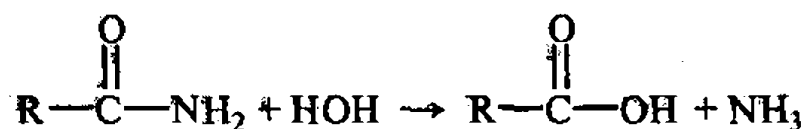
Общая формула амидов RCONH_2 . Функциональная группа называется *амидогруппой*. Названия амидов производят от названий кислот, из которых они образовались, с добавлением слова амид. Амиды получают нагреванием аммонийных солей карбоновых кислот:



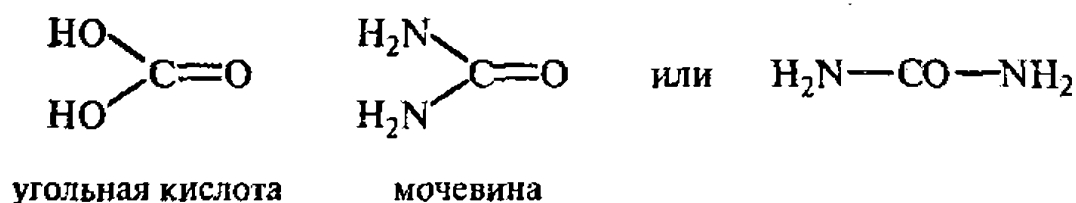
или действием аммиака на сложные эфиры:



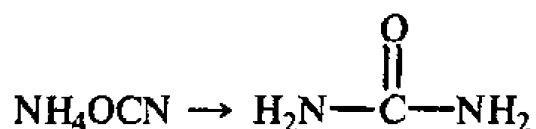
Амид муравьиной кислоты — жидкость, амида всех других кислот — белые кристаллические вещества. Низшие амиды хорошо растворимы в воде. Водные растворы амидов дают нейтральную реакцию на лакмус. Важнейшее свойство амидов — способность их к гидролизу в присутствии кислот и щелочей. При этом образуются кислота и аммиак:

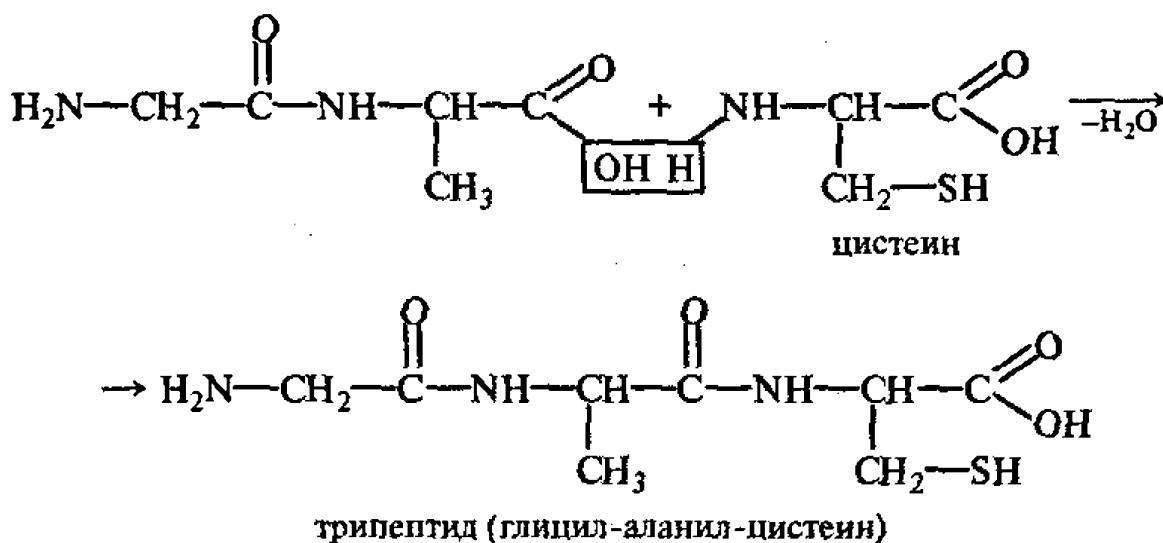


К амидам кислот относится мочевина. Это конечный продукт азотистого обмена в организме человека и животных. Образуется при распаде белков и выделяется вместе с мочой. Мочевину можно рассматривать как полный амид угольной кислоты:

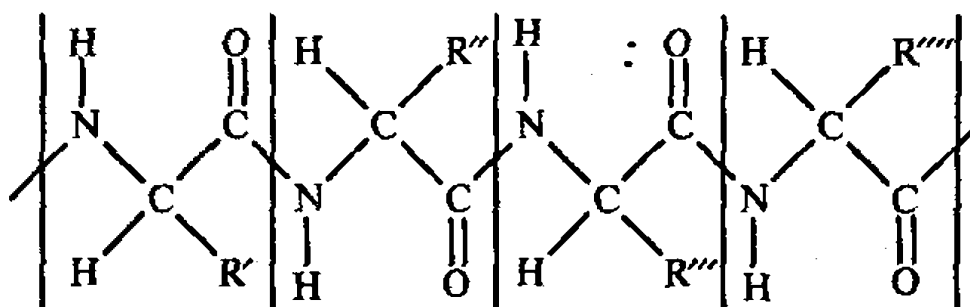


Мочевина, или карбамид, — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Впервые была получена немецким ученым Велером в 1828 г. из цианата аммония:





Подобным образом трипептид превращается в тетрапептид, затем в пентапептид и т. д. Теоретически длина полипептидной цепи может быть сколь угодно большой. Структуру такой цепи в общем виде можно выразить схемой

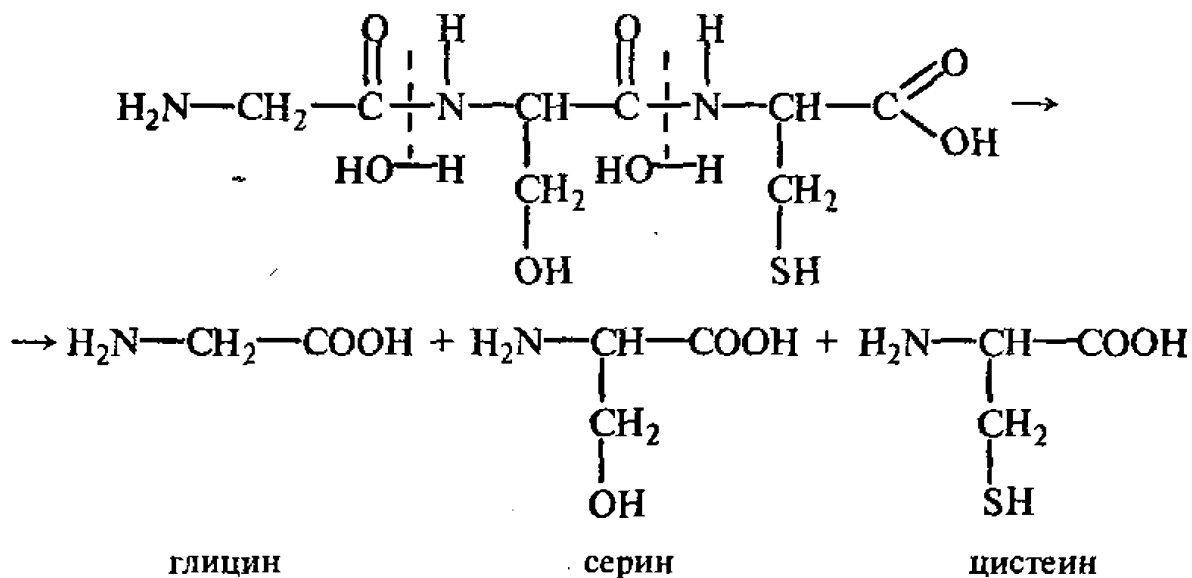


где R', R'', R''', R'''' — боковые радикалы аминокислот, вертикальными линиями ограничены отдельные аминокислотные остатки.

Русский ученый-биохимик А. Я. Данилевский на основании своих опытов в 1888 г. впервые высказал гипотезу о пептидной связи между остатками аминокислот в белковой молекуле. Позже в начале XX в. немецкий ученый Э. Фишер экспериментально подтвердил существование пептидной связи. Ему удалось синтезировать полипептид, состоящий из 19 остатков аминокислот.

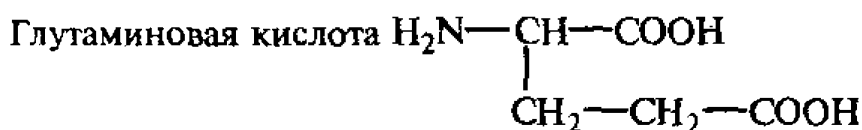
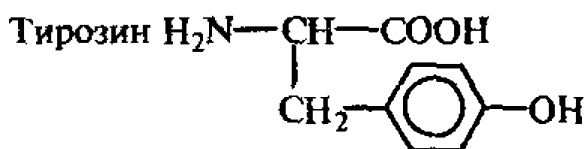
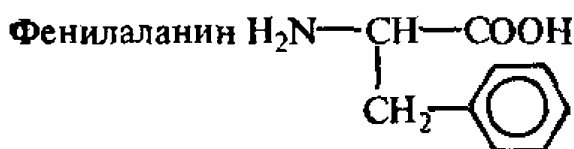
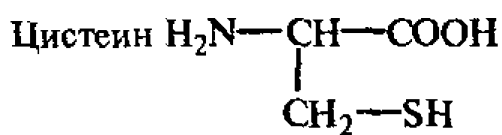
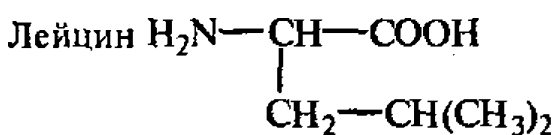
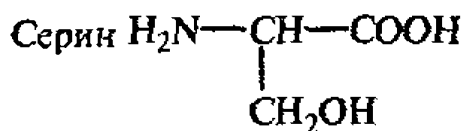
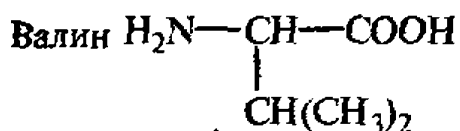
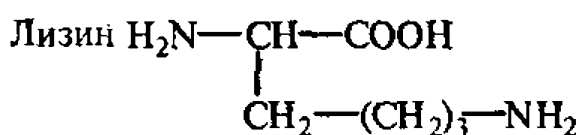
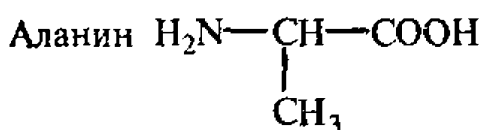
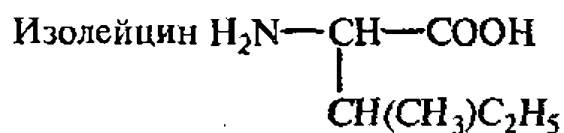
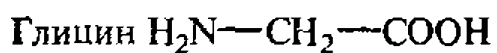
Число аминокислотных остатков, входящих в молекулы отдельных белков, весьма различно: в инсулине их 51, в миоглобине — около 140. Поэтому и молекулярная масса белков колеблется в очень широких пределах — от 10 000 до нескольких миллионов. На основе определения молекулярной массы и элементного анализа установлена эмпирическая формула белковой молекулы — гемоглобина крови (C₇₃₈H₁₁₆₆O₂₀₈S₂Fe)₄.

Сведения о составе и строении белков получены при изучении продуктов их гидролиза. Гидролиз происходит при нагревании белков с растворами кислот или щелочей или при действии ферментов. Конечными продуктами гидролиза являются α -аминокислоты. Так, например, полный гидролиз одного трипептида приводит к образованию трех аминокислот:

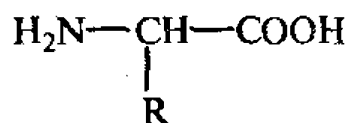


В настоящее время установлено, что большинство белков состоит из 22 качественно различных α -аминокислот. Отсюда следует, что в белковых макромолекулах отдельные остатки аминокислот должны многократно повторяться в самых различных сочетаниях. Этим объясняется существование огромного числа различных белков.

Приводим строение и названия некоторых важнейших α -аминокислот, выделенных из белков.



Состав аминокислот, образующих белки, выражается общей формулой



в которой радикал может содержать различные функциональные группы ($-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) и кольца.

Гидролиз белков, по существу, сводится к гидролизу полипептидных связей. К этому же сводится и переваривание белков. При пищеварении белковые молекулы гидролизуются до аминокислот, которые, будучи хорошо растворимы в водной среде, проникают в кровь и поступают во все ткани и клетки организма. Здесь наибольшая часть аминокислот расходуется на синтез белков различных органов и тканей, часть — на синтез гормонов, ферментов и

других биологически важных веществ, а остальные служат как энергетический материал.

Развитие новых экспериментальных методов исследования в органической химии обусловило успехи в изучении структуры белка. В настоящее время различают первичную, вторичную и третичную структуры белковой молекулы.

Первичная структура белка — его химическая структура, т. е. последовательность чередования аминокислотных остатков в полипептидной цепи данного белка.

Вторичная СТРУКТУРА белка — форма полипептидной цепи в пространстве. С помощью рентгеноструктурного анализа и других физических методов исследования установлено, что полипептидные цепи природных белков находятся в скрученном состоянии — в виде спирали. Спиральная структура удерживается водородными связями, возникающими между группами CO и NH аминокислотных остатков соседних витков спирали (на рис. 18.1, а обозначены пунктиром). Подобная вторичная структура получила название α -спирали (рис. 18.1, а). Водородные связи в ней направлены параллельно длинной оси спирали (α -спирали чередуются с аморфными частями). Ныне такое представление является общепризнанным. Вытянутые полипептидные цепи имеет лишь небольшое число белков, например белок натурального шелка — фиброин, вязкая сиропообразная жидкость, затвердевающая на воздухе в прочную нерастворимую нить.

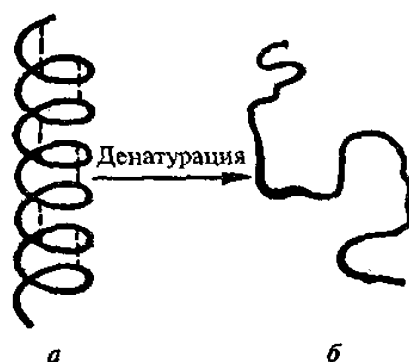


Рис. 18.1. Дезориентация конфигурации белковой молекулы при денатурации:
а — α -спираль; б — разупорядоченная белковая цепь

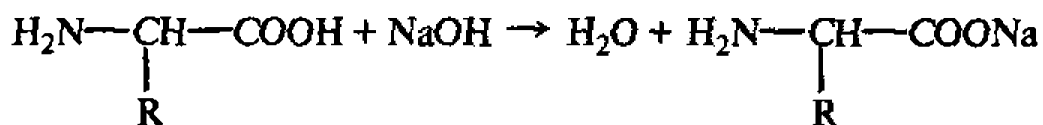
Третичная структура белка — реальная трехмерная конфигурация, которую принимает в пространстве закрученная спираль полипептидной цепи. В простейших случаях третичную структуру можно представить как спираль, которая в свою очередь свернута спиралью. У такой структуры в пространстве имеются выступы и впадины с обращенными наружу функциональными группами. Третичной структурой объясняется специфичность белковой молекулы, ее биологическая активность. Определяющими факторами образования и удержания третичной структуры белков являются связи между

боковыми радикалами аминокислотных остатков (дисульфидные мостики атомов серы —S—S—, солевые мостики из аминогруппы и карбоксила, водородные мостики и т. д.).

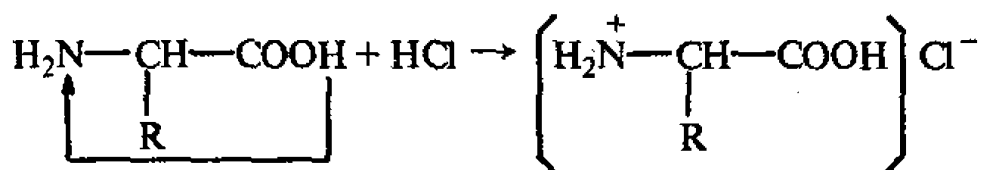
Строением белков объясняются их весьма разнообразные свойства, Они имеют разную растворимость: некоторые растворяются в воде, другие — в разбавленных растворах нейтральных* солей, а некоторые совсем не обладают свойством растворимости (например, белки покровных тканей). При растворении белков в воде образуется своеобразная молекулярно-дисперсная система (раствор высокомолекулярного вещества). Некоторые белки могут быть выделены в виде кристаллов (белок куриного яйца, гемоглобина крови).

По химическому составу белки делятся на две группы: а) простые белки — *протеины*, которые при гидролизе распадаются только на аминокислоты; б) сложные белки или *протеиды*, образующие при гидролизе аминокислоты и вещества небелковой природы (углеводы, нуклеиновые кислоты и др.); это соединения белковых веществ с небелковыми.

Поскольку в белках содержатся карбоксил и аминогруппа, то, подобно аминокислотам, они проявляют амфотерные свойства. Так, при действии щелочей белок реагирует в форме аниона — соединяется с катионом щелочи, образуя соль *альбуминат*:



При действии же кислот он становится катионом, образуя *синтонин*:



Если в молекуле белка преобладают карбоксильные группы, то он проявляет свойства кислот, если же преобладают аминогруппы, — свойства оснований.

Некоторые факторы разрушают вторичную и третичную структуры белков — происходит так называемая *денатурация белка*. Сущность денатурации белка сводится к разрушению связей, обуславливающих вторичную и третичную структуры молекулы (водородных, солевых и других мостиков). А это приводит к дезориентации конфигурации белковой молекулы (рис. 18.1, б). Реагенты и условия, вызывающие денатурацию белков, весьма различны: действие сильных кислот и щелочей, этилового спирта, солей тяжелых металлов, радиация, нагревание, сильное встряхивание и др.

Гетероциклические соединения

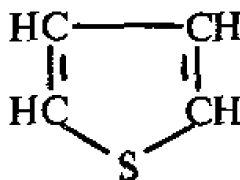
Гетероциклические соединения — органические вещества, молекулы которых имеют циклическое строение, причем в состав цикла кроме атомов углерода входят гетероатомы.

К *гетероатомам* относят атомы азота, кислорода, серы, кремния, фосфора, селена и некоторых других элементов. Гетероциклические соединения обычно подразделяют на предельные, непредельные и ароматические. По некоторым свойствам они сходны с соответствующими алифатическими или карбоциклическими соединениями,

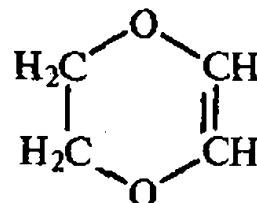
В зависимости от числа атомов в цикле гетероциклические соединения подразделяют на трех-, четырех-, пяти-, шестичленные и т. д. Наконец, гетероциклы могут иметь различное число гетероатомов в цикле: один, два, три и т. д. Приведем примеры гетероциклических соединений:



оксиран или оксид этилена
(трехчленный предельный
гетероцикл с одним
гетероатомом)



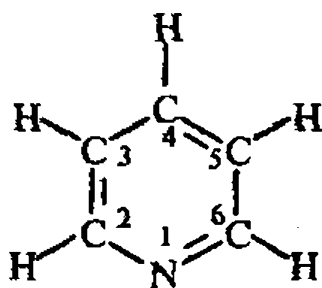
тиофен
(пятичленный гетероцикл
с одним гетероатомом,
проявляющий ароматические
свойства)



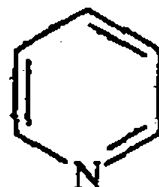
1,4-диоксен
(шестичленный
непредельный
гетероцикл с двумя
гетероатомами)

Рассмотрим строение и свойства некоторых наиболее важных гетероциклических соединений.

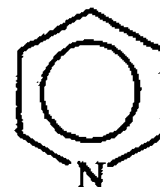
Пиридин. Пиридин C_5H_5N является шестичленным гетероциклом с одним гетероатомом азота, структурную формулу которого изображают аналогично формуле бензола:



или

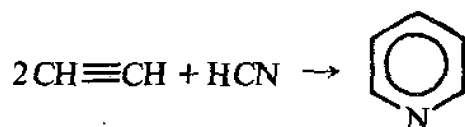
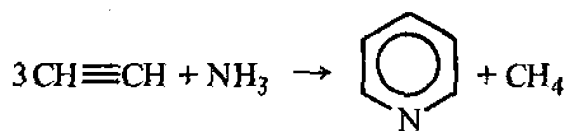


или

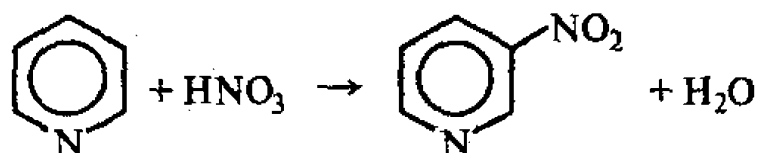


Строение связи в молекуле пиридина такое же, как и в молекуле бензола (см. § 16.11): образуется устойчивая π -электронная система, в формировании которой участвуют p -электроны пяти атомов углерода и одного атома азота. Такое строение молекулы приводит к тому, что пиридин проявляет свойства, характерные для ароматических соединений.

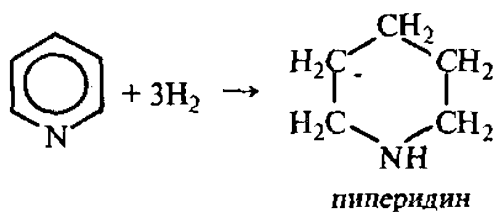
Пиридин представляет собой жидкость с неприятным резким запахом. Хорошо растворяется в воде. Его выделяют из каменноугольной смолы или синтезируют по реакции между ацетиленом и аммиаком или ацетиленом и циановодородом в присутствии специальных катализаторов:



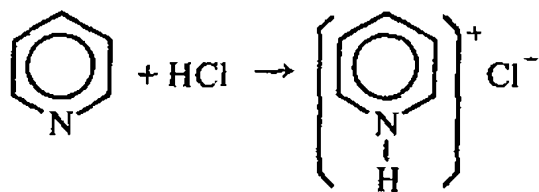
Свойства, характерные для ароматических соединений, в частности бензола, пиридин проявляет, участвуя в реакциях замещения. Азот в молекуле, конечно, оказывает влияние на протекание реакций. Например, реакция нитрования пиридина протекает труднее, чем с бензолом, замещение идет в положение 3 (мета- положение) по отношению к атому азота в кольце:



Реакция гидрирования пиридина в присутствии катализаторов приводит к пиперидину:

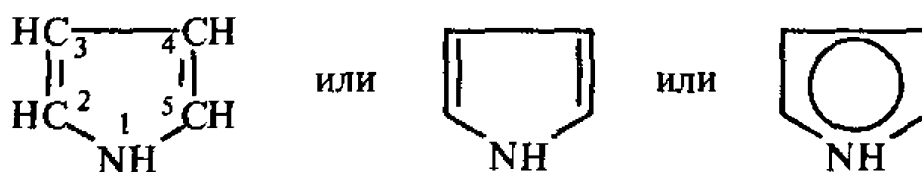


Азот, входящий в состав молекулы пиридина, придает веществу некоторые свойства, которые объединяют пиридин с аминами. Например, пиридин проявляет основные свойства, образуя соли с кислотами.

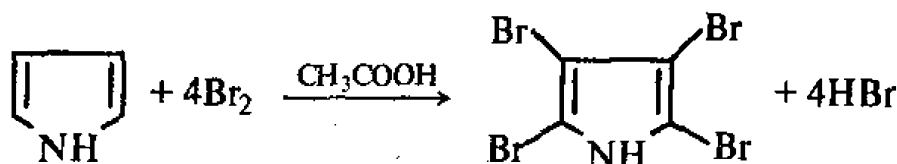


Многие производные пиридина играют важную роль в природе и жизни человека: они являются витаминами, биологически активными веществами, лекарственными препаратами, красителями и т. п.

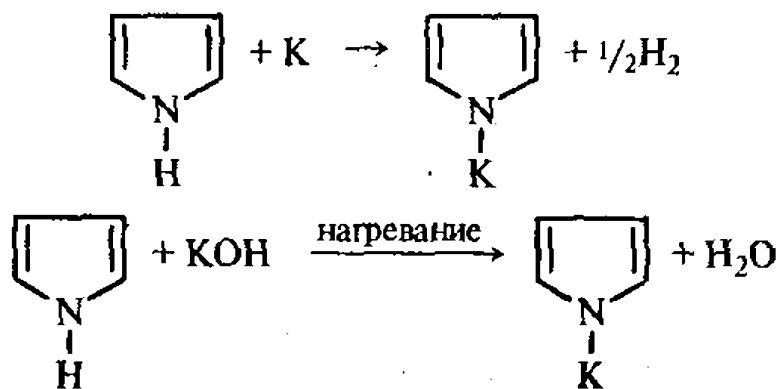
Пиррол. Пиррол $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ представляет собой азотсодержащий пятичленный гетероцикл с одним гетероатомом:



Пиррол, как и многие другие пятичленные гетероциклы, проявляет свойства ароматических соединений. Например, он может вступать в реакции замещения, в ходе которых замещаются атомы водорода при атомах углерода:

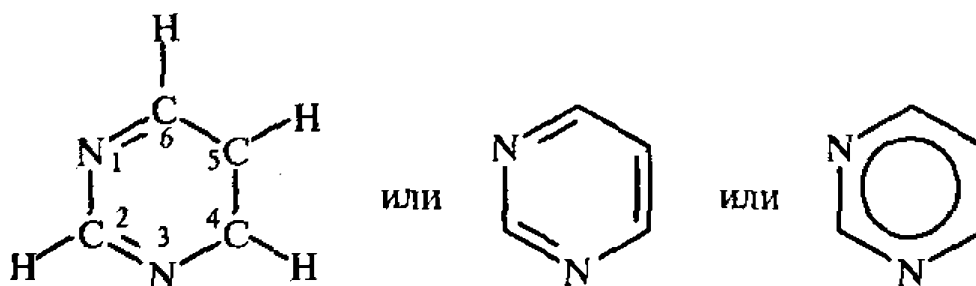


Электроны атома азота в пирроле значительно оттягиваются в сторону кольца. Поэтому в отличие от пиридина пиррол практически не проявляет свойств оснований, для него характерны слабые кислотные свойства. Например, при взаимодействии пиррола с металлическим калием или гидроксидом калия (при нагревании) образуется пирролат калия (пиррол-калий):

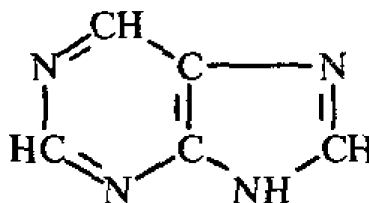


Многие производные пиррола входят в состав природных соединений, в частности хлорофилла (зеленого вещества растений) и гемоглобина (компонента крови).

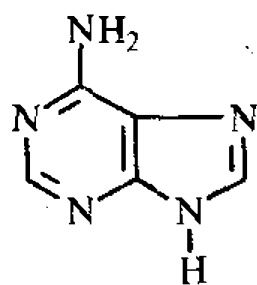
Пиримидин, пурин и их производные. Пиримидин - шестичленный азотсодержащий гетероцикл с двумя гетероатомами азота, проявляет ароматические свойства:



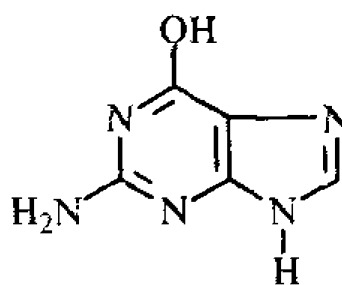
Еще более сложную гетероциклическую структуру представляет собой пурин:



Производные пиримидина и пурина — так называемые пиримидиновые и пуриновые основания являются биологически важными веществами, поскольку участвуют в синтезе белков в организмах (см. § 18.8). Эту функцию выполняют следующие пуриновые основания:

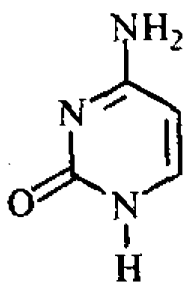


аденин

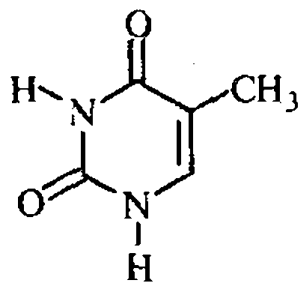


гуанин

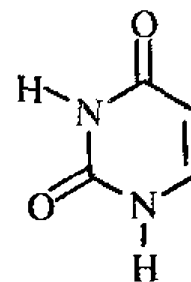
и пиримидиновые основания:



цитозин

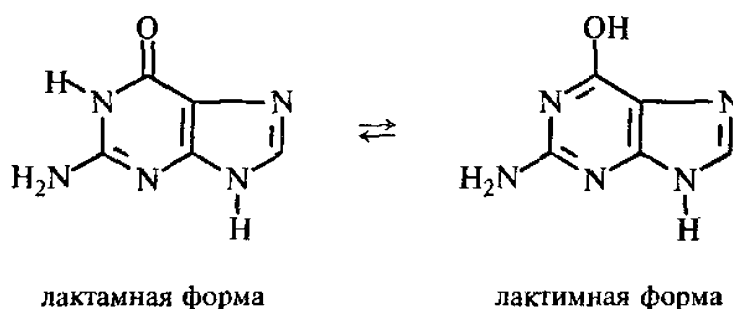


тимин



урацил

Приведенные формулы пуриновых и пиримидиновых оснований не совсем точно отражают химическую природу этих веществ. Для них характерно явление *таутомерии*, т. е. одновременного существования в двух или нескольких различных формах, которые находятся в состоянии равновесия. Например, для гуанина:

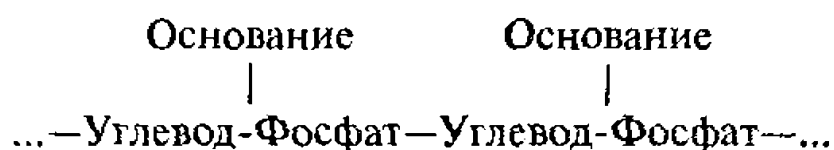


Данный вид таутомерии носит название *лактим-лактамной таутомерии*.

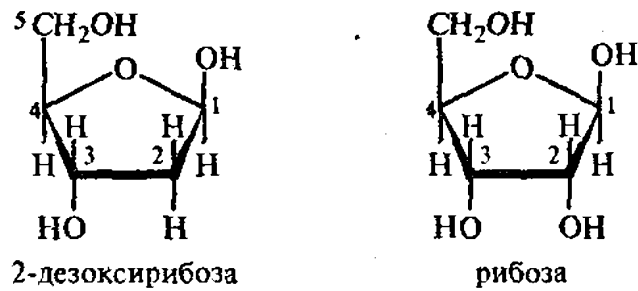
Нуклеиновые кислоты

Полимерные нуклеиновые кислоты, или полинуклеотиды, относятся к природным соединениям, которые играют важную роль в биологических процессах, протекающих в растительных и животных организмах. Эти кислоты входят в состав ядра живых клеток, хромосом и цитоплазмы. Название кислот происходит от латинского слова *nucleus*— ядро.

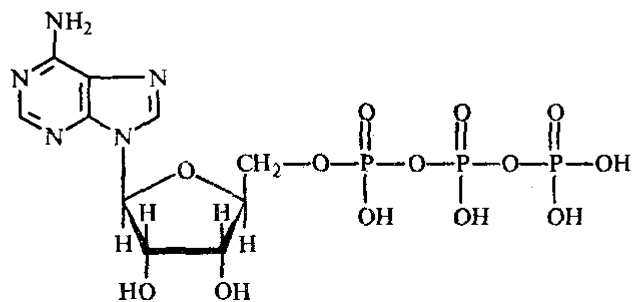
Полинуклеотиды представляют собой полимеры, молекулы которых формируются из азотсодержащих гетероциклических соединений (пиримидиновые и пуриновые основания), моносахаридов (пентоз) и фосфорной кислоты. Каждое из перечисленных соединений дает в состав молекулы нуклеиновой кислоты часть (остаток) своей молекулы. Строение молекул нуклеиновых кислот можно выразить схемой:



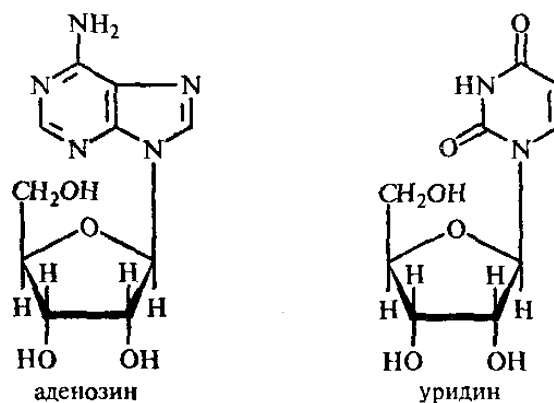
Основаниями, молекулы которых участвуют в образовании нуклеиновых кислот, являются пуриновые и пиримидиновые основания (см. § 18.7): аденин, гуанин, цитозин, тимин и урацил. Углеводами, участвующими в построении молекул нуклеиновых кислот, являются две пентозы:



Более простыми образованиями, чем полинуклеотиды, являются *нуклеотиды*. Они могут быть получены при гидролизе нуклеиновых кислот. Молекула нуклеотида состоит из одной молекулы основания, одной молекулы пентозы и одной или нескольких (2 или 3) молекул фосфорной кислоты. К нуклеотидам относится, например, аденозинтрифосфат (АТФ), который играет важную роль в биохимических процессах, отвечая за хранение и перенос энергии в живой клетке. Молекула АТФ построена из аденина, рибозы и трех фосфатных групп:



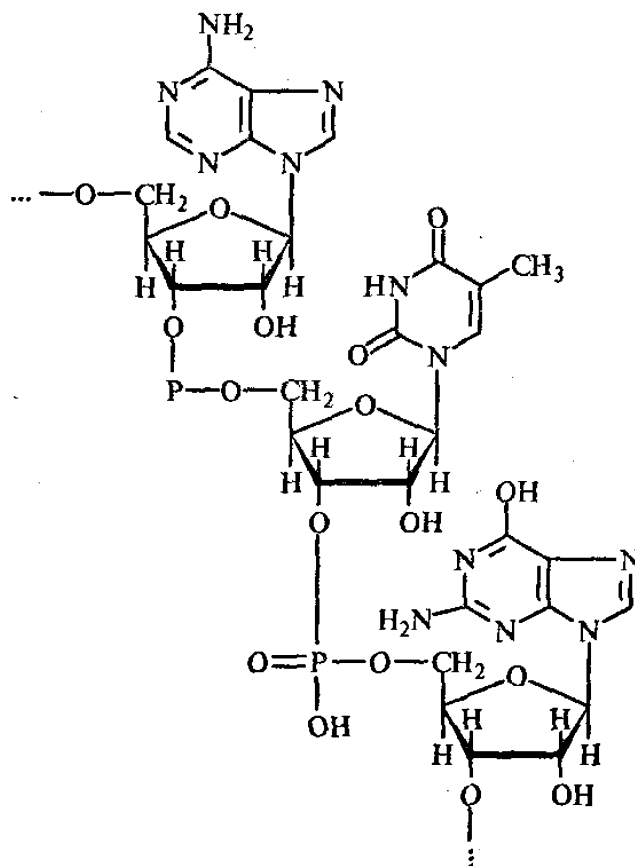
При отщеплении всех фосфатных групп от нуклеотидов образуются соединения, называемые *нуклеозидами*. Примеры таких соединений:



Из нуклеозидов состоят молекулы нуклеиновых кислот.

Различают два типа полинуклеотидов (нуклеиновых кислот): *дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)* и *рибонуклеиновые кислоты (РНК)*. ДНК входят в состав ядер клеток и отвечают за перенос наследственной информации от одного поколения к другому. РНК входят в состав хромосом и цитоплазмы, их биологическая роль сводится к участию в процессе синтеза белков и переносе информации от ДНК. Химический состав ДНК и РНК различается углеводом, остаток которого входит в молекулу кислоты: молекулы ДНК содержат части 2-дезоксирибозы, а РНК — рибозы. Кроме того, в состав ДНК входят основания — аденин, гуанин, цитозин, тимин, а в состав РНК — аденин, гуанин, цитозин и урацил.

Синтез полимерных молекул нуклеиновых кислот происходит вследствие возникновения связей между фосфорной кислотой и молекулами нуклеозида. Связь образуется за счет гидроксид-групп пентозы и гидроксид-групп фосфорной кислоты (как в сложных эфирах). Примером молекулы нуклеиновой кислоты может служить молекула ДНК, фрагмент которой приведен ниже:



Из приведенного фрагмента видно, что в образовании химических связей в молекуле ДНК участвуют гидроксо-группы 2-дезоксирибозы при втором и пятом атомах углерода. При образовании РНК химическая связь с фосфатами формируется за счет гидроксо-групп при втором, третьем или пятом атомах углерода.

Молекула ДНК имеет так называемую вторичную структуру: вследствие образования водородных связей она имеет форму спирали, которая

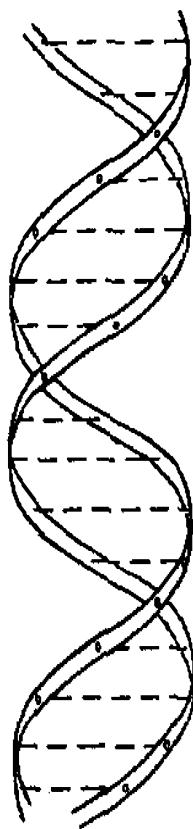
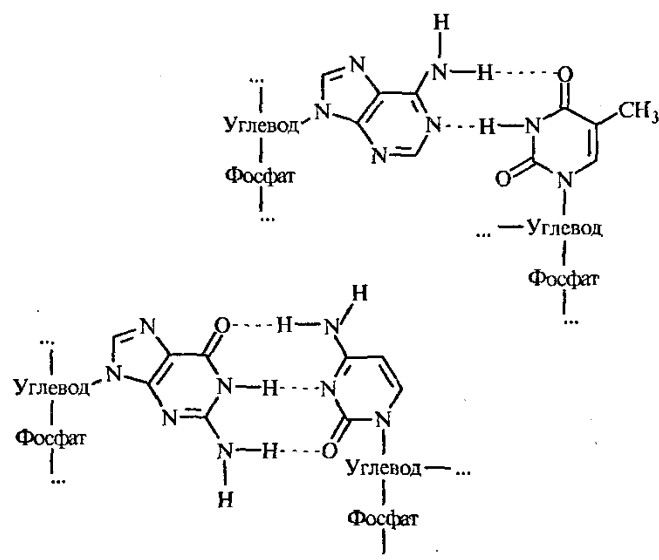


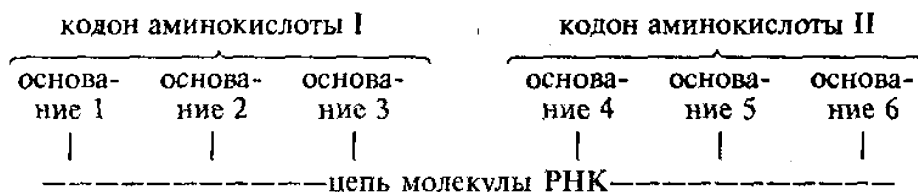
Рис. 18.2. Двойная спираль ДНК (пунктиром показаны водородные связи)

состоит из двух полинуклеотидов. Схема образования вторичной структуры ДНК показана на рис. 18.2. Водородные связи возникают между парами оснований — аденином и тимином, гуанином и цитозином. На следующих схемах эти связи показаны пунктиром:



Такое пространственное соответствие молекул, способствующее их сближению и образованию водородных связей, называется *комплементарностью*. Комплементарность обуславливает спиралевидную модель ДНК. Благодаря ей остатки аденина и тимина входят в состав ДНК в равных количествах, то же относится и к паре гуанин — цитозин.

Молекулы РНК состоят из одной полинуклеотидной цепи, определенных соотношений между образующими ее основаниями нет. Различают три типа молекул РНК: матричные (или информационные), рибосомные и транспортные. *Матричная РНК* имеет последовательность оснований, соответствующую определенному участку ДНК. Три соседних основания в молекуле образуют определенную комбинацию, называемую *кодоном*. Этой комбинации, т. е. определенному кодону, соответствует определенная аминокислота:



Расположение кодонов в молекуле матричной РНК определяет порядок соединения аминокислот в белке, т. е. его первичную структуру.

Каждой аминокислоте, из которой строятся белки, соответствует своя *транспортная РНК*. В ее молекулах содержатся основания, которые соответствуют кодонам. Участок РНК с этими основаниями называется *антикодоном*.

Процесс синтеза белка происходит в участках клетки, называемых рибосомами. Туда попадает матричная РНК, которая синтезируется в ядре клетки. Молекула матричной РНК закрепляется на рибосомной РНК. В рибосому попадает и транспортная РНК из цитоплазмы. При этом молекула транспортной РНК связана с определенной аминокислотой. Молекулы матричной и транспортной РНК сближаются, образуются водородные связи между кодоном и антикодоном, аминокислота отделяется от транспортной РНК и встраивается в белковую молекулу. Такие процессы идут до полного образования белковой молекулы: должны быть заняты все места, которым соответствуют кодоны в молекуле матричной РНК. После этого белковая молекула отделяется от РНК, приобретает вторичную и третичную структуру и начинает выполнять свою биологическую функцию. Синтез молекулы белка по приведенной схеме обычно протекает в живых организмах за несколько секунд.

Решение типовых задач

Задача 1. *Как можно получить анилин, исходя из метана и не используя другие органические соединения. Укажите условия протекания реакций.*

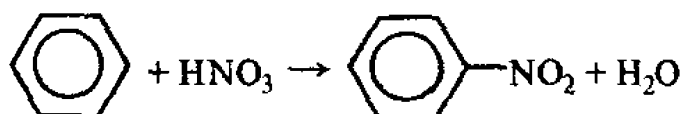
Решение. Проводя пиролиз метана, можно получить ацетилен:



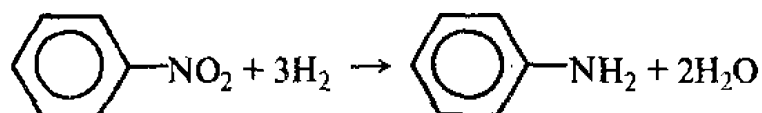
В присутствии угольного катализатора из ацетилена можно получить бензол:



Под действием нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и сульфатной кислот) на бензол образуется нитробензол:



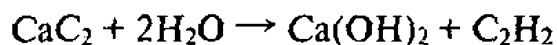
Из нитробензола можно получить анилин по реакции Н. Н. Зинина, используя в качестве восстановителя сульфид аммония, железо в кислой среде или водород в присутствии катализаторов, например:



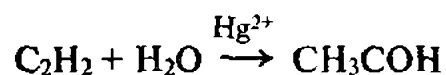
Задача 2. Какой объем 15%-ного раствора гидроксида калия (пл. 1,14 г/мл) потребуется для нейтрализации аминокислоты, полученной из 12,8 г карбида кальция.

Решение. Составляем уравнения реакций синтеза аминокислоты из карбида кальция:

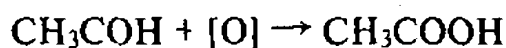
а) получение ацетилена из карбида кальция



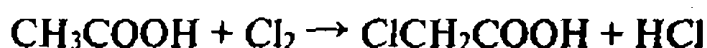
б) получение ацетальдегида (реакция Кучерова)



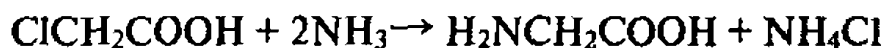
в) окисление ацетальдегида любым окислителем



г) хлорирование уксусной кислоты



д) взаимодействие хлоруксусной кислоты с аммиаком



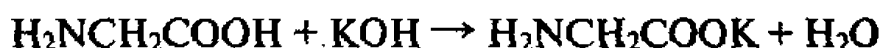
Определяем количество вещества CaC_2 :

$$n(\text{CaC}_2) = \frac{m(\text{CaC}_2)}{M(\text{CaC}_2)}; \quad n(\text{CaC}_2) = \frac{2,8}{64} \text{ моль} = 0,2 \text{ моль.}$$

Из уравнений реакций а — д следует, что

$$n(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = n(\text{CaC}_2); \quad n(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = 0,2 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции нейтрализации кислоты



следует, что

$$n(\text{KOH}) = n(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}); \quad n(\text{KOH}) = 0,2 \text{ моль.}$$

Определяем массу требуемого KOH:

$$m(\text{KOH}) = n(\text{KOH}) \cdot M(\text{KOH}); \quad m(\text{KOH}) = 0,2 \cdot 56 \text{ г} = 11,2 \text{ г.}$$

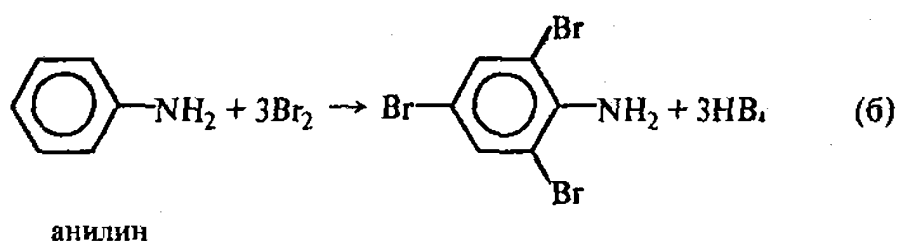
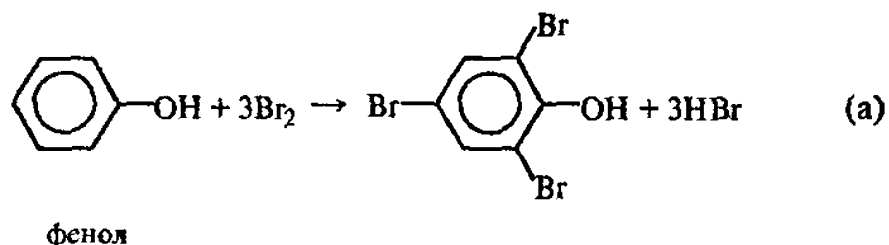
Вычисляем массу и объем раствора гидроксида калия:

$$m = \frac{m(\text{KOH}) \cdot 100}{w(\text{KOH})}; \quad m = \frac{11,2 \cdot 100}{15} \text{ г} = 74,67 \text{ г};$$

$$V = \frac{m}{\rho}; \quad V = \frac{74,67}{1,14} \text{ мл} = 65,5 \text{ мл}.$$

Задача 3. Имеется раствор фенола и анилина в бензоле (массовая доля фенола в растворе составляет 4,4%, анилина — 7,2%). Рассчитайте массу раствора брома, которую надо взять для бромирования образца исходного раствора массой 350 г. Массовая доля брома в растворе равна **2%**.

Решение. С бромом в отсутствие катализаторов реагируют фенол и анилин:



Вычисляем массы и количества веществ фенола и анилина, которые находятся в растворе:

$$m(\text{фенола}) = \frac{m \cdot w(\text{фенола})}{100}; \quad m(\text{фенола}) = \frac{350 \cdot 44}{100} \text{ г} = 15,4 \text{ г};$$

$$m(\text{анилина}) = \frac{m \cdot w(\text{анилина})}{100}; \quad m(\text{анилина}) = \frac{350 \cdot 7,2}{100} \text{ г} = 25,2 \text{ г};$$

$$n(\text{фенола}) = \frac{m(\text{фенола})}{M(\text{фенола})}; \quad n(\text{фенола}) = \frac{15,4}{94} \text{ моль} \approx 0,164 \text{ моль};$$

$$n(\text{анилина}) = \frac{m(\text{анилина})}{M(\text{анилина})}; \quad n(\text{анилина}) = \frac{25,2}{93} \text{ моль} \approx 0,271 \text{ моль}.$$

Определяем количество вещества молекулярного брома, который необходим

для

$$n_a(\text{Br}_2) = 3 \cdot n(\text{фенола}); \quad n_a(\text{Br}_2) = 3 \cdot 0,164 \text{ моль} = 0,492 \text{ моль}.$$

осуществ

ления

реакций (а) и (б). Из уравнения реакции (а) следует

На основании уравнения (б) записываем

$$n_b(\text{Br}_2) = 3 \cdot n(\text{анилина}); \quad n_b(\text{Br}_2) = 3 \cdot 0,271 \text{ моль} = 0,813 \text{ моль}.$$

Вычисляем общее количество вещества молекулярного брома, который необходим для реакций (а) и (б):

$$n(\text{Br}_2) = n_a(\text{Br}_2) + n_b(\text{Br}_2);$$

$$n(\text{Br}_2) = (0,492 + 0,813) \text{ моль} = 1,305 \text{ моль}.$$

Рассчитываем массу требуемого для реакций брома и раствора брома:

$$m(\text{Br}_2) = n(\text{Br}_2) \cdot M(\text{Br}_2); \quad m(\text{Br}_2) = 1,305 \cdot 160 \text{ г} = 208,8 \text{ г};$$

$$m(\text{раствора}) = \frac{m(\text{Br}_2) \cdot 100}{w(\text{Br}_2)};$$

$$m(\text{раствора}) = \frac{208,8 \cdot 100}{2} \text{ г} = 10440 \text{ г} = 10,44 \text{ кг}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Условные обозначения, названия и единицы физических величин

pH	— водородный показатель	—
τ	— время	с
η	— выход продукта (массовая доля выхода)	—
p	— давление	Па
l	— длина	м
q	— заряд (электрический)	Кл
ΔH	— изменение энтальпии	Дж
K_w	— ионное произведение воды	—
n	— количество вещества	моль
k	— константа скорости реакции	—
m	— масса	кг, г
w	— массовая доля	—
c	— молярная концентрация	моль/л
M	— молярная масса	г/моль
V_m	— молярный объем газа	л/моль
V	— объем	л, м ³
A_r	— относительная атомная масса	—
M_r	— относительная молекулярная масса	—
D_{H_2}	— относительная плотность по водороду	—
D_a	— относительная плотность по воздуху	—
x	— относительная электроотрицательность	—
ρ	— плотность	г/мл, г/см ³ , кг/л
N_A	— постоянная Авогадро	моль ⁻¹
v	— скорость реакции	моль/(л · с)
E	— сродство к электрону	эВ
E°	— стандартный электродный потенциал	В
α	— степень диссоциации	—
T	— температура	К
t	— температура по шкале Цельсия	°С
γ	— температурный коэффициент скорости реакции	—
N	— число структурных единиц	—
μ	— электрический момент диполя	Кл · м
E	— электродный потенциал	В
X	— электроотрицательность	эВ
I	— энергия ионизации	эВ

2. Периодическая таблица химических элементов Д. И. Менделеева

ПЕРИ-ОДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ															
	а I б	а II б	а III б	а IV б	а V б	а VI б	а VII б	VIII б								
1	H 1 ВОДОРОД							He 2 ГЕЛИЙ	Химический знак Атомный номер U 92 УРАН							
2	Li 3 ЛИТИЙ	Be 4 БЕРИЛЛИЙ	B 5 БОР	C 6 УГЛЕРОД	N 7 АЗОТ	O 8 КИСЛОРОД	F 9 ФТОР	Ne 10 НЕОН	Название элемента Атомная масса							
3	Na 11 НАТРИЙ	Mg 12 МАГНИЙ	Al 13 АЛЮМИНИЙ	Si 14 КРЕМНИЙ	P 15 ФОСФОР	S 16 СЕРА	Cl 17 ХЛОР	Ar 18 АРГОН								
4	K 19 КАЛИЙ	Ca 20 КАЛЬЦИЙ	Sc 21 СКАНДИЙ	Ti 22 ТИТАН	V 23 ВАНАДИЙ	Cr 24 ХРОМ	Mn 25 МАРГАНЕЦ	Fe 26 ЖЕЛЕЗО	Co 27 КОБАЛЬТ	Ni 28 НИКЕЛЬ						
5	Rb 37 РУБИДИЙ	Sr 38 СТРОНЦИЙ	Y 39 ИТРИЙ	Zr 40 ЦИРКОНИЙ	Nb 41 НИОБИЙ	Mo 42 МОЛИБДЕН	Tc 43 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 44 РУТЕНИЙ	Rh 45 РОДИЙ	Pd 46 ПАЛЛАДИЙ						
6	Cs 55 ЦЕЗИЙ	Ba 56 БАРИЙ	La* 57 ЛАНТАН	Hf 72 ГАФНИЙ	Ta 73 ТАНТАЛ	W 74 ВОЛЬФРАМ	Re 75 РЕНИЙ	Os 76 ОСМИЙ	Ir 77 ИРИДИЙ	Pt 78 ПЛАТИНА						
7	Fr 87 ФРАНЦИЙ	Ra 88 РАДИЙ	Ac** 89 АКТИНИЙ	Rf 104 РЕЗЕРФОРДИЙ	Db 105 ДУБНИЙ	Sg 106 СИБОРГИЙ	Bh 107 БОРИЙ	Hs 108 ХАССИЙ	Mt 109 МЕЙТНЕРИЙ							
* ЛАНТАНОИДЫ																
Ce 58 ЦЕРИЙ	Pr 59 ПРАЗЕОДИЙ	Nd 60 НЕОДИЙ	Pm 61 ПРОМЕТИЙ	Sm 62 САМАРИЙ	Eu 63 ЕВРОПИЙ	Gd 64 ГАДОЛИНИЙ	Tb 65 ТЕРБИЙ	Dy 66 ДИСПРОЗИЙ	Ho 67 ГОЛЬМИЙ	Er 68 ЭРБИЙ	Tm 69 ТУЛЬИЙ	Yb 70 ИТТЕРБИЙ	Lu 71 ЛЮТЕЦИЙ			
** АКТИНОИДЫ																
Th 90 ТОРИЙ	Pa 91 ПРОТАКТИНИЙ	U 92 УРАН	Np 93 НЕПТУНИЙ	Pu 94 ПЛУТОНИЙ	Am 95 АМЕРИЦИЙ	Cm 96 КУРИЙ	Bk 97 БЕРКЛИЙ	Cf 98 КАЛИФОРНИЙ	Es 99 ЭЙНШТЕЙНИЙ	Fm 100 ФЕРМИЙ	Md 101 МЕНДЕЛЕВИЙ	No 102 НОБЕЛИЙ	Lr 103 ЛОУРЕНСИЙ			

3. Растворимость оснований и солей в воде

Катионы	Анионы												
	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	CH ₃ COO ⁻
NH ₄ ⁺	—	р	р	р	р	—	р	р	р	р	р	—	р
Na ⁺ , K ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Mg ²⁺	м	н	р	р	р	р	н	р	р	н	н	н	р
Ca ²⁺	м	н	р	р	р	м	н	м	р	н	н	н	р
Ba ²⁺	р	м	р	р	р	р	н	н	р	н	н	н	р
Al ³⁺	н	м	р	р	р	—	—	р	р	н	—	н	м
Cr ³⁺	н	н	р	р	р	—	—	р	р	н	—	н	р
Mn ²⁺ , Zn ²⁺	н	м	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Co ²⁺ , Ni ²⁺	н	р	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Fe ²⁺	н	н	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Fe ³⁺	н	н	р	р	р	—	—	р	р	н	н	н	р
Cd ²⁺	н	р	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Hg ²⁺	—	—	р	м	н	н	н	р	р	н	н	—	р
Cu ²⁺	н	н	р	р	р	н	н	р	р	н	н	н	р
Ag ⁺	—	р	н	н	н	н	н	м	р	н	н	н	р
Sn ²⁺	н	р	р	р	р	н	—	р	—	н	—	—	р
Pb ²⁺	н	н	м	м	н	н	н	н	р	н	н	н	р

Примечание: р — растворимое вещество (растворимость свыше 1 г вещества в воде массой 100 г); м — малорастворимое вещество (в воде массой 100 г растворяется вещество массой от 0,1 г до 1 г); н — практически нерастворимое вещество (в воде массой 100 г растворяется меньше 0,1 г вещества); — (прочерк) — вещество не существует или разлагается водой.

Содержание

Вступление

Лекция 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОМХИМИИ

Предмет органической химии.....	4
Особенности органических соединений.....	4
Изомерия.....	5
Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова.....	7
Гомологические ряды органических соединений.....	9
Классификация органических соединений.....	10
Типы органических реакций.....	13

Лекция 2. УГЛЕВОДОРОДЫ

Предельные углеводороды (алканы).....	15
Номенклатура алканов и их производных.....	15
Химические свойства метана и его гомологов.....	18
Циклоалканы.....	22
Непредельные углеводороды.....	23
Этилен и его гомолог.....	24
Реакция полимеризации. Полиэтилен.....	27
Ацетилен и его гомологи.....	29
Диеновые углеводороды.....	31
Природный и синтетический каучуки.....	32
Ароматические углеводороды (арены).....	33
Бензол и его гомологи.....	36
Нефть и ее переработка.....	39
Природные газы и их использование.....	41
Решение типовых задач.....	42

Лекция 3. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Предельные спирты.....	46
Метанол и этанол.....	51
Этиленгликоль и глицерин.....	52
Фенолы.....	55
Альдегиды.....	58
Формальдегид.....	60
Ацетальдегид.....	63
Реакции поликонденсации.....	64
Кетоны.....	65
Карбоновые кислоты.....	67
Муравьиная кислота.....	70
Уксусная кислота.....	71

Сложные эфиры. Реакции этерификации и омыления. Получение сложных эфиров. 73

Жиры	75
Мыла и другие моющие средства	78
Углеводы	79
Моносахариды и дисахариды	79
Полисахариды	82
Непредельные, двухосновные и гетерофункциональные кислоты	86
Решение типовых задач	91

Лекция 4. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Нитросоединения	96
Амин	97
Анилин	101
Аминокислоты	102
Амиды кислот	107
Белки	109
Гетероциклические соединения	115
Нуклеиновые кислоты	120
Решение типовых задач	126

ПРИЛОЖЕНИЕ