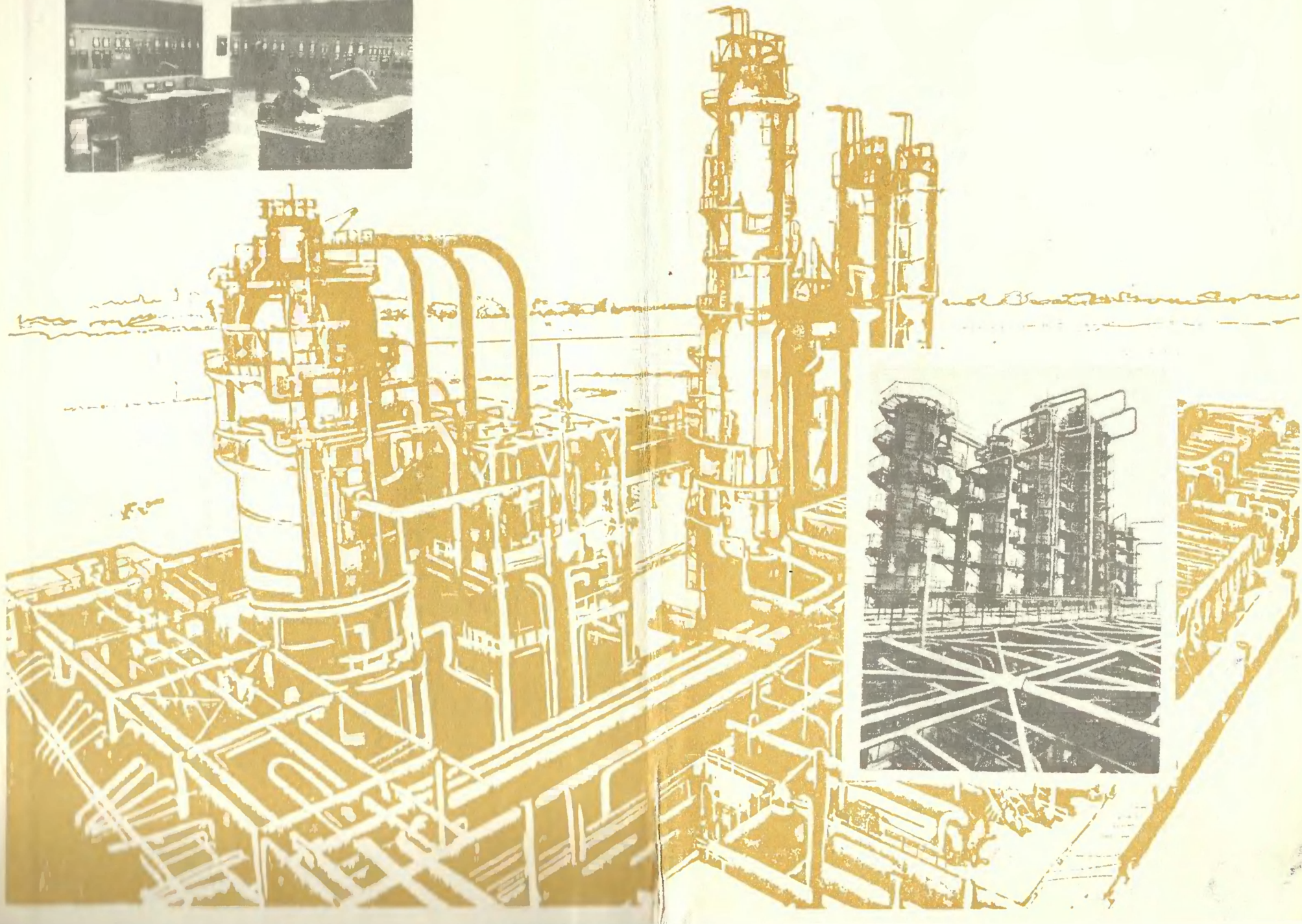


10

Л. А. ЦВЕТКОВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Л. А. ЦВЕТКОВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК ДЛЯ 10 КЛАССА
СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ

Утверждено Министерством просвещения СССР

Издание двадцать пятое, переработанное

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1988

ББК 24.2я72
Ц27

Учебник удостоен Государственной премии СССР 1974 года

Условные обозначения:

- — правила, определения
- ▲ — упражнения
- ? — вопросы
- — практические задания

Цветков Л. А.

Ц27 Органическая химия: Учеб. для 10 кл. сред. шк. — 25-е изд., перераб. — М.: Просвещение, 1988. — 240 с., 2 л. ил.: ил.

ISBN 5-09-000313-0

Ц 4306021400—149
103(03)—88 инф. письмо — 88

ББК 24.2я72

ISBN 5-09-000313-0

© Издательство «Просвещение», 1988

ВВЕДЕНИЕ

Предмет органической химии. Изучая неорганическую химию, мы знакомимся с веществами самого разнообразного состава и при этом ни разу не встречали, чтобы какой-нибудь один химический элемент непременно присутствовал во всех веществах. Органические вещества в своем составе наряду с другими элементами всегда содержат углерод. Изучение соединений углерода — их строения, химических превращений — и составляет предмет органической химии.

Вещества органические и неорганические. Наряду с углеродом в состав органических веществ чаще всего входят водород, кислород и азот, сравнительно реже — сера, фосфор, галогены и другие элементы. Известно несколько миллионов органических соединений, неорганических же веществ значительно меньше. Из всех химических элементов только углерод образует такое большое число соединений.

С органическими веществами мы встречаемся на каждом шагу. Они содержатся во всех растительных и животных организмах, входят в состав нашей пищи (хлеба, мяса, овощей и т. п.), служат материалом для изготовления одежды, образуют различные виды топлива, используются нами в качестве лекарств, красителей, средств защиты урожая и т. д.

Почти все органические вещества горючи и сравнительно легко разлагаются при нагревании. По образованию оксида углерода (IV) при горении или по обугливанию вещества при нагревании легко установить принадлежность его к органическим соединениям.

Резкой грани между органическими и неорганическими веществами не существует. Оксиды углерода, угольная кислота, ее соли и некоторые другие вещества по наличию в них углерода должны считаться органическими, но по свойствам они близки к неорганическим соединениям подобного типа и изучаются обычно в неорганической химии. Более того, из курса биологии вам известно, что из неорганических веществ образуются органические, а эти последние могут превращаться в неорганические. Все вещества природы взаимосвязаны, между ними существует единство.

Возникновение органической химии как науки. С органическими веществами человек знаком с давних времен. Наши дале-

кие предки применяли природные красители для окраски тканей, использовали в качестве продуктов питания растительные масла, животные жиры, тростниковый сахар, получали брожением спиртовых жидкостей уксус и т. д.

Но наука о соединениях углерода возникла лишь в первой половине XIX в. До этого времени в химии делили вещества по их происхождению на три группы — минеральные, растительные и животные — и изучали их раздельно.

С развитием методов химического анализа было установлено, что вещества растительного и животного происхождения содержат углерод. Шведский химик Я. Берцелиус (1807 г.) предложил называть вещества, получаемые из организмов, органическими, а науку, изучающую их, — органической химией.

Однако Я. Берцелиус и другие химики того времени считали, что органические вещества принципиально отличаются от неорганических: они не могут быть получены лабораторным способом, как неорганические вещества, а создаются только организмами под влиянием особой «жизненной силы». Это учение о «жизненной силе», иначе называемое виталистическим (лат. *vita* — жизнь), было глубоко ошибочным, идеалистическим, так как заставляло верить в наличие каких-то нематериальных, сверхъестественных сил и в конечном счете вело к признанию существования творца, бога.

Своим утверждением о невозможности создать органические вещества из неорганических виталистическое учение тормозило развитие науки. Но оно, конечно, не могло остановить поступательного процесса познания природы.

В 1828 г. ученик Я. Берцелиуса — немецкий ученый Ф. Вёлер из неорганических веществ синтезирует органическое вещество — мочевины. В 1845 г. немецкий химик А. Кольбе искусственным путем получает уксусную кислоту. В 1854 г. французский химик М. Бертло синтезирует жиры. Русский ученый А. М. Бутлеров в 1861 г. впервые синтезом получает сахаристое вещество.

Синтезы веществ, ранее вырабатывавшихся только живыми организмами, начали быстро следовать один за другим. Идеалистическое учение о «жизненной силе» потерпело полное поражение.

В настоящее время синтезированы многие органические вещества, не только имеющиеся в природе, но и не встречающиеся в ней, например: многочисленные пластмассы, различные виды каучуков, всевозможные красители, взрывчатые вещества, лекарственные препараты.

Синтетически полученных веществ сейчас известно даже больше, чем найденных в природе, и число их быстро растет. Начинают осуществляться синтезы самых сложных органических веществ — белков.

Смысл термина «органические вещества» давно стал шире

его первоначального значения. Теперь это название охватывает не только вещества, входящие в состав организмов, но и синтетически получаемые, не имеющие отношения к организмам. Однако, как исторически сложившееся, это название оставлено для обозначения всей многочисленной группы веществ, содержащих углерод.

Название науки «органическая химия», утратив первоначальный смысл, приобрело в связи с этим более широкое толкование. Можно сказать, что такое название получило и новое подтверждение, так как ведущей познавательной задачей современной органической химии является глубокое изучение процессов, происходящих в клетках организмов на молекулярном уровне, выяснение тех тонких механизмов, которые составляют материальную основу явлений жизни. Еще Ф. Энгельс писал об исторической познавательной роли химии: «Физика должна была или могла оставлять без рассмотрения живое органическое тело, химия же находит настоящий ключ к истинной природе важнейших тел только при исследовании органических соединений; с другой стороны, она синтезирует такие тела, которые встречаются только в органической природе. Здесь химия подводит к органической жизни, и она продвинулась достаточно далеко вперед, чтобы гарантировать нам, что *она одна* объяснит нам диалектический переход к организму».

Изучение химии органических веществ, таким образом, расширяет наши знания о природе. Раскрывая взаимосвязь веществ, прослеживая процесс усложнения их от наиболее простых — неорганических — до самых сложных, составляющих организмы, эта наука раскрывает нам картину развития природы, позволяет глубже понять процессы, происходящие в природе, и закономерности, лежащие в их основе. Органическая химия вносит тем самым важный вклад в наше научно-материалистическое мировоззрение.

Достижения органической химии широко используются в современном производстве. Осуществляя в широких масштабах процессы переработки природных веществ и разнообразные органические синтезы, промышленность органической химии создает многочисленные вещества и материалы для других отраслей промышленности, сельского хозяйства, медицины, культуры, быта. В нашей стране органическая химия является важным фактором химизации народного хозяйства, развития производительных сил страны, ускорения научно-технического прогресса.

Все эти стороны органической химии раскроются перед вами в процессе дальнейшего изучения науки.

1. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

§ 1. ПРЕДПОСЫЛКИ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ

Подобно тому как в неорганической химии при изучении элементов и их соединений мы постоянно руководствовались периодическим законом и периодической системой химических элементов Д. И. Менделеева, в органической химии при изучении веществ мы будем опираться на теорию химического строения.

Теория химического строения в своей основе была создана в 60-х годах прошлого столетия.

В первой половине XIX в. основная задача органической химии состояла в изучении состава и свойств природных соединений, в разработке способов рационального использования их для практических нужд. В связи с развитием промышленности, торговли, ростом городов к органической химии стали предъявляться большие требования. Текстильная промышленность нуждалась в разнообразных красителях; для развития пищевой промышленности требовались более совершенные методы переработки сельскохозяйственных продуктов; нужно было решить проблему освещения растущих городов на основе использования природных материалов; удовлетворить потребность населения в лекарственных веществах и т. д.

Однако дальнейшее развитие органической химии стало замедляться из-за отставания в ней теоретических представлений. Открывавшиеся в процессе исследования веществ новые явления требовали систематизации и объяснения их с единой точки зрения, между тем теории того времени оказывались для этого недостаточными. Органическая химия должна была создавать новые вещества, но теоретические знания не могли указать пути их целенаправленного синтеза.

Необходимость новых теоретических воззрений в органической химии станет более понятной, если мы обсудим некоторые известные нам факты из данной области.

При изучении курса неорганической химии вы узнали, что углерод образует с водородом большое число соединений, так называемых углеводородов. В состав горючего природного газа, например, наряду с простейшим углеводородом метаном CH_4 , входят этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и др.; при термическом разложении каменного угля образуются бензол C_6H_6 , толуол C_7H_8 и т. д.; много различных углеводородов

содержится в нефти. Возникают вопросы: почему два элемента могут образовывать так много соединений и, вообще, почему органических веществ значительно больше, чем неорганических?

Присмотримся теперь к составу углеводородов, например тех, что содержатся в природном газе. Углерод нам известен как элемент четырехвалентный, но здесь он как будто только в метане CH_4 сохраняет эту валентность. В этане C_2H_6 , если следовать нашим представлениям, углерод должен быть трехвалентным, а в пропане C_3H_8 иметь даже дробную валентность. Какова же валентность углерода в органических соединениях?

Обратимся к другим фактам. Из курса биологии вам известна глюкоза, ее молекулярная формула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Оказывается, что такая же формула у фруктозы (сахаристого вещества, содержащегося в меде, фруктах). При изучении неорганической химии мы не встречали случаев, чтобы разные вещества имели один и тот же молекулярный состав. В органической химии такие факты стали накапливаться еще с начала XIX столетия. Вещества, имеющие один и тот же состав, но разные свойства, Я. Берцелиус назвал изомерами. Причина изомерии также требовала научного обоснования.

Сложившееся в органической химии положение образно выразил Ф. Вёлер в письме к Я. Берцелиусу (1835): «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она представляется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть».

Мы отметили лишь несколько проблем, требовавших теоретического объяснения. Перед учеными того времени стояли и другие сложные вопросы.

- ?
1. Приведите примеры, показывающие, что в органической химии середины прошлого столетия возникло противоречие между накопленным научным фактом и существовавшими в то время теоретическими воззрениями.
 2. Какую валентность мы должны были бы приписать углероду: а) в бензоле, б) в толуоле (состав см. выше), следуя обычным нашим представлениям о валентности?

§ 2. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Основы новой теории сформулировал в 1861 г. профессор Казанского университета Александр Михайлович Бутлеров.

В химии к тому времени уже значительное распространение получили идеи атомистики. Ранее не разграничивавшиеся четко понятия атома и молекулы получили на международном съезде химиков в 1860 г. свое точное определение. Но ученые еще не придавали значения тому, как строятся молекулы из атомов, и считали, что познать это строение химическими методами невозможно. Были и такие ученые, которые вообще не признавали реального существования атомов и молекул.

А. М. Бутлеров не только считал атомы и молекулы реально существующими частицами вещества, но и пришел к выводу, что атомы в молекулах не находятся в беспорядке, а

соединены друг с другом в определенной последовательности, которую можно установить химическими методами и отразить в формуле.

Основную идею своей теории А. М. Бутлеров выразил в следующих словах: «Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением». В более привычной для нас терминологии это означает, что химические свойства молекулы определяются свойствами составляющих ее атомов, их числом и химическим строением молекулы.

Химическое строение, по А. М. Бутлерову, — это *последовательность соединения атомов в молекуле, порядок их взаимосвязи и взаимного влияния друг на друга*. Соединение атомов в молекулы, указывал А. М. Бутлеров, происходит в соответствии с их атомностью (валентностью).

На примерах из неорганической химии можно видеть, что атомы, соединяясь в молекулу, оказывают влияние друг на друга. Так, водород и кислород, образовав воду, настолько изменились в результате взаимного влияния, что первый уже не горит, а второй не поддерживает горения; вода не обладает свойствами ни водорода, ни кислорода.

Сравним такие соединения водорода, как HCl , H_2O , NH_3 . Водород в них ведет себя по-разному. В соляной кислоте он легко замещается многими металлами, в воде — лишь при действии наиболее активных из них, а в аммиаке его заместить очень трудно. Атомы, соединенные в молекулах этих веществ с водородом, оказывают на него, следовательно, неодинаковое влияние.

Сопоставьте силу кислот H_2CO_3 , HPO_3 и H_2SO_4 . Здесь снова можно видеть, что атомы углерода, фосфора и серы по-разному влияют на поведение водорода.

Основываясь на приведенных выше высказываниях А. М. Бутлерова, сущность теории химического строения можно выразить в следующих положениях:

● 1. *Атомы в молекулах располагаются не беспорядочно, они соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентности.*

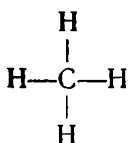
Александр Михайлович Бутлеров
(1828—1886)



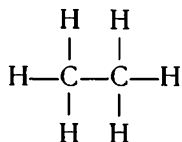
Профессор Казанского, затем Петербургского университета, академик. Создал теорию химического строения, заложив тем самым основы современной органической химии. Руководствуясь теорией, предсказал и впервые синтезировал ряд новых соединений. Открыл реакцию полимеризации непредельных углеводородов, положив начало синтезу высокомолекулярных соединений. Работы по гидратации этилена легли в основу одного из современных способов получения этилового спирта. Осуществил первый в истории химии синтез сахаристого вещества.

2. Свойства веществ зависят не только от того, атомы каких элементов и в каком количестве входят в состав молекул, но и от последовательности соединения атомов в молекулах, от порядка их взаимного влияния друг на друга.

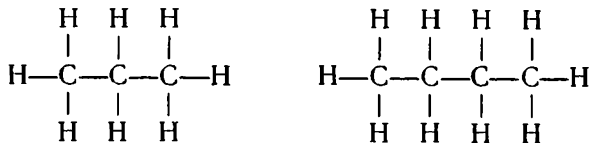
Рассмотрим на примере известных нам углеводородов первое из этих положений. В какой последовательности соединены атомы в молекуле простейшего углеводорода — метана? Мы уже знаем, что каждый атом водорода в нем соединен с атомом углерода. Легко понять, что иначе и быть не может. Если, например, предположить, что какие-нибудь два атома водорода связаны друг с другом непосредственно, то, исчерпав при этом свою валентность, они уже не смогут соединяться с другими атомами. Обозначая валентность элементов условно черточками, мы так изображаем порядок связи атомов в молекуле метана:



Чтобы в молекуле этана C_2H_6 все атомы углерода и водорода были соединены в одну частицу, очевидно, должны быть связаны между собой атомы углерода. Затратив на взаимное соединение по единице валентности, углеродные атомы имеют еще по три единицы валентности, за счет которых они и удерживают шесть атомов водорода:



В молекулах пропана C_3H_8 и бутана C_4H_{10} атомы соединены в таком порядке:



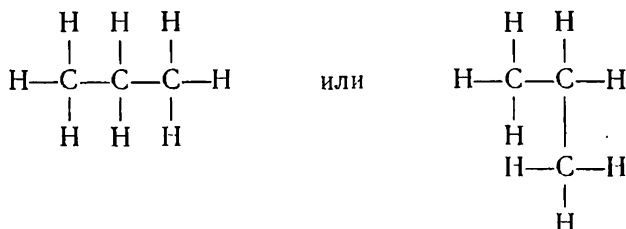
Зная строение углеводородов, мы теперь можем ответить на некоторые из тех вопросов, которые волновали в свое время ученых.

В чем причина многообразия соединений углерода? Как видим, она заключается в том, что атомы углерода обладают свойством соединяться друг с другом в цепи.

Нарушается ли валентность элементов в рассмотренных соединениях? Нет, углерод всюду остается четырехвалентным.

● *Химические формулы, в которых изображен порядок соединения атомов в молекулах, называются структурными формулами или формулами строения.*

Следует иметь в виду, что подобные формулы отображают только последовательность соединения атомов, но не показывают, как атомы расположены в пространстве. Поэтому, как бы мы ни изобразили структурную формулу пропана:



это будет одна и та же молекула, так как порядок, последовательность соединения атомов не изменяется.

Структурные формулы веществ часто изображают в сокращенном виде, например: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. В сокращенных структурных формулах черточки обозначают связь атомов углерода между собой, но не показывают связи между атомами углерода и водорода.

? 3. В чем сущность теории химического строения? Объясните на примерах, как вы понимаете положение этой теории о порядке соединения атомов в молекулах.

▲ 4. Приведите из неорганической химии примеры, подтверждающие, что атомы при соединении в молекулы влияют друг на друга и их свойства при этом изменяются.

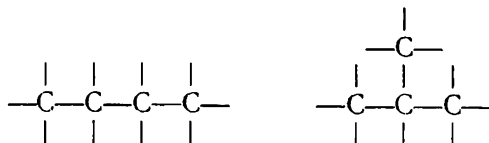
5. Составьте структурные формулы углеводородов: а) пентана C_5H_{12} , б) гексана C_6H_{14} , подобные приведенным в § 2.

§ 3. ИЗОМЕРИЯ

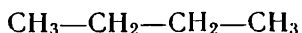
Рассмотрим теперь, какое влияние на свойства веществ оказывает порядок соединения атомов в молекуле.

Обратимся сначала к историческим фактам. Изучая строение молекул углеводородов, А. М. Бутлеров пришел к выводу, что у этих веществ, начиная с бутана, возможен различный порядок соединения атомов при одном и том же составе молекул.

Так, в бутане C_4H_{10} мыслимо двойное расположение атомов углерода — в виде прямой (неразветвленной) и разветвленной цепи:



В первом случае каждый атом углерода соединен с одним (если он крайний) или с двумя атомами углерода; во втором случае появляется атом, соединенный с тремя атомами углерода. Различному порядку взаимосвязи атомов при одном и том же качественном и количественном составе молекулы отвечают, как учит теория химического строения, разные вещества. Если эта теория правильна, должны существовать два бутана, различающиеся по своему строению и свойствам. Так как в то время был известен лишь один бутан, то А. М. Бутлеров предпринял попытку синтезировать бутан другого строения. Полученное им вещество имело тот же состав C_4H_{10} , но другие свойства, в частности более низкую температуру кипения. В отличие от бутана новое вещество получило название «изобутан» (греч. «изос» — равный):



Бутан

(темп. кип. — 0,5 °C)



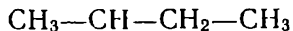
Изобутан

(темп. кип. — 11,7 °C)

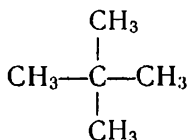
Рассматривая возможное строение пентана C_5H_{12} , А. М. Бутлеров пришел к выводу, что должны существовать три углеводорода такого состава:



(темп. кип. 36,2 °C)



(темп. кип. 28 °C)



(темп. кип. 9,5 °C)

Все эти вещества были получены.

С увеличением числа атомов углерода в молекуле число веществ одного и того же состава сильно возрастает. Так, согласно теории может существовать 75 углеводородов состава $C_{10}H_{22}$, 1858 веществ с формулой $C_{14}H_{30}$ и т. д. Явление изомерии, т. е. существования разных веществ одного и того же состава, известно давно. Но только теория химического строения дала ему убедительное объяснение. Теперь мы можем сформулировать более точно, какие вещества называются изомерами.

● *Вещества, имеющие одинаковый состав молекул (одну и ту же молекулярную формулу), но различное химическое строение и обладающие поэтому разными свойствами, называются изомерами.*

С каждым годом в науке накапливались подтверждения

истинности теории химического строения. Постепенно она завоевала всеобщее признание ученых и вот уже более столетия является основной теорией органической химии. Сформулированная первоначально как учение о строении органических веществ, эта теория стала общей теорией химии, так как в равной степени она справедлива и для тех неорганических соединений, которые состоят из молекул (вспомните, например, строение молекул воды, аммиака, азотной и серной кислот). Научное значение этой теории заключается в том, что она углубила наши представления о веществе, указала путь к познанию внутреннего строения молекул, дала возможность понять накопленные в химии факты, предсказывать существование новых веществ и находить пути их синтеза. Всем этим она в огромной степени способствовала дальнейшему развитию органической химии и химической промышленности.

Создавая теорию химического строения, А. М. Бутлеров опирался на труды своих предшественников. Исходным для этой теории прежде всего явилось понятие валентности элементов. Оно введено в науку в начале 50-х годов XIX в. английским химиком К. Франклендом, а четырехвалентность углерода, что особенно важно для органической химии, была установлена немецким ученым А. Кекуле. А. Кекуле и А. Купер высказывали мысль и о соединении атомов углерода друг с другом в цепи. Однако это были лишь отдельные идеи. Целостное учение о химическом строении веществ, о зависимости свойств от строения, о возможности устанавливать это строение и предсказывать существование новых веществ создал А. М. Бутлеров.

Разработав теорию и подтвердив правильность ее синтезом новых соединений, А. М. Бутлеров не считал теорию абсолютной и неизменной. Он утверждал, что она должна развиваться, и предвидел, что это развитие пойдет путем разрешения противоречий между теоретическими знаниями и возникающими новыми фактами.

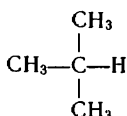
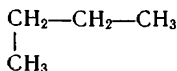
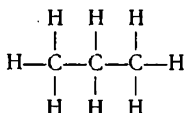
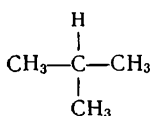
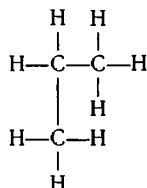
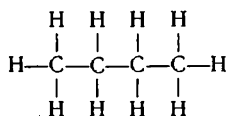
Теория химического строения, как и предвидел А. М. Бутлеров, не осталась неизменной. Дальнейшее ее развитие шло главным образом в двух взаимосвязанных направлениях.

Первое из них было предсказано самим А. М. Бутлеровым. Он считал, что наука в будущем сможет устанавливать не только порядок соединения атомов в молекуле, но и их пространственное расположение. Учение о пространственном строении молекул, называемое *стереохимией* (греч. «стереос» — пространственный), вошло в науку в 80-х годах прошлого столетия. Оно позволило объяснять и предсказывать новые факты, не вмещавшиеся в рамки прежних теоретических представлений.

Второе направление связано с применением в органической химии учения *об электронном строении атомов*, развитого в физике XX в. Это учение позволило понять природу химической связи атомов, выяснить сущность их взаимного влияния, объяснить причину проявления веществом тех или иных химических свойств.

? 6. Разъясните на примерах положение теории химического строения о зависимости свойств веществ от их химического строения.

▲ 7. Укажите, сколько веществ изображено следующими структурными формулами; ответ поясните:



8. Изобразите структурными формулами порядок соединения атомов в молекулах: а) сероводорода, б) оксида углерода (IV), в) фосфорной кислоты.

9. Какие научные положения и идеи явились предпосылкой теории химического строения? Какими учеными они были высказаны?

§ 4. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ МАЛЫХ ПЕРИОДОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Напомним некоторые известные вам сведения о строении атомов:

1. Число отрицательно заряженных электронов в атоме элемента равно положительному заряду ядра атома и порядковому номеру элемента в периодической таблице химических элементов Д. И. Менделеева.

2. Электроны в атомах располагаются слоями; при этом число слоев равно номеру периода, в котором находится элемент.

3. Число электронов в наружном слое атомов элементов малых периодов равно номеру группы, в которой находится элемент. (Исключение составляет один элемент. Какой именно? В чем это исключение состоит?)

4. Электроны движутся около ядра с огромной скоростью; при этом нельзя проследить определенную траекторию их движения. Ту часть пространства, где вероятность нахождения электрона наибольшая, принято называть электронным облаком.

Теперь нам предстоит узнать несколько больше о движении электронов и строении электронных оболочек атомов.

Электронные облака, т. е. области наибольшей вероятности пребывания электрона, могут различаться своей формой, размерами, направленностью в пространстве. Проследим это на примере элементов первых периодов.

В атоме *водорода* единственный электрон при своем движении образует отрицательно заряженное облако сферической (шаровидной) формы. Наибольшая плотность его находится

на расстоянии 0,053 нм от ядра ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Электроны, образующие сферическое облако, называются *s*-электронами. В атоме водорода имеется один *s*-электрон.

В атоме *гелия* — два *s*-электрона. Облака их одинаковой (сферической) формы, и наибольшая плотность одинаково удалена от ядра. Это значит, что электронные облака совмещаются, они образуют общее двухэлектронное облако. Про такие электроны говорят, что они спарены¹.

Атом *лития*, соответственно положению элемента во 2-м периоде, имеет два электронных слоя. Первый слой составляют, как и в атоме гелия, два спаренных *s*-электрона. Третий электрон уже не может совмещаться с предыдущими. Он образует облако тоже сферической формы, но по размерам значительно превосходящее внутреннее двухэлектронное облако. С этого *s*-электрона начинается заполняться второй электронный слой в атомах элементов 2-го периода. Электрон второго слоя, как мы знаем, слабее притягивается к ядру, чем первые два, и сравнительно легко захватывается другими атомами в окислительно-восстановительных реакциях.

В атоме *бериллия* четвертый электрон тоже *s*-электрон. Его сферическое облако совмещается с облаком третьего электрона. В атоме бериллия, таким образом, имеются два спаренных *s*-электрона во внутреннем слое и два спаренных *s*-электрона в наружном.

В наружном слое атома *бора* появляется третий электрон. Он не может совмещаться с предыдущими *s*-электронами. При своем движении этот электрон образует облако в виде объемной восьмерки, или гантели. Наибольшая плотность его симметрично распределена по ту и другую сторону от ядра (рис. 1). Электроны, образующие облака такой формы, называют *p*-электронами.

В атоме *углерода* наряду с двумя наружными *s*- и одним *p*-электроном появляется второй *p*-электрон. Он не образует общее облако с первым *p*-электроном, как можно было бы предположить по аналогии с *s*-электронами. Стремясь удалиться от одноименно заряженного *p*-электронного облака, при своем движении он образует облако в виде объемной восьмерки, перпендикулярное предыдущему. В наружном слое углеродного атома имеются, следовательно, два спаренных *s*-электрона и два неспаренных *p*-электрона; облака последних расположены перпендикулярно друг другу.

В атоме *азота*, как можно предвидеть, пятый электрон наружного слоя будет также *p*-электроном. Он также не совмещается с

¹ Казалось бы, одноименно заряженные электроны должны отталкиваться друг от друга, а не совмещаться. Однако такое объединение возможно, если электроны различаются одним свойством — *спином*. Спин (англ. spin — вертено) — характеристика электрона, связанная с его вращением вокруг собственной оси. Совмещаться могут два электрона, имеющие противоположные (разнонаправленные) спины.

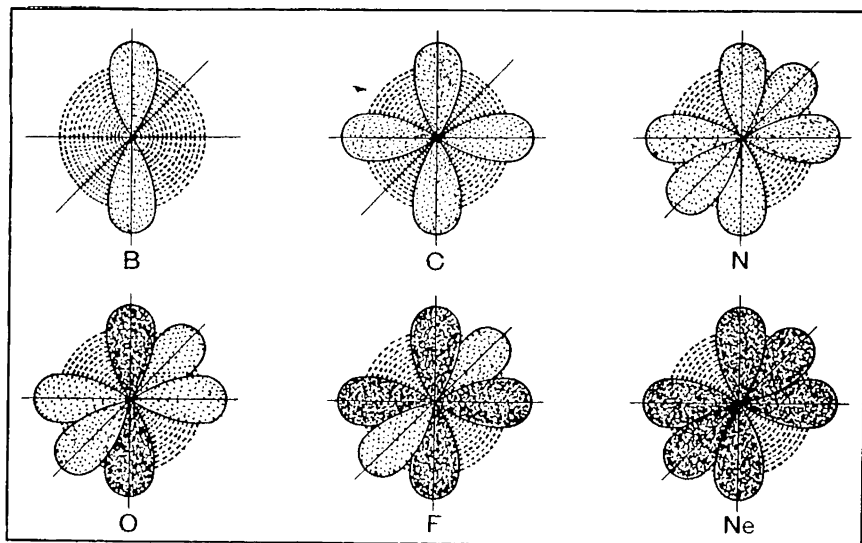


Рис. 1. Схемы строения атомов некоторых элементов 2-го периода (внутренний двухэлектронный слой на схемах не обозначен).

другими p -электронами и образует облако той же формы, перпендикулярное облакам двух других p -электронов. В наружном слое атома азота содержатся, таким образом, два спаренных s -электрона и три неспаренных p -электрона; облака последних, имеющие форму объемных восьмерок, взаимно перпендикулярны. Как видим, электронные облака могут различаться и по размерам, и по форме, и по направленности в пространстве. Наличие трех неспаренных p -электронов в атоме азота определяет трехвалентность его в реакциях с водородом.

В атоме *кислорода* четвертый p -электрон не может двигаться равноудаленно от других p -электронов, так как все взаимно перпендикулярные направления заняты. Электронное облако его совмещается с облаком одного из p -электронов; образуется спаренное облако двух p -электронов¹. В наружном слое атома имеются, таким образом, два спаренных s -электрона, два спаренных p -электрона и два неспаренных (одиночных) p -электрона. Наличие неспаренных p -электронов объясняет двухвалентность кислорода.

Обращаясь к строению атома *фтора*, вы уже сами можете заключить, что пятый p -электрон образует общее облако с одним из оставшихся неспаренных p -электронов, в результате чего в наружном слое остается один неспаренный электрон, обуславливающий одновалентность фтора.

¹ Как и в случае s -электронов, совмещаться могут p -электроны с противоположными спинами.

В наружном слое атома *неона* все электроны оказываются спаренными: два *s*-электрона и шесть *p*-электронов. Этот электронный слой оказывается завершенным, что и объясняет химическую инертность вещества.

Аналогично электронное строение атомов элементов 3-го периода. В третьем слое у атома натрия имеется один *s*-электрон, у атома магния — два спаренных *s*-электрона, у атома алюминия появляется первый *p*-электрон и т. д. Проследите, как строится электронная оболочка атомов последующих элементов данного периода.

Теперь необходимо повторить и дополнить наши знания о химической связи между атомами.

Из двух основных видов химической связи — ионной и ковалентной — наиболее характерна для органических соединений **ковалентная связь**.

Когда при химическом взаимодействии два атома приближаются друг к другу, то электронное облако одного атома начинает притягиваться ядром другого атома, а электронное облако второго — ядром первого атома. В результате электронные облака частично перекрываются (большому сближению атомов противодействует взаимное отталкивание положительно заряженных атомных ядер), из двух электронных облаков образуется одно двухэлектронное молекулярное облако, общее для обоих атомов, с наибольшей плотностью в пространстве между ядрами (рис. 2, А)¹. Движение электронов в поле двух ядер и сгущение электронной плотности в пространстве между ними ведет к возрастанию сил притяжения в молекуле и сопровождается выделением энергии. Образовавшаяся молекула, как обладающая меньшим запасом энергии, чем отдельные атомы, оказывается более устойчивой по сравнению с ними.

● *Чем больше перекрываются электронные облака при соединении атомов, тем больше выделяется энергии и тем прочнее химическая связь.*

На рисунке 2, А показано образование ковалентной связи при перекрывании облаков *s*-электронов. Подобные связи могут устанавливаться также при взаимном перекрывании облаков *s*- и *p*-электронов, *p*- и *p*-электронов, как, например, в случае образования молекул HCl и Cl_2 (рис. 2, Б и 2, В).

Картина образования ковалентной связи несколько меняется в зависимости от того, какие атомы взаимодействуют. Если соединяются атомы одного и того же элемента, то область перекрывания электронных облаков (образования наибольшей электронной плотности) располагается симметрично между ядрами и связь оказывается *неполярной*.

Если же ковалентная связь устанавливается между атомами элементов разной электроотрицательности, например в случае

¹ Химическую связь образуют электроны с противоположными спинами.

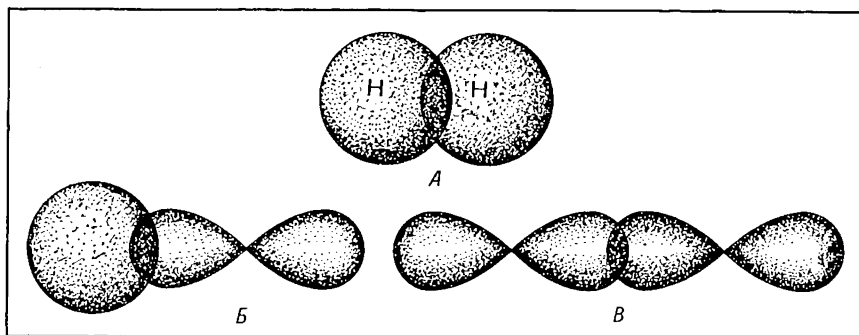
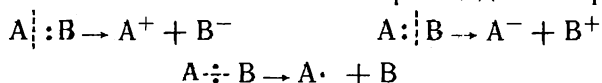


Рис. 2. Схемы перекрывания облаков при образовании связей:
 А — s - и s -электронами; Б — s - и p -электронами, В — p - и p -электронами.

образования хлороводорода, то область перекрывания электронных облаков в той или иной степени смещается в сторону ядра атома более электроотрицательного элемента. Вероятность нахождения электронов, образующих химическую связь, около одного из ядер здесь оказывается преимущественной. Вследствие этого один из атомов испытывает недостаток электронов и поэтому приобретает (за счет заряда ядра) частичный положительный заряд, а другой атом в связи с избытком электронов (по сравнению с зарядом ядра) — частичный отрицательный заряд. Такая ковалентная связь становится *полярной*. Надо только иметь в виду, что в данном случае появляются не полные, а лишь частичные заряды (вследствие сдвига, а не полного перехода электрона от одного атома к другому, как это происходит при образовании ионной связи). Частичные заряды принято изображать буквами δ^+ и δ^- . Распределение электронной плотности и характер связи в молекуле хлороводорода выразится в таком случае формулой $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\text{Cl}}$. Иногда смещение электронной плотности химической связи обозначают стрелкой: $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$. Укажите подобным образом, как сместится электронная плотность ковалентной связи $\text{C}-\text{Cl}$ и как распределятся в этом случае частичные заряды атомов¹.

Мы рассмотрели, как происходит образование ковалентных связей между атомами. Но химические реакции представляют собой единство двух противоположных процессов — разрыва одних связей и образования новых

Разрыв ковалентных связей может происходить по-разному:



¹ О численном значении частичных зарядов на атомах можно судить по следующим примерам: $\overset{+0.18}{\text{H}}\overset{-0.18}{\text{Cl}}$

В первом и во втором случаях разрыв происходит так, что электронная пара, образовавшая химическую связь, остается целиком у одной из частей молекулы (несимметричный разрыв связи). Вследствие полного перехода при этом валентного электрона от одного атома к другому одна частица становится *положительно заряженным ионом*, а другая — *отрицательно заряженным ионом*. В третьем случае при разрыве связи происходит разъединение электронной пары (симметричный разрыв связи). В результате молекула распадается на нейтральные частицы, у каждой из которых остается по одному неспаренному электрону. ● *Частицы, имеющие неспаренные электроны, называются свободными радикалами.*

Они обычно очень неустойчивы, химически весьма активны и быстро превращаются в устойчивые молекулы.

● Таким образом, обобщая, можно сказать, что существуют *два принципиально различных способа разрыва* ковалентной связи — *с образованием ионов и с образованием свободных радикалов*. Какой из этих способов реализуется в ходе той или иной реакции, зависит от природы атомов и от условий. Все это будет рассмотрено далее на конкретных примерах.

- ? 10. Охарактеризуйте строение электронных слоев атома хлора.
11. Атом какого элемента имеет в третьем электронном слое два *s*-электрона и два *p*-электрона? Спаренные это электроны или нет? Изобразите схему строения электронного слоя подобно тому, как это представлено на рисунке 1.
- ▲ 12. Изобразите схемы строения наружных электронных оболочек атомов: а) углерода, б) кислорода, в) азота, обозначив в них *s*- и *p*-электроны, не обращаясь к рисунку учебника.
13. Что есть общего и в чем различие электронного строения атомов: а) углерода и азота, б) кислорода и серы?
14. Изобразите схему строения молекулы воды, показав в ней перекрывание электронных облаков атома кислорода с электронными облаками атомов водорода.
15. На примере молекулы бромоводорода покажите, как происходит: а) ионный, б) свободнорадикальный разрыв ковалентной связи. Реализуются ли в реакциях, известных вам из курса неорганической химии, эти виды расщепления связи?
16. Изобразите схематически свободнорадикальный разрыв одной из связей C—H в молекуле метана. Сколько электронов будет в образующемся углеводородном радикале?

2. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ .

Изучение органических соединений мы начнем с класса углеводородов, включающего огромное число веществ, образованных лишь двумя химическими элементами — углеродом и водородом. Состав всех углеводородов в самом общем виде может быть выражен формулой C_nH_m . Существует несколько групп (рядов) углеводородов. Ознакомимся прежде всего с предельными углеводородами. Именно к ним принадлежат метан, этан, пропан, бутан, о которых уже шла речь. В природе предельные углеводороды содержатся в нефти, входят в состав природного горючего газа.

§ 5. МЕТАН, ЕГО СТРОЕНИЕ

Принадлежность веществ к группе предельных углеводородов определяется характером их строения. Рассмотрим сначала строение наиболее простого углеводорода — метана.

Метан CH_4 — газ без цвета и запаха, почти в два раза легче воздуха (подтвердите это расчетом). Он образуется в природе в результате разложения без доступа воздуха остатков растительных и животных организмов. Поэтому он может быть обнаружен, например, в заболоченных водоемах, в каменноугольных шахтах. В значительных количествах метан содержится в природном газе, который широко используется сейчас в качестве топлива в быту и на производстве.

В молекуле метана химические связи атомов водорода с атомом углерода имеют ковалентный характер. Если перекрывающиеся попарно электронные облака при образовании связей обозначить двумя точками или валентной черточкой, строение метана можно выразить формулами:



Когда в органической химии стало развиваться учение о пространственном строении молекул, было выяснено, что молекула метана в действительности имеет тетраэдрическую форму, а не плоскую, как мы изображаем на бумаге (рис. 3).

Выясним, почему же молекула метана представляет собой тетраэдр. Мы должны исходить, очевидно, из строения атома углерода. Но здесь мы сталкиваемся с противоречием. У атомов углерода четыре валентных электрона, два из них являются спаренными s -электронами, они не могут образовывать химических связей с атомами водорода. Химические связи могут установиться только за счет двух неспаренных p -электронов. Но тогда молекула метана должна иметь формулу не CH_4 , а CH_2 , что не соответствует действительности. Такое противоречие устраняется следующей трактовкой образования химических связей.

Когда атом углерода вступает во взаимодействие с атомами водорода, s -электроны наружного слоя в нем распариваются, один из них занимает вакантное место третьего p -электрона и образует при своем движении облако в виде объемной восьмерки, перпендикулярное по отношению к облакам двух других p -электронов. Атом при этом переходит, как говорят, в *возбужденное состояние*. Теперь все четыре валентных электрона стали неспаренными, они могут образовать четыре химических связи. Но возникает новое противоречие. Три p -электрона должны образовать три химических связи с атомами водорода во взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. под углом 90° , а четвертый атом водорода мог бы присоединяться в произвольном направлении, так как облако s -электрона имеет сферическую форму и эти связи, очевидно, отличались бы по свойствам. Между тем известно, что все связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле метана одинаковы и расположены под углом $109^\circ 28'$. Разрешить это противоречие помогает представление о *гибридизации* электронных облаков.

В процессе образования химических связей электронное облако всех валентных электронов атома углерода (одного s - и трех p -электронов) выравниваются, становятся одинаковыми (рис. 4). При

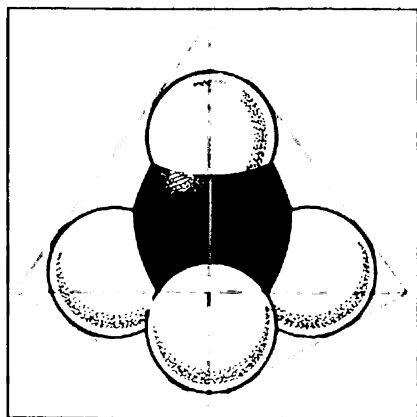


Рис. 3. Модель молекулы метана.

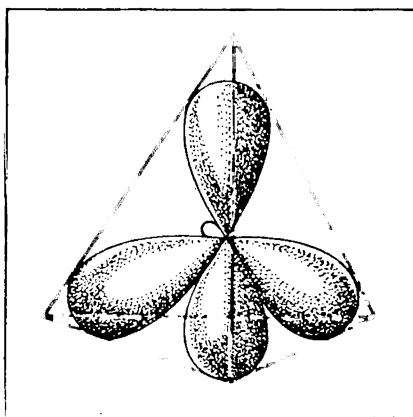


Рис. 4. Гибридные электронные облака атома углерода.

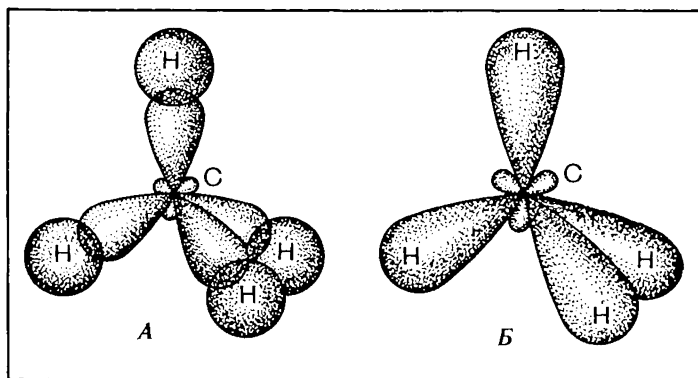


Рис. 5. Ковалентные химические связи в молекуле метана: А — перекрывание электронных облаков атома углерода с атомами водорода; Б — образование общих электронных облаков связей C—H.

этом они принимают форму несимметричных, вытянутых в направлении к вершинам тетраэдра объемных восьмерок (несимметричное распределение электронной плотности означает, что вероятность нахождения электрона по одну сторону от ядра больше, чем по другую).

Угол между осями гибридных электронных облаков оказывается равным $109^{\circ}28'$, что позволяет им, как одноименно заряженным, максимально удалиться друг от друга. Будучи вытянутыми к вершинам тетраэдра, такие облака могут значительно перекрываться с электронными облаками водородных атомов, что ведет к большему выделению энергии и образованию прочных, одинаковых по свойствам химических связей (рис. 5, А).

Гибридизация может распространяться на разное число электронных облаков. В данном случае, когда атом углерода образует ковалентные связи с четырьмя атомами водорода, в гибридизации участвуют облака всех четырех наружных электронов возбужденного атома — одного s -электрона и трех p -электронов. Такой вид ее называется sp^3 -гибридизацией (читается: эс-пэ-три).

Тетраэдрическая форма молекулы метана обуславливается, следовательно, тетраэдрическим направлением четырех гибридных электронных облаков атома углерода в химическом соединении.

Поскольку электроны при образовании ковалентных связей образуют общие для связываемых атомов облака, охватывающие оба ядра, электронное строение молекулы метана можно еще изобразить так, как показано на рисунке 5, Б.

Вспомним строение алмаза. В нем каждый атом углерода соединен прочными ковалентными связями с четырьмя другими углеродными атомами в направлении от центра тетраэдра к его вершинам. Теперь мы можем объяснить строение алмаза sp^3 -гибридизацией валентных электронных облаков атомов.

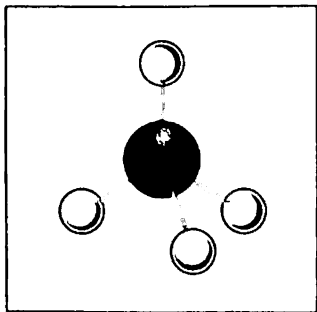


Рис. 6. Шаростержневая модель молекулы метана.

При изучении органических веществ мы часто будем пользоваться моделями молекул. На рисунке 3 представлена *масштабная* модель молекулы метана. Детали модели, изображающие атомы элементов, выполняются в определенном масштабе, поэтому модель примерно правильно передает соотношение размеров атомов и внешнюю тетраэдрическую форму молекулы. На рисунке 6 приведена *шаростержневая* модель молекулы. В ней детали, изображающие атомы, соединяются на некотором расстоянии друг от друга посредством стерженьков, символизирующих валентные связи. Такая модель дает наглядное представление о том, какие атомы с какими соединены, но она не передает относительных размеров и внешней формы молекулы.

На основании шаростержневой модели можно предположить, что атомы в молекуле довольно далеко расположены друг от друга. В действительности это, конечно, не так. Химическое взаимодействие между атомами, как мы знаем, возможно только при их непосредственном контакте (взаимодействии паружных электронов). Чтобы при пользовании такими моделями не впасть в ошибку, следует считать, что шарики изображают не атомы, а центры атомов или их ядра и что пространство между ними заполнено электронными облаками, образующими химические связи в направлении стерженьков, скрепляющих шарики.

- ? 1. Определите (в уме) массовые доли углерода и водорода в метане.
- ▲ 2. Расположите в ряд по возрастанию плотности (при одинаковых условиях) следующие газообразные вещества: азот, метан, водород, неон, кислород.
3. Как на основе представлений о гибридизации объяснить тетраэдрическое строение молекулы метана?

§ 6. СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА МЕТАНА

Строение углеводородов. В природном газе и особенно в нефти содержится много углеводородов, сходных с метаном по строению и свойствам. Сведения о некоторых из них приведены в таблице 1. Обратите внимание на их названия и физические признаки.

Первые четыре вещества этого ряда имеют исторически сложившиеся названия. Названия углеводородов, начиная с пентана, образованы преимущественно от греческих названий чисел.

Для наименования всех предельных углеводородов принят суффикс **-ан**.

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что с увеличе-

**Т а б л и ц а 1. Предельные углеводороды
(неразветвленного строения)**

| Название углеводорода | Молекулярная формула | Формула строения | Температура (в °С) | |
|-----------------------|------------------------------|---|--------------------|---------|
| | | | плавления | кипения |
| Метан | CH_4 | CH_4 | — 182 | — 162 |
| Этан | C_2H_6 | $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ | — 183 | — 89 |
| Пропан | C_3H_8 | $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ | — 187 | — 42 |
| Бутан | C_4H_{10} | $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ | — 138 | — 0,5 |
| Пентан | C_5H_{12} | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{—CH}_3$ | — 130 | + 36 |
| Гексан | C_6H_{14} | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_4\text{—CH}_3$ | — 95 | + 69 |
| Гептан | C_7H_{16} | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3$ | — 91 | + 98 |
| Октан | C_8H_{18} | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_6\text{—CH}_3$ | — 57 | + 126 |
| Нонап | C_9H_{20} | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH}_3$ | — 54 | + 151 |
| Декап | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_8\text{—CH}_3$ | — 30 | + 174 |
| И т. д. | | | | |

нием относительной молекулярной массы¹ в общем последовательно возрастают температуры плавления и кипения углеводородов. Первые четыре вещества ($\text{C}_1\text{—C}_4$) при обычных условиях — газы; следующие одиннадцать углеводородов ($\text{C}_5\text{—C}_{15}$) — жидкости; начиная с углеводорода $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ — твердые вещества.

Все предельные углеводороды нерастворимы в воде, но могут растворяться в органических растворителях.

Рассматривая молекулярные формулы веществ, вы заметили постоянную разницу в составе молекул при переходе от одного члена ряда к другому на группу атомов CH_2 (эта группа называется метиленом). Если число атомов углерода в молекуле принять за n , то состав всех этих углеводородов можно выразить общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Зная число атомов углерода в молекуле, легко найти молекулярную массу вещества. Например, если в молекуле содержится пять атомов углерода, молекулярная масса $M_r = 12 \cdot 5 + 2 \cdot 5 + 2 = 72$. И, наоборот, зная молекулярную массу предельного углеводорода, по общей формуле можно определить его молекулярную формулу. Например, если $M_r = 100$, то, решая уравнение с одним неизвестным: $100 = 12n + 2n + 2$, найдем $n = 7$, следовательно, формула углеводорода C_7H_{16} .

С образованием новых веществ в результате количественного изменения состава мы встречаемся в химии постоянно. Вспом-

¹ Далее в учебнике вместо относительной молекулярной массы для краткости будет употребляться термин «молекулярная масса». Однако всегда следует помнить, что эта величина относительная и безразмерная.

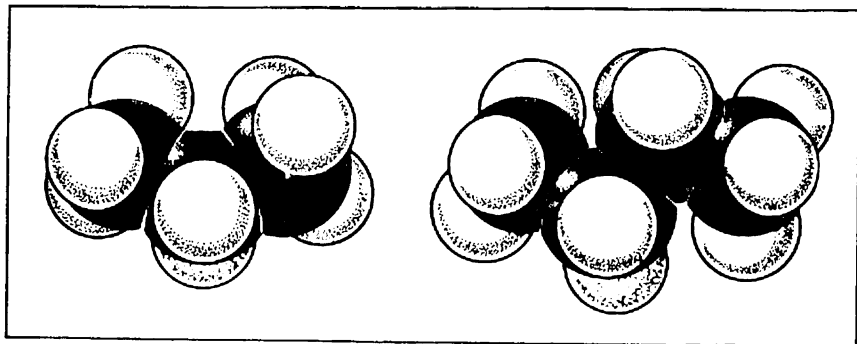


Рис. 7. Модели молекул пропана и бутана.

ните, например, различия в составе молекул и свойствах кислорода и озона, оксидов азота, оксидов углерода. На примере углеводородов это явление проявляется особенно ярко. «Химию, — говорит Ф. Энгельс, — можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава».

С химическим строением предельных углеводородов мы ознакомились ранее, при изучении теории А. М. Бутлерова. Нам известно и явление изомерии в ряду углеводородов — изомерии углеродного скелета молекул, обуславливающей возможность существования разных веществ одного и того же состава. Рассмотрим пространственное и электронное строение этих соединений.

На рисунке 7 изображены модели молекул пропана и бутана. Мы замечаем, что атомы углерода в них расположены не по прямой линии, как мы пишем в структурных формулах, а зигзагообразно. Причина этого в том же тетраэдрическом направлении валентных связей атомов углерода.

Предположим, что к одному атому углерода присоединился другой атом углерода. У этого последнего остались три свободные валентности, все они направлены к вершинам тетраэдра. Следующий атом углерода может присоединяться, очевидно, только в одном из этих направлений. Углеродная цепь в таком случае неизменно принимает зигзагообразную форму. Угол между ковалентными связями, соединяющими атомы углерода в такой цепи, как и в молекуле метана, $109^{\circ}28'$.

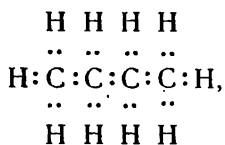
Зигзагообразная цепь атомов углерода может принимать различные *пространственные формы*. Это связано с тем, что атомы в молекуле могут относительно свободно вращаться вокруг химических связей. Соберите модель молекулы пентана, как показано на рисунке 8, А, и поверните четвертый атом на 180° вокруг оси, соединяющей его с третьим атомом. Углеродная цепь у вас получится сильно изогнутой (рис. 8, Б). А если

так же повернуть еще второй атом углерода, то молекула примет почти кольцеобразную форму (рис. 8, В). Такое вращение существует в молекулах как проявление теплового движения (если нет препятствующих этому факторов). Наиболее энергетически выгодной является форма А с наибольшим удалением атомов друг от друга. Однако все эти разновидности легко переходят одна в другую, химическое строение их при этом (последовательность связи атомов в молекулах) остается неизменным и однозначным, что выражается формулой $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$.

Замечательное свойство атомов углерода соединяться друг с другом в длинные цепи связано с положением элемента в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева и строением его атомов.

Углерод находится во втором малом периоде и возглавляет собой главную подгруппу IV группы элементов. Радиус его атома сравнительно невелик, в наружном электронном слое атом имеет четыре электрона. При химической реакции у атома углерода трудно полностью оторвать четыре валентных электрона, равно как и присоединить к нему столько же электронов от других атомов до образования полного октета. Поэтому углерод почти не образует ионных соединений. Но он легко образует ковалентные связи. Поскольку свойство отдавать и притягивать электроны при установлении ковалентных связей у него выражено примерно одинаково, такие связи образуются и между атомами углерода (рис. 9).

Обозначая, как и ранее, двумя точками перекрывающиеся электронные облака при образовании ковалентных связей, можно следующим образом изобразить электронные формулы предельных углеводородов:



которые не передают их зигзагообразного строения.

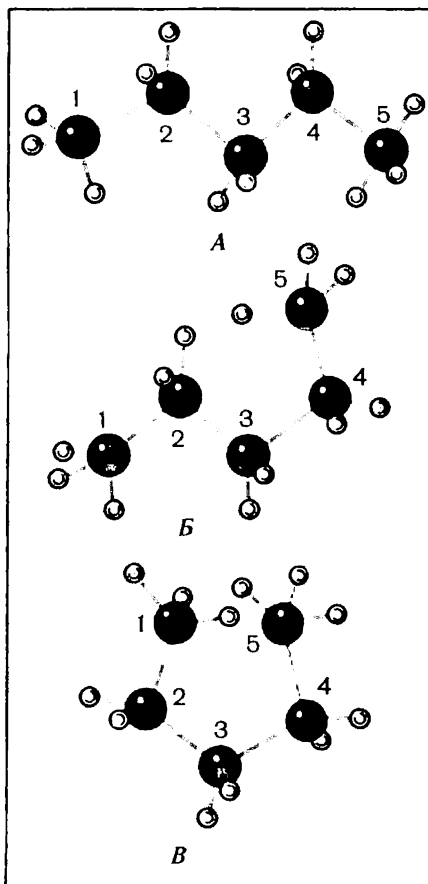


Рис. 8. Модели молекул *n*-пентана.

При разрыве связей молекулы углеводов могут превращаться в свободные радикалы. При отрыве одного атома водорода от молекулы они образуют одновалентные радикалы с одним неспаренным электроном, например:



Названия подобных радикалов образуются от названий соответствующих углеводов путем изменения суффикса **-ан** на **-ил**: метил CH_3 —, этил C_2H_5 —, пропил C_3H_7 — и т. д.

С образованием радикалов в процессе реакций и особенно с наличием их в составе органических веществ (в таком случае они не называются свободными радикалами) мы будем часто встречаться при дальнейшем изучении органической химии.

Зная строение углеводов, можно понять зависимость их физических свойств от молекулярной массы. С ростом углеводородной цепи возрастают силы притяжения между молекулами, и поэтому требуется все более высокая температура для преодоления этих сил, чтобы могло произойти плавление или кипение веществ. Физические свойства зависят и от пространственного строения молекул. Например, углеводороды с разветвленной цепью атомов кипят при более низкой температуре, чем их изомеры неразветвленного строения. В этом вы легко убедитесь, сопоставив температуры кипения бутана и изобутана, пентана нормального строения и двух его изомеров (с. 11). Такому явлению можно дать следующее объяснение. Молекулы неразветвленного строения плотнее примыкают друг к другу и сильнее взаимодействуют между собой, чем молекулы развет-

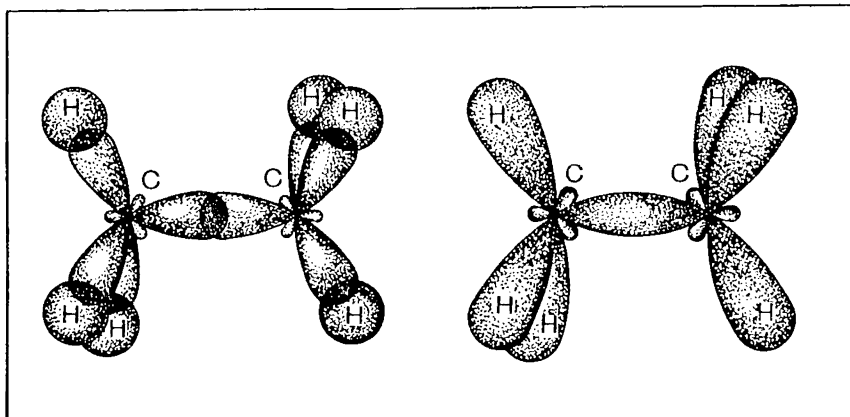


Рис. 9. Образование ковалентной связи между атомами углерода.

вленного строения, поэтому для преодоления межмолекулярных сил в первом случае требуется более сильное нагревание; чем больше развисты молекулы вещества, тем меньше межмолекулярное взаимодействие и тем ниже его температура кипения.

Номенклатура углеводородов. Когда мы встречаемся с явлением изомерии, то названия углеводородов, которыми пользовались до сих пор, оказываются недостаточными. Называя, например, вещество пентаном (с. 11), мы не указывали, о каком из изомеров идет речь. Возникает необходимость дать изомерным веществам индивидуальные названия с учетом строения их углеводного скелета.

Существуют различные системы номенклатуры органических соединений.

На международных совещаниях химиков была выработана международная систематическая номенклатура. В основу ее положено название углеводородов нормального (неразветвленного) строения: *метан, этан, пропан, бутан, пентан* и т. д.

Чтобы составить название углеводорода с разветвленной цепью, его рассматривают как продукт замещения атомов водорода в нормальном углеводороде углеводородными радикалами. Порядок действий здесь может быть такой:

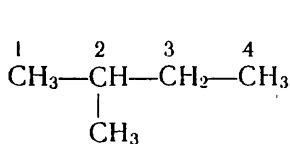
а) выделяют в структурной формуле наиболее длинную цепь атомов углерода и нумеруют эти атомы, начиная с того конца, к которому ближе разветвление;

б) в названии вещества цифрой указывают, при каком атоме углерода находится замещающая группа (радикал);

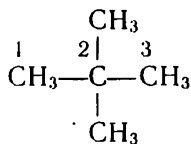
в) если замещающих групп несколько, цифрами отмечают каждую из них;

г) когда разветвление начинается при атомах углерода, равноудаленных от концов главной цепи, нумерацию ведут с того конца, к которому ближе расположен радикал, имеющий более простое строение.

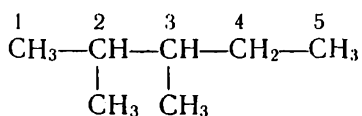
Все это вы легко можете уяснить на следующих примерах:



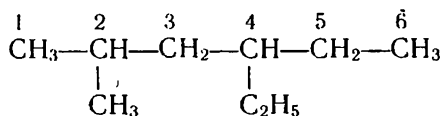
2-Метилбутан



2,2-Диметилпропан



2,3-Диметилпентан



2-Метил-4-этилгексан

Для обозначения углеводородов нормального строения в начале названия ставят букву *н*: *н*-бутан, *н*-гексан и т. д.

? 4. Как на основе электронной теории объяснить зигзагообразное строение углеродной цепи?

▲ 5. Покажите на примерах, как изменяются физические свойства веществ в ряду предельных углеводородов. Начертите график, показывающий зависимость между числом атомов углерода в молекуле углеводорода и одним из его физических свойств.

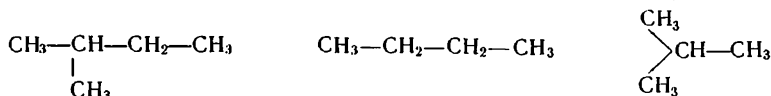
6. Составьте молекулярные формулы углеводородов ряда метана, в молекулах которых содержится: а) восемнадцать атомов углерода, б) двадцать один атом углерода, в) двадцать восемь атомов водорода.

7. Какие из веществ, формулы которых здесь приведены, относятся к предельным углеводородам: C_2H_4 , C_3H_8 , $C_{10}H_{22}$, C_6H_6 , $C_{12}H_{24}$?

8. Определите молекулярную массу предельного углеводорода, в молекуле которого содержится: а) двенадцать атомов углерода, б) тридцать атомов водорода.

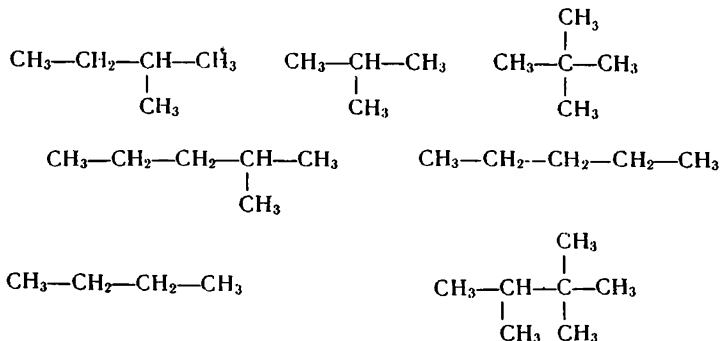
9. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, молекулярная масса которого: а) 86, б) 142.

10. Укажите, сколько веществ обозначено следующими формулами:

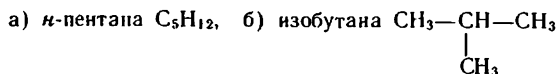


11. Составьте структурные формулы всех изомеров *н*-гексана. Назовите их.

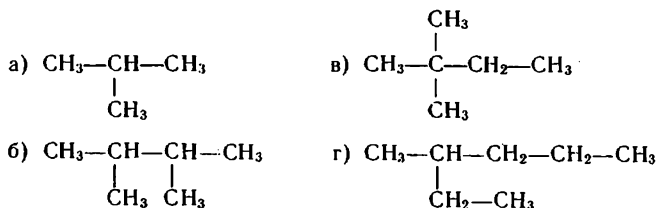
12. Укажите изомеры среди веществ, формулы которых приведены ниже.



13. Изобразите электронные формулы:



14. Назовите по систематической номенклатуре вещества, формулы которых приведены ниже:



15. Составьте структурные формулы: а) 3-этилгептана, б) 2,4-диметилгексана, в) 2-метил-3-этилгептана, г) 3-метил-5-этилгептана.

16. Найдите молекулярную формулу вещества, содержащего по массе 82,8% углерода и 17,2% водорода; плотность вещества при нормальных условиях 2,59 г/л.

17. Какой углеводород — *n*-гексан или изомерный ему 2,2-диметилбутан — будет иметь более высокую температуру кипения и почему?

■ Изготовьте из пластилина или другого материала модель молекулы *n*-гексана и путем последовательных ее преобразований — модели молекул изомерных углеводородов.

7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

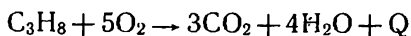
Химические свойства. Углеводороды горят на воздухе, выделяя большое количество теплоты. Горение метана выражается уравнением:



Исследуя продукты горения, можно подтвердить наличие углерода и водорода в метане. Подожжем газ, собранный в стеклянном цилиндре. После того как горение прекратится, мы заметим, что стенки внутри цилиндра стали влажными. Прильем затем в цилиндр известковой воды — она помутнеет. Из этих наблюдений следует, что при горении метана образуются вода и оксид углерода (IV). Очевидно, что водород и углерод, необходимые для образования этих веществ, входили в состав метана.

Смесь метана с кислородом или воздухом при поджигании может взрываться. Наиболее сильный взрыв получается, если смешать метан с кислородом в объемном отношении 1:2 (см. уравнение). Оптимальное отношение объемов при взрыве метана с воздухом 1:10 (почему?). Взрыв меньшей силы может происходить и при некоторых других объемных отношениях газов. Поэтому опасны смеси метана с воздухом в каменноугольных шахтах, в заводских котельных, в квартирах. Чтобы обеспечить безопасность работы в шахтах, устанавливают автоматические приборы — анализаторы, сигнализирующие о появлении газа, а также мощные вентиляционные устройства.

Аналогично, горение пропана может быть выражено уравнением:

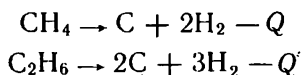


При горении углеводородов, имеющих значительную молекулярную массу, мы можем наблюдать некоторые особенности. Поместим в фарфоровую чашечку кусочек парафина, представляющего собой смесь твердых углеводородов, расплавим его и подожжем. Мы заметим, что при горении образуется много копо-

¹ При составлении уравнений реакции в органической химии знак равенства обычно заменяют стрелкой (или двумя противоположно направленными стрелками). Причина этого будет понята из дальнейшего.

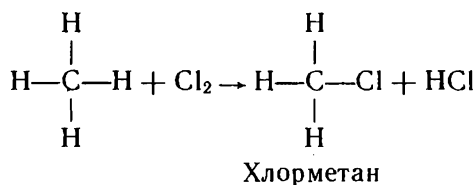
ти. Когда горят газообразные вещества, они хорошо смешиваются с воздухом и поэтому обычно сгорают полностью. При горении расплавленного парафина кислорода не хватает для сгорания всего углерода и углерод выделяется в свободном виде.

При сильном нагревании углеводороды разлагаются на простые вещества — углерод и водород:

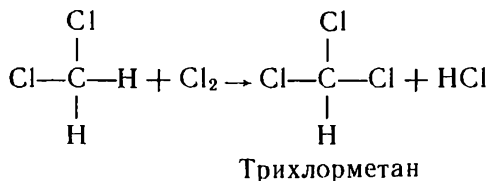
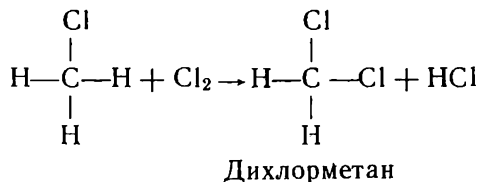


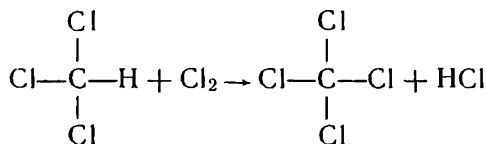
Эти реакции могут служить подтверждением молекулярной формулы вещества: при разложении метана образуется двойной, а при разложении этана тройной объем водорода по сравнению с объемом исходного газа (объем углерода как твердого вещества в расчет не принимается).

Характерна для углеводородов реакция с галогенами; в частности с хлором. Если смесь метана с хлором в закрытом стеклянном цилиндре выставить на рассеянный солнечный свет (при прямом солнечном освещении может произойти взрыв), то можно заметить постепенное ослабление желто-зеленой окраски хлора вследствие взаимодействия его с метаном. Вначале идет реакция:



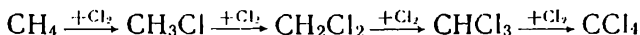
Но обычно реакция не останавливается на стадии образования хлорметана. Если хлора достаточно много, она продолжается далее:





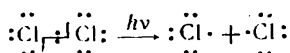
Тетрахлорметан

Последовательную цепь реакций метана с хлором можно выразить следующей краткой схемой:

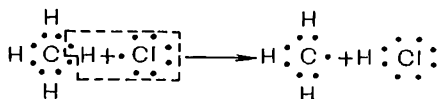


Приведенные выше уравнения показывают, какие вещества вступают в реакцию и какие получаются в результате реакции, но не отражают тех процессов, которые происходят внутри молекулы. В действительности реакции идут через образование свободных радикалов.

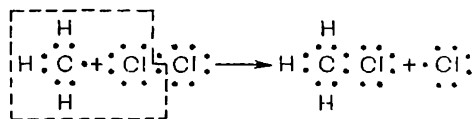
Химическая реакция, как мы знаем, заключается в разрыве одних связей и образовании новых. Рваться в первую очередь будут менее прочные связи, на что потребуется меньшая затрата энергии. В данном случае связи Cl—Cl в молекуле хлора менее прочные, чем связи H—C в молекуле метана. Для их разрыва оказывается достаточной поглощаемая молекулами хлора световая энергия:



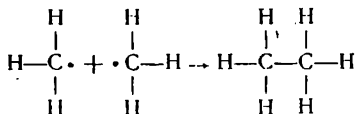
Образовавшиеся атомы хлора имеют в наружном слое по одному неспаренному электрону, иными словами, становятся свободными радикалами. Когда такой атом-радикал, обладающий высокой химической активностью, сталкивается с молекулой метана, его электрон начинает взаимодействовать с электронным облаком атома водорода. Между этими атомами устанавливается ковалентная связь и образуется молекула хлороводорода:



Теперь уже молекула метана превращается в частицу с одним неспаренным электроном. Образовавшийся радикал метил вступает во взаимодействие с другой молекулой хлора, разрывая в ней связь атомов, образуется молекула хлорметана:



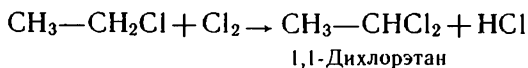
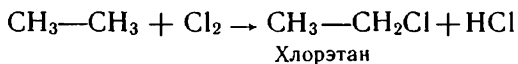
Атом хлора взаимодействует со следующей молекулой метана. Так процесс может продолжаться до тех пор, пока в ходе реакции не прекратится образование свободных радикалов, что может наступить, например, при их соединении друг с другом:



Подобные реакции, представляющие собой цепь последовательных превращений, называют *цепными реакциями*.

В разработке теории цепных реакций большая роль принадлежит академику Н. Н. Семенову, удостоенному за выдающиеся труды в этой области Нобелевской премии.

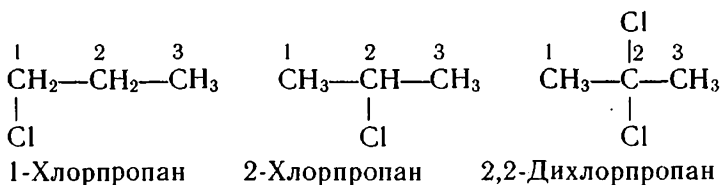
Аналогично хлор взаимодействует с другими углеводородами, например:



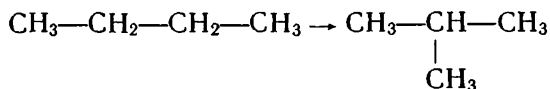
Процесс замещения атомов водорода в органическом веществе атомами хлора называется *реакцией хлорирования*. В результате ее образуется обычно смесь хлорпроизводных соответствующего углеводорода.

Рассмотренная реакция несколько отличается от реакций замещения, с которыми мы знакомились при изучении неорганической химии. Там в результате реакции замещения получались всегда сложное и простое вещества. В этом же случае образуются два сложных вещества. Таким образом, здесь наиболее существенным признаком для отнесения реакции к данному типу оказывается характер изменений в исходном органическом веществе, а в нем, несомненно, произошло замещение одних атомов другими.

Положение атомов галогена в молекулах хлорпроизводных согласно систематической номенклатуре отмечается в названии вещества цифрой, подобно тому как указывается положение углеводородных радикалов. Галогенопроизводные пропана, например, будут иметь названия:



Если углеводороды содержат не менее четырех атомов углерода в молекуле, они могут *изомеризоваться*. Например, бутан при нагревании в присутствии хлорида алюминия превращается в изобутан:



Объясните, почему углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле не подвергаются реакции изомеризации.

При характеристике химических свойств веществ часто выясняют их отношение к кислотам, щелочам, окислителям. В обыч-

ных условиях эти реагенты на данные углеводороды не действуют. Например, если пропускать метан через раствор перманганата калия KMnO_4 , являющегося сильным окислителем, то фиолетовый раствор не обесцвечивается, значит, перманганат калия (окрашенный ион MnO_4^-) не претерпевает изменений, не проявляет окисляющего действия.

Не вступают рассматриваемые углеводороды и в реакции соединения с другими веществами, так как атомы углерода в их молекулах уже полностью проявили свою валентность; у них нет более электронов для установления дополнительных ковалентных связей. Эти соединения до предела насыщены атомами водорода. Вот почему они называются *предельными*, или *насыщенными* углеводородами. Их называют еще *парафинами* (лат. *parum affinis* — мало родства).

Как видим, предельные углеводороды сходны по своим химическим свойствам; это объясняется общим характером их химического строения. Но сходство свойств не есть их полное тождество. Вспомните, какие различия в проявлении веществами одних и тех же свойств мы отмечали выше.

● *Вещества, сходные по строению и химическим свойствам и отличающиеся друг от друга по составу молекул на одну или несколько групп атомов CH_2 , называются гомологами и образуют гомологический ряд.* Рассмотренные нами углеводороды — метан, этан, пропан, бутан и т. д. — гомологи; они образуют гомологический ряд предельных углеводородов, или парафинов. Метиленовая группа атомов CH_2 называется *гомологической разностью состава*.

Изучая химические свойства предельных углеводородов, мы узнали о новом классе органических соединений — *галогенопроизводных углеводородов*. Электронное строение их имеет некоторые особенности.

В молекуле хлорметана наибольшая электронная плотность связи (область перекрывания электронных облаков) атомов хлора и углерода смещена в сторону хлора, как более электроотрицательного элемента. Вследствие этого атом хлора приобретает частичный отрицательный заряд, а атом углерода — частичный положительный заряд:



Влияние хлора распространяется далее в молекуле. Атом углерода, чтобы частично компенсировать возникший положительный заряд, смещает в свою сторону электронную плотность связей $\text{C}-\text{H}$. В этом одна из причин того, что атомы водорода в молекуле хлорметана оказываются как бы менее прочно связанными с атомом углерода и далее легче замещаются на хлор, чем пер-

вый атом водорода в молекуле метана. Но влияние атомов взаимно. Здесь атом хлора не только повлиял на атомы радикала метила, но и сам испытывает их влияние. Он, например, не отщипляется в виде иона Cl^- и не образует осадка хлорида серебра при действии на вещество раствора нитрата серебра.

Рассмотрите электронное строение молекулы дихлорметана CH_2Cl_2 . Что вы можете сказать о значении положительного заряда на атоме углерода и сдвиге электронной плотности связей $\text{C}-\text{H}$ по сравнению с молекулой хлорметана CH_3Cl ?

18. Как опытным путем можно отличить метан от водорода?
19. Какой объем оксида углерода (IV) (в пересчете на н. у.) образуется при сгорании 5 моль метана?
20. При сжигании углеводорода массой 8,8 г образовалось 26,4 г оксида углерода (IV). Плотность вещества при нормальных условиях — 1,96 г/л. Найдите его молекулярную формулу.
21. Какой объем водорода (при н. у.) образуется при полном термическом разложении 2 моль метана?
22. Какой объем воздуха (при н. у.) потребуется для полного сжигания смеси 3 моль метана и 20 л этана?
23. Бром действует на метан подобно хлору. Составьте уравнения реакций последовательного бромирования метана.
24. Как объяснить, почему вследствие сдвига электронной пары в хлорметане от атома углерода к атому хлора первый из них получает частичный положительный заряд, а второй — частичный отрицательный заряд и почему эти заряды частичные, а не полные?
25. Вычислите, во сколько раз плотность тетрахлорметана больше плотности воздуха. Чем, по-вашему, объясняется негорючесть этого вещества?
26. Составьте уравнения: а) реакции разложения пропана на простые вещества при сильном нагревании; б) двух-трех реакций последовательного хлорирования пропана. Объясните, как реакция разложения может быть использована для подтверждения молекулярной формулы пропана.
27. Для вещества, имеющего строение $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, приведите структурные формулы двух гомологов и двух изомеров. Дайте им названия.

§ 8. ПРИМЕНЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

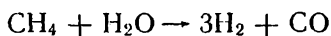
Применение углеводородов. Высокая теплота сгорания углеводородов обуславливает использование их в качестве топлива. Метан в составе природного газа находит все более широкое применение в быту и на производстве. Получило распространение применение пропана и бутана в виде «сжиженного газа», особенно в тех местностях, где нет подводки природного газа. Жидкие углеводороды используются как горючее для двигателей внутреннего сгорания в автомашинах, самолетах и т. д.

Как весьма доступный углеводород, метан все в большей степени используется в качестве химического сырья.

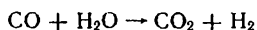
Реакции горения и разложения метана используются в производстве сажи, идущей на получение типографской краски и резиновых изделий из каучука. С этой целью в специальные печи вместе с метаном подают такое количество воздуха, чтобы сгорела лишь часть газа. Под действием развивающейся при

горении высокой температуры другая часть разлагается, образуя тонкодисперсную сажу.

Метан — основной источник получения водорода в промышленности для синтеза аммиака и ряда органических соединений. Наиболее распространенный способ получения водорода из метана — взаимодействие его с водяным паром. Реакцию проводят в трубчатых печах при температуре около 400 °С, давлении 2—3 МПа, в присутствии алюмоникелевого катализатора:



Для некоторых синтезов используется непосредственно образующаяся смесь газов. Если же для последующих процессов нужен чистый водород (как в случае получения аммиака), оксид углерода (II) окисляют водяным паром, используя катализаторы:



Освободиться от оксида углерода (IV) уже не представляет большой сложности. Какие способы вы предложили бы для этого?

Реакцией хлорирования получают хлорпроизводные метана. Все они находят практическое применение.

Хлорметан CH_3Cl — газ. Как вещество, легко переходящее в жидкое состояние и поглощающее большое количество теплоты при последующем испарении, он применяется в качестве хладагента в холодильных установках.

Дихлорметан CH_2Cl_2 , трихлорметан (хлороформ) CHCl_3 и тетрахлорметан CCl_4 — жидкости; они используются как растворители. Тетрахлорметан применяется, кроме того, при тушении огня (особенно в тех случаях, когда нельзя использовать воду), так как тяжелые негорючие пары этого вещества, образующиеся при испарении жидкости, быстро изолируют горящий предмет от кислорода воздуха.

При хлорировании метана образуется много хлороводорода (см. уравнения). Растворяя его в воде, получают соляную кислоту.

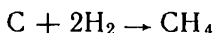
В последнее время из метана получают ацетилен, необходимый для синтеза многих органических веществ.

Из гомологов метана при реакции изомеризации получают углеводороды разветвленного строения. Они используются в производстве каучуков и высококачественных сортов бензина. Высшие углеводороды служат исходными веществами для получения синтетических моющих средств.

Путем химической переработки предельные углеводороды часто превращают в непредельные углеводороды, химически более активные, из которых синтезируют многочисленные органические вещества.

Получение углеводородов. Предельные углеводороды в больших количествах содержатся в природном газе и нефти. Из этих природных источников и извлекают их для использования в качестве топлива и химического сырья.

В теоретическом отношении интересна реакция синтеза метана, так как она показывает возможность перехода от простых веществ к органическим соединениям. Реакция идет при нагревании углерода с водородом в присутствии порошкообразного никеля в качестве катализатора:



Сопоставляя эту реакцию с термическим разложением метана (с. 30), мы должны сделать вывод, что она обратима. Учитывая тепловой эффект реакции, можно записать следующее уравнение:



На основании данного уравнения можно высказать предположение о том, какие условия способствуют сдвигу равновесия в сторону получения метана, а какие будут вызывать его разложение. Так как синтез метана — реакция экзотермическая, то сильное нагревание не будет повышать выход продукта; равновесие сместится в сторону образования исходных веществ. При слабом нагревании будет недостаточна скорость образования метана. Поэтому оптимальная температура синтеза метана примерно 500 °С, а для его разложения необходима температура выше 1000 °С.

На смещение равновесия влияет и изменение давления. Так как слева направо реакция идет с уменьшением объемов газа, то повышение давления будет способствовать образованию метана, а уменьшение — разложению его.

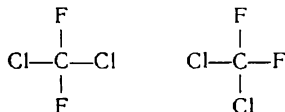
? 28. Взаимодействие метана с водяным паром — реакция обратимая. Преобразуйте соответственно уравнение реакции, приведенное на с. 35, и поясните, в каком направлении будет смещаться химическое равновесие при повышении давления.

▲ 29. 2-Метилбутан используется в качестве исходного вещества при синтезе каучука. Этот углеводород может быть получен из *n*-пентана. Составьте уравнение реакции. К какому типу относится эта реакция?

30. В качестве хладагента в холодильных установках наиболее широко используется дифтордихлорметан (фреон-12) — газ, легко переходящий в жидкое состояние. Составьте структурную и электронную формулы дифтордихлорметана.

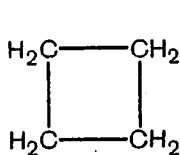
31. Составьте таблицу, обобщающую сведения о предельных углеводородах, по схеме: а) свойства углеводородов, б) примеры химических уравнений, в) применение.

■ Приготовьте дома модели молекул: а) хлорэтана, б) дифтордихлорметана, пользуясь пластилином разной окраски для обозначения разных атомов. Решите при помощи моделирования, одно или два вещества представлены следующими формулами:

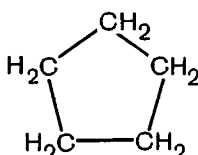


§ 9. ЦИКЛОПАРАФИНЫ

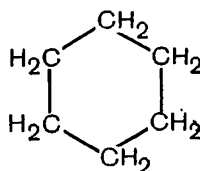
Кроме рассмотренных предельных углеводородов с открытой цепью атомов — парафинов, существуют углеводороды замкнутого, циклического строения. Их называют циклопарафинами, например:



Циклобутан

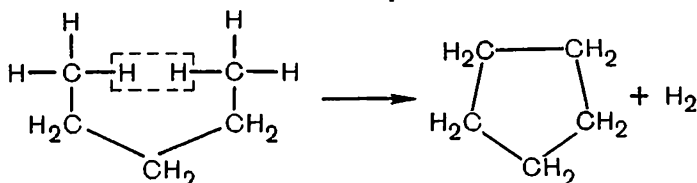


Циклопентан



Циклогексан

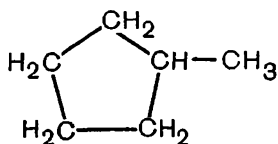
Они отличаются по составу от соответствующих им парафинов тем, что в молекулах содержится на два атома водорода меньше. За счет отщепления этих атомов замыкается углеродное кольцо¹. Схематично это можно представить так:



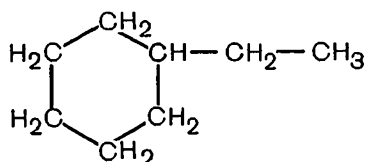
Поэтому общая формула циклопарафинов C_nH_{2n} .

Чтобы понять возможность превращения пентана в циклопентан, вспомним, что молекулы углеводородов вследствие вращения атомов углерода вокруг связей могут принимать различную форму. Ранее мы уже видели (с. 25), как близко при этом могут подходить крайние атомы углерода друг к другу. Это и позволяет молекуле замкнуться в кольцо (рис. 10).

Молекулы циклопарафинов часто содержат боковые углеводородные цепи, например:



Метилциклопентан



Этилциклогексан

Циклопарафины указанного строения имеют много общего с парафинами: химически они малоактивны, горючи, атомы водорода в них могут замещаться галогенами.

¹ Практически синтез циклических углеводородов осуществляется иным путем.

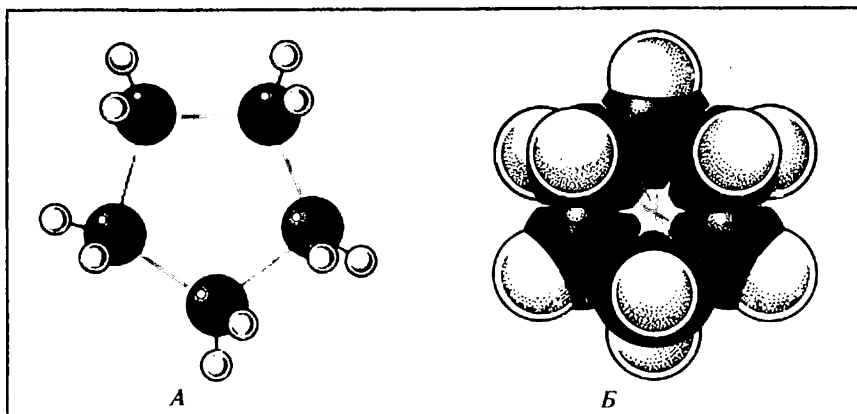
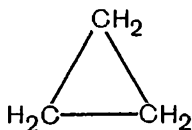


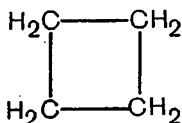
Рис. 10. Модели молекул циклопарафинов:

А — шаростержневая модель цикlopentана; Б — масштабная модель циклогексана (видны не все атомы водорода).

При образовании циклопарафинов с тремя и четырьмя атомами углерода в молекуле валентные связи углеродных атомов значительно отклоняются от направления к вершинам тетраэдра, т. е. от угла $109^{\circ}28'$. Поэтому в циклах появляется напряжение, и они оказываются менее прочными, чем пяти- и шестичленные.



Циклопропан



Циклобутан

Пяти- и шестичленные циклопарафины были впервые открыты в нефти профессором Московского университета В. В. Марковниковым. Отсюда их другие названия — нафтенy. Как вещества, составляющие основную часть многих нефтей и получаемых из них нефтепродуктов, они имеют большое практическое значение.

? 32. Можно ли циклогексан считать: а) изомером, б) гомологом *n*-гексана? Ответ поясните.

▲ 33. Составьте структурные формулы: а) двух гомологов, б) двух изомеров циклогексана.

34. Как вы объясните, почему циклопарафины с тремя и четырьмя атомами углерода в молекуле, когда угол между связями углеродных атомов становится меньше $109^{\circ}28'$, оказываются менее устойчивыми?

35. Составьте уравнения реакций: а) полного сгорания цикlopentана, б) получения хлорциклопентана из цикlopentана. Составьте электронную формулу хлорциклопентана.

■ 1. Выполните из пластилина масштабные модели молекул: а) цикlopentана, б) метилциклопентана.

2. Изготовьте дома шаростержневую модель гексана и путем вращения звеньев убедитесь, при какой форме молекулы может происходить образование цикла.

3. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Среди углеводородов обширную, практически очень важную группу составляют непредельные соединения. Ознакомимся с их особенностями.

Подобно тому как метан начинает собой ряд предельных углеводородов, простейшим представителем большой группы непредельных углеводородов является этилен.

§ 10. ЭТИЛЕН, ЕГО СТРОЕНИЕ

Этилен — бесцветный газ, немного легче воздуха, почти не имеет запаха. Принадлежность его к углеводородам можно установить путем исследования продуктов горения вещества, подобно тому как на опыте мы убедились в качественном составе метана.

Попытаемся установить его молекулярную формулу. Плотность этилена при нормальных условиях — 1,25 г/л. Молярная масса газа, следовательно, $1,25 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 28 \text{ г/моль}$, отсюда относительная молекулярная масса этилена 28.

Сколько же атомов углерода и водорода может содержаться в такой молекуле?

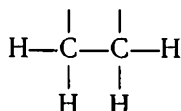
Очевидно, в молекуле не может содержаться один атом углерода, так как тогда с ним должно быть соединено шестнадцать атомов водорода, что невозможно. Но в молекуле не может быть и более двух атомов углерода, так как их общая атомная масса уже равна 24. Остается принять, что недостающую в этом случае массу (28—24) вносят четыре атома водорода, т. е. молекулярная формула этилена C_2H_4 .

Теперь вы можете проверить, тяжелее или легче воздуха этот газ.

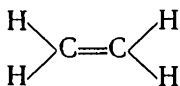
Если мы присмотримся к формуле этилена, то заметим противоречие. В его молекуле атомы углерода соединены с меньшим числом атомов водорода, чем в молекуле этана. Согласно теории химического строения, атомы соединяются в соответствии с валентностью. Как же здесь может сохраняться четырехвалентность углерода? Чтобы ответить на этот вопрос, обратимся к строению вещества.

Установлено, что молекула этилена симметрична, т. е. каждый атом углерода в ней связан с двумя атомами водорода. Обозна-

чая, как в предыдущих случаях, связь между атомами в молекуле черточкой, мы получим формулу:



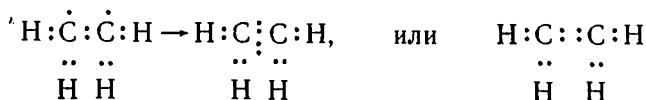
Но эта формула не выражает строение молекулы этилена. Четвертые единицы валентности атомов углерода не могут оставаться свободными. Они соединяются друг с другом, образуя вторую связь между атомами углерода:



До сих пор при изучении углеводородов мы встречались только с *простой*, или ординарной, химической связью между атомами (фр. ordinaire — обыкновенный).

В молекуле этилена устанавливается *двойная связь*.

Так как каждая валентность атома углерода обуславливается наличием неспаренного электрона в его наружном электронном слое, то при образовании двойной связи между атомами углерода образуется, очевидно, вторая, общая для них, электронная пара:



Таким образом, в молекуле этилена по-прежнему сохраняется четырехвалентность углерода и правило электронного октета для его атомов. Каждая валентная черточка в структурной формуле, как и ранее, изображает одну пару электронов.

Однако обращает на себя внимание следующее. До сих пор нам было известно, что валентные электроны атома углерода образуют химические связи в направлении от центра атома к вершинам тетраэдра. Здесь же две связи устанавливаются как бы в одном направлении — по линии, соединяющей центры атомов углерода. Чтобы понять, так ли это, рассмотрим более подробно, как взаимодействуют электроны при образовании двойной связи.

Физическими методами исследования установлено, что, в отличие от рассмотренных ранее углеводородов, в молекуле этилена ядра всех атомов расположены в одной плоскости и валентные углы в молекуле не $109^{\circ}28'$, а 120° (рис. 11).

Такое строение не может быть объяснено на основе известного нам представления об sp^3 -гибридизации, обуславливающей тетраэдрическое строение молекулы метана. Каждый атом углерода здесь соединен не с четырьмя, а с тремя другими атомами (одним атомом углерода и двумя атомами водорода), поэтому для образования с ними связей гибридизации подвергаются толь-

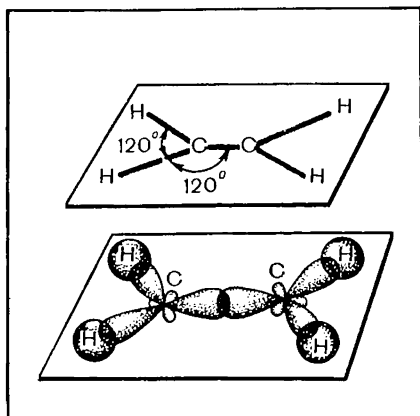


Рис. 11. Схема образования σ -связей в молекуле этилена.

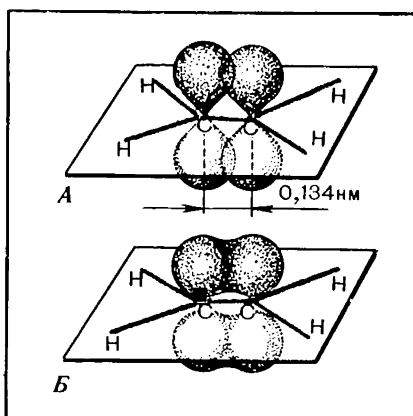


Рис. 12. Схема образования π -связи в молекуле этилена:

А — боковое перекрывание облаков p -электронов; Б — распределение общего облака π -связи над плоскостью и под плоскостью атомных ядер.

ко три электронных облака — одного s -электрона и двух p -электронов. Происходит sp^2 -гибридизация. Гибридные облака принимают одинаковую форму несимметричных, вытянутых в одну сторону объемных восьмерок. При образовании химических связей они, как и в случае метана, расходятся на наибольшее удаление друг от друга (почему?) — это достигается тогда, когда угол между их осями будет составлять 120° .

Но у атомов углерода остается еще по одному p -электрону. Облако этого электрона не затронуто гибридизацией, оно не изменило своей формы и по-прежнему имеет вид объемной восьмерки с равномерным распределением электронной плотности по обе стороны от ядра. Оси этих электронных облаков будут перпендикулярны плоскости атомных ядер, так как в таком случае они оказываются наиболее удаленными от электронных облаков, уже участвующих в образовании химических связей. Эти электронные облака, имеющие форму объемных восьмерок, частично перекрываются между собой выше и ниже плоскости атомных ядер, образуя вторую связь между атомами углерода (рис. 12, А).

Однако такое боковое перекрывание электронных облаков происходит в меньшей степени, чем облаков, взаимодействующих в направлении прямой, соединяющей центры атомов; к тому же и образуется оно на большем удалении от них. Поэтому вторая связь в этилене оказывается менее прочной, чем первая. Все же, когда она устанавливается, атомы еще более сближаются друг с другом: в молекуле этана расстояние между центрами атомов составляет $0,154$ нм, в молекуле этилена оно равно $0,134$ нм.

Первую, более прочную, связь, образующуюся при перекрывании электронных облаков в направлении прямой, соединяющей центры атомов, называют σ (*сигма*)-связью; вторую, менее прочную, образующуюся при перекрывании электронных облаков вне плоскости атомных ядер, — π (*пи*)-связью. Обычные ковалентные связи атомов углерода с атомами водорода — это также σ -связи. Молекулы предельных углеводородов содержат, следовательно, только σ -связи.

Электроны π -связи, как и в случае образования σ -связей, теряют свою принадлежность к определенному атому. Они принадлежат теперь обоим атомам углерода, образуют общее для них облако, электронная плотность которого одинаково распределена над и под плоскостью σ -связей (рис. 12, Б).

Строение молекулы этилена может быть изображено с помощью как шаростержневых, так и масштабных моделей (рис. 13). В моделях первого типа двойную связь имитируют, соединяя «атомы» углерода при помощи двух прямых или изогнутых стерженьков. Во втором случае центры углеродных шариков еще более сближают друг с другом.

Вращение атомов углерода в молекуле возможно в том случае, если они соединены σ -связью; появление π -связи лишает их свободного вращения. Это можно понять, если обратиться к электронному строению молекул (рис. 11, 12). Поскольку σ -связь направлена по прямой, соединяющей атомы, при их вращении не нарушается перекрывание электронных облаков, поэтому атомы остаются химически связанными. Если же атомы соединены двойной связью, то их вращение, очевидно, невозможно без того, чтобы электронные облака π -связи не разомкнулись, но это означало бы изменение строения молекулы.

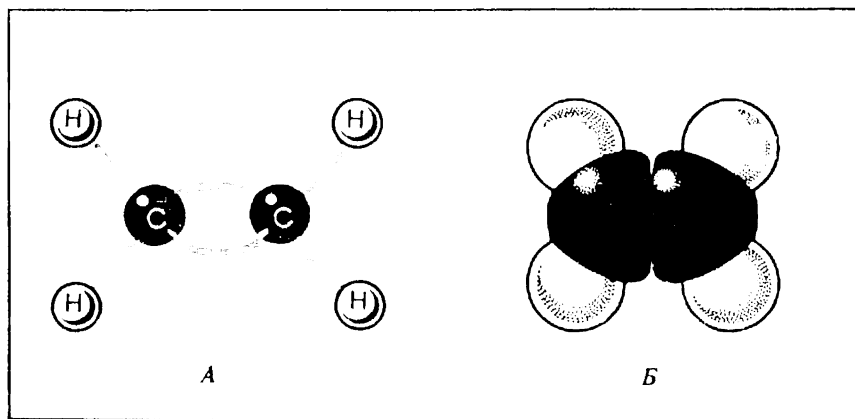


Рис. 13. Модели молекулы этилена:
А — шаростержневая; Б — масштабная.

Далее мы узнаем, к каким следствиям ведет отсутствие свободного вращения при двойной связи.

- ? 1. Определите путем расчета плотность этилена: а) по водороду, б) по воздуху.
- ▲ 2. В чем различие между σ - и π -связью в молекуле этилена?
3. Объясните, почему невозможно свободное вращение атомов углерода при двойной связи.
4. Почему расстояние между центрами атомов углерода в молекуле этилена меньше, чем в молекуле этана?

§ 11. СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ЭТИЛЕНА

Строение углеводородов. Этилен — первый член гомологического ряда веществ, в молекулах которых имеется двойная связь между атомами углерода (табл. 2). Ближайшие гомологи этилена пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, бутилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Т а б л и ц а 2. Углеводороды ряда этилена (в сопоставлении с предельными углеводородами)

| Предельные углеводороды | Непредельные углеводороды |
|----------------------------------|---|
| Метан CH_4 | — |
| Этан C_2H_6 | Этилен (этен) C_2H_4 |
| Пропан C_3H_8 | Пропилен (пропен) C_3H_6 |
| Бутан C_4H_{10} | Бутилен (бутен) C_4H_8 |
| Пентан C_5H_{12} | Амилен (пентен) C_5H_{10} |
| Гексан C_6H_{14} | Гексилен (гексен) C_6H_{12} |
| И т. д. | И т. д. |

Названия углеводородов ряда этилена образуются путем изменения суффикса **-ан** соответствующего предельного углеводорода на **-илен**¹ (этилен, пропилен и т. п.). Однако наряду с такой номенклатурой в настоящее время все чаще употребляется систематическая (международная) номенклатура, согласно которой названия этих углеводородов принимают суффикс **-ен** (этен, пропен, бутен и т. д.).

Будучи сходными по строению, гомологи должны различаться друг от друга по составу молекул на группу атомов CH_2 . Убедитесь, что это условие соблюдается в данном ряду веществ.

В молекуле каждого непредельного углеводорода вследствие образования двойной связи на два атома водорода меньше, чем в молекуле соответствующего предельного углеводорода. Поэтому состав углеводородов ряда этилена (этена) выражается формулой C_nH_{2n} . Какие еще углеводороды имеют такую же общую формулу?

Непредельные углеводороды могут образовывать радикалы.

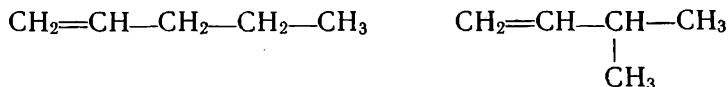
¹ Исключение составляет лишь углеводород с пятью атомами углерода в молекуле; его называют амилен, а не пентилен, как можно ожидать.

Например, одновалентный радикал этилена имеет строение $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$, или $\text{H}:\text{C}::\text{C}\cdot$ и называется *винилом*.

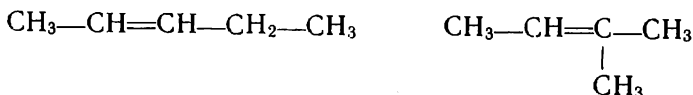


Непредельным углеводородам свойственна изомерия.

Как и для предельных углеводородов, для них характерна *изомерия углеродного скелета*. Например, изомерами будут углеводороды, имеющие общую формулу C_5H_{10} :



Кроме того, изомерия здесь обуславливается *местоположением двойной связи в углеродной цепи*, поэтому среди веществ, отвечающих формуле C_5H_{10} , будут и такие:



Таким образом, в ряду этиленовых углеводородов встречаются два вида *структурной изомерии*: а) углеродного скелета, б) положения двойной связи в углеродной цепи.

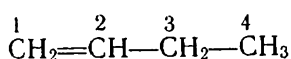
Номенклатура углеводородов ряда этилена. Индивидуальные названия этиленовых углеводородов строятся следующим образом:

а) выделяют в структурной формуле наиболее длинную цепь атомов углерода, включающую двойную связь, и нумеруют их, начиная с того конца, к которому ближе двойная связь;

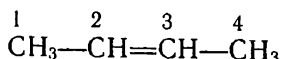
б) в начале названия цифрой указывают, при каком атоме углерода находится замещающая группа (радикал);

в) если замещающих групп несколько, цифрами отмечают каждую из них;

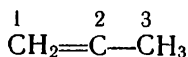
г) в конце названия обозначают положение двойной связи номером того углеродного атома, от которого она начинается, например:



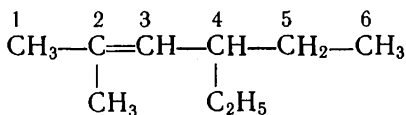
Бутен-1



Бутен-2



2-Метилпропен
(изобутилен)



2-Метил-4-этилгексен-2

Дайте теперь названия тем углеводородам, структурные формулы которых приведены выше без названий.

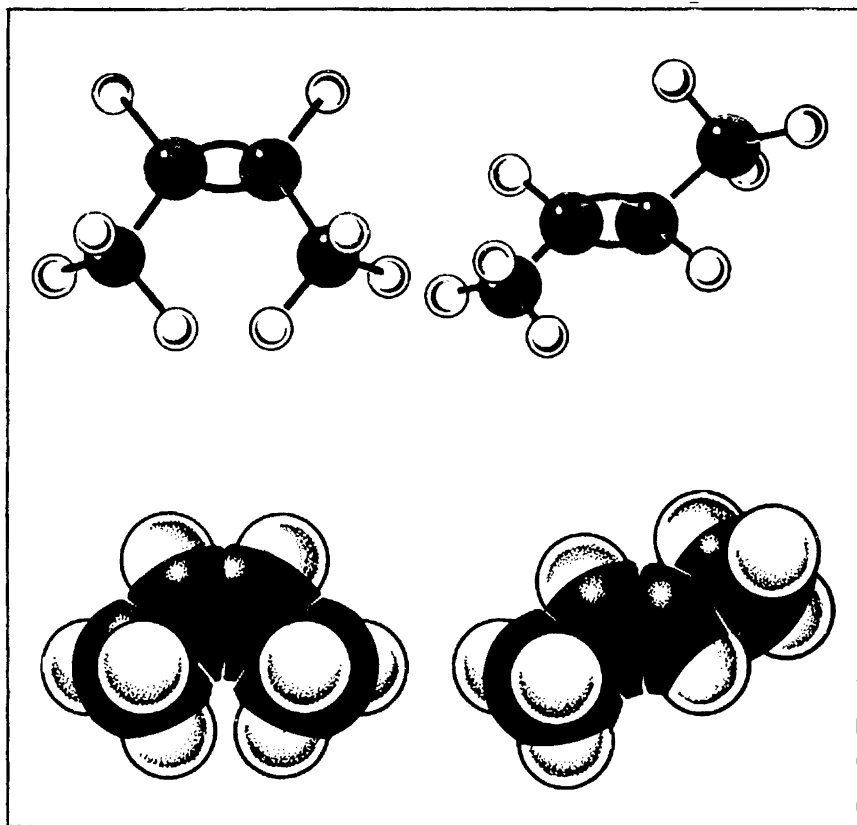


Рис. 14. Шаростержневые и масштабные модели пространственных изомеров бутена-2.

Геометрическая изомерия. На примере этилена мы видели, что атомы, соединенные двойной связью, утрачивают возможность вращения. Это приводит еще к одному виду изомерии, не наблюдавшемуся нами у предельных углеводородов.

Как мы знаем, можно по-разному изготовить модель молекулы бутана — в виде прямого зигзага и изогнутого. Однако эти модели будут изображать не разные вещества, а одно вещество, так как атомы углерода в предельных углеводородах обладают свободным вращением и при этом одна форма легко превращается в другую.

Обратимся теперь к строению непредельного углеводорода с тем же числом атомов углерода.

Модель молекулы бутена-2 мы также можем представить в двух видах (рис. 14). Но здесь атомы углерода, соединенные

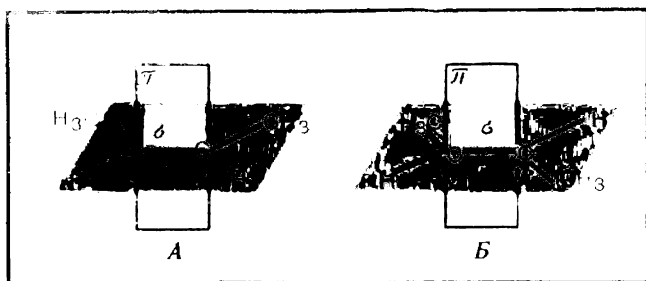


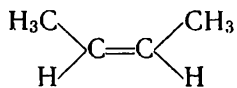
Рис. 15. *цис-транс*-Изомерия бутена-2: -
 А — *цис*-изомер; Б — *транс*-изомер.

двойной связью, лишены свободного вращения (вспомните почему). Поэтому молекула одной конфигурации не может превратиться в молекулу другой конфигурации (без дополнительной затраты энергии), и если получить молекулы того и другого строения, то это будут уже два разных вещества, изомерных друг другу.

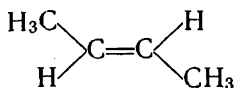
В отличие от структурной изомерии данный вид ее обусловлен не разным порядком соединения атомов в молекулах и не местоположением двойной связи, а различным расположением атомов в пространстве. Это один из видов *пространственной изомерии (стереоизомерии)*.

Если замещающие группы в изомере (в данном случае группы CH_3 , замещающие в этилене атомы водорода) находятся по одну сторону плоскости двойной связи, то будет *цис*-изомер, если они находятся по разные стороны — *транс*-изомер (рис. 15).

Данный вид изомерии называется *цис-транс*-изомерией (лат. *cis* — по эту сторону, *trans* — через). Он называется также *геометрической изомерией*. Структурными формулами такой вид изомерии изображают следующим образом:



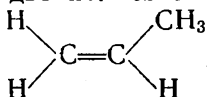
цис-Изомер
 (тем. пл. — $138,9^\circ\text{C}$,
 темп. кип. $3,7^\circ\text{C}$)



транс-Изомер
 (тем. пл. — $105,5^\circ\text{C}$,
 темп. кип. $0,9^\circ\text{C}$)

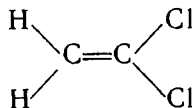
Как видно из рассмотренного примера, геометрическая изомерия появляется тогда, когда в молекуле *каждый из атомов углерода, соединенных двойной связью, в свою очередь, связан с двумя разными атомами или группами атомов*. Если же какой-либо из атомов углерода при двойной связи соединен не с разными, а с одинаковыми атомами или группами атомов, геометрической изомерии не будет. Так, с какой бы стороны от

двойной связи не находилась метильная группа в соединении



, это будет одно и то же вещество. Очевидно, что

такая изомерия невозможна и для вещества



? 5. Определите молекулярную формулу этиленового углеводорода, молекулярная масса которого: а) 98 б) 126.

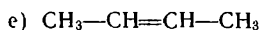
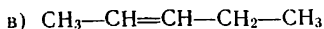
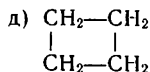
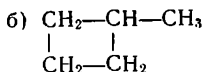
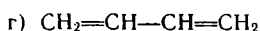
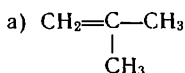
▲ 6. Найдите молекулярную формулу газообразного углеводорода, если при сжигании 5,6 л его (в пересчете на н. у.) было получено 16,8 л оксида углерода (IV) и 13,5 г воды.

7. Определите молекулярную формулу углеводорода, содержание углерода в котором составляет 85,7%; плотность вещества по водороду — 28.

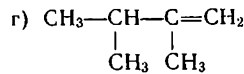
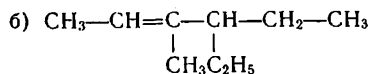
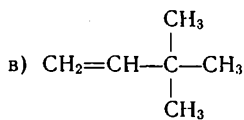
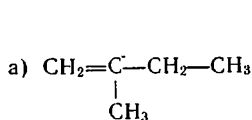
8. Составьте структурные формулы изомерных углеводородов, имеющих молекулярную массу 56. Назовите изомерные вещества.

9. Углеводород имеет формулу C_6H_{12} . Можно ли на этом основании сказать, что он принадлежит к гомологическому ряду этилена? Почему?

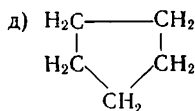
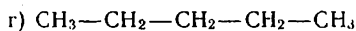
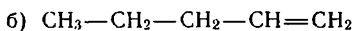
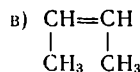
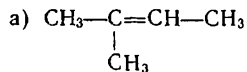
10. Укажите изомерные вещества из числа тех, формулы которых приведены ниже:



11. Дайте названия по систематической номенклатуре следующим углеводородам:



12. Среди веществ, формулы которых приведены ниже, укажите: а) изомеры, б) гомологи пентена-2 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$:



13. Составьте структурные формулы следующих углеводородов: а) 3-этилпентена-2, б) 3,3-диметилпентена-1, в) 3-метил-4-этилгексена-2.

14. У каких из приведенных ниже соединений возможна *цис-транс*-изомерия: а) бутена-1, б) пентена-2, в) 2-метилбутена-2, г) 2-метилпропена? Приведите формулы изомеров.

■ При помощи моделирования покажите, возможна ли пространственная *цис-транс*-изомерия: а) у изобутилена, б) у 1,2-дихлорэтена $\text{CHCl}=\text{CHCl}$.

§ 12. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ЭТИЛЕНА

Химические свойства. Поскольку углеводороды ряда этилена состоят из тех же химических элементов (углерода и водорода), что и предельные, они имеют общее с ними свойство — горючесть. Например, этилен, будучи подожжен, горит на воздухе, образуя воду и оксид углерода (IV):



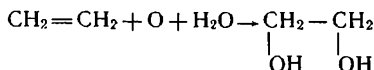
В отличие от метана этилен горит светящимся пламенем, что обуславливается прежде всего повышенным содержанием в нем углерода: углерод, образующийся при распаде молекул этилена от нагревания, сгорает не сразу, частички его сначала раскаляются, вызывая светимость пламени, а лишь затем полностью сгорают в наружной его части.

Но этилен и его гомологи, будучи сходными с предельными углеводородами по элементному составу, отличаются от них по строению: они содержат двойную связь в молекулах. Сказывается ли это на их химических свойствах?

Проверим действие на непредельные углеводороды тех же веществ, по отношению к которым мы выясняли свойства метана и его гомологов.

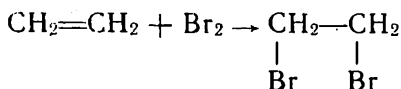
Будем пропускать этилен в раствор перманганата калия KMnO_4 . Мы заметим, что фиолетовый раствор быстро обесцвечивается, — значит, перманганат калия (ион MnO_4^-) окисляет этилен. Предельные углеводороды, как мы знаем, при этих условиях не изменяются. Легко окисляются и другие углеводороды, содержащие двойную связь в молекуле.

При окислении этилена раствором перманганата калия образуется двухатомный спирт этиленгликоль. Если условно окислитель обозначить в виде атома кислорода, то уравнение реакции можно записать так:

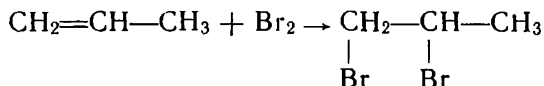


Будем пропускать этилен и метан в сосуды с бромной водой (водный раствор брома). От этилена красно-бурый бром быстро обесцвечивается, метан же на бромную воду не действует. Значит, и в данном случае этилен — более реакционноспособное вещество, чем предельные углеводороды. При реакции этилена с бромом образуется бесцветная жидкость дибромэтан $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$,

т. е. происходит присоединение молекул брома к молекулам этилена:

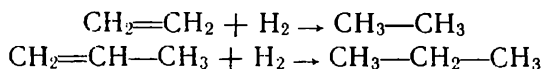


Присоединение атомов брома идет, как видим, за счет двойной связи, которая при этом превращается в простую связь. Подобно этилену, легко присоединяют бром и другие непредельные углеводороды, например:



Раствор перманганата калия и бромная вода являются *реактивами на непредельные углеводороды*, по изменению их окраски судят о наличии этих органических соединений.

По двойной связи к непредельным углеводородам в присутствии катализатора (платины, никеля) может присоединяться водород, например:



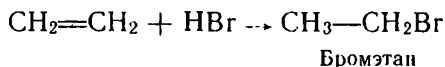
В результате этой реакции происходит *насыщение* атомов углерода водородными атомами *до предела*; образуются насыщенные, или предельные, углеводороды. Исходные же вещества не были насыщены до предела; это *непредельные* углеводороды. ● *Реакции, в которых происходит присоединение водорода к веществу, называются реакциями гидрирования.*

В рассмотренном примере этан и пропан образуются в результате гидрирования этилена и пропилена.

В процессе гидрирования атомы углерода при двойной связи из состояния sp^2 -гибридизации переходят в состояние sp^3 -гибридизации, вследствие этого изменяется и пространственное строение молекулы. Например, из плоской молекулы этилена при гидрировании образуется объемная молекула этана.

Рассмотрите, как изменяется строение молекулы при гидрировании пропилена.

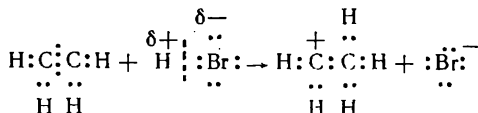
Непредельные углеводороды могут вступать в реакции присоединения не только с простыми, но и со сложными веществами. Например, этилен легко реагирует с бромоводородом:



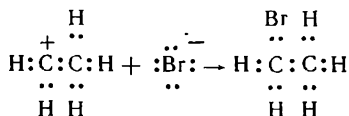
Так из непредельных углеводородов могут быть получены галогенопроизводные предельных углеводородов.

Рассмотрим несколько подробнее, как протекает характерная для непредельных углеводородов реакция присоединения. В отличие от реакции замещения у предельных углеводородов, реакция присоединения идет через образование *ионов*, а не свободных радикалов.

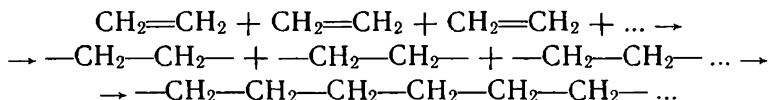
Ковалентная связь в молекуле бромоводорода полярна: атом водорода имеет частичный положительный заряд, атом брома — частичный отрицательный заряд. При сближении с молекулой этилена положительно заряженный атом водорода вступает во взаимодействие с наиболее доступными, находящимися как бы снаружи молекулы электронами π -связи, оттягивает их на себя, отрывается в виде протона от молекулы галогеноводорода и посредством этих электронов присоединяется к одному из атомов углерода:



При разрыве связи $\text{H}-\text{Br}$ образуются не свободные радикалы, а ионы. Второй атом углерода молекулы этилена вследствие отхода от него электронов становится заряженным положительно (за счет заряда ядра). К этому положительно заряженному атому притягивается отрицательный ион брома, и за счет одной из его электронных пар между ними также устанавливается ковалентная связь.

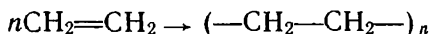


Молекулы этиленовых углеводородов могут соединяться друг с другом, образуя длинные цепи. Например, из этилена получают полиэтилен, хорошо известный нам по различным изделиям бытового назначения. При этом соединяются друг с другом в длинные цепи сотни и тысячи молекул этилена, что схематично можно изобразить так:

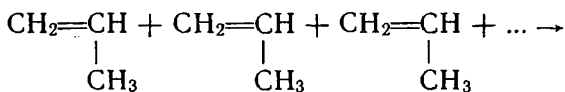


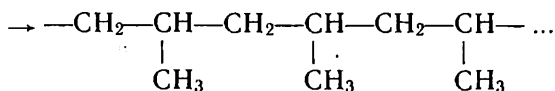
Образуется *высокомолекулярное вещество*, состоящее из линейных макромолекул (греч. «макрос» — большой, длинный).

● Процесс соединения одинаковых молекул в более крупные молекулы называется реакцией *полимеризации*, а продукт — *полимером*. Полиэтилен — полимер, молекулярная масса его достигает нескольких сот тысяч. Более кратко полимеризацию этилена можно выразить в следующем виде:

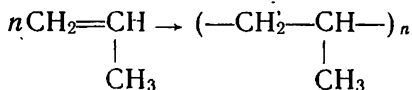


Точно так же полимеризуется пропилен, образуя полипропилен, по свойствам сходный с полиэтиленом:



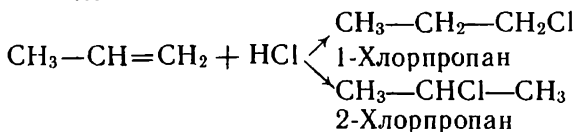


или



Из рассмотренных реакций непредельных углеводородов становится очевидным, что двойная связь между атомами не является суммой двух простых связей; это качественно особая связь, в ней одна из связей оказывается менее прочной, что и обуславливает высокую реакционную способность вещества.

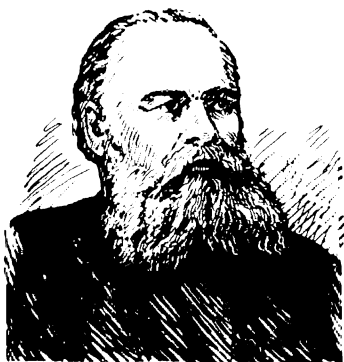
Правило Марковникова. В случае присоединения сложных веществ к гомологам этилена наблюдается одна особенность. Можно предположить, что при взаимодействии, например, хлороводорода с пропиленом реакция пойдет по одному из следующих направлений или же получится смесь двух веществ с разным положением атома галогена:



В. В. Марковников установил, что реакция идет преимущественно по второму направлению, т. е. водород присоединяется к тому атому углерода при двойной связи, с которым соединено больше водородных атомов, а атом галогена — к тому атому углерода, где их меньше. Эта закономерность известна в химии под названием *правила Марковникова*. Возникает естественный вопрос: в чем причина такой закономерности? Рассмотрим одно из возможных объяснений.

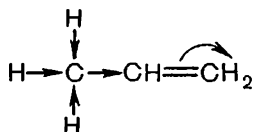
Владимир Васильевич Марковников (1838—1904)

Профессор Московского университета, ученик А. М. Бутлерова и продолжатель его работ. Синтезировал несколько соединений, предсказанных теорией химического строения. Широко развил идеи А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах, установив ряд закономерностей в этой области. Много внимания уделял изучению природных богатств России, особенно исследованию нефтяных месторождений. Открыл в составе кавказских нефтей новый класс углеводородов — нафтенy (циклопарафины) и обстоятельно изучил эти соединения. Исследовал состав соляных озер и минеральных источников России.

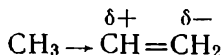


Пропилен отличается от этилена наличием в его молекуле радикала $-\text{CH}_3$. Очевидно, влиянием этого радикала на двойную связь и обусловлен факт, что присоединение идет не произвольно, а в определенном направлении. Но в чем сущность этого влияния?

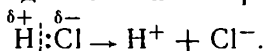
В метильном радикале связи $\text{C}-\text{H}$ вследствие различной электроотрицательности элементов обладают небольшой полярностью. Атом углерода смещает в свою сторону электронную плотность связей с атомами водорода и приобретает поэтому частичный отрицательный заряд. Под его влиянием электронная плотность связи радикала с соседним атомом углерода смещается в сторону последнего, а это влечет за собой смещение весьма подвижного облака π -связи к крайнему атому углерода. В структурной формуле все эти электронные сдвиги могут быть изображены так:



В результате двойная связь теряет симметричное строение, поляризуется:



Связь между атомами в молекуле хлороводорода полярная. Поэтому при столкновении с молекулой пропилена положительно заряженный атом водорода присоединится к звену CH_2 посредством сместившихся к нему электронов π -связи, а отрицательно заряженный ион хлора — к звену CH . Следовательно, реакция идет с ионным разрывом связи в молекуле хлороводорода:



Очевидно, что подобное влияние на поляризацию двойной связи будут оказывать и другие углеводородные радикалы, например этил в бутене-1: $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}=\text{CH}_2$. Поэтому присоединение галогеноводорода здесь также пойдет по правилу Марковникова.

? 15. Как меняется пространственное строение молекулы этилена в результате присоединения бромоводорода? Ответ поясните.

16. Как можно практически освободить метан от примеси этилена?

▲ 17. При пропускании этилена через бромную воду масса склянки с бромом увеличилась на 14 г. Какой объем этилена (в пересчете на н. у.) поглотился при этом? Сколько граммов дибромэтана получилось?

18. Как практически узнать, содержатся ли непредельные углеводороды в газе, используемом в качестве горючего в лаборатории, на производстве, в быту?

19. Смесь метана с пропиленом горит светящимся пламенем. После пропускания смеси через бромную воду светимость пламени уменьшается. Объясните это явление.

20. Продукт взаимодействия непредельного углеводорода с хлором имеет молекулярную массу 113. Найдите формулу этого углеводорода.

21. Какой объем водорода могут присоединить: а) 100 мл пропена, б) 3,5 г пентена?

22. Сравните свойства пропилена и пропана. В чем их сходство и в чем их различие? Ответ иллюстрируйте уравнениями реакций.

23. Определите молекулярную массу гомолога этилена, если известно, что 0,56 г его могут присоединить 1,6 г брома.

24. Составьте уравнение реакции между бутиленом (бутеном-1) и бромоводородом. Назовите образующееся органическое вещество. Объясните направление реакции.

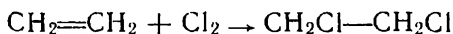
25. К трифторпропену $\text{CF}_3\text{—CH=CH}_2$ присоединение бромоводорода идет вопреки правилу Марковникова. Укажите причину этого явления.

§ 13. ПРИМЕНЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Применение углеводородов. Благодаря высокой химической активности углеводороды ряда этилена являются ценным сырьем для синтеза многих органических веществ, поэтому в качестве горючего они не используются.

С синтетизми на основе непредельных углеводородов мы часто будем встречаться при изучении органической химии. Особенно широко для получения органических веществ используется этилен.

Взаимодействием этилена с хлором получают 1,2-дихлорэтан:



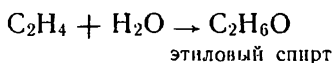
Дихлорэтан — летучая, трудновоспламеняющаяся жидкость. Будучи хорошим растворителем многих органических веществ, он используется для растворения смол, очистки текстильных материалов и т. п. Как вещество, действующее на организмы, дихлорэтан применяется в сельском хозяйстве для обеззараживания зернохранилищ и в борьбе с филлоксерой винограда.

Присоединением хлороводорода к этилену получают хлорэтан:



Хлорэтан — газ, легко превращающийся в жидкость (см. цветн. табл. III). Если немного этого вещества налить на руку, происходит быстрое испарение жидкости и сильное местное охлаждение; этим пользуются в медицине для замораживания — местной анестезии — при легких операциях.

Присоединение воды к этилену лежит в основе производства этанола (этилового спирта), расходуемого в больших количествах на получение синтетического каучука:



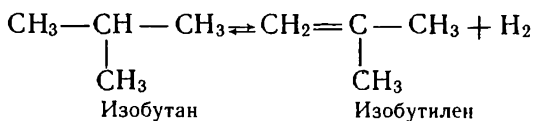
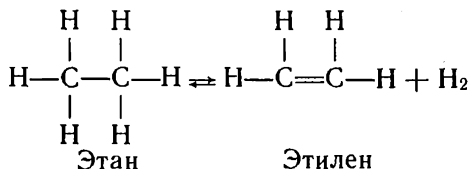
Полимеризацией этилена и пропилена получают широко применяемые в технике и быту полиэтилен и полипропилен.

Нашло практическое применение и интересное свойство этилена ускорять созревание плодов (помидоров, груш, дынь, лимонов и т. д.). С целью лучшего сохранения плоды можно тран-

спортировать неспелыми и доводить до созревания на месте, вводя в воздух закрытых хранилищ немного этилена.

Получение углеводородов. Поскольку углеводороды ряда этилена химически активны, природа не дает нам их в готовом виде. Подумайте, что могло бы произойти с этими веществами, если бы они содержались, например, в природном газе или нефти, залегающих в земных недрах под большим давлением.

В промышленности эти углеводороды получают при переработке нефтепродуктов путем высокотемпературного разложения, *дегидрирования* предельных углеводородов, т. е. отщепления от них водорода (приставка *де-* означает отделение чего-либо), например:



Ранее мы знакомились с противоположным процессом — гидрированием углеводородов. Следовательно, данная реакция обратима.

В лаборатории непредельные углеводороды можно получить различными способами. Например, этилен получают из этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, отнимая от него элементы воды при нагревании

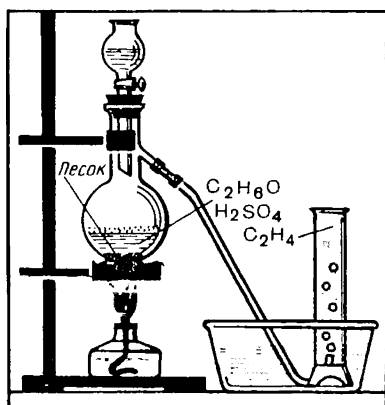


Рис. 16. Получение этилена в лаборатории.

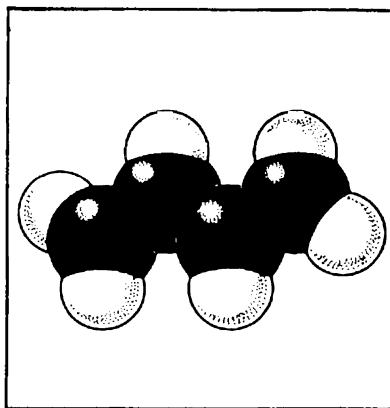
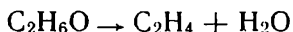


Рис. 17. Модель молекулы бутадиена.

с серной кислотой, т. е. осуществляя процесс, обратный промышленному получению спирта из этилена (рис. 16):



? 26. Сопоставьте уравнения реакций гидрирования пропилена и дегидрирования пропана. Выразите эти процессы одним химическим уравнением.

▲ 27. Зная, что гидрирование — процесс экзотермический, поясните, в каком направлении будет смещаться равновесие при повышении: а) температуры, б) давления.

28. Какими двумя способами можно получить хлорэтан? Приведите соответствующие уравнения реакций.

29. Сколько граммов дихлорэтана может быть получено из смеси 1 моль этилена и 11,2 л хлора (измеренного при н. у.)?

30. Газ тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ образует полимер, отличающийся высокой химической стойкостью: на него даже при нагревании не действуют ни кислоты, ни обыкновенные окислители. Составьте схему реакции полимеризации тетрафторэтилена подобно тому, как это было дано выше для этилена.

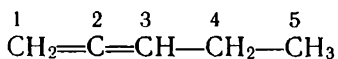
31. Назовите галогенопроизводные углеводородов, применяющиеся в качестве: а) растворителей, б) хладагентов, в) средств тушения огня.

■ Покажите путем моделирования, как меняется пространственное строение молекулы при гидрировании пропилена.

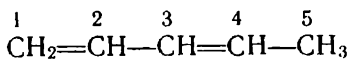
§ 14. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Строение и номенклатура. Известны углеводороды с двумя двойными связями в молекуле, т. е. более непредельные, чем углеводороды ряда этилена. Поскольку наличие одной двойной связи в молекуле отмечается в названии вещества суффиксом **-ен**, углеводороды с двумя двойными связями называются **диеновыми**, например бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Общая формула диеновых углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

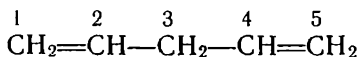
Взаимное расположение двойных связей в таких соединениях может быть различным, например:



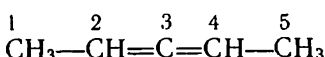
Пентадиен-1,2



Пентадиен-1,3



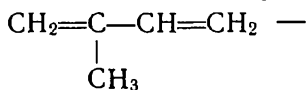
Пентадиен-1,4



Пентадиен-2,3

Большой практический интерес представляют диеновые углеводороды, в молекулах которых двойные связи разделены простой (ординарной) связью.

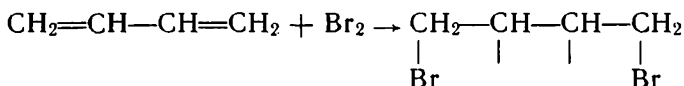
Наиболее ценные из них: бутадиен-1,3, или дивинил, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ — легко сжижающийся (при -5°C) газ (рис. 17), 2-метилбутадиен-1,3, или изопрен,



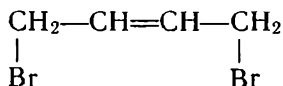
легко кипящая жидкость.

Химические свойства. Имея двойные связи в молекулах, диеновые углеводороды вступают в обычные реакции присоедине-

ния, например обесцвечивают бромную воду, присоединяют галогеноводороды и т. п. Однако реакции присоединения здесь имеют свои особенности. Когда молекула бутадиена реагирует с одной молекулой брома или галогеноводорода, присоединение происходит преимущественно не по месту разрыва той или иной двойной связи, а по концам молекулы. Схематично это можно представить так:



Свободные валентности второго и третьего атома углерода соединяются друг с другом, образуя двойную связь в середине молекулы:



При наличии достаточного количества брома молекула бутадиена может присоединить по месту образующейся двойной связи еще одну молекулу галогена. Составьте уравнение такой реакции.

Вследствие наличия двойных связей диеновые углеводороды довольно легко полимеризуются. Продуктом полимеризации 2-метилбутадиена-1,3 (изопрена) является природный каучук.

- ? 32. Составьте электронную формулу изопрена.
 33. Как получить бутадиен-1,3: а) из бутана, б) из бутена-1? Приведите уравнения реакций.
 ▲ 34. Какие вещества могут быть получены гидрированием бутадиена-1,3? Составьте уравнения реакций.
 35. Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ называют еще дивинилом. Можно ли так называть бутадиен строения $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$? Почему? Дайте название этому веществу по систематической номенклатуре.
 36. Составьте структурные формулы возможных изомеров изопрена C_5H_8 .
 37. Назовите по систематической номенклатуре вещества, получающиеся в результате присоединения к молекуле бутадиена: а) одной молекулы брома, б) одной молекулы бромоводорода, в) двух молекул брома.
 38. Какая максимальная масса брома в граммах может вступить в реакцию соединения с 1,12 л бутадиена (измеренного при н. у.)?

§ 15. КАУЧУК

Каучук в природе. Свойства каучука. Каучук получают из млечного сока некоторых растений, преимущественно из гевеи, родина которой Бразилия.

Чтобы получить каучук, на деревьях гевеи делают надрезы. Млечный сок, выделяющийся из надрезов и представляющий собой коллоидный раствор каучука, собирают. Затем его подвергают коагуляции действием электролита (раствор кислоты) или нагреванием. В результате коагуляции выделяется каучук.

Важнейшее свойство каучука — его *эластичность*, т. е. свойство испытывать значительные упругие деформации при сравнительно небольшой действующей силе, например растягиваться, сжиматься, а затем восстанавливать прежнюю форму после прекращения действия силы.

Ценным для практического использования свойством каучука является также непроницаемость для воды и газов.

В Европе изделия из каучука (галоши, непромокаемая одежда) стали распространяться с начала XIX в. Но эти изделия были хороши и удобны только при умеренных температурах, в жаркое же время они размягчались и становились липкими, а на морозе делались жесткими и хрупкими. Устранить этот недостаток удалось, когда был открыт способ вулканизации каучука — превращения его в резину путем нагревания с серой.

Оказалось, что резина обладает еще лучшей эластичностью, в этом с ней не может сравниться никакой другой материал. Она к тому же прочнее каучука и более устойчива к изменению температуры.

После открытия процесса вулканизации применение каучука (в виде резины) стало быстро расти. Сейчас трудно указать такую область, где бы не применялись изделия из каучука. По своему значению в народном хозяйстве он стоит в одном ряду со сталью, нефтью, каменным углем.

Состав и строение натурального каучука. Качественный анализ показывает, что каучук состоит из двух элементов — углерода и водорода, т. е. относится к классу углеводородов.

Количественный анализ его приводит к простейшей формуле C_5H_8 . Определение молекулярной массы показывает, что она достигает нескольких сот тысяч (150 000—500 000). Каучук, следовательно, природный полимер. Молекулярная формула его $(C_5H_8)_n$.

Чтобы понять строение этого вещества, попробуем подвергнуть его макромолекулы разложению. С этой целью будем нагревать каучук в пробирке с отводной трубкой (рис. 18). Мы заметим, что полимер станет разрушаться и жидкие продукты разложения будут собираться в приемнике. При помощи бромной воды мы можем обнаружить, что они имеют непредельный характер.

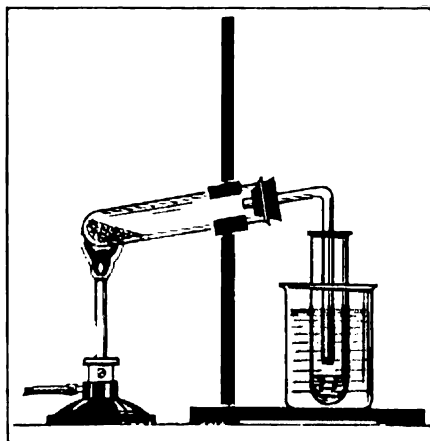
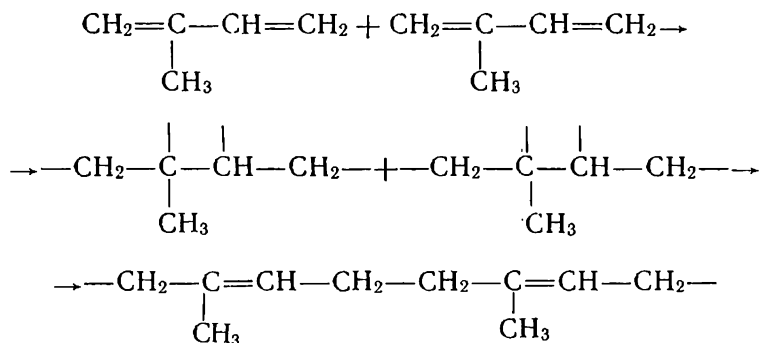


Рис. 18. Разложение каучука при нагревании.

Основной продукт разложения каучука — углеводород, молекулярная формула которого однозначна с простейшей формулой каучука. Это изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$. Можно считать,

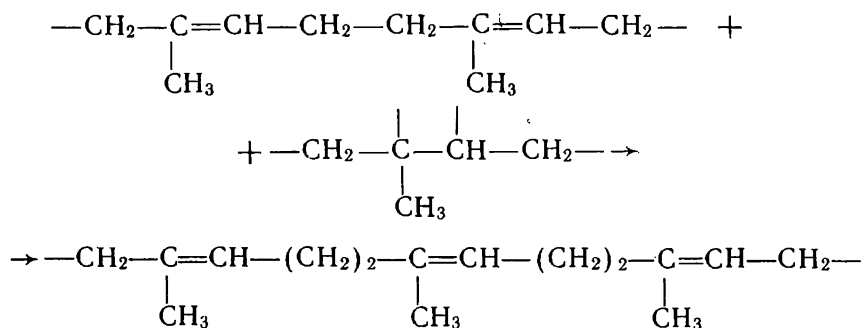
что макромолекулы каучука образованы молекулами изопрена.

Попытаемся представить себе этот процесс схематично. Сначала за счет разрыва двойных связей происходит соединение двух молекул изопрена:

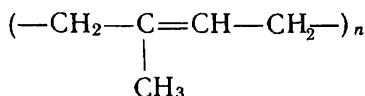


При этом свободные валентности средних углеродных атомов смыкаются и образуют двойные связи в середине молекул, ставших теперь уже звеньями растущей цепи.

К образовавшейся частице присоединяется следующая молекула изопрена:



Подобный процесс продолжается и далее. Строение образующегося каучука может быть выражено формулой:



Мы уже встречались с полимерами, макромолекулы которых представляют собой длинные цепи атомов. Однако они не прояв-

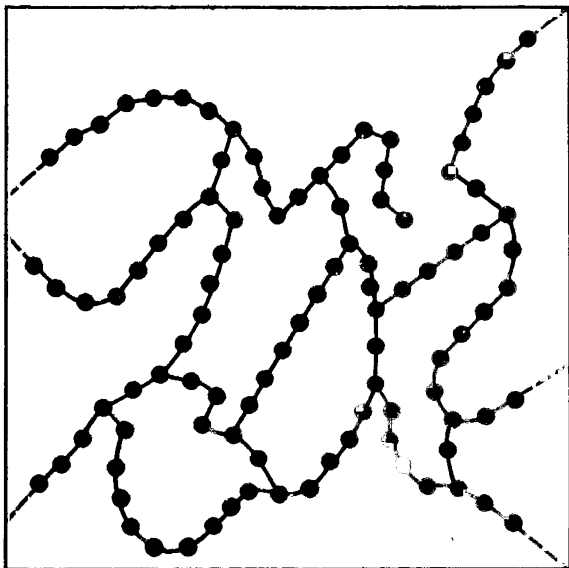


Рис. 19. Схема строения вулканизированного каучука. Красные кружки обозначают звенья макромолекул каучука; черные — мостики из атомов серы.

ляют такой эластичности, какую имеет каучук. Чем же объясняется это его особое свойство?

Молекулы каучука, хотя и имеют линейное строение, не вытянуты в линию, а многократно изогнуты, как бы свернуты в клубки. При растягивании каучука такие молекулы распрямляются, образец каучука от этого становится длиннее. При снятии нагрузки вследствие внутреннего теплового движения звеньев молекулы возвращаются в прежнее свернутое состояние, размеры каучука сокращаются. Если же каучук растягивать с достаточно большой силой, произойдет не только выпрямление молекул, но и смещение их относительно друг друга, образец каучука может порваться.

Природных ресурсов каучука недостаточно для того, чтобы полностью удовлетворить быстро растущую потребность в нем. В настоящее время во все возрастающих масштабах производится синтетический каучук. С важнейшими видами современных синтетических каучуков мы ознакомимся позднее (с. 209).

Вулканизация каучука. Натуральный и синтетический каучуки используются преимущественно в виде резины, так как она обладает значительно более высокой прочностью, эластичностью и рядом других ценных свойств. Для получения резины каучук вулканизируют.

Из смеси каучука с серой, наполнителями (особенно важным наполнителем служит сажа) и другими веществами формуют нужные изделия и подвергают их нагреванию. При этих условиях атомы серы вступают в химическое взаимодействие с линейными молекулами каучука по месту *некоторых* двойных связей и собою как бы «сшивают» их друг с другом (рис. 19). В результате образуются гигантские молекулы, имеющие три измерения в пространстве — как бы длину, ширину и толщину. Полимер приобрел *пространственную структуру*.

Такой каучук (резина) будет, конечно, прочнее невулканизированного. Меняется и растворимость полимера: каучук, хотя и медленно, растворяется в бензине, резина лишь набухает в нем.

Если к каучуку добавить серы больше, чем нужно для образования резины, то при вулканизации линейные молекулы окажутся «сшитыми» в очень многих местах и материал утратит эластичность, станет твердым — получится эбонит. До появления современных пластмасс эбонит считался одним из лучших изоляторов.

? 39. Какими особенностями строения объясняется эластичность каучука?
▲ 40. Как опытным путем доказать, что каучук является непредельным углеводородом?

41. Почему резина прочнее каучука и нерастворима в органических растворителях?

42. В чем различие между строением резины и эбонита? Покажите это при помощи схематического рисунка.

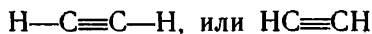
■ Поставьте дома следующие опыты с резиной и каучуком: а) сравнение эластичности и прочности, б) отношение к нагреванию, в) отношение к бензину, г) действие раствора перманганата калия на каучук.

§ 16. АЦЕТИЛЕН И ЕГО ГОМОЛОГИ

Кроме углеводородов с одной и двумя двойными связями в молекуле, имеются и другие непредельные углеводороды. Ознакомимся еще с одной группой соединений, простейшим представителем которых является ацетилен.

Строение ацетилена. Первый член ряда ацетилена — бесцветный газ, немного растворим в воде, молекулярная формула его C_2H_2 .

В молекуле ацетилена, таким образом, еще на два атома водорода меньше, чем в молекуле этилена, поэтому здесь образуется третья связь между атомами углерода. Структурная формула ацетилена:



Тройная связь в молекуле ацетилена означает, что атомы углерода в ней соединены тремя парами электронов:



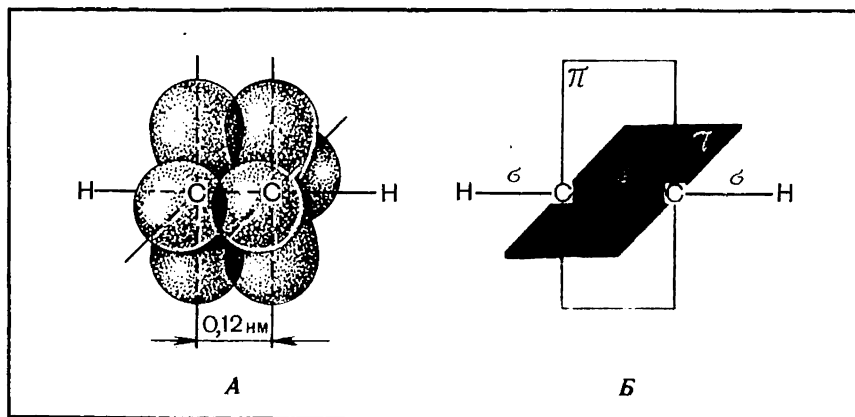


Рис. 20. Схема образования π -связей в молекуле ацетилена: А — попарное боковое перекрывание облаков p -электронов; Б — две взаимно перпендикулярные плоскости, в которых происходит образование π -связей.

Исследование строения молекулы ацетилена показывает, что атомы углерода и водорода в ней расположены на одной прямой, молекула имеет линейное строение. Атомы углерода соединены между собой одной σ -связью и двумя π -связями. Поскольку в такой молекуле каждый атом углерода соединен σ -связями только с двумя другими атомами (атомом углерода и атомом водорода), то в гибридизации здесь участвуют лишь два электронных облака — одного s -электрона и одного p -электрона. Это случай sp -гибридизации. Образующиеся в виде несимметричных объемных восьмерок два гибридных облака, стремясь максимально удалиться друг от друга, устанавливают связи с дру-

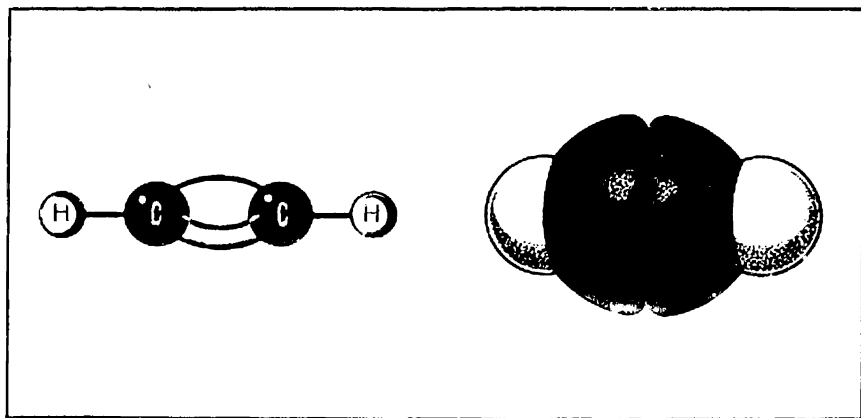


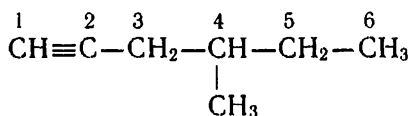
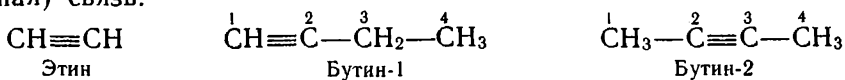
Рис. 21. Модели молекул ацетилена.

гими атомами во взаимно противоположных направлениях, под углом 180°. Облака двух других *p*-электронов не участвуют в гибридизации, они по-прежнему сохраняют форму симметричных объемных восьмерок и при боковом перекрывании с подобными облаками другого углеродного атома образуют две π -связи, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 20).

Появление третьей связи вызывает дальнейшее сближение атомов углерода: расстояние между их центрами 0,120 нм. На моделях это передается еще большим сплюсчиванием шариков, изображающих углеродные атомы (рис. 21).

Гомологи ацетилена. Подобно метану и этилену, ацетилен начинает собой гомологический ряд. Это ряд ацетиленовых углеводородов с одной тройной связью между атомами углерода в молекуле.

Согласно систематической номенклатуре названия таких углеводородов образуются путем замены суффикса **-ан** соответствующих предельных углеводородов на **-ин**. Как и в случае этиленовых углеводородов, атомы углерода нумеруют, начиная с того конца, к которому ближе кратная (в данном случае тройная) связь:



4-Метилгексин-1

Для гомологического ряда ацетилена характерна изомерия, обусловленная как разветвлением углеродного скелета, так и положением тройной связи. Найдите изомерные вещества среди тех, формулы которых приведены выше.

Вещества, изомерные ацетиленовым углеводородам, могут быть найдены и среди других углеводородов. Каких именно? Чтобы ответить на этот вопрос, составьте общую формулу ацетиленовых углеводородов и сравните ее с формулами других известных вам гомологических рядов.

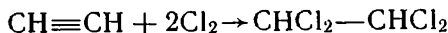
Химические свойства. Свойства углеводородов данного ряда рассмотрим на примере ацетилена как вещества, имеющего наибольшее практическое значение. -

В отличие от метана и этилена, ацетилен горит коптящим пламенем. Дайте объяснение этому явлению, исходя из состава углеводородов (в процентах).

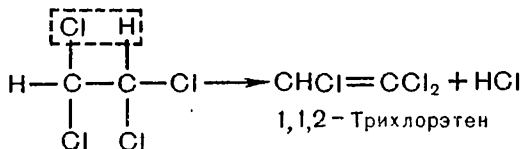
Вы, возможно, наблюдали яркое пламя горящего ацетилена при сварочных работах на стройках, в мастерских, на заводах. Там не видно образования копоти. Коптящее пламя ацетилена можно превратить в ослепительно яркое, если вдвухать через трубку дополнительное количество воздуха. Частички угле-

Еще не так давно он применялся в качестве горючего при газовой сварке и резке металлов. Сейчас ацетилен все больше используется для синтеза различных органических соединений.

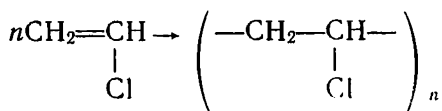
В результате присоединения хлора к ацетилену получают растворитель — 1,1,2,2-тетрахлорэтан:



Путем дальнейшей переработки тетрахлорэтана получают другие хлорпроизводные. Например, при отщеплении хлороводорода образуется трихлорэтен — растворитель высокого качества, широко применяемый при чистке одежды



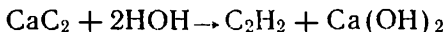
В больших количествах ацетилен идет на производство хлорэтена, или винилхлорида, полимеризацией которого получают поливинилхлорид:



Поливинилхлорид широко используется для изоляции проводов, изготовления плащей, клеенки, искусственной кожи, труб и т. д.

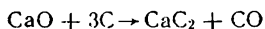
Исходя из ацетилена, получают и другие полимеры, необходимые в производстве пластмасс, каучуков и синтетических волокон. Ацетилен используется также для производства синтетической уксусной кислоты.

Получение ацетилена. В лабораториях и в промышленности ацетилен чаще всего получают карбидным способом. Если кусочки карбида кальция поместить в сосуд с водой или же воду приливать к карбиду кальция, сразу начинается бурное выделение ацетилена:



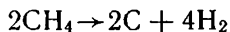
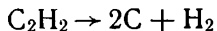
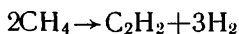
Однако карбидный способ не может удовлетворить все возрастающий спрос на ацетилен, особенно со стороны промышленности полимерных материалов, так как он связан с большими затратами электроэнергии на получение карбида кальция.

Карбид кальция получают в электропечах взаимодействием извести с углеродом (коксом, антрацитом) при температуре 2000 °С:



В последние годы стал применяться способ получения ацетилена из более доступного химического сырья — природного газа (метана).

Мы знаем, что если метан нагревать до высокой температуры, то он разлагается на углерод и водород. Оказывается, одним из промежуточных продуктов этой реакции является ацетилен:



Идея получения ацетилена из метана заключается в том, чтобы выделить его на промежуточной стадии, не дать ему возможности разложиться на углерод и водород. Этого можно достичь, если образующийся ацетилен быстро удалить из зоны высокой температуры и охладить.

Есть и другая идея в основе данного производства. Для разложения метана требуется создать в реакторе высокую температуру. Источником получения нужной температуры здесь может служить сам метан: часть его будет использоваться как топливо, а часть — как химическое сырье для получения продукта.

В одном из способов эти процессы осуществляются следующим образом (см. цветн. табл. I). В цилиндрический реактор, выложенный внутри огнеупорным кирпичом, с большой скоростью поступают предварительно подогретые природный газ (метан) и кислород в объемном отношении примерно 2:1. Газы смешиваются в особой камере реактора и через узкие каналы проходят в реакционную камеру. Здесь часть метана сгорает, в результате чего устанавливается температура около 1500 °С, а другая часть при этих условиях разлагается на ацетилен и водород.

Газы поступают в реакционную камеру с такой скоростью, что продукты реакции находятся в зоне высокой температуры лишь тысячные доли секунды; проходя далее, они подвергаются интенсивному охлаждению водой — так осуществляется стабилизация, «закалка» полученного ацетилена.

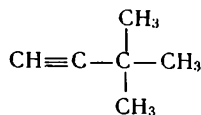
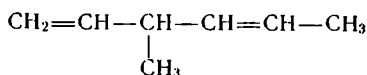
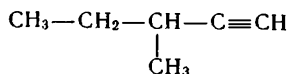
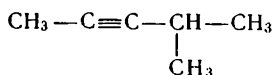
В продуктах реакции, кроме ацетилена и водорода, содержатся сажа, оксиды углерода и другие вещества. Сажа отделяется при промывке газа водой. Затем из смеси выделяется целевой продукт реакции — ацетилен. Водород, получающийся при этом процессе, может быть использован для синтеза аммиака и некоторых органических веществ.

? 43. Что можно сказать о сравнительной плотности этана, этена, этина, не вычисляя их молекулярных масс?

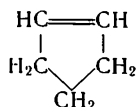
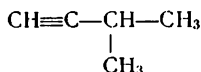
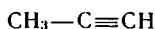
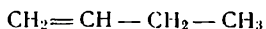
▲ 44. Существует ли углеводород разветвленного строения, содержащий в молекуле четыре атома углерода и тройную связь? Ответ поясните.

45. Приведите структурную формулу вещества, изомерного бутину, но принадлежащего другому ряду углеводородов.

46. Дайте названия по систематической номенклатуре следующим веществам:



47. Для вещества, имеющего строение $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, выпишите из указанных ниже веществ отдельно гомологи и изомеры и дайте им названия:



48. Свойственна ли *цис-транс*-изомерия ацетиленовым углеводородам? Ответ поясните.

49. Составьте уравнение реакции присоединения бромоводорода к пропину (первой стадии), руководствуясь правилом Марковникова. Дайте пояснение. Назовите образующееся вещество.

50. Составьте уравнение реакции полного сгорания ацетилена и рассчитайте, какой объем кислорода (в пересчете на н.у.) расходуется на сжигание 13 г ацетилена.

51. Какая максимальная масса брома в граммах может вступить в реакцию соединения с 11,2 г ацетилена (измеренного при н.у.)?

52. Составьте уравнения реакций получения 1,2-дихлорэтана, исходя из ацетилена.

53. Как получить хлорэтан, исходя из ацетилена? Приведите уравнения реакций.

54. Какой объем ацетилена (измеренного при н.у.) может быть получен из 1 кг технического карбида кальция, содержащего 30% примесей?

55. Как вы объясните, почему в органической химии знак равенства в уравнениях реакций обычно заменяют стрелкой (или разнонаправленными стрелками)?

56. Обобщите сведения о галогенопроизводных, которые вам стали известны при изучении углеводородов: выпишите их названия, формулы, укажите свойства и применение.

4. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ароматическими эти углеводороды были названы потому, что первые известные представители их обладали приятным запахом. Позднее оказалось, что большинство веществ, которые по строению и химическим свойствам, бесспорно, принадлежат к той же группе, не имеют ароматного запаха. Однако исторически сложившееся общее название этих соединений осталось за ними до наших дней.

Простейший и самый важный представитель ароматических углеводородов — бензол.

§ 17. БЕНЗОЛ

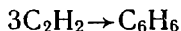
Физические свойства. Проблема строения бензола. Бензол — легкокипящая, бесцветная, нерастворимая в воде жидкость со своеобразным запахом. При охлаждении он легко застывает в белую кристаллическую массу с температурой плавления $5,5^{\circ}\text{C}$.

Молекулярная формула бензола C_6H_6 . Как видим, это сильно ненасыщенное соединение: в молекуле его недостает восемь атомов водорода до состава, отвечающего формуле предельных углеводородов.

Однако если бензол взболтать с бромной водой или с раствором перманганата калия, то, к нашему удивлению, мы не обнаружим характерных реакций непредельных соединений. Объяснение этого надо искать, очевидно, в строении вещества.

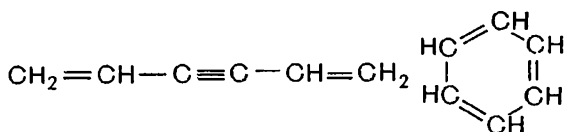
К выяснению строения бензола можно подойти от его синтеза. Бензол может быть получен при пропускании ацетилена через трубку с активированным углем, нагретым до 650°C .

Сравнивая состав молекул ацетилена C_2H_2 и бензола C_6H_6 , мы приходим к выводу, что из каждых трех молекул ацетилена образуется одна молекула бензола, т. е. идет реакция полимеризации (тримеризации):



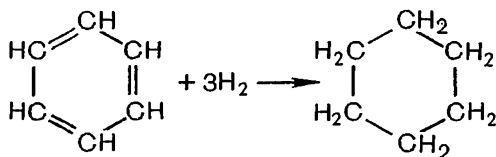
Но этот факт еще недостаточен для суждения о строении бензола, так как мы не знаем, как именно соединяются друг с другом молекулы ацетилена. Можно представить образование

при этом разных веществ состава C_6H_6 , как цепного, так и циклического строения, например:



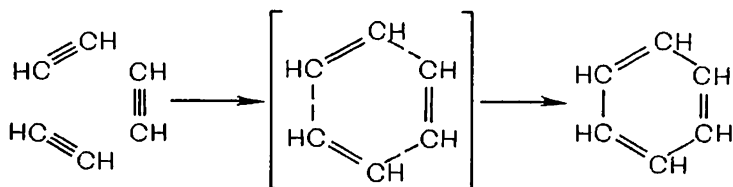
Для дальнейшего выяснения вопроса обратимся к химическим свойствам вещества. Если смесь паров бензола с водородом пропускать через нагретую трубку с катализатором, то оказывается, что к каждой молекуле бензола присоединяются три молекулы водорода и в результате реакции образуется циклогексан, строение которого нам хорошо известно.

Присоединение к молекуле бензола трех молекул водорода с образованием циклогексана здесь можно понять только в том случае, если признать, что исходный продукт имеет циклическое строение:



Действительно, если бы бензол имел незамкнутую цепь углеродных атомов, тогда молекула его до полного насыщения присоединяла бы не три, а четыре молекулы водорода ($C_6H_6 + 4H_2 \rightarrow C_6H_{14}$), что противоречит опыту.

Образование циклической молекулы бензола из трех молекул ацетилена мы можем представить следующим образом:



Так мы приходим к выводу о циклической структурной формуле бензола.

Приведенная выше структурная формула бензола была предложена впервые немецким ученым А. Кекуле (1865 г.). Более столетия пользуются химики этой формулой, хотя она их и не вполне удовлетворяет. Возникли, вероятно, сомнения в ее истинности и у вас.

В самом деле, опыты показывают, что бензол не реагирует с бромной водой и раствором перманганата калия, между тем в молекуле его, если судить по формуле, имеются три двойные связи. Понять это противоречие помогло более глубокое изучение

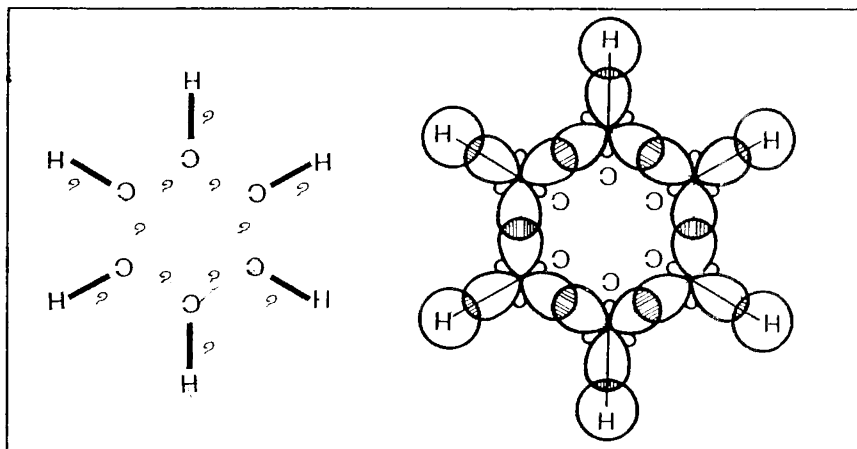


Рис. 22. Схема образования σ -связей в молекуле бензола.

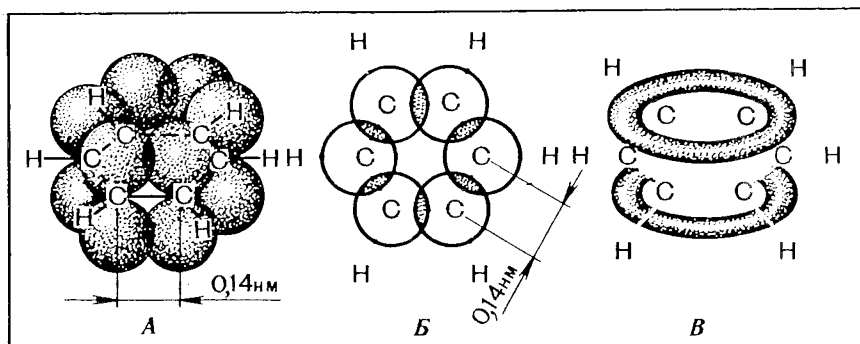


Рис. 23. Схема образования π -связей в молекуле бензола:
 А и Б — боковое перекрывание облаков p -электронов в двух проекциях; В —
 распределение электронной плотности молекулярного π -облака над плоскостью
 и под плоскостью атомных ядер.

строения вещества — выяснение характера химических связей между атомами в молекуле.

Электронное строение бензола. Современными физическими методами было установлено, что молекула бензола имеет циклическое строение и что все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости. Тем самым было подтверждено, что порядок соединения атомов правильно отображается формулой Кекуле. Необходимо было выяснить, как соединены между собой атомы в молекуле.

Исследования показали, что расстояния между центрами соседних атомов углерода в молекуле одинаковы и равны 0,140 нм.

Уже одно это говорит о том, что в бензоле нет простых и двойных связей, так как в этом случае одни расстояния между центрами атомов углерода были бы примерно 0,154 нм, а другие — 0,134 нм. Электронная теория так объясняет это явление.

Все атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Три гибридных электронных облака каждого атома углерода, имеющие форму вытянутых объемных восьмерок, образуют в плоскости кольца две σ -связи с соседними атомами углерода и одну σ -связь с атомом водорода; очевидно, что углы между этими тремя связями равны 120° (рис. 22). Облака четвертых электронов, не участвующие в гибридизации и сохраняющие форму симметричных объемных восьмерок, расположены перпендикулярно к плоскости σ -связей. Каждое такое облако одинаково перекрывается с электронными облаками обоих соседних с ним атомов углерода (рис. 23, А). В проекции на плоскость молекулы эти электронные облака будут казаться перекрывающимися окружностями, как показано на рисунке 23, Б. В молекуле образуются не три отдельные π -связи, а единая π -электронная система из шести электронов, общая для всех атомов углерода (рис. 23, В). Под влиянием этого общего для молекулы π -электронного облака и сокращаются расстояния между атомами углерода с 0,154 до 0,140 нм. Масштабная модель молекулы бензола представлена на рисунке 24.

Поскольку электронная плотность распределяется в молекуле равномерно, все связи между атомами углерода оказываются совершенно одинаковыми.

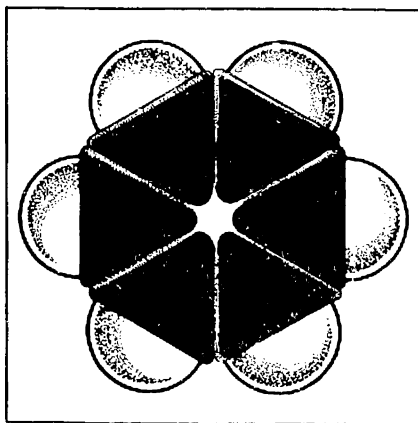


Рис. 24. Модель молекулы бензола.

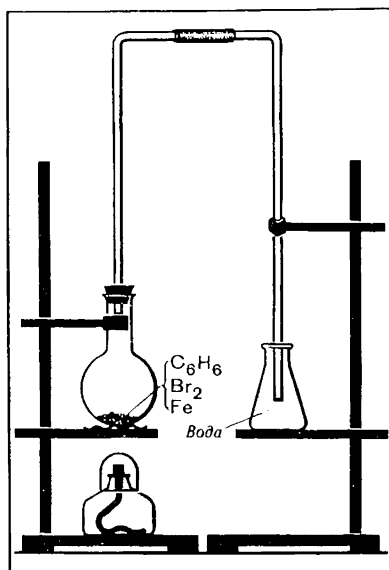


Рис. 25. Бромирование бензола.

Чтобы показать равномерность распределения электронной плотности в молекуле бензола, структурную формулу его часто изображают в виде шестиугольника с окружностью внутри:

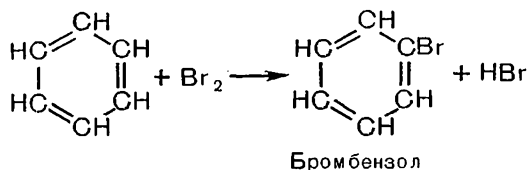


Но и сейчас нередко еще пользуются формулой Кекуле, учитывая при этом, что она лишь условно передает строение молекулы.

Химические свойства. Подобно всем углеводородам, бензол горит. При его горении образуется очень много копоти, что легко объяснить, так как массовая доля углерода в нем та же, что и в ацетилене.

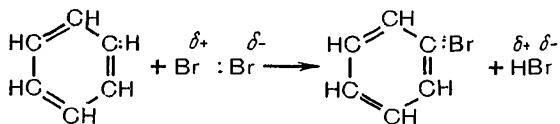
Бензол, как мы убедились, не реагирует с бромом, растворенным в воде. Но в других условиях он с бромом взаимодействует.

В колбу с длинной вертикальной трубкой в качестве холодильника (рис. 25) поместим бензол с небольшим количеством брома и железными стружками (железо необходимо для образования катализатора FeBr_3). Вскоре мы заметим, что у отводной трубки прибора появляется «дымок». Растворив выделяющийся газ в воде и прибавив к этому раствору раствор нитрата серебра, можно убедиться, что при реакции брома с бензолом образуется бромоводород HBr . В колбе после реакции остается тяжелая жидкость — бромбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. Реакция бромирования бензола может быть выражена таким уравнением:

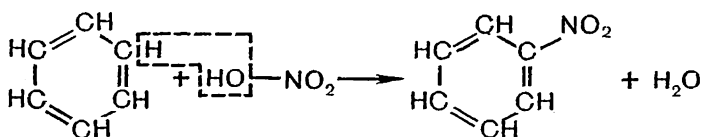


Следовательно, бром в этих условиях не присоединяется к бензолу, а вступает в реакцию замещения.

По внутренней сущности эта реакция отличается от реакций замещения у предельных углеводородов. Она идет не через образование свободных радикалов и не имеет цепного характера. Под влиянием бромиды железа FeBr_3 молекула брома поляризуется $\text{Br}^{\delta+} : \text{Br}^{\delta-}$. Положительно заряженный бром притягивается шестиэлектронным облаком молекулы бензола и в результате устанавливает ковалентную связь с одним из атомов углерода, вытесняя водород в виде протона, который с отрицательно заряженным ионом брома Br^- образует молекулу бромоводорода:



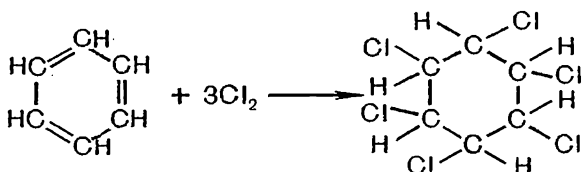
Характерна для бензола реакция с азотной кислотой. Если к смеси концентрированных азотной и серной кислот прибавить бензол и слегка ее подогреть, происходит реакция, в результате которой образуется тяжелая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля — нитробензол $C_6H_5-NO_2$. Здесь группа атомов $-NO_2$, называемая *нитрогруппой*, встает на место атома водорода, подобно бром в предыдущей реакции. Реакция нитрования может быть выражена следующим химическим уравнением (выскажите предположение, какую роль играет концентрированная серная кислота в данной реакции):



По своему свойству вступать в реакцию замещения бензол несколько сходен с предельными углеводородами, несмотря на неопределенность своего состава.

В определенных условиях бензол может вступать и в реакции присоединения. С одной из таких реакций — взаимодействием с водородом — мы уже знакомы. Составьте уравнение этой реакции, пользуясь обычными молекулярными формулами.

К бензолу может присоединяться хлор, если смесь этих веществ подвергнуть освещению. Так получается гексахлорциклогексан — кристаллическое вещество, известное под названием гексахлорана:



Реакции присоединения водорода и хлора показывают, что бензол имеет некоторое сходство и с непредельными углеводородами.

По химическим свойствам бензол занимает как бы промежуточное положение между предельными и непредельными углеводородами. Он вступает в реакции, характерные для тех и других, но при этом реакции замещения идут у него легче, чем у предельных углеводородов, а реакции присоединения — труднее, чем у непредельных соединений. Так сказываются на свойствах бензола особенности его электронного строения.

Применение бензола. Бензол служит исходным веществом для синтеза очень многих органических соединений. Реакцией нитрования получают нитробензол $C_6H_5NO_2$, хлорированием бензола — хлорбензол C_6H_5Cl (растворитель) и другие хлорпроиз-

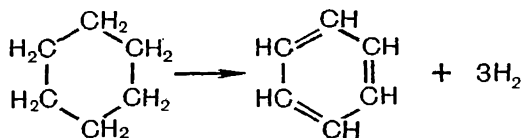
водные. Бензол используется как исходный продукт при синтезе лекарственных и душистых веществ, разнообразных красителей, мономеров для синтеза высокомолекулярных соединений и т. д. Он применяется также в качестве растворителя и как добавка к моторному топливу в целях улучшения его свойств.

Хлорпроизводные бензола и других углеводородов используются в сельском хозяйстве в качестве химических средств защиты растений. Так, продукт замещения в бензоле атомов водорода хлором — гексахлорбензол C_6Cl_6 применяется для сухого протравливания семян пшеницы и ржи против твердой головни. Из галогенопроизводных других углеводородов можно назвать гексахлорбутадиен C_4Cl_6 , аналогичный по строению бутадиену-1,3, необходимый для борьбы с филлоксерой на виноградниках. Изобразите структурные формулы гексахлорбензола и гексахлорбутадиена.

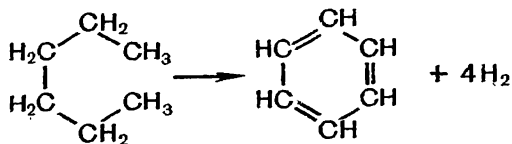
В сельском хозяйстве используется много других ядохимикатов для борьбы с насекомыми, уничтожения сорняков, защиты растений от болезней и т. д. С некоторыми из них мы еще ознакомимся далее. Применение ядохимикатов требует хорошего знания их свойств и строгого следования установленным правилам их использования, так как при неправильном обращении они небезопасны для человека и могут нанести большой ущерб окружающей природе.

Получение бензола. Важный источник получения бензола — коксование каменного угля. В процессе коксования — сильного нагревания угля без доступа воздуха — образуется много летучих продуктов, из которых наряду с другими веществами извлекается бензол.

Советские ученые открыли способы получения бензола из неароматических углеводородов. Н. Д. Зелинский показал, что бензол легко образуется из циклогексана при каталитическом воздействии платины или палладия и температуре около $300^\circ C$:



Было установлено также, что при соответствующих катализаторах и нагревании *n*-гексан может превращаться в бензол:



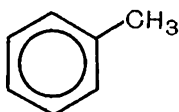
Реакции получения бензола из предельных углеводородов и циклопарафинов приобрели сейчас в связи с возрастающей потребностью в этом веществе большое практическое значение.

- ? 1. Какое противоречие существует между структурной формулой Кекуле и свойствами бензола и как это противоречие объясняет электронная теория?
- ▲ 2. Структурную формулу бензола нередко изображают в виде шестиугольника с окружностью внутри. Что, по-вашему, эта окружность выражает?
3. Как распознать на основании химических свойств три жидкости: бензол C_6H_6 , гексан C_6H_{14} и гексен C_6H_{12} ?
4. Приведите примеры реакций, показывающих сходство бензола: а) с предельными, б) непредельными углеводородами. В чем заключается различие в проявлении общих свойств?
5. При изучении неорганической химии мы рассматривали реакции замещения, в которых взаимодействуют и получаются в результате реакции сложные и простые вещества. При нитровании бензола вступают в реакцию и получаются в результате ее два сложных вещества. Почему же нитрование бензола относят в органической химии к типу реакций замещения (по какому основному признаку)?
6. Среди реакций, рассмотренных при характеристике бензола, найдите две, по направлению противоположные друг другу. Выразите их одним химическим уравнением. Укажите условия, при которых процесс идет преимущественно в ту или иную сторону.
7. Как получить бензол, исходя из метана? Составьте уравнения реакций и укажите условия, при которых они могут быть осуществлены.
8. Составьте структурную формулу гексахлорбутадиена-1,3. Какое предположение вы можете высказать о горючести этого вещества?

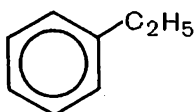
§ 18. ГОМОЛОГИ БЕНЗОЛА

Строение гомологов бензола. Бензол, как и другие ранее рассмотренные углеводороды, начинает соответствующий гомологический ряд.

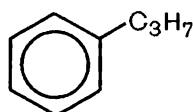
Гомологи его могут рассматриваться как продукты замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на различные углеводородные радикалы. Пользуясь далее изображением общей π -электронной системы молекулы в виде окружности и не обозначая, как это принято, атомов водорода в бензольном ядре, приведем формулы ближайших гомологов бензола:



Метилбензол
(толуол)



Этилбензол

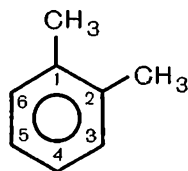


Пропилбензол

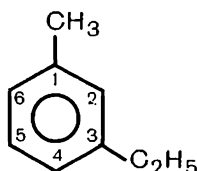
Сравните состав этих соединений. Убедитесь, что в данном ряду соблюдается гомологическая разность CH_2 .

Для наименования веществ, в молекулах которых с бензольным ядром соединено несколько углеводородных радикалов, атомы углерода в формулах нумеруют и при помощи цифр в назва-

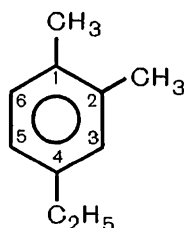
нии вещества указывают положение замещающих групп, например:



1,2-Диметил-
бензол



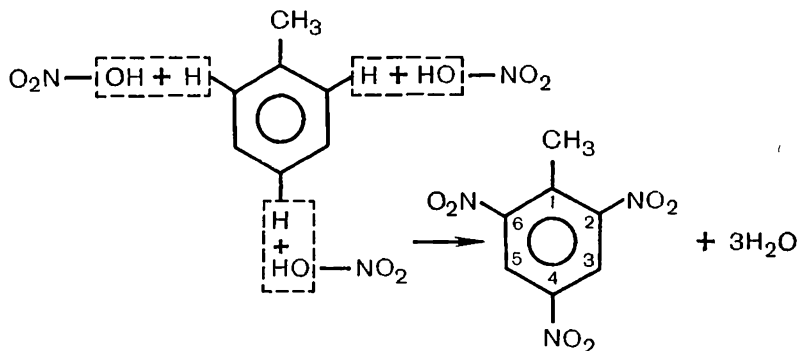
1-Метил-
3-этилбензол



1,2-Диметил-
4-этилбензол

Химические свойства homologов бензола. Будучи во многом сходными по свойствам с бензолом, его homologи имеют и свои особенности. Убедимся в этом на некоторых примерах.

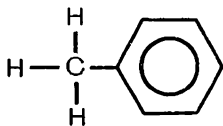
При нитровании в жестких условиях в молекулу бензола и толуола $C_6H_5-CH_3$ можно ввести три нитрогруппы. Оказывается, толуол нитруется несколько легче, чем бензол. При этом образуется 2,4,6-тринитротолуол — взрывчатое вещество, известное под названием *тола*, или *тротила*:



Большая реакционная способность бензольного ядра в положениях 2,4,6 объясняется влиянием на него радикала $-CH_3$.

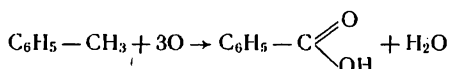
На данном примере мы можем особенно наглядно убедиться, что влияние атомов в молекулах взаимно.

Толуол можно рассматривать не только как бензол, в молекуле которого атом водорода замещен на метильную группу, но и как метан, в молекуле которого атом водорода заменен ароматическим радикалом фенилом $-C_6H_5$:




Метан, мы знаем, очень устойчив к действию окислителей. Если же раствор перманганата калия мы прильем к толуолу и смесь нагреем, то заметим, что фиолетовый раствор постепенно обесцвечивается. Это происходит потому, что группа $-\text{CH}_3$ в толуоле подвергается окислению.

При действии раствора перманганата калия на толуол метильная группа окисляется в карбоксильную, образуется бензойная кислота. Заменяя условно окислитель атомами кислорода, эту реакцию можно выразить уравнением:



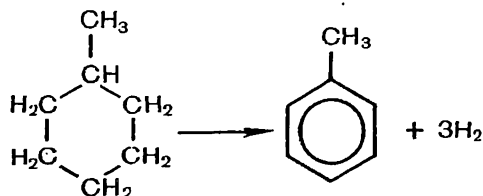
Таким образом, на опытах мы убеждаемся, что в толуоле метильная группа влияет на бензольное ядро, облегчая течение реакций замещения (в положениях 2, 4, 6), а бензольное ядро влияет на метильную группу, обуславливая меньшую устойчивость ее к действию окислителей.

В основе этого явления лежит влияние друг на друга электронных структур атомов. Повышение реакционной способности бензольного ядра в самом общем виде можно объяснить так. Метильная группа, как мы знаем, находясь в соединении, смещает от себя электроны связи (вспомните объяснение правила Марковникова). Смещая в толуоле электронную пару к бензольному ядру ($\text{CH}_3 \rightarrow$ ) , она нарушает равномерное расположение в нем π -электронного облака. В положениях 2,4,6 возрастает электронная плотность, эти места и подвергаются «атаке» заместителями.

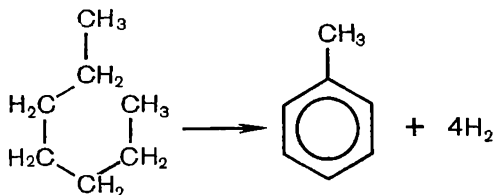
Кроме нитрования, ароматические углеводороды вступают и в другие реакции, свойственные бензолу. Они могут реагировать, например, с галогенами (по месту атомов водорода в бензольном ядре и в боковой цепи), присоединять водород и т. п. Составьте самостоятельно уравнения этих реакций.

Применение и получение. Гомологи бензола используются в качестве растворителей, а также для производства красителей, лекарств, взрывчатых веществ, душистых веществ и т. д. Получают их из продуктов коксования каменного угля, а также, подобно бензолу, из парафинов и циклопарафинов — гомологов циклогексана.

Например, толуол может быть получен дегидрированием метилциклогексана:



или циклизацией и одновременным дегидрированием *n*-гептана:



? 9. Выведите общую формулу углеводородов гомологического ряда бензола.
 ▲ 10. Углеводород имеет формулу C₇H₈. Он не обесцвечивает бромную воду, но присоединяет водород, превращаясь при этом в метилциклогексан. Напишите структурную формулу этого углеводорода.

11. Составьте структурные формулы ароматических углеводородов, изомерных пропилбензолу, и назовите их.

12. При полимеризации (тримеризации) пропина $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ получается гомолог бензола. Составьте уравнение реакции и назовите продукт.

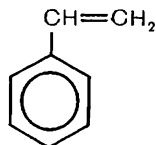
13. При взаимодействии толуола с бромом в зависимости от условий реакции происходит замещение водорода в бензольном ядре или метильной группе. В каком направлении, по-вашему, пойдет реакция: а) в присутствии катализатора; б) при освещении смеси веществ? Как вы мотивируете свой ответ?

14. Какой объем водорода (в пересчете на н.у.) образуется при превращении гептана массой 200 г в толуол? Больше или меньше выделится водорода при превращении такой же массы гексана в бензол?

15. Этилциклогексан может быть превращен дегидрированием в ароматический углеводород. В какой именно? Составьте уравнение реакции.

16. Составьте уравнение реакции дегидрирования 1,3,5-триметилциклогексана в ароматический углеводород. Назовите продукт реакции.

17. У бензола могут быть производные не только с предельными, но и с непредельными боковыми цепями. Простейший из них стирол (жидкость):



Он обесцвечивает бромную воду, раствор перманганата калия. Составьте уравнение первой из этих реакций. Является ли стирол гомологом бензола? Производным какого углеводорода еще можно считать это вещество?

§ 19. МНОГООБРАЗИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ. ВЗАИМОСВЯЗЬ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ

Мы ознакомились с несколькими группами углеводородов. Многообразие углеводородов далеко не исчерпывается рассмотренными примерами. Среди непредельных углеводородов, например, могут быть соединения, содержащие несколько двойных или несколько тройных связей, а также соединения, в молекулах которых присутствуют одновременно и двойные и тройные связи. Среди ароматических соединений имеется большое количество веществ, в молекулах которых содержатся не одно, а несколько бензольных ядер.

На примере углеводов — веществ, образованных только двумя химическими элементами, — мы убедились, сколь безграничным может быть разнообразие органических соединений. Нам понятны теперь и причины этого явления. Они заключаются прежде всего в свойстве атомов углерода соединяться в цепи — нормальные и разветвленные, образовывать циклы, устанавливать химические связи — простые (ординарные), кратные (двойные, тройные) и ароматические. Мы узнали, что многообразие органических соединений проявляется в форме существования гомологических рядов и явления изомерии.

И еще один важный вывод из изученного мы должны сделать. Все рассмотренные нами гомологические ряды углеводов не разобщены друг с другом, а находятся в родстве, связаны взаимными переходами. Из предельных углеводов могут быть получены непредельные; из циклопарафинов — ароматические; непредельные углеводороды превращаются в предельные, и т. д.

Известные вам взаимные переходы между гомологическими рядами углеводов можно свести в следующую схему:



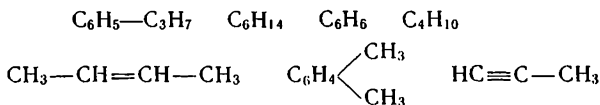
Химическими способами могут быть осуществлены и иные переходы от одного ряда к другому, не показанные на схеме. В исследовании взаимных превращений углеводов основное значение имеют работы советского ученого, академика Н. Д. Зелинского и его научной школы.

Николай Дмитриевич Зелинский
(1861—1953)



Профессор Московского университета, академик, Герой Социалистического Труда. Основатель самой крупной в Советском Союзе школы химиков-органиков. Синтезировал большое число углеводов и других органических соединений. Открыл каталитическое превращение циклопарафинов в ароматические углеводороды, каталитический крекинг углеводов нефти, осуществил синтез бензола из ацетилена на активированном угле. Один из создателей современной теории катализа. Много исследований провел в области химии белка. Изобрел универсальный противогаз.

18. Укажите, к каким гомологическим рядам относятся следующие углеводороды:



19. Приведите общие формулы известных вам гомологических рядов. Вещества каких гомологических рядов при одинаковом числе атомов в молекулах изомерны друг другу?

20. Какие виды изомерии вам известны? Приведите соответствующие примеры.

21. Какие виды гибридизации валентных электронных облаков вы знаете? Приведите примеры соответствующих соединений. Как вид гибридизации влияет на направленность химических связей углеродного атома?

22. Какие химические свойства характерны для углеводородов, содержащих в молекулах: а) простые, б) кратные, в) ароматические связи? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

23. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих взаимопревращения углеводородов, указанные стрелками на схеме.

24. Составьте уравнения реакций, подтверждающих возможность получения различных углеводородов — парафинов, циклопарафинов, непредельных и ароматических, исходя из углерода и водорода. При каких условиях может быть осуществлена каждая из предлагаемых вами реакций?

5. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изученные нами углеводороды представляют интерес не только как соединения, на примере которых могут быть рассмотрены основные теоретические вопросы органической химии. Они имеют большое народнохозяйственное значение, так как служат важнейшим видом сырья для получения почти всей продукции современной промышленности органического синтеза и широко используются в энергетических целях.

Наиболее важные источники углеводородов — это природный и попутный нефтяной газы, нефть, каменный уголь.

§ 20. ПРИРОДНЫЙ И ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗЫ

Природный газ. О природном газе мы уже многое знаем, так как подробно изучали метан, который является основной составной частью этого газа. Кроме метана, в природном газе присутствуют ближайшие его гомологи — этан, пропан, бутан. Чем выше молекулярная масса углеводорода, тем обычно меньше его содержится в природном газе. Состав природного газа различных месторождений неодинаков. Средний состав его (в процентах по объему) следующий:

| CH_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | C_4H_{10} | C_5H_{12} | N_2 и др. газы |
|---------------|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 80—97 | 0,5—4,0 | 0,2—1,5 | 0,1—1,0 | 0—1,0 | 2—13 |

В качестве горючего природный газ имеет большие преимущества перед твердым и жидким топливом. Теплота сгорания его значительно выше, при сжигании он не оставляет золы, продукты сгорания значительно более чистые в экологическом отношении.

Природный газ широко используется на тепловых электростанциях, в заводских котельных установках, различных промышленных печах: доменных, мартеновских, стекловаренных и др. Сжигание природного газа в доменных печах позволяет сократить расход кокса, снизить содержание серы в чугуне и значительно повысить производительность печи. Известно, какое большое значение приобрело использование природного газа в домашнем хозяйстве. В настоящее время он начинает применяться в автотранспорте (в баллонах под высоким давлением), что

позволяет экономить бензин, снижать износ двигателя и благодаря более полному сгоранию топлива сохранять чистоту воздушного бассейна.

Природный газ — важный источник сырья для химической промышленности, и роль его в этом отношении будет возрастать. Вам уже известно, что из метана получают водород, ацетилен, сажу. Дегидрированием этана получают этилен, на основе которого осуществляется много разнообразных синтезов. Используются и другие углеводороды, содержащиеся в природном газе.

Попутный нефтяной газ. Попутный нефтяной газ по своему происхождению тоже является природным газом. Особое название он получил потому, что находится в залежах вместе с нефтью — он растворен в ней и находится над нефтью, образуя газовую «шапку». При извлечении нефти на поверхность он вследствие резкого падения давления отделяется от нее.

Прежде попутный газ не находил применения и тут же на промысле сжигался. В настоящее время его все в большей степени улавливают, так как он, как и природный газ, представляет собой хорошее топливо и ценное химическое сырье. Возможности использования попутного газа даже значительно шире, чем природного, так как наряду с метаном в нем содержатся значительные количества других углеводородов: этана, пропана, бутана, пентана. Поэтому путем химической переработки попутного газа можно получить больше веществ, чем из природного газа.

Чтобы использование попутного газа было рациональным, его разделяют на смеси более узкого состава.

Смесь пентана, гексана и других углеводородов, жидких при обычных условиях (они частично улетучиваются из нефти с газами), образует так называемый *газовый бензин*. Далее отделяется *смесь пропана с бутаном*. После выделения газового бензина и пропан-бутановой смеси остается так называемый *сухой газ*, состоящий преимущественно из метана и этана.

Газовый бензин, содержащий летучие жидкие углеводороды, применяется как добавка к бензинам для лучшего их воспламенения при запуске двигателя. Пропан и бутан в сжиженном состоянии широко используются в качестве горючего в быту и в автомобильном транспорте. Сухой газ, по составу сходный с природным, используется для получения ацетилена, водорода и других веществ, а также в качестве топлива.

Из попутного газа извлекают для химической переработки и индивидуальные углеводороды: этан, пропан, *n*-бутан и др. Из них получают непредельные углеводороды. Вспомните, посредством каких реакций это может быть осуществлено.

- ? 1. Составьте уравнения реакций получения из природного газа (метана) водорода, сажи, ацетилена, хлорпроизводных.
- ▲ 2. Какие продукты выделяют из попутного нефтяного газа и для чего их используют?

3. Как вы объясните, почему газовый бензин легче воспламеняется в двигателе, чем обычный?

4. Приведите несколько уравнений реакций, показывающих возможные направления химического использования бутана попутного нефтяного газа.

§ 21. НЕФТЬ. НЕФТЕПРОДУКТЫ

Физические свойства и состав нефти. Нефть — маслянистая горючая жидкость обычно темного цвета со своеобразным запахом; она немного легче воды и в воде не растворяется.

Что нефть в основном смесь углеводородов, легко убедиться на опыте. Если нагревать ее в приборе, изображенном на рисунке 26, то можно заметить, что перегоняется она не при определенной температуре, что характерно для индивидуальных веществ, а в широком интервале температур. Сначала при умеренном нагревании перегоняются преимущественно вещества с небольшой молекулярной массой, обладающие более низкой температурой кипения, затем при более высокой температуре начинают перегоняться вещества с большей молекулярной массой.

Состав нефтей неодинаков. Но все они обычно содержат три вида углеводородов — парафины (преимущественно нормального строения), циклопарафины (нафтены) и ароматические, хотя соотношение этих углеводородов в нефтях различных месторождений бывает разное. Например, нефть Мангышлака богата предельными углеводородами, нефть в районе Баку — циклопарафинами.

Помимо углеводородов, в меньших количествах в нефти содержатся органические соединения, в состав которых входят

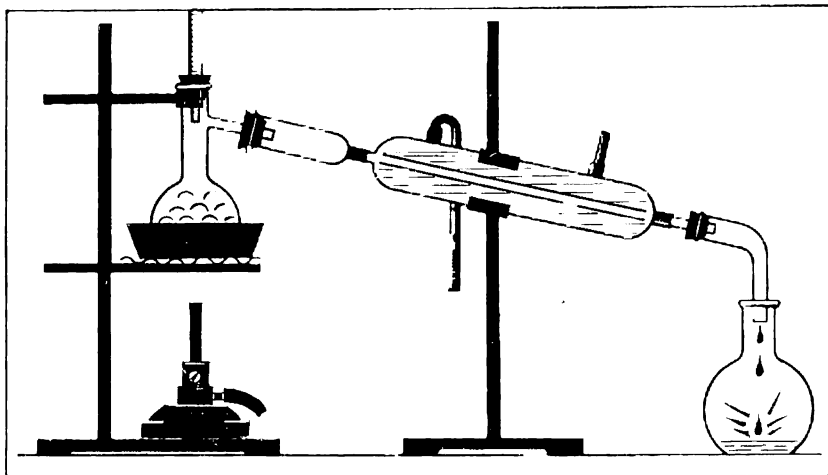


Рис. 26. Перегонка нефти в лаборатории.

кислород, азот, сера и другие элементы. Имеются и высокомолекулярные соединения в виде смол и асфальтовых веществ. Всего нефть содержит сотни различных соединений.

Нефтепродукты и их применение. Так как нефть — смесь углеводородов различной молекулярной массы, имеющих разные температуры кипения, то перегонкой ее разделяют на отдельные фракции (дистилляты), из которых получают *бензин*, содержащий углеводороды $C_5—C_{11}$, кипящие в интервале от 40 до 200 °С, *лигроин*, содержащий углеводороды $C_8—C_{14}$ с температурой кипения от 150 до 250 °С, *керосин*, включающий углеводороды $C_{12}—C_{18}$ с температурой кипения от 180 до 300 °С, и далее *газойль*. Это так называемые *светлые нефтепродукты*.

Бензин применяется в качестве горючего для автомашин и самолетов с поршневыми двигателями. Он используется также как растворитель масел, каучука, для очистки тканей и т. д. *Лигроин* является горючим для тракторов. *Керосин* — горючее для тракторов, реактивных самолетов и ракет. *Газойль* используется в качестве горючего для дизелей.

После отгонки из нефти светлых продуктов остается вязкая черная жидкость — *мазут*. Из него путем дополнительной перегонки получают смазочные масла: автотракторные, авиационные, дизельные и др. Кроме переработки на смазочные масла, мазут подвергается химической переработке на бензин (см. далее), а также применяется как жидкое топливо в котельных установках.

Из некоторых сортов нефти выделяют смесь твердых углеводородов — *парафин*; смешивая твердые и жидкие углеводороды, получают *вазелин*. Вспомните, какие применения парафина и вазелина вам уже известны.

Детонационная стойкость бензинов. Одной из важнейших характеристик всякого бензина как жидкого горючего является его детонационная стойкость.

Чтобы понять явление детонации, вспомним, как работает автомобильный двигатель внутреннего сгорания. В цилиндр двигателя засасывается смесь паров бензина с воздухом, смесь сжимается поршнем и поджигается посредством электрической искры. Образующиеся при сгорании углеводородов газы расширяются и совершают работу. Чем сильнее сжимается смесь паров бензина с воздухом, тем большую мощность развивает двигатель и тем относительно меньше он расходует горючего. Оказалось, однако, что не все сорта бензинов выдерживают сильное сжатие. Некоторые углеводороды при сжатии воспламеняются преждевременно и сгорают с чрезвычайно большой скоростью, со взрывом. От удара взрывной волны о поршень появляется резкий стук в цилиндре, происходит сильный износ деталей, мощность двигателя падает. Это взрывное сгорание бензина носит название детонации.

Наименьшей стойкостью к детонации обладают парафины нормального строения. *Углеводороды разветвленные, а также непредельные и ароматические более устойчивы к детонации*; они допускают более сильное сжатие горючей смеси и, следовательно, позволяют конструировать более мощные двигатели.

Для количественной характеристики детонационной стойкости бензинов выработана *октановая шкала*. Каждый углеводород и каждый сорт бензина характеризуется определенным октановым числом. Октановое число *изооктана* (2,2,4-триметилпентана), обладающего высокой детонационной стойкостью, принято за 100. Октановое число *n*-гептана, чрезвычайно легко детонирующего, принято за 0. Смеси гептана и изооктана имеют октановые числа, равные содержанию (в процентах) изооктана в них. Пользуясь такой шкалой, определяют октановые числа бензинов. Если говорят, что бензин имеет октановое число 76, то это значит, что он допускает такое же сжатие в цилиндре без детонации, как смесь из 76% изооктана и 24% гептана.

Бензины, извлекаемые из нефти, имеют сравнительно низкие октановые числа, особенно если они богаты парафинами. Применяя специальные способы переработки, с которыми мы далее ознакомимся, получают бензины с более высокими октановыми числами.

? 5. Можно ли состав нефти выразить одной молекулярной формулой? Ответ поясните.

▲ 6. Укажите примерные температурные интервалы, в которых кипят: а) бензин, б) лигроин, в) керосин.

7. Что такое: а) детонация, б) октановое число?

8. Как строение углеводородов влияет на их детонационную стойкость?

9. Назовите важнейшие нефтепродукты и укажите области их применения.

■ Узнайте, какой марки бензин применяется на автомашинах вашего завода, колхоза, школы. Каково его октановое число?

§ 22. ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Ознакомимся теперь, как в промышленности получают нужные народному хозяйству нефтепродукты.

Природная нефть всегда содержит воду, минеральные соли и разного рода механические примеси. Поэтому, прежде чем поступить на переработку, природная нефть подвергается обезвоживанию, обессоливанию и ряду других предварительных операций.

Перегонка нефти. Способ получения нефтепродуктов путем отгонки из нефти одной фракции за другой, подобно тому как это осуществляется в лаборатории (с. 82), для промышленных условий неприемлем. Он очень непроизводителен, требует больших затрат и не обеспечивает достаточно четкого распределения углеводородов по фракциям в соответствии с их молекулярной массой. Всех этих недостатков лишен способ перегонки нефти на непрерывно действующих трубчатых установках (рис. 27).

Установка состоит из трубчатой печи для нагревания нефти и ректификационной колонны, где нефть разделяется на фракции (дистилляты) — отдельные смеси углеводородов в соответствии с их температурами кипения — бензин, лигроин, керосин и т. д.

В трубчатой печи расположен в виде змеевика длинный тру-

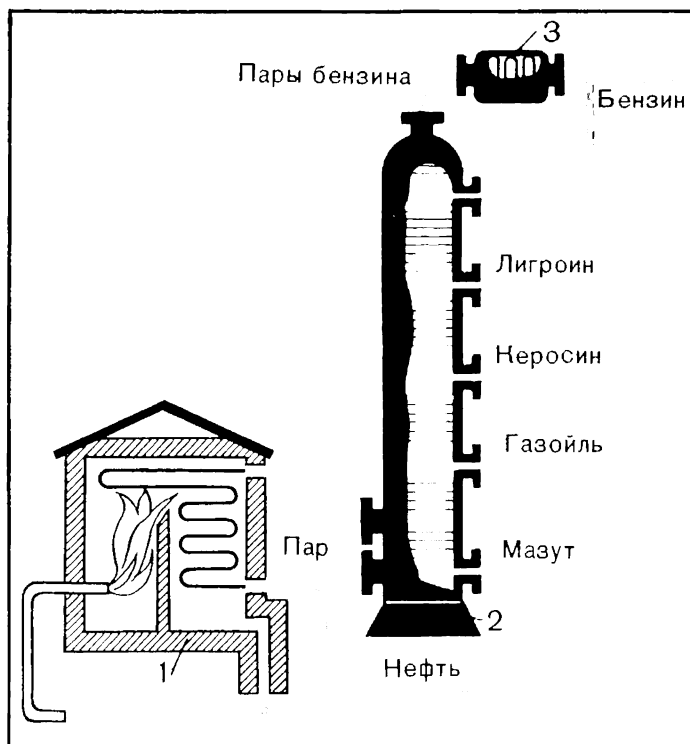


Рис. 27. Схема трубчатой установки для непрерывной перегонки нефти:

1 — трубчатая печь; 2 — ректификационная колонна; 3 — холодильник.

бопровод. Печь обогревается горящим мазутом или газом. По трубопроводу непрерывно подается нефть, в нем она нагревается до $320\text{--}350^\circ\text{C}$ и в виде смеси жидкости и паров поступает в ректификационную колонну.

Ректификационная колонна — стальной цилиндрический аппарат высотой около 40 м. Она имеет внутри несколько десятков горизонтальных перегородок с отверстиями, так называемых тарелок. Пары нефти, поступая в колонну, поднимаются вверх и проходят через отверстия в тарелках. Постепенно охлаждаясь при своем движении вверх, они сжижаются на тех или иных тарелках в зависимости от температур кипения. Углеводороды менее летучие сжижаются уже на первых тарелках, образуя *газойлевую* фракцию, более летучие углеводороды собираются выше и образуют *керосиновую* фракцию, еще выше собирается *лигроиновая* фракция, наиболее летучие углеводороды выходят в виде паров из колонны и образуют *бензин*. Часть бензина подается

обратно в колонну для орошения, что способствует охлаждению и конденсации поднимающихся паров.

Жидкая часть нефти, поступающей в колонну, стекает по тарелкам вниз, образуя *мазут*. Чтобы облегчить испарение летучих углеводородов, задерживающихся в мазуте, снизу навстречу стекающему мазуту подают перегретый пар.

Образующиеся фракции на определенных уровнях выводятся из колонны. Далее они подвергаются очистке от примесей при помощи серной кислоты, щелочи и другими способами. На нефтеперегонных установках часто не получают отдельно лигроин и керосин, а отбирают общую лигроино-керосиновую фракцию — фракцию *реактивного топлива*.

Мазут, остающийся в результате перегонки, представляет собой ценную смесь большого количества тяжелых углеводородов. Он, как было сказано, подвергается дополнительной перегонке с целью получения смазочных масел. Чтобы мазут в процессе перегонки можно было разделять на фракции, его, очевидно, необходимо нагреть не до 350°C , как было при перегонке нефти, когда он оставался жидким, а значительно выше. Но, оказывается, молекулы углеводородов, входящих в состав мазута, не выдерживают столь сильного нагревания и начинают разлагаться. Поэтому процесс ведут при пониженном давлении на так называемых *вакуумных установках*. В этих условиях углеводороды мазута переходят в парообразное состояние при более низкой температуре без разложения.

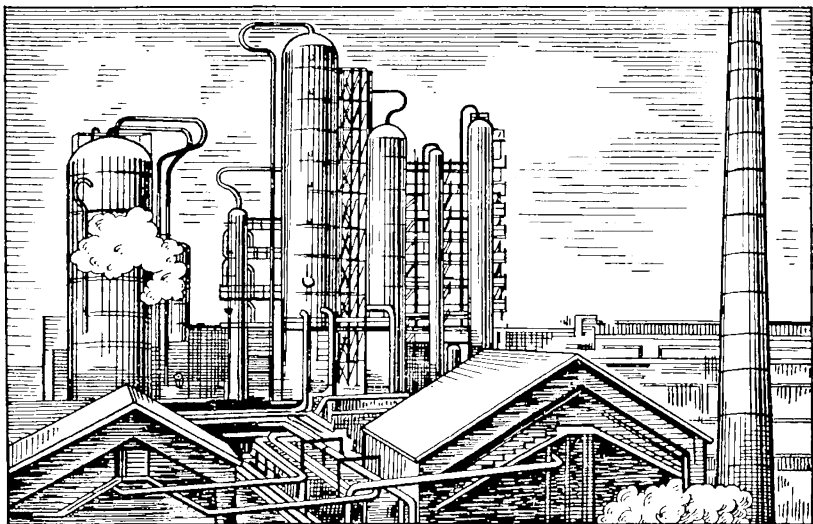


Рис. 28. Общий вид атмосферно-вакуумной установки. На переднем плане — трубчатая печь.

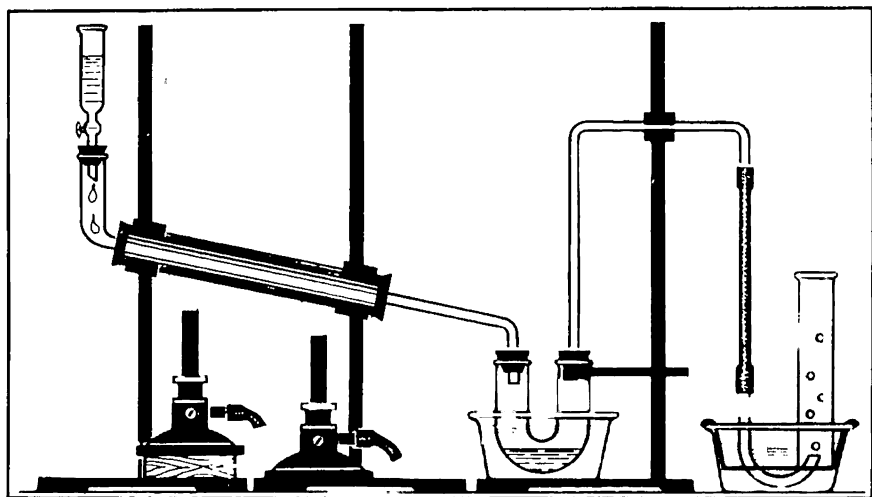


Рис. 29. Крекинг керосина в лаборатории.

Вакуум-установка по внешнему виду напоминает установку для перегонки нефти. Сначала мазут нагревается в трубчатой печи, затем он поступает в ректификационную колонну. В результате процессов, подобных рассмотренным выше, пары мазута разделяются в колонне на фракции, дающие после очистки те или иные смазочные масла. Со дна колонны отводится неперегоняющаяся часть мазута — *гудрон*.

Установки для перегонки нефти и мазута обычно строят совместно, как *атмосферно-вакуумные* установки. На атмосферной части производят перегонку нефти, на вакуумной — перегонку мазута (рис. 28).

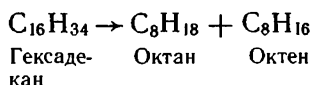
Крекинг нефтепродуктов. Получаемый при перегонке нефти бензин не может удовлетворить все возрастающий спрос на него. Перед нефтеперерабатывающей промышленностью встала серьезная задача — найти дополнительные источники получения бензина. Откуда же может быть получен бензин, если все легкокипящие углеводороды нефти уже извлечены из нее при перегонке?

Вспомним, что мазут нельзя перегонять при атмосферном давлении, так как молекулы его при высокой температуре начинают разлагаться. В этом явлении и лежит источник дополнительного получения бензина. Если крупные молекулы углеводородов при сильном нагревании разлагаются на более мелкие, значит, таким путем могут быть получены молекулы, отвечающие бензиновой фракции. Ознакомимся с этим явлением на опыте.

В нагреваемую на сильном пламени железную трубку будем впускать из воронки по каплям керосин или смазочное масло (рис. 29). Мы заметим, что вскоре в U-образной трубке будет

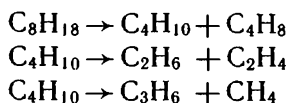
собираться жидкость, а в цилиндре над водой — газ. Это признак того, что в трубке идет химическая реакция. Такой вывод может быть подтвержден и испытанием полученных продуктов. И жидкость и газ обесцвечивают бромную воду, тогда как исходный продукт, если он был достаточно очищен, не обесцвечивает ее.

Результаты опыта объясняются тем, что при нагревании произошел распад углеводородов, например:



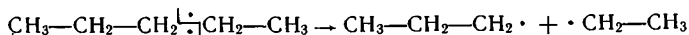
Образовалась смесь предельных и непредельных углеводородов меньшей молекулярной массы, соответствующая бензину.

Получившиеся вещества частично могут разлагаться далее, например:

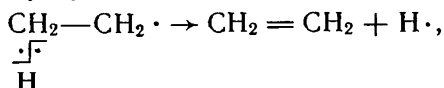


Подобные реакции приводят к образованию газообразных веществ, которые мы также обнаружили в опыте.

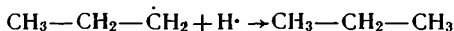
Разложение углеводородов под действием высокой температуры идет через образование свободных радикалов. Рассмотрим этот процесс на примере пентана. Под влиянием сильного нагревания химические связи в молекуле становятся менее прочными, какие-то из них разрываются с образованием свободных радикалов:



Частицы с неспаренными электронами, как мы знаем, недолговечны, они должны стабилизироваться. Это может происходить по-разному. Например, в одних из них установится двойная связь в результате отщепления атома водорода от соседнего атома углерода:



а в других, наоборот, произойдет присоединение атомов водорода к свободным радикалам:



● Процесс разложения углеводородов нефти на более летучие вещества называется *крекингом* (англ. *cracking* — расщепление). Крекинг дает возможность значительно повысить выход бензина из нефти.

Промышленный крекинг-процесс был изобретен русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г. Практическое применение в России он получил лишь после Великой Октябрьской социалистической революции.

Существуют два основных вида крекинга — термический, когда расщепление углеводородов производится при высокой температуре, и каталитический, идущий с применением катализаторов.

Термический крекинг осуществляют в промышленности, пропуская нефтепродукты, например мазут, через трубчатую печь, где он нагревается примерно до 470—550 °С под давлением в несколько мегапаскалей (чтобы углеводороды оставались по возможности в жидком состоянии). При этих условиях происходит крекинг углеводородов — идут реакции, подобные приведенным выше. Чтобы

разделить образующуюся смесь жидких и газообразных веществ, продукты крекинга направляют в ректификационную колонну.

Бензин термического крекинга существенно отличается от бензина прямой перегонки тем, что *содержит непредельные углеводороды*. Поскольку они имеют более высокие октановые числа, чем предельные, крекинг-бензин обладает большей детонационной стойкостью, чем бензин прямой перегонки. Однако такой бензин менее стоек при хранении, так как непредельные углеводороды вследствие окисления и полимеризации со временем осмоляются. Эти смолообразные продукты засоряют бензопроводы, образуют нагар на стенках цилиндров, клапанах и других частях двигателя. Чтобы сделать крекинг-бензин более стойким при хранении, добавляют вещества — антиокислители, препятствующие его осмолению. Газы термического крекинга богаты непредельными углеводородами (рис. 30).

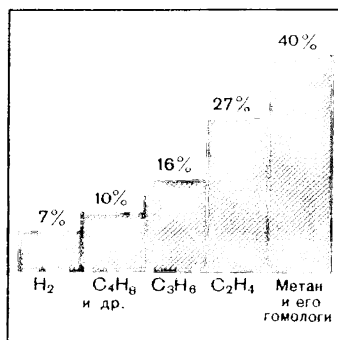


Рис. 30. Примерный состав газов одного из видов термического крекинга

Чем выше температура крекинга, тем сильнее дробятся молекулы, тем больше образуется газов, богатых непредельными соединениями. Поэтому иногда высокотемпературный крекинг нефтепродуктов (его называют *пиролизом*) осуществляют специально для получения газообразных непредельных углеводородов. Процесс в таком случае ведут при температуре 650—750 °С.

Каталитический крекинг проводят в присутствии природных или синтетических алюмосиликатов. Применение катализатора позволяет вести процесс при несколько более низкой температуре (450—500 °С), с большей скоростью и получать бензин более высокого качества.

В условиях каталитического крекинга наряду с реакциями расщепления идут реакции *изомеризации*, т. е. превращения углеводородов нормального строения в углеводороды разветвленные. Непредельных углеводородов здесь образуется меньше, чем

при термическом крекинге. Это влияет на качество образующегося бензина, так как наличие разветвленных углеводородов сильно повышает его октановое число, а уменьшение количества непредельных соединений делает бензин более устойчивым при хранении.

Техническое осуществление каталитического крекинга было делом очень сложным. Катализатор в процессе крекинга быстро покрывался нелетучими продуктами разложения углеводородов, как говорят, закоксовывался и уже через несколько минут терял свою активность. Приходилось прекращать крекинг и восстанавливать активность катализатора путем выжигания отложившегося кокса.

Крекинг-процесс, казалось, не имел перспектив для своего развития. Но тут на помощь пришло инженерное искусство. Были сконструированы установки, работающие по принципу *циркуляции катализатора* (из реактора катализатор непрерывно поступает в регенератор, где восстанавливает свою активность, после чего также непрерывно вновь поступает в реактор). Кроме того, был осуществлен способ ведения процесса в *кипящем слое* (известный вам по производству серной кислоты). Вот как устроены и работают установки этого типа (рис. 31).

Поступающее из трубчатой печи сырье (газойль) смешивается с нагретым пылевидным катализатором, испаряется и по трубопроводу непрерывно поступает в реактор. Так как емкость реактора велика, скорость потока в нем резко уменьшается и частицы катализатора образуют неплотный слой, в котором они интенсивно перемешиваются, как в кипящей жидкости. Здесь и происходит основной процесс крекинга.

Продукты крекинга поднимаются в верхнюю часть реактора, проходят через очистители, где освобождаются от увлеченных частичек катализатора, и поступают далее на ректификацию.

Катализатор, покрывающийся в процессе крекинга продуктами разложения, непрерывно удаляется из реактора, он подхватывается потоком воздуха и выносится им в регенератор.

В регенераторе, снова по принципу кипящего слоя, происходит выжигание примесей с катализатора. Затем он вновь поступает в реактор, смешиваясь по пути с потоком сырья.

Термический и каталитический крекинг относятся к так называемым *вторичным процессам нефтепереработки*, т. е. переработки не самой нефти, а фракций, полученных в результате ее *первичной переработки*. К вторичным относятся и другие каталитические процессы, например риформинг нефтепродуктов.

Риформинг — это процесс ароматизации бензинов, осуществляемый путем нагревания их в присутствии платинового катализатора. В этих условиях идут реакции превращения *парафинов и циклопарафинов в ароматические углеводороды*, вследствие чего октановое число бензинов существенно повышается. Процессы ароматизации применяются и для получения индивидуальных арома-

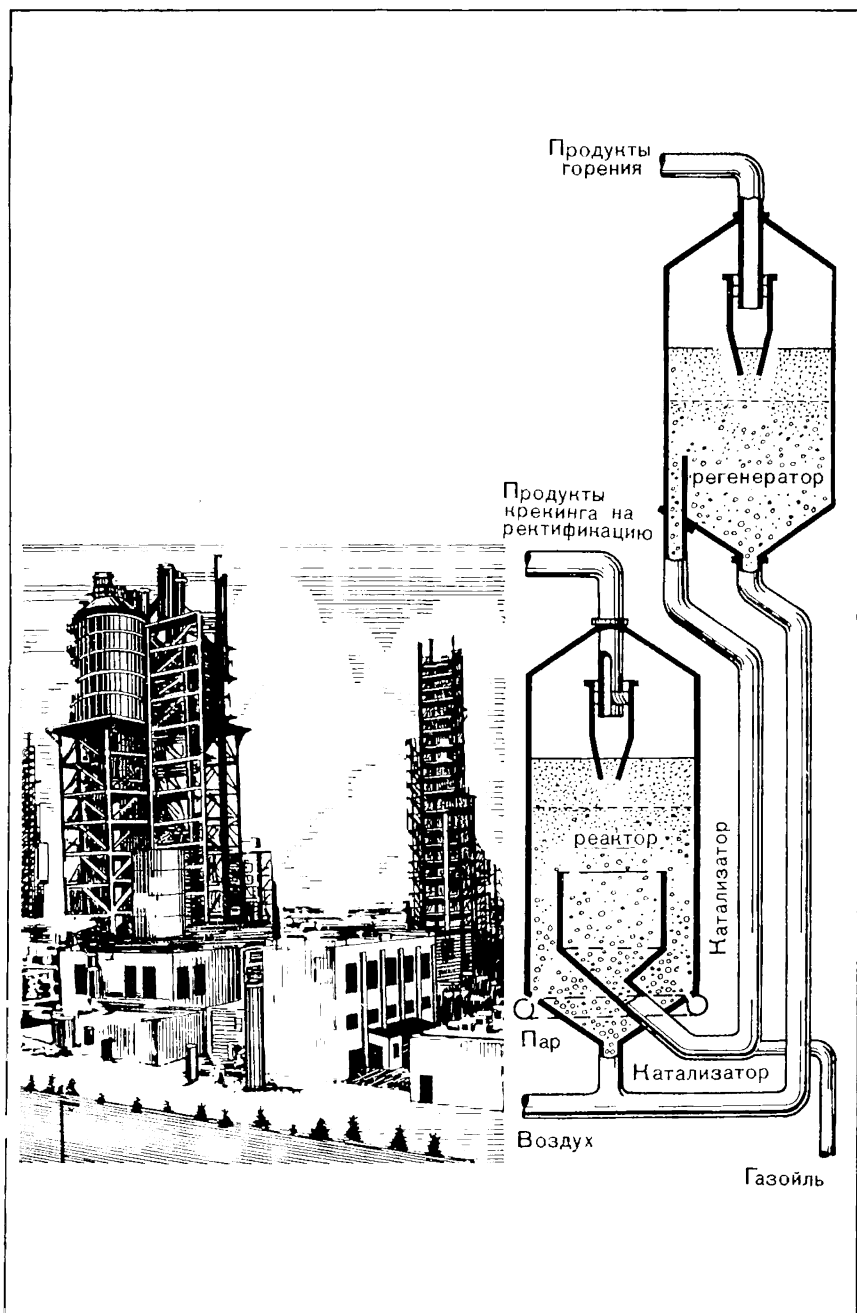


Рис. 31. Установка каталитического крекинга в кипящем слое.

тических углеводов из бензиновых фракций нефти. Вспомните, при каких реакциях, например, могут быть получены бензол и толуол из неароматических углеводов.

Путем химической переработки углеводов нефти и газа в настоящее время получают многочисленные органические вещества, нужные народному хозяйству. Этим занята специальная отрасль производства — нефтехимическая промышленность. С процессами нефтехимии мы часто будем встречаться при изучении способов получения органических веществ.

При все возрастающих масштабах добычи и переработки нефти большое значение приобретает охрана окружающей среды от загрязнения нефтепродуктами. Причины загрязнения могут быть различными — утечка нефти при перевозке ее морскими судами и другими видами транспорта, поступление нефтепродуктов со сточными водами предприятий в водоемы и др. Растекаясь тонким слоем по поверхности воды, нефтепродукты нарушают ее газообмен с атмосферой, лишая растительные и животные организмы акватории нормальных условий жизнедеятельности. Для предупреждения подобных явлений принимают различные меры безопасности. Например, на нефтеперерабатывающих заводах строят очистные сооружения — пруды, в которые нефтепродукты и другие органические соединения разрушаются микроорганизмами.

Еще более опасно загрязнение воздушного бассейна вредными продуктами сгорания нефтепродуктов на промышленных энергоустановках, тепловых электростанциях, автомобильном транспорте. Сернистые и азотсодержащие вещества, имеющиеся в нефтепродуктах (вспомните элементный состав нефтей), при сгорании образуют оксиды серы и азота, которые вызывают коррозию аппаратуры, а поступая в атмосферу и распространяясь с воздушными потоками, они губительно действуют на все живое. С целью удаления этих химических элементов нефтепродукты подвергают *гидроочистке* — нагреванию на катализаторе в присутствии водорода. При этом сернистые и азотсодержащие вещества разрушаются, образуются сероводород H_2S и аммиак NH_3 , от которых можно избавиться. Сероводород идет на производство серы и серной кислоты. Серная кислота, получаемая из «отхода» производства, оказывается значительно более дешевой, чем производимая на основе колчедана.

Существуют и другие меры защиты окружающей среды на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах.

? 10. Какие физические явления лежат в основе разделения нефти на фракции?

▲ 11. В чем сходство и в чем различие между крекинг-процессом и перегонкой нефти?

12. Составьте уравнения некоторых реакций, протекающих при крекинге углеводорода $C_{12}H_{26}$.

13. При каких условиях осуществляются: а) термический крекинг, б) каталитический крекинг?
14. Чем существенно различается состав газов термического и каталитического крекинга?
15. В чем состоят особенности высокотемпературного крекинга (пиролиза)? Для чего он предназначается?
16. Сравните по составу и детонационной стойкости бензин прямой перегонки и крекинг-бензин. Как практически различить эти два сорта бензина?
17. Какие общие с другими производствами научные принципы вы можете указать в работе установки каталитического крекинга нефтепродуктов?
18. Что такое ароматизация углеводородов? С какой целью она осуществляется?
19. Составьте уравнение реакции динонилсульфида $C_9H_{19}-S-C_9H_{19}$ с водородом, идущей с образованием нонана и сероводорода, и уравнения реакций получения серной кислоты из сероводорода.

§ 23. КОКСОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Важным источником промышленного получения ароматических углеводородов наряду с переработкой нефти является коксование каменного угля.

Процесс коксования можно провести в лаборатории (рис. 32). Если каменный уголь сильно нагревать в железной трубке без доступа воздуха, то через некоторое время можно будет наблюдать выделение газов и паров. В U-образной трубке конденсируются смола, имеющая неприятный запах, и над ней вода, содержащая аммиак. Проходящие далее газы собираются в сосуде над водой. В железной трубке после опыта остается кокс. Собранный газ хорошо горит, его называют коксовым газом.

Таким образом, при нагревании каменного угля без доступа

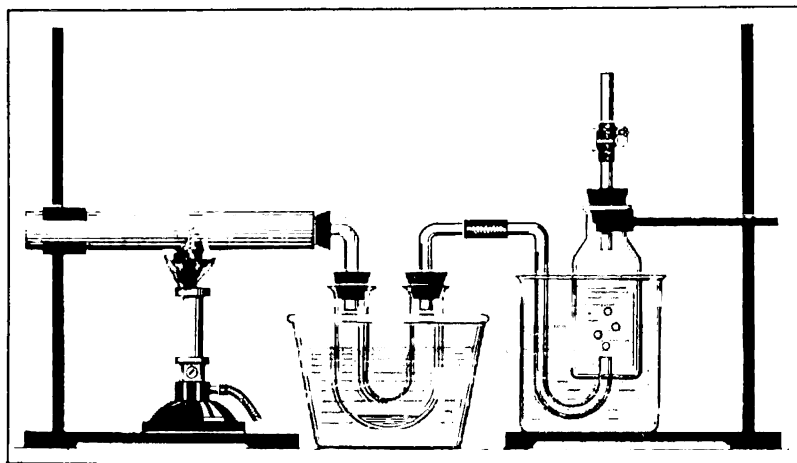


Рис. 32. Коксование каменного угля в лаборатории.

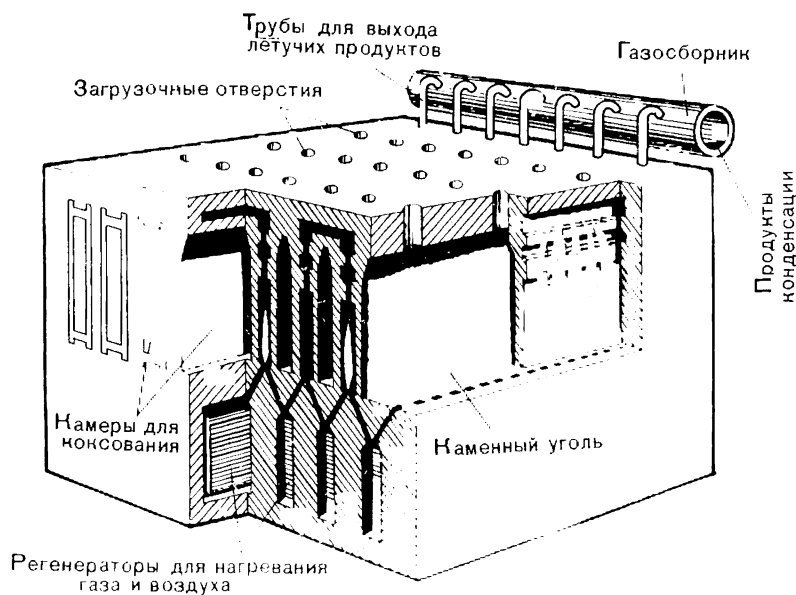
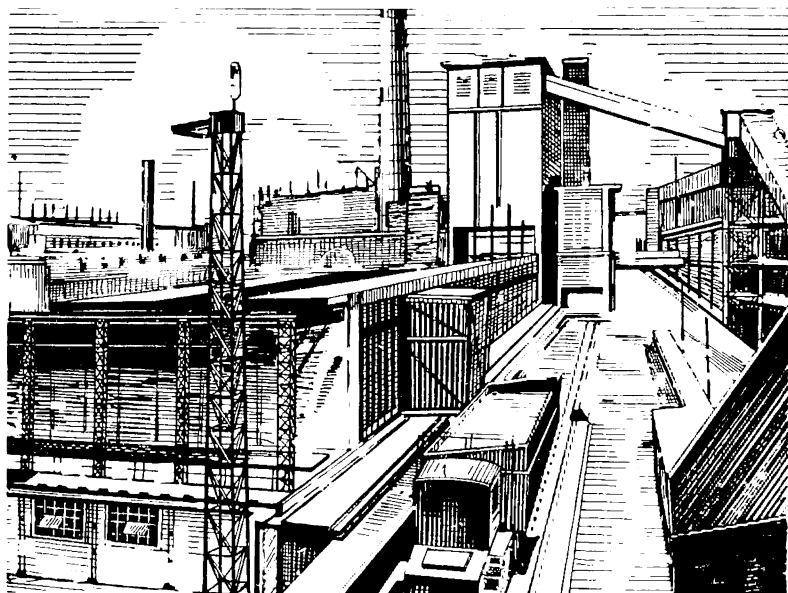


Рис. 33. Батарея коксовых печей.

воздуха образуются четыре основных продукта: кокс, каменноугольная смола, аммиачная вода, коксовый газ.

Коксохимическое производство в основе своей имеет много общего с лабораторным опытом коксования угля, оно как бы воспроизводит его в крупных масштабах.

Промышленная коксовая печь (рис. 33) состоит из длинной узкой камеры, в которую сверху через отверстия загружают каменный уголь, и отопительных простенков, в каналах которых сжигают газообразное топливо (коксовый или доменный газ). Несколько десятков таких камер образуют батарею коксовых печей. Для достижения высокой температуры горения газ и воздух предварительно нагревают в регенераторах, расположенных под камерами, подобно тому как это осуществляется в мартеновском способе производства стали.

При нагревании до 1000 °С сложные органические вещества, входящие в состав каменного угля, претерпевают химические превращения, в результате которых образуются кокс и летучие продукты.

Процесс коксования длится около 14 ч. После того как он закончится, образовавшийся кокс — «коксовый пирог» — выгружают из камеры в вагон и затем гасят водой или инертным газом; в камеру загружают новую партию угля, и процесс коксования начинается снова.

После остывания кокс сортируют и направляют на металлургические заводы для доменных печей.

Летучие продукты выводятся через отверстия вверх камер и поступают в общий газосборник, где из них, как в нашем опыте, конденсируются смола и аммиачная вода.

Из несконденсировавшегося газа извлекают аммиак и легкие ароматические углеводороды (главным образом бензол). С целью извлечения аммиака газ пропускают через раствор серной кислоты; образующийся сульфат аммония используется в качестве азотного удобрения.

Ароматические углеводороды выделяют путем поглощения их растворителем и последующей отгонки из образующегося раствора.

Из каменноугольной смолы путем фракционирования получают гомологи бензола, фенол (карболовую кислоту), нафталин и многие другие вещества.

Коксовый газ после очистки применяется в качестве топлива в промышленных печах, так как содержит много горючих ве-

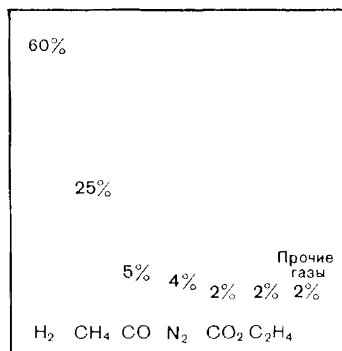


Рис. 34. Примерный состав коксового газа

ществ (рис. 34). Он используется и как химическое сырье. Например, из коксового газа выделяют водород для различных синтезов.

На коксохимических заводах процесс коксования угля в камерах осуществляется периодически. Как и всякий периодический процесс, он имеет недостатки. Основные из них вы можете подметить сами. Ученые и технологи работают сейчас над созданием непрерывного процесса коксования каменного угля.

? 20. Зная состав коксового газа (рис. 34), укажите, для получения каких органических веществ, по вашему мнению, он может быть использован.

▲ 21. Почему при периодической работе камер переработку газа на коксохимическом заводе оказывается возможным осуществлять по непрерывному методу?

22. Аммиак содержится в аммиачной воде как в растворенном состоянии, так и в виде солей. Какой способ вы предложили бы для более полного извлечения аммиака из аммиачной воды?

23. Почему камеры коксовых печей делают узкими, а не широкими, ведь в последнем случае можно было бы загружать в них большее количество каменного угля?

24. Какие общие научные принципы можно отметить в коксохимическом производстве?

25. Охарактеризуйте все известные вам промышленные способы получения ароматических углеводородов.

26. Обобщите известные вам сведения о составе и возможном использовании: а) природного газа, б) попутного нефтяного газа, в) газов термического и каталитического крекинга, г) коксового газа.

6. СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

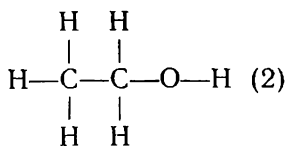
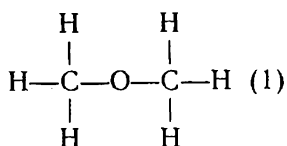
До сих пор мы изучали органические вещества, образованные двумя элементами — углеродом и водородом. Известно много веществ, в состав которых наряду с этими элементами входит кислород. Из них рассмотрим прежде всего класс спиртов.

§ 24. СТРОЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Строение этилового спирта. Особенности строения веществ этого класса выясним на примере известного их представителя — этилового спирта.

Этиловый спирт C_2H_6O — бесцветная жидкость со своеобразным запахом, легче воды (плотность его $0,8 \text{ г/см}^3$), кипит при температуре $78,3^\circ\text{C}$, хорошо растворяется в воде и сам является растворителем многих неорганических и органических веществ.

Зная молекулярную формулу спирта и валентность элементов, попытаемся изобразить его строение. Мы сможем написать две структурные формулы:



Какая же из этих двух формул отвечает строению молекулы этилового спирта?

Сопоставляя формулы, мы замечаем, что если справедлива первая из них, то в молекуле спирта все атомы водорода соединены с атомами углерода, и можно предполагать, что они одинаковы по свойствам. Если же истинна вторая формула, то один атом водорода в молекуле соединен с атомом углерода через кислород и он, по-видимому, будет отличаться от других водородных атомов. Оказывается, можно проверить опытом, одинаковы или различны по свойствам атомы водорода в спирте.

Поместим в пробирку со спиртом (не содержащим воды) кусочек натрия. Тотчас же начинается реакция, сопровождающаяся выделением газа. Нетрудно установить, что это водо-

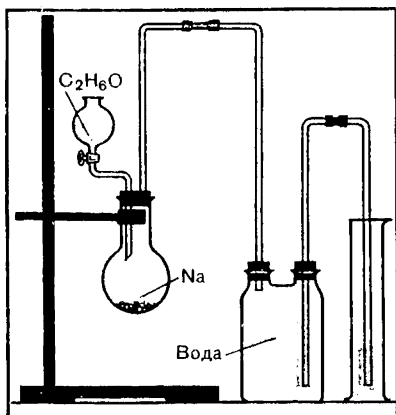


Рис. 35. Количественный опыт получения водорода из этилового спирта.

род. При помощи другого, более сложного опыта можно определить, сколько атомов водорода выделяется при реакции из каждой молекулы спирта. В колбу с мелкими кусочками натрия (рис. 35) приливается по каплям из воронки определенное количество спирта, например 0,1 моль (4,6 г). Выделяющийся из спирта водород вытесняет воду из двугорлой склянки в цилиндр. Объем вытесненной воды в цилиндре соответствует объему выделившегося водорода.

Опыт показывает, что из 0,1 моль спирта удается получить (в пересчете на нормальные условия) около 1,12 л водорода. Это означает, что из 1 моль спирта

натрий вытесняет 11,2 л, т. е. 0,5 моль водорода.

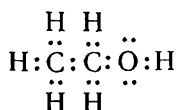
Иначе говоря, из каждой молекулы спирта натрием вытесняется только один атом водорода. Формула (1) не дает объяснения такому факту. Согласно этой формуле все атомы водорода равноценны. Наоборот, формула (2) отражает наличие одного атома, находящегося в особом положении: он соединен с атомом углерода через кислород; можно заключить, что именно этот атом водорода связан менее прочно. Он и вытесняется натрием. Следовательно, вторая из приведенных формул и будет структурной формулой этилового спирта.

Чтобы подчеркнуть, что в молекуле спирта содержится гидроксильная группа (гидроксогруппа) —ОН, соединенная с углеводородным радикалом, молекулярную формулу этилового спирта часто пишут так:

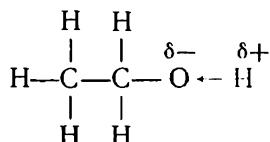


Возникает вопрос: почему же в молекуле спирта атом водорода, соединенный с углеводородным радикалом через кислород, обладает особыми свойствами? Очевидно, здесь мы снова встречаемся с влиянием атомов друг на друга. Чтобы понять сущность этого влияния, обратимся к электронному строению молекулы.

Характер связей С—С и С—Н нам уже хорошо известен — это ковалентные σ -связи. Атом кислорода образует с атомом водорода и с углеводородным радикалом такие же связи, при этом его наружный электронный слой дополняется до октета. Формулу спирта в таком случае можно изобразить так:



Однако распределение электронной плотности в молекуле спирта не такое равномерное, как в углеводородах. Связь О—Н полярная, так как наибольшая электронная плотность ее смещена к атому кислорода, как элементу более электроотрицательному. Атом водорода оказывается как бы более свободным от электронов, менее связанным с молекулой и поэтому может сравнительно легко вытесняться натрием. Смещение электронной плотности можно показать в формуле следующим образом:



О пространственном расположении атомов в молекуле спирта дают представление модели, изображенные на рисунке 36. Как видим, атом кислорода образует ковалентные связи с другими атомами под некоторым углом друг к другу, а не по прямой линии. Вспомним, что в наружном электронном слое его наряду с двумя спаренными *s*-электронами и двумя спаренными *p*-электронами имеются два неспаренных *p*-электрона. Оси этих электронных облаков взаимно перпендикулярны. В направлении их и образуются ковалентные связи атома кислорода с другими атомами (фактически вследствие гибридизации и действия других факторов валентный угол несколько отклоняется от прямо-

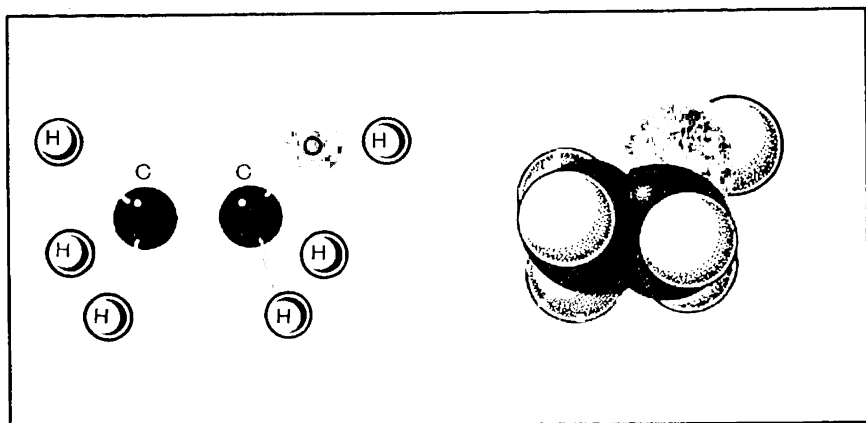
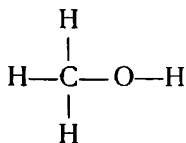


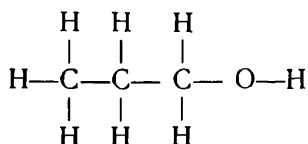
Рис. 36. Модели молекулы этилового спирта.

го). Как вы знаете, и молекула воды имеет подобное пространственное строение.

Гомологический ряд спиртов. Этиловый спирт — один из членов гомологического ряда. Другие спирты ряда имеют аналогичное химическое и электронное строение. Первый член ряда — метиловый спирт:



Ближайший следующий гомолог этилового спирта — пропиловый спирт:



Сведения о гомологическом ряде спиртов приведены в таблице 3.

Убедитесь, что в этом ряду соблюдается гомологическая разность состава молекул на группу атомов CH_2 .

В молекулах спиртов может содержаться не одна, а две и больше гидроксильных групп.

Как мы уже видели на примере реакции с натрием и убедимся еще далее, наличие гидроксильных групп в молекулах обуславливает характерные химические свойства спиртов, т. е. их химическую функцию. Такие группы атомов называются *функциональными группами*.

● **Спиртами** называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом.

Они могут рассматриваться поэтому как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода заменены на гидроксильные группы. Спирты приведенного выше ряда можно считать *производными предельных углеводородов*, в молекулах которых один атом водорода заменен на гидроксильную группу. Это гомологический ряд *предельных одноатомных спиртов*. Общая формула веществ этого ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, или $\text{R}-\text{OH}$.

Обратимся сначала к изучению одноатомных спиртов.

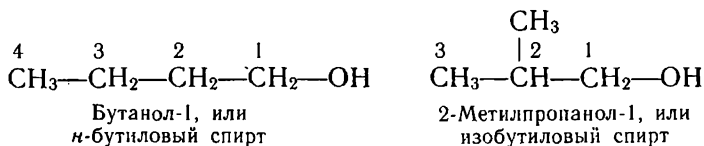
Т а б л и ц а 3. Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов

| Название спирта | Формула | Температура кипения (в °C) |
|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Метиловый (метанол) | CH_3OH | 64,7 |
| Этиловый (этанол) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 78,3 |
| Пропиловый (пропанол-1) | $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | 97,2 |
| Бутиловый (бутанол-1) | $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | 117,7 |
| Амиловый (пентанол-1) | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ | 137,8 |
| Гексиловый (гексанол-1) | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ | 157,2 |
| Гептиловый (гептанол-1) | $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ | 176,3 |
| И т. д. | | |

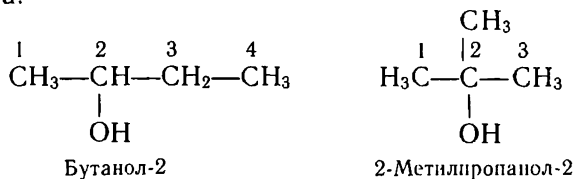
Согласно систематической номенклатуре названия спиртов производятся от названий соответствующих углеводородов с добавлением суффикса **-ол**; цифрой указывают атом углерода, при котором находится гидроксильная группа (табл. 3). *Нумерацию углеродных атомов начинают с того конца, к которому ближе функциональная группа.*

Изомерия спиртов обуславливается как изомерией углеродного скелета, так и положением гидроксильной группы. Рассмотрим ее на примере бутиловых спиртов.

В зависимости от строения углеродного скелета изомерами будут два спирта — производные бутана и изобутана:



В зависимости от *положения гидроксильной группы* при том и другом углеродном скелете возможны еще два изомерных спирта:



Водородная связь между молекулами. Физические свойства спиртов. Вы, несомненно, обратили внимание, что, в отличие от ранее рассматривавшихся предельных и непредельных углеводородов, в данном гомологическом ряду нет газообразных веществ, уже первый член ряда — метиловый спирт — жидкость.

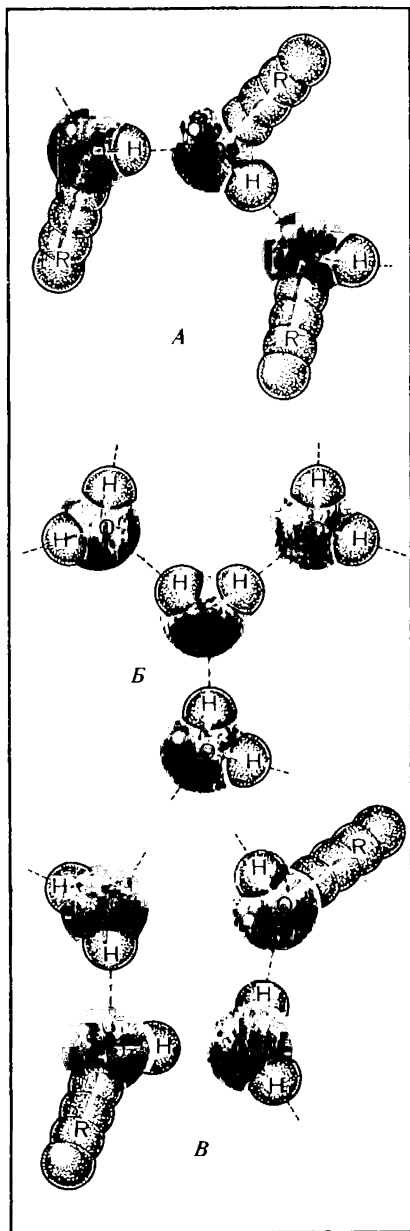
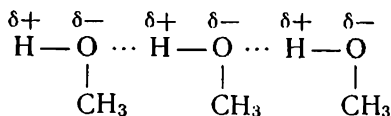


Рис. 37. Образование водородных связей между молекулами:
 А — спирта; Б — воды; В — воды и спирта.

Как можно объяснить такое повышение температур кипения веществ? Может быть, тем, что при вступлении атома кислорода в молекулу сильно возрастает молекулярная масса вещества? Но у метилового спирта молекулярная масса — 32, у пропана — 44, однако метиловый спирт — жидкость, а пропан — газ. У хлорметана CH_3Cl молекулярная масса — 50,5, однако и он представляет собой газообразное вещество.

Тогда что же удерживает молекулы метилового спирта, сами по себе довольно легкие, в жидком состоянии?

В молекулах спирта, как мы выяснили, углеводородный радикал и атом водорода находятся с атомом кислорода не на одной прямой, а под некоторым углом друг к другу. У атома кислорода имеются еще свободные электронные пары. Поэтому он может взаимодействовать с атомом водорода другой молекулы, имеющим некоторый положительный заряд в результате смещения электронов к атому кислорода (рис. 37, А). Так между атомами возникает водородная связь, которая обозначается в формулах точками:



Прочность водородной связи значительно меньше обычной ковалентной связи (примерно в 10 раз).

За счет водородных связей молекулы спирта оказываются ассоциированными, как бы прилипшими друг к другу. Поэтому

на разрыв этих связей необходимо затратить дополнительную энергию, чтобы молекулы стали свободными и вещество приобрело летучесть. Это и является причиной более высокой температуры кипения всех спиртов по сравнению с соответствующими углеводородами.

Теперь можно понять, почему вода при такой небольшой молекулярной массе имеет необычно высокую температуру кипения (рис. 37, Б).

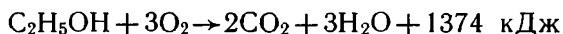
Водородные связи могут устанавливаться и между молекулами спирта и воды (рис. 37, В). Именно этим объясняется растворимость спиртов в отличие от углеводородов, которые из-за малой полярности связей С—Н не образуют с водой водородных связей и поэтому не растворяются в ней.

Но растворимость спиртов в воде разная (вспомним, что члены гомологических рядов при сходстве свойств имеют и индивидуальные различия). Если к равным объемам воды в стаканчиках мы прильем по одинаковому объему (например, по 5 мл) метилового, этилового, пропилового, бутилового и амилового спиртов и перемешаем жидкости, то заметим, что первые три спирта растворяются полностью, а бутиловый и особенно амиловый спирты растворяются в меньшей степени. Понижение растворимости можно объяснить тем, что, чем больше углеводородный радикал в молекуле спирта, тем труднее гидроксильной группе удержать такую молекулу в растворе за счет образования водородных связей (углеводороды в воде нерастворимы).

- ? 1. Составьте структурные формулы всех изомерных спиртов, отвечающих формуле $C_5H_{11}OH$.
- ▲ 2. Составьте структурные формулы следующих спиртов: а) 2-метилбутанола-1, б) 3,3-диметилпентанола-2.
3. Температуры кипения спиртов возрастают с увеличением числа атомов углерода в молекуле и понижаются при разветвлении углеродного скелета. Объясните эти закономерности.
4. Объясните, почему с повышением молекулярной массы одноатомных спиртов растворимость их в воде понижается.
5. Почему изомерные вещества, имеющие общую формулу C_2H_6O , кипят при разной температуре?
6. В жидком аммиаке существуют водородные связи между молекулами. Как вы объясните это явление? Изобразите схему образования связей.

§ 25. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Химические свойства. Как вещества, содержащие углерод и водород, спирты горят при поджигании, выделяя теплоту, например:

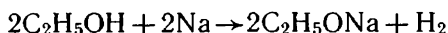


Однако при горении у них наблюдаются и различия.

Нальем по 1 мл различных спиртов в фарфоровые чашки

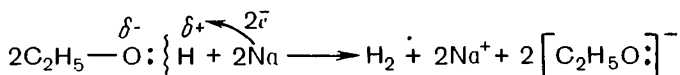
и подожжем жидкости. Мы заметим, что спирты — первые члены ряда — легко воспламеняются и горят синеватым, почти несветящимся пламенем, спирты большей молекулярной массы горят светящимся пламенем, и после сгорания их в чашках остается черный налет. Дайте объяснение этим явлениям.

Из свойств, обусловленных наличием функциональной группы OH, мы уже знаем о взаимодействии этилового спирта с натрием:



Продукт замещения водорода в этиловом спирте называется *этилатом натрия*, он может быть выделен после реакции в твердом виде. Так же реагируют со щелочными металлами другие растворимые спирты, образуя соответствующие *алкоголяты*. Составьте для примера уравнение реакции образования пропилата натрия.

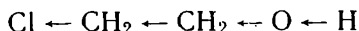
Взаимодействие спиртов с металлами идет с ионным расщеплением полярной связи O—H:



Мы можем сказать, что в подобных реакциях у спиртов проявляются кислотные свойства — отщепление водорода в виде протона. Однако к классу кислот спирты не причисляют, так как степень диссоциации их крайне незначительна, даже меньше, чем у воды, их растворы не изменяют окраски индикаторов.

Понижение степени диссоциации спиртов по сравнению с водой можно объяснить влиянием углеводородного радикала: смещение радикалом электронной плотности связи C—O в сторону атома кислорода ведет к увеличению на последнем частичного отрицательного заряда, вследствие чего он прочнее удерживает атом водорода.

Степень диссоциации спиртов можно повысить, если в молекулу ввести заместитель, притягивающий к себе электроны химической связи. Так, степень диссоциации 2-хлорэтанола $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ возрастает в несколько раз по сравнению с этанолом (этиловым спиртом). Это можно объяснить следующим образом:



Атом хлора смещает к себе электронную плотность связи Cl—C, а атом углерода, приобретая вследствие этого частичный положительный заряд, чтобы компенсировать его, смещает в свою сторону электронную плотность связи C—C. По этой же причине электронная плотность связи C—O несколько смещается к атому углерода, а плотность связи O—H — от атома водорода к кислороду. Возможность отщепления водорода в виде протона

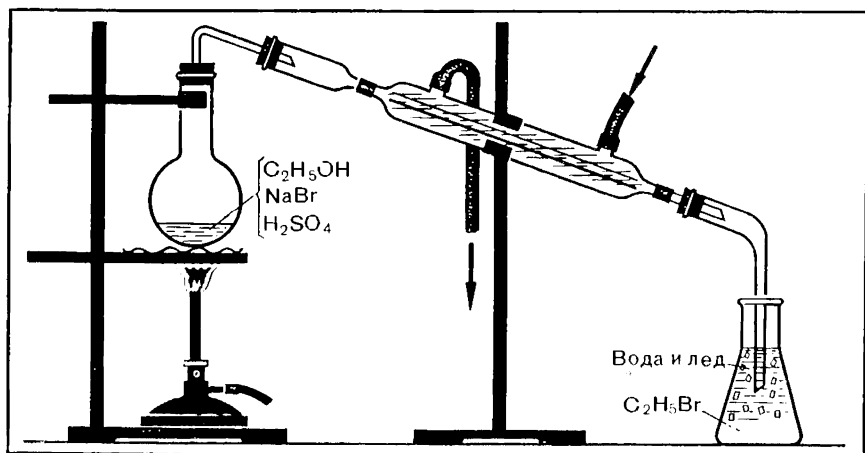
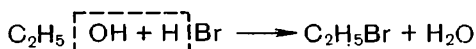


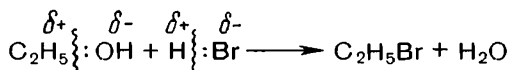
Рис. 38. Получение бромэтана из этилового спирта.

от этого возрастает, вследствие чего степень диссоциации вещества повышается.

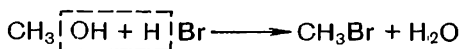
У спиртов может вступать в химические реакции не только гидроксильный атом водорода, но и вся гидроксильная группа. Если в колбе с присоединенным к ней холодильником (рис. 38) нагревать этиловый спирт с галогеноводородной кислотой, например бромоводородной (для образования бромоводорода берут смесь бромида калия или бромида натрия с серной кислотой), то через некоторое время можно заметить, что в приемнике под слоем воды собирается тяжелая жидкость — бромэтан:



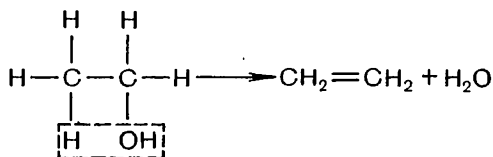
Эта реакция тоже идет с ионным расщеплением ковалентной связи C—O:



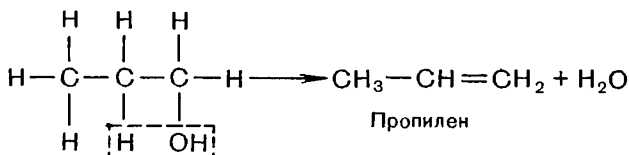
Она напоминает нам реакции оснований. Аналогично из метилового спирта образуется бромметан:



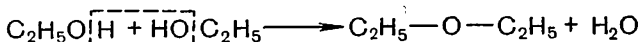
При нагревании с концентрированной серной кислотой в качестве катализатора спирты легко *дегидратируются*, т. е. отщепляют воду. Из этилового спирта при этом образуется этилен:



Дегидратация последующих гомологов приводит к получению других непредельных углеводородов:

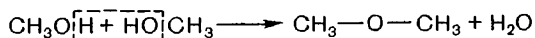


При несколько иных условиях дегидратация спиртов может происходить с отщеплением молекулы воды не от каждой молекулы спирта, а от двух молекул. Так, при более слабом нагревании этилового спирта с серной кислотой (не выше 140 °С и при избытке спирта) образуется диэтиловый эфир:

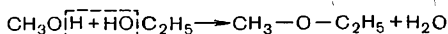


Диэтиловый эфир — летучая, легко воспламеняющаяся жидкость, применяется в качестве растворителя и в медицине для наркоза. Он относится к классу *простых эфиров* — органических веществ, молекулы которых состоят из двух углеводородных радикалов, соединенных посредством атома кислорода. Общая формула простых эфиров $\text{R}-\text{O}-\text{R}$.

Другие простые эфиры получают межмолекулярной дегидратацией гомологов этилового спирта:



Если для подобной реакции берут разные спирты, то получают эфиры несимметричного строения:



Кроме того, здесь возможно образование еще других эфиров. Назовите их и составьте уравнения реакций.

С диметиловым эфиром мы встречались, когда выясняли строение этилового спирта. Из двух возможных структур, отвечающих формуле $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, мы выбрали одну, позволяющую понять свойства спирта. Другая, не принятая нами формула, хотя она также отвечает правилам валентности, выражает строение диметилового эфира. Имея одну и ту же молекулярную формулу, эти вещества, следовательно, являются изомерами, хотя и принадлежат к разным классам органических соединений. Можно

сказать, таким образом, что *предельным одноатомным спиртам изомерны простые эфиры с тем же числом атомов углерода в молекуле*. Какой, по-вашему, эфир будет изомерен пропанолу?

Спирты оказывают негативное воздействие на организм. Особенно ядовит метиловый спирт. Самое незначительное количество его при приеме внутрь разрушает зрительный нерв и вызывает необратимую слепоту. 5—10 мл спирта вызывают сильное отравление организма, а 30 мл могут привести к смертельному исходу.

Этиловый спирт — наркотик. При приеме внутрь он вследствие высокой растворимости быстро всасывается в кровь и сильно действует на организм. Под влиянием спиртного у человека ослабевает внимание, затормаживается реакция, нарушается корреляция движения, появляется развязность, лихачество, грубость в поведении и т. д., все это делает его неприятным в обществе. Но следствия употребления алкоголя еще более опасны, так как у пьющего человека появляется привыкание, пагубное пристрастие к нему и в конце концов он тяжело заболевает алкоголизмом. Спирт поражает слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта, что ведет к возникновению гастрита, язвенной болезни желудка, двенадцатиперстной кишки. Печень, где должно происходить разрушение спирта, не справляясь с нагрузкой, начинает перерождаться, в результате возможен цирроз. Проникая в головной мозг, спирт отравляюще действует на нервные клетки, что проявляется в нарушении сознания, речи, умственных способностей, в появлении тяжелых психических расстройств и ведет к деградации личности.

Особенно опасен алкоголь для молодых людей, так как в растущем организме интенсивно протекают процессы обмена веществ и они особенно чувствительны к токсическому воздействию. Поэтому у молодых быстрее, чем у взрослых, может появиться заболевание алкоголизмом. *Все виды спиртного должны быть полностью исключены из жизни молодежи.*

Применение спиртов. На многих производствах спирты применяются в качестве растворителей. В химической промышленности они используются для разнообразных синтезов.

Метиловый спирт в больших количествах идет на получение формальдегида, используемого в производстве пластмасс, уксусной кислоты и других органических веществ. В настоящее время разрабатывается много новых технологических процессов на основе использования метилового спирта как исходного продукта, поэтому значение его в промышленном производстве нужных народному хозяйству веществ и материалов будет все более возрастать.

Перспективным считается использование метилового спирта в качестве моторного топлива, так как добавка его к бензину повышает октановое число горючей смеси и снижает образование вредных веществ в выхлопных газах.

Этиловый спирт в больших количествах идет на производство

синтетического каучука. Окислением спирта получают пищевую уксусную кислоту. Путем его дегидратации готовят диэтиловый (медицинский) эфир, взаимодействием с хлороводородом получают хлорэтан, используемый для местной анестезии. Спирт применяется при изготовлении многих лекарств. В парфюмерии он идет на изготовление духов и одеколонов. В некоторых странах его используют в качестве добавки к моторному топливу для повышения октанового числа горючего.

? 7. Вычислите, сколько граммов метилового спирта сгорело, если при этом образовался оксид углерода (IV) объемом 56 л (в пересчете на н.у.).

▲ 8. Какой объем воздуха (измеренного при н.у.) необходим для сжигания этилового спирта массой 23 г? Сколько молей оксида углерода (IV) и воды при этом получится?

9. Как объяснить проявление спиртами кислотных свойств?

10. Какой максимальный объем водорода (н.у.) может быть вытеснен натрием из 230 г этилового спирта?

11. Назовите металл, с которым спирты, по вашему мнению, будут реагировать энергичнее, чем с натрием. Составьте уравнение реакции в ионном виде.

12. Степень диссоциации 2,2-дихлорэтанола $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ выше, чем 2-хлорэтанола $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. Объясните почему.

13. При пропускании хлороводорода через метиловый спирт образуется галогенопроизводное метана. Составьте уравнение реакции и назовите это вещество.

14. Как получить хлорэтан исходя из этилового спирта? Как еще можно получить это вещество? Приведите уравнения реакций.

15. Составьте уравнения реакций образования: а) 1-бромпропана исходя из соответствующего спирта, б) метилата натрия.

16. При нагревании смеси этилового и пропилового спиртов с концентрированной серной кислотой образуется смешанный этилпропиловый эфир. Составьте уравнение этой реакции. Какие еще эфиры в данном случае могут образоваться?

17. Посредством каких реакций пропанол-1 можно превратить в пропанол-2?

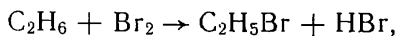
18. Определите молекулярную формулу одноатомного спирта, при внутримолекулярной дегидратации 30 г которого выделилось 9 г воды.

§ 26. СПИРТЫ КАК ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ. ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МЕТАНОЛА

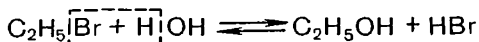
Генетическая связь между спиртами и углеводородами. Выше мы установили, что спирты могут рассматриваться как гидроксильные производные углеводородов. Их можно отнести также к частично окисленным углеводородам, так как, кроме углерода и водорода, они содержат еще кислород.

Непосредственно заменить атом водорода на гидроксильную группу или внедрить атом кислорода в молекулу углеводорода довольно трудно. Проще это осуществить через галогенопроизводные.

Например, чтобы получить этиловый спирт из этана, можно сначала получить бромэтан:



а затем бромэтан превратить в спирт нагреванием с водой в присутствии щелочи:



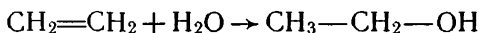
Щелочь при этом нужна, чтобы нейтрализовать бромоводород и устранить возможность реакции его со спиртом, т. е. сместить химическое равновесие в сторону образования нужного продукта.

Подобным же образом метиловый спирт можно получить из метана:



Промышленного значения такой способ получения спиртов не имеет, им пользуются лишь в лабораториях. Но он важен в теоретическом отношении, так как показывает генетическую связь между предельными углеводородами, галогенопроизводными углеводородов и спиртами.

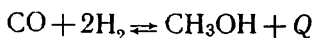
Спирты связаны генетически и с непредельными углеводородами. Поскольку непредельные углеводороды — доступное сырье современного органического синтеза, они часто используются в промышленности для получения этилового спирта и его гомологов. Например, этанол получают при гидратации этилена:



Реакция идет при температуре 280—300 °С и давлении 7—8 МПа в присутствии ортофосфорной кислоты в качестве катализатора.

Промышленный синтез метанола. Метиловый спирт, очевидно, нельзя получить гидратацией непредельного углеводорода. (Почему?) Его получают из синтез-газа, представляющего собой смесь оксида углерода (II) с водородом. Синтез-газ, как мы уже знаем, получают взаимодействием метана (природного газа) с водяным паром при высокой температуре. Составьте уравнение этой реакции.

Метиловый спирт из синтез-газа получают по реакции:



Выясним условия, которые будут оптимальными для промышленного осуществления этого синтеза.

Реакция идет в сторону уменьшения объема смеси, поэтому смещению равновесия в сторону образования нужного продукта будет способствовать повышение давления. Чтобы реакция шла с достаточной скоростью, необходимы катализатор и повышенная температура. Но так как реакция экзотермическая, слишком сильное нагревание вызовет ускорение реакции, идущей с поглощением теплоты, т. е. разложение образующегося спирта, смещение равновесия в обратном направлении. С учетом всех этих факторов определены следующие оптимальные условия промышленного

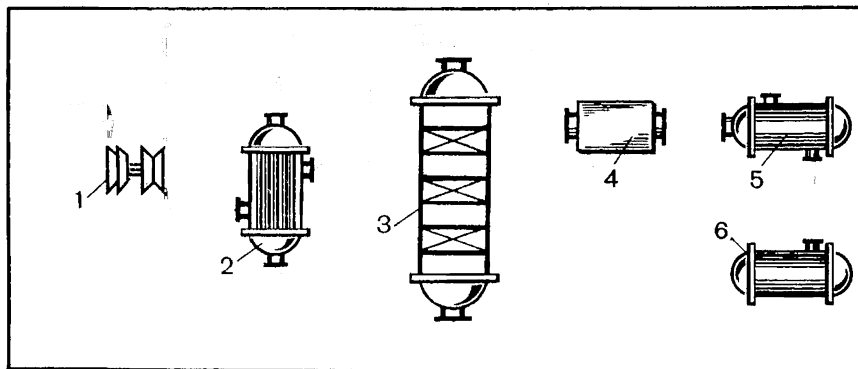


Рис. 39. Схема промышленного получения метанола:

1 — турбокомпрессор; 2 — теплообменник; 3 — колонна синтеза; 4 — холодильник-конденсатор; 5 — сепаратор; 6 — сборник метанола.

синтеза спирта: температура 250—300 °С, давление 10 МПа, применение катализатора (оксидов цинка, хрома, меди).

Поскольку реакция обратимая, исходные вещества при прохождении через реактор, естественно, реагируют не полностью. В целях экономного их использования образующийся спирт, очевидно, необходимо выделять из продуктов реакции и непрореагировавшие газы снова направлять в реактор, т. е. осуществлять *циркуляционный процесс*. Очевидно также, что в целях экономии энергетических затрат отходящие продукты экзотермической реакции следует использовать для нагревания газов, идущих на синтез.

Выяснив научные основы процесса, можем теперь обратиться к рассмотрению его технологии (рис. 39). Синтез-газ сжимают компрессором, смешивают с непрореагировавшим газом и направляют в теплообменник, где газовая смесь нагревается до нужной температуры отходящими газами. Далее смесь газов поступает в колонну синтеза, где осуществляется целевой процесс. Выходящие из колонны синтеза продукты реакции поступают в теплообменник, где они нагревают газовую смесь, идущую на синтез, затем проходят через холодильник-конденсатор и поступают далее в сепаратор. Здесь спирт отделяется от непрореагировавших газов, которые циркуляционным компрессором возвращаются в технологический процесс.

Колонны синтеза бывают разной конструкции; часто используются аналогичные по устройству колоннам синтеза аммиака. (Вспомните, как они работают.) Легко заметить, что в технологических схемах синтеза аммиака и метилового спирта много общего. Найдите эти общие признаки.

Однако есть существенное различие в осуществлении процес-

сов. При синтезе метилового спирта, в отличие от аммиака, протекают побочные реакции; в результате возможно образование многих побочных продуктов: спиртов большей молекулярной массы, диметилового и других эфиров, углеводородов и т. д. Это предъявляет особо высокие требования к подбору катализаторов. Здесь необходимы так называемые *селективные* катализаторы (лат. selectio — выбор), которые ускоряли бы целевую реакцию и подавляли другие возможные процессы. Такими свойствами и обладают оксиды цинка, хрома, меди.

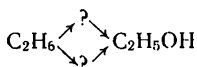
? 19. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить:
а) метанол из метана, б) бутанол-1 из бутана.

▲ 20. Приведите два способа получения этанола, исходя из этена.

21. Как исходя из пропилового спирта получить пропан? Приведите уравнения реакций.

22. Спирт пропанол-2 получают в промышленности гидратацией пропена. Согласуется ли это с правилом Марковникова? Дайте объяснение на основе электронных представлений.

23. Составьте уравнения реакций, посредством которых можно осуществить следующие превращения:



При каких условиях эти реакции могут быть осуществлены?

24. Назовите оптимальные условия промышленного синтеза метилового спирта и дайте им обоснование.

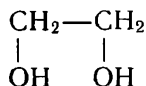
25. Какие общие научные принципы химического производства реализуются при получении метилового спирта в промышленности?

26. Предложите технологическую схему промышленного синтеза этилового спирта исходя из следующих данных: реакция гидратации этилена экзотермическая, оптимальные условия ее осуществления указаны выше, за одно прохождение через контактный аппарат превращается в спирт около 5% исходного этилена.

§ 27. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

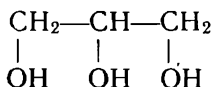
Строение и физические свойства. Многоатомные спирты содержат в молекуле несколько гидроксильных групп, соединенных с углеводородным радикалом.

Если в молекуле углеводорода заменены гидроксильными группами два атома водорода, то это *двухатомный спирт*. Простейшим представителем таких спиртов является *этиленгликоль* (этандиол-1,2):



Если в молекуле углеводорода заменены гидроксильными группами три атома водорода, то образуется *трехатомный спирт*.

Простейший представитель трехатомных спиртов — *глицерин* (пропантриол-1,2,3):



Известны спирты и большей атомности.

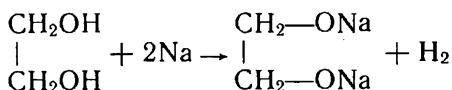
Во всех многоатомных спиртах гидроксильные группы находятся при разных атомах углерода. Получить спирт, в котором хотя бы две гидроксильные группы находились при одном атоме углерода, обычно не удается: такое соединение оказывается неустойчивым.

С неустойчивостью двух гидроксильных групп при одном атоме углерода мы встречались в неорганической химии при изучении угольной кислоты. Известно,

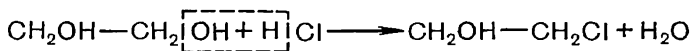
что эта кислота $\text{O}=\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ существует только в растворе; при попытке выделить в чистом виде она распадается на оксид углерода (IV) и воду.

Важнейшие представители многоатомных спиртов — этиленгликоль и глицерин — бесцветные сиропообразные жидкости сладковатого вкуса, хорошо растворимые в воде. Эти свойства присущи и другим многоатомным спиртам. Этиленгликоль ядовит.

Химические свойства. Как вещества, содержащие гидроксильные группы, многоатомные спирты имеют сходные свойства с одноатомными спиртами. Например, натрий вытесняет из них водород:



При действии галогеноводородных кислот на спирты происходит замещение гидроксильной группы:



Но многоатомные спирты обладают и особыми свойствами.

Если в пробирку с раствором щелочи прибавить несколько капель раствора медного купороса и к образовавшемуся гидроксиду меди (II) прилить глицерин, то образуется прозрачный раствор глицерата меди ярко-синего цвета (из-за сложности строения получающегося вещества формула его не приводится). Это *характерная реакция многоатомных спиртов*.

На примере многоатомных спиртов мы вновь убеждаемся в том, что количественные изменения переходят в качественные: накопление гидроксильных групп в молекуле обусловило в результате их взаимного влияния появление у спиртов новых свойств по сравнению с одноатомными спиртами.

Получение и применение. Подобно одноатомным спиртам, многоатомные спирты могут быть получены из соответствующих углеводов через их галогенопроизводные.

Наиболее употребительный многоатомный спирт — глицерин — получают расщеплением жиров (вспомните из курса биологии состав жиров), а в настоящее время все больше синтетическим способом из пропилена, образующегося при крекинге нефтепродуктов.

Этиленгликоль применяется для синтеза некоторых органических соединений, например полимера, идущего на изготовление волокон лавсан. В значительных количествах он используется для приготовления *антифризов* — низкотемпературных жидкостей.

Каждый знакомый с автоделом знает, насколько усложняется эксплуатация машин в зимних условиях, когда вода, охлаждающая двигатель, может замерзнуть и вследствие расширения серьезно повредить его. Если в воде растворить этиленгликоль, то температура замерзания такого раствора значительно понизится. Например, раствор, содержащий 25% этиленгликоля, замерзает при -12°C , а содержащий 55% этиленгликоля — только при -40°C .

Многие применения глицерина основаны на его гигроскопичности. В медицине он используется для смягчения кожи рук и приготовления мазей, в кожевенном производстве — для предохранения кож от высыхания, в текстильной промышленности — для отделки тканей с целью придания им мягкости и эластичности и т. д. Глицерин применяется для получения синтетических смол и взрывчатых веществ, например нитроглицерина.

? 27. Можно ли считать гомологом глицерина четырехатомный спирт эритрит $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$? Дайте обоснованный ответ.

▲ 28. Приведите структурные формулы ближайших гомологов: а) этиленгликоля, б) глицерина. Дайте им названия по систематической номенклатуре.

29. Как вы объясните, что этиленгликоль и глицерин — это жидкости, сравнительно высококипящие, хорошо растворимые в воде?

30. Как из 1,2,3-трихлорпропана $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ получить глицерин? Составьте уравнение реакции и укажите условия ее осуществления.

31. Какой максимальный объем водорода (измеренного при н.у.) может быть выделен натрием из глицерина, взятого в количестве 1 моль?

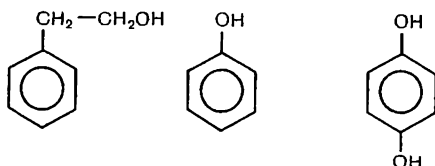
32. Как химическим способом отличить глицерин от этилового спирта?

■ Узнайте, применяются ли антифризы в автомашинах вашей местности. Ознакомьтесь с их составом, свойствами и правилами пользования.

§ 28. ФЕНОЛЫ


Подобно углеводородам с открытой цепью атомов, у ароматических углеводородов также существуют гидроксильные производные. В этих соединениях гидроксильные группы могут находиться у атомов углерода боковых цепей или быть непосред-

венно связанными с атомами углерода бензольного ядра, например:



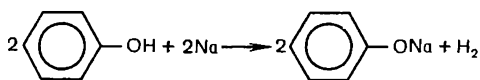
Гидроксильные производные, содержащие функциональные группы в боковой цепи, относятся к классу спиртов.

● Гидроксильные производные ароматических углеводов, в молекулах которых функциональные группы связаны с бензольным ядром, называются фенолами.

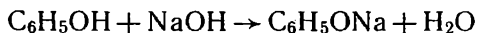
Простейшим из фенолов является одноатомное гидроксильное производное бензола C_6H_5OH , или -OH, которое и называют обычно фенолом. Модель молекулы фенола представлена на цветной таблице III.

Свойства фенола. Фенол — кристаллическое, бесцветное вещество с характерным запахом. Вследствие частичного окисления на воздухе он часто бывает розового цвета. Фенол очень легкоплавок, в чем легко убедиться, если пробирку с веществом поместить в горячую воду: фенол при этом быстро плавится (темп. пл. $42^\circ C$).

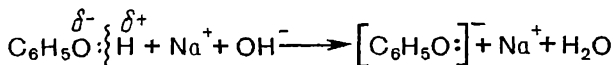
Наличие в молекуле фенола гидроксильной группы, соединенной с углеводородным радикалом, обуславливает некоторое сходство его по химическим свойствам с одноатомными спиртами. Так, если фенол слегка нагреть (до плавления) и поместить в него металлический натрий, то выделяется водород. При этом по аналогии с алкоголями образуется фенолят натрия C_6H_5ONa :



В отличие от алкоголей, фенолят получается и в том случае, если на фенол подействовать раствором щелочи; при этом твердый фенол превращается в фенолят натрия, который быстро растворяется в воде:



С учетом ионного расщепления связей уравнение приобретает следующий вид:



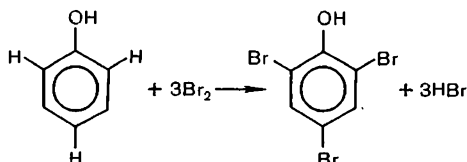
В этих реакциях проявляются кислотные свойства фенола. Степень диссоциации фенола больше, чем у воды и предельных

спиртов, поэтому его называют еще карболовой кислотой. Все же фенол — кислота слабая, даже угольная кислота более сильная, она может вытеснять фенол из фенолята натрия.

В чем же причина возрастания кислотных свойств у фенола, т. е. более легкого отщепления протона, чем у одноатомных спиртов? Так как по составу эти вещества отличаются друг от друга только углеводородными радикалами, то, очевидно, ароматический радикал фенил $\text{—C}_6\text{H}_5$, в отличие от радикала этила $\text{—C}_2\text{H}_5$, влияет на гидроксильную группу, ослабляя в ней связь атома водорода с кислородом. Сущность этого влияния состоит в том, что шестизлектронное π -облако бензольного ядра взаимодействует с парой p -электронов атома кислорода гидроксильной группы, как бы втягивая их в свою систему, вследствие чего электронная плотность связи O—H в большей степени смещается от водорода к кислороду, связь становится более полярной. В итоге возрастает возможность водородного атома отделиться в виде протона.

Теперь посмотрим, как ведут себя атомы водорода бензольного ядра в этом соединении. Обладают ли они теми же свойствами, что и в бензоле?

Вспомним, что бензол не реагирует с бромной водой. Если же бромную воду прилить к раствору фенола, то легко образуется белый осадок трибромфенола:



Очевидно, причину большей реакционной способности бензольного ядра следует искать в наличии гидроксильной группы в молекуле, так как в остальном строение фенола и бензола одинаково. p -Электроны атома кислорода, притягиваясь к бензольному ядру, повышают в нем электронную плотность, особенно в положениях 2,4,6, как это мы уже отмечали на примере толуола. Сюда и направляется атака брома.

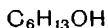
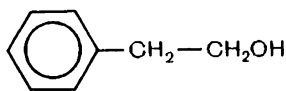
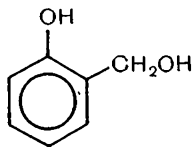
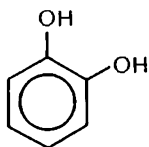
Здесь мы, следовательно, вновь встречаемся с проявлением взаимного влияния атомов: в молекуле фенола не только бензольное ядро влияет на гидроксильную группу, повышая ее кислотность, но и гидроксильная группа влияет на бензольное ядро, обуславливая более легкое замещение в нем атомов водорода.

Применение и получение фенола. Как вещество, убивающее многие микроорганизмы, фенол давно используется в виде водного раствора для дезинфекции помещений, мебели, хирургических инструментов и т. п. Он идет на получение красителей, многих лекарственных веществ. Особенно большое количество его расходуется на производство широко распространенных фенолформальдегидных пластмасс.

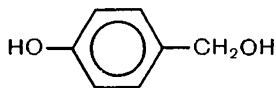
Для промышленных нужд используется прежде всего фенол, получаемый из каменноугольной смолы. Однако этот источник не может полностью удовлетворить потребность в феноле. Поэтому в больших количествах он производится еще синтетическими способами из бензола.

При производстве и промышленном использовании фенола очень важной проблемой является охрана природы от промышленных отходов, содержащих фенол, представляющих большую опасность для животных и растительных организмов. Применить микробиологическую очистку, как при нефтепереработке, в этом случае нельзя, так как фенол, обладая бактерицидным действием (лат. *caedo* — убиваю), убивает микроорганизмы. Поэтому, чтобы предотвратить попадание фенола в окружающую среду, применяя различные методы: газы, содержащие фенол, подвергают каталитическому окислению, сточные воды обрабатывают озоном, извлекают фенол растворителями и т. п. Ведется поиск и других эффективных средств защиты окружающей среды.

? 33. Укажите, к каким классам соединений относятся вещества, формулы которых приведены:



34. Имеется вещество следующего строения:



Как оно будет взаимодействовать: а) с натрием, б) с гидроксидом натрия? Составьте уравнения реакций. С какими веществами еще будет взаимодействовать данное вещество?

35. Кристаллическое состояние фенола обусловлено наличием водородных связей между его молекулами. Что можно сказать об относительной прочности этих связей в сравнении с водородными связями между молекулами одноатомных спиртов? Изобразите схематически водородные связи в феноле.

36. Почему мутнеет водный раствор фенолята натрия при пропускании через него оксида углерода (IV)? Приведите уравнение реакции.

37. Фенол легко вступает в реакцию с азотной кислотой. При этом получается 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота). Составьте уравнение реакции.

38. Фенол может быть получен путем следующих превращений: $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_5OH$. Как вы предложили бы осуществить каждое из этих превращений? Составьте уравнения реакций.

7. АЛЬДЕГИДЫ И КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

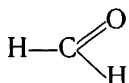
Спирты мы рассматривали как вещества, образующиеся при окислении углеводов.

Альдегиды и карбоновые кислоты представляют собой продукты дальнейшего окисления спиртов.

§ 29. АЛЬДЕГИДЫ

Строение и физические свойства. Чтобы выяснить характерное строение альдегидов, обратимся к простейшему их представителю — муравьиному альдегиду.

Изучение состава альдегида показывает, что молекулярная формула его CH_2O . На этом основании легко прийти к единственно возможной структурной формуле:



Сходное строение имеют и другие вещества этого ряда. Сведения о простейших представителях альдегидов приведены в таблице 4.

● **Альдегидами** называются органические вещества, молекулы которых содержат функциональную группу атомов $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$, соединенную с углеводородным радикалом¹.

Общая формула веществ данного класса $\text{R}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ *Группа*

атомов $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ называется карбонилем. Модели молекул альдегидов изображены на рисунке 40 и цветной таблице IV.

Альдегиды можно рассматривать еще как органические соединения, в молекулах которых карбонильная группа $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ соединена с углеводородным ради-

¹ В муравьином альдегиде функциональная группа соединена с атомом водорода.

Таблица 4. Гомологический ряд альдегидов

| Название альдегида | Формула | Температура кипения (в °C) |
|---------------------------|--|----------------------------|
| Муравьиный (формальдегид) | $\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ | -19 |
| Уксусный (ацетальдегид) | $\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ | +21 |
| Пропионовый | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ | +50 |
| Масляный | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ | +75 |
| Валериановый | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ | +120 |
| И т. д. | | |

калом и с атомом водорода. Этим класс альдегидов отличается от класса кетонов, у которых карбонильная группа соединена с двумя углеводородными радикалами.

Общая формула кетонов $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{smallmatrix}-\text{R}$. Важнейший представитель кетонов —

ацетон $\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{smallmatrix}-\text{CH}_3$ (см. цветн. табл. IV). Это бесцветная жидкость со

своеобразным запахом. В качестве растворителя ацетон широко применяется в быту и на производстве.

Обратимся к электронному строению альдегидов. Атом углерода карбонильной группы соединен с тремя другими атомами. Он образует с ними σ -связи и, следовательно, как в молекуле этилена, находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Такие связи, как мы знаем, лежат в одной плоскости и углы между ними 120° . Негибридизованное облако p -электрона атома углерода и облако p -электрона атома кислорода (другой электрон этого атома участвует в установлении σ -связи $\text{C}-\text{O}$) образуют путем бокового перекрывания π -связь (рис. 41).

В электронном строении двойной связи молекул альдегида и этилена есть много общего, но есть и различие. В отличие от этилена в альдегидах двойная связь устанавливается между атомами элементов различной электроотрицательности, поэтому она полярна. Электронная плотность (главным образом π -связи,

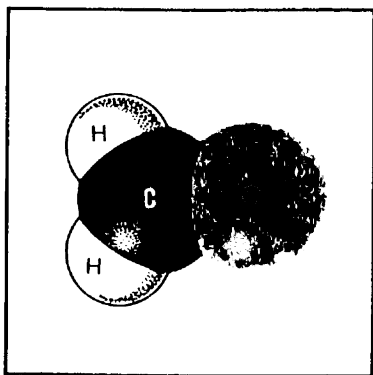


Рис. 40. Модель молекулы формальдегида.

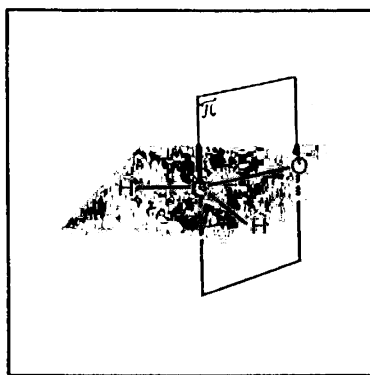
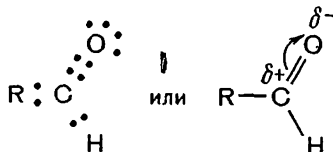


Рис. 41. Образование π -связи в карбонильной группе альдегидов.

как наиболее подвижной) оказывается смещенной от атома углерода к атому кислорода, вследствие чего один из них приобретает частичный положительный, а другой — частичный отрицательный заряд. Электронное строение альдегидов поэтому может быть выражено формулой:



Как видно из указанных в таблице 4 свойств альдегидов, только первый член ряда — муравьиный альдегид — газ, за ним следуют жидкости, высшие альдегиды — твердые вещества. Начальные члены ряда растворимы в воде, с повышением молекулярной массы растворимость альдегидов падает, высшие альдегиды в воде нерастворимы.

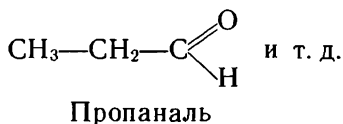
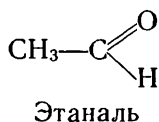
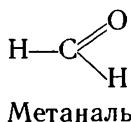
В отличие от спиртов, в альдегидах не образуются межмолекулярные водородные связи, так как положительный заряд на атоме водорода альдегидной группы вследствие малой полярности связи $\text{C}-\text{H}$ недостаточен для установления такой связи с отрицательно заряженным атомом кислорода другой альдегидной группы. Вследствие этого температуры кипения альдегидов ниже, чем у спиртов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Растворимость в воде первых членов гомологического ряда можно объяснить установлением водородных связей с молекулами воды через их водородные атомы. Составьте схему образования таких связей между молекулами ацетальдегида и воды.

Свои названия альдегиды получили от тех кислот, в которые они превращаются при окислении. Так, муравьиный альдегид, или формальдегид, полу-

чил название от муравьиной кислоты, которая образуется при его окислении (латинское название муравья — *formica*): уксусный альдегид, называемый также ацетальдегидом, — от уксусной кислоты и т. д.

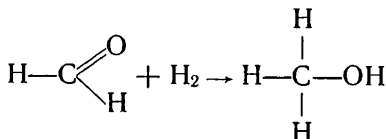
Муравьиный альдегид (формальдегид) обладает резким удушливым запахом, сильно ядовит. Водный 40-процентный раствор его известен под названием *формалина*.

По систематической номенклатуре названия альдегидов образуются путем прибавления суффикса **-аль** к названию предельного углеводорода, производным которого может считаться альдегид:



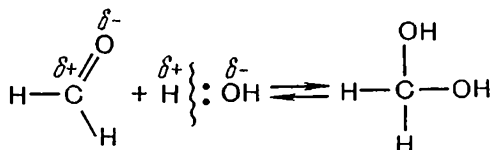
Химические свойства. Химические свойства альдегидов обуславливаются прежде всего наличием в их молекуле карбонильной группы. По месту двойной связи в ней могут проходить реакции присоединения.

Если, например, пары формальдегида вместе с водородом пропускать над нагретым никелевым катализатором, то, как и в случае непредельных углеводородов, происходит присоединение водорода: формальдегид восстанавливается в метиловый спирт. Схематично это можно изобразить так:



Подобные уравнения реакций можно составить и для других альдегидов.

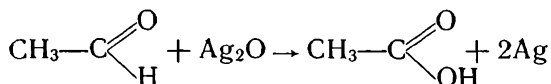
Полярный характер двойной связи обуславливает и другие реакции альдегидов, например присоединение воды. Особенно это характерно для формальдегида:



При этом происходит следующее. К углеродному атому карбонильной группы, несущему частичный положительный заряд, за счет электронной пары кислородного атома присоединяется гидроксильная группа; электронная пара π -связи переходит к атому кислорода карбонильной группы и посредством ее

к кислороду присоединяется протон, образуется вторая гидроксильная группа. В такой гидратной форме и существует преимущественно формальдегид в водном растворе (равновесие этой обратимой реакции сильно сминуто вправо).

Под влиянием карбонильного атома кислорода альдегиды легко окисляются по связи C—H в альдегидной группе. Если в чистую пробирку налить аммиачный раствор оксида серебра Ag₂O¹, являющегося окислителем (почему?), прибавить к нему раствор альдегида и смесь осторожно нагреть, то вскоре на стенках пробирки появится блестящий налет серебра. В этой окислительно-восстановительной реакции альдегид превращается в кислоту (вследствие избытка аммиака образуется соль аммония), а серебро выделяется в свободном виде:

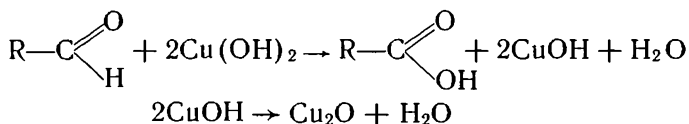


Уксусная кислота

Такая реакция называется реакцией *серебряного зеркала*.

В качестве окислителя альдегидов может быть использован также гидроксид меди Cu(OH)₂. Если к нему прибавить раствор альдегида и смесь нагреть, то сперва наблюдается образование желтого осадка гидроксида меди (I), который затем превращается в красный оксид меди (I). В этом случае гидроксид меди (II) окисляет альдегид в кислоту, а сам восстанавливается до оксида меди (I).

Уравнение этой реакции выразим в общем виде:



Реакции с аммиачным раствором оксида серебра (I) и гидроксидом меди (II) могут служить для обнаружения альдегидов.

Характерна для альдегидов реакция с фуксинсернистой кислотой. Эту кислоту получают, пропуская оксид серы (IV) в водный ярко-розовый раствор красящего вещества фуксина. Вследствие присоединения оксида серы (IV) к фуксину окраска раствора обесцвечивается. При добавлении альдегида к бесцветному раствору происходит отщепление молекул оксида серы (IV) и окраска раствора восстанавливается. Фуксинсернистую кислоту поэтому часто используют в качестве реактива на альдегиды.

Применение альдегидов. Из альдегидов наибольшее применение имеют формальдегид и ацетальдегид (укусный альдегид).

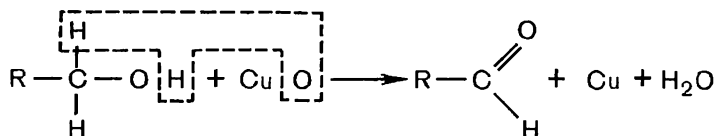
Формальдегид используется обычно в виде водного раствора — формалина. Многие его применения основаны на свойстве

¹ В воде оксид серебра (I) не растворяется. С аммиаком он образует растворимое соединение Ag(NH₃)₂OH.

свертывать белки. В сельском хозяйстве формалин необходим для протравливания семян. Широко применяется он в кожевенном производстве, так как оказывает дубящее действие на белки кожи, делая их более твердыми, негниющими. На этом же основано применение формалина для сохранения биологических препаратов. Взаимодействием формальдегида с аммиаком получают широкоизвестное лекарственное вещество уротропин. Но основная масса формальдегида идет на получение фенолформальдегидных пластмасс, из которых готовят электротехнические изделия, детали машин и многое другое. С пластмассами мы будем далее знакомиться подробно.

Ацетальдегид (уксусный альдегид) в больших количествах используется для производства уксусной кислоты. Восстановлением ацетальдегида в некоторых странах получают этиловый спирт.

Получение альдегидов. Общим способом получения альдегидов служит окисление спиртов. Чтобы понять этот способ, проведем такой опыт. Накалим в пламени спиртовки спираль из медной проволочки и опустим ее в пробирку со спиртом. Мы заметим, что проволочка, покрывающаяся при нагревании темным налетом оксида меди (II), в спирте вновь становится блестящей; одновременно обнаруживается запах альдегида:



По такой реакции получают в промышленности формальдегид, пропуская через реактор с раскаленной сеткой из меди или серебра смесь паров метилового спирта с воздухом.

При лабораторном получении альдегидов для окисления спиртов могут быть использованы и другие окислители, например перманганат калия. Обозначив для простоты окислитель в виде атома кислорода, составьте уравнение реакции получения уксусного альдегида из соответствующего спирта.

Окисление спиртов, по сути дела, сводится к отщеплению от их молекул двух атомов водорода (см. уравнение).

При образовании альдегида спирт, или *алкоголь*, подвергается *дегидрированию*. Из начальных букв этих слов и составлено название «альдегид», что значит «алкоголь, лишенный водорода».

Ацетальдегид получают в промышленности по реакции, открытой русским ученым М. Г. Кучеровым (1881 г.), — гидратацией ацетилена в присутствии солей ртути.

Сначала идет присоединение воды к ацетилену по месту одной π -связи, образуется виниловый спирт (вспомните структурную формулу радикала винила). Но непредельные спирты, в которых гидроксильная группа находится у атома углерода,

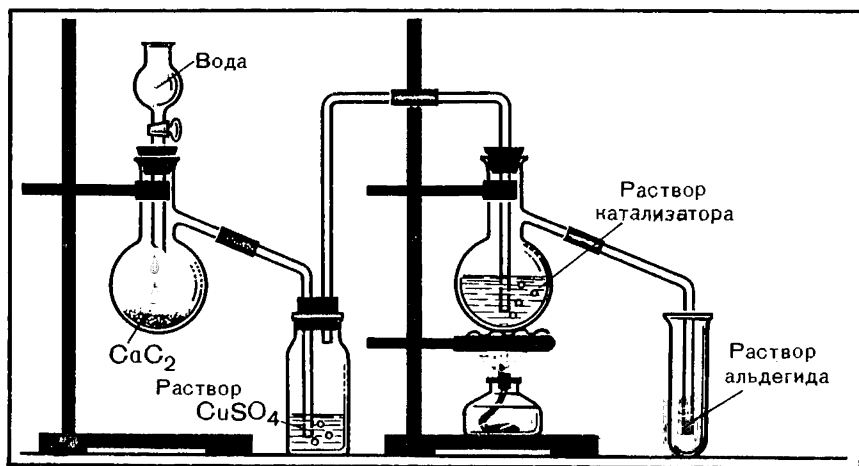
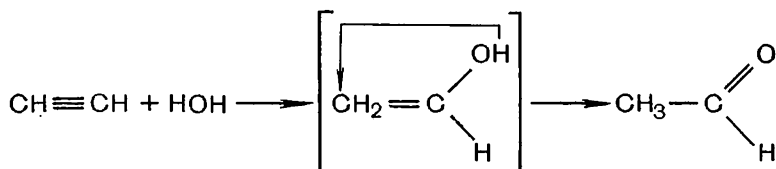


Рис. 42. Получение уксусного альдегида гидратацией ацетилена.

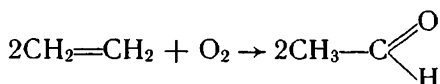
связанного двойной связью, неустойчивы и легко изомеризуются. Поэтому виниловый спирт превращается в альдегид:



Реакцию легко осуществить, если пропускать ацетилен в нагретую воду, содержащую серную кислоту и оксид ртути (II) (рис. 42); через несколько минут в приемнике можно обнаружить раствор альдегида.

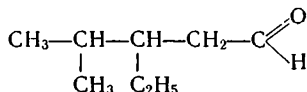
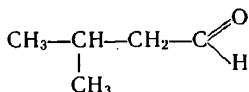
Промышленное получение ацетальдегида по этому способу имеет тот недостаток, что приходится иметь дело с соединениями ртути, которые могут вызвать отравление.

В последние годы разработан и получает распространение способ получения ацетальдегида окислением этилена кислородом в присутствии хлоридов палладия и меди:



Этот способ считается наиболее перспективным, так как этилен в настоящее время — весьма доступное и значительно более дешевое сырье для органического синтеза, чем ацетилен. (Почему?)

? 1. Дайте названия по систематической номенклатуре следующим альдегидам:



2. Как исходя из уксусного альдегида получить в две стадии бромэтан? Составьте уравнения реакций.

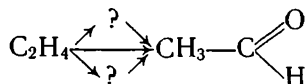
3. Сколько пропионового альдегида (в граммах) окислится в реакции серебряного зеркала при одновременном восстановлении серебра в количестве 0,01 моль?

4. Подобно реакции с водой, альдегиды могут присоединять по двойной связи спирты. Составьте уравнение реакции уксусного альдегида с метиловым спиртом и поясните ее на основе электронных представлений.

5. Как при помощи гидроксида меди (II) распознать глицерин и уксусный альдегид?

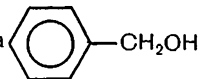
6. Как исходя из ацетилена получить этиловый спирт двумя способами? Приведите уравнения реакций и укажите условия их осуществления.

7. Как осуществить следующие превращения:



Составьте уравнения реакций.

8. Составьте уравнение реакции окисления бензилового спирта $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$



в бензойный альдегид. Могут ли подобным образом превращаться в альдегиды фенолы? Ответ поясните.

9. Формальдегид, образующийся при окислении 2 моль метилового спирта, растворили в 100 г воды. Какова массовая доля формальдегида в этом растворе?

10. Продукт присоединения воды к трихлоруксусному альдегиду $\text{CCl}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$

характеризуется большой устойчивостью: он существует в кристаллическом состоянии. Чем объясняется высокая прочность этого соединения по сравнению с гидратом формальдегида?

§ 30. ОДНООСНОВНЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Строение и физические свойства кислот. Когда при изучении свойств альдегидов вы писали структурные формулы кислот, то заметили, конечно, что строение этих веществ характеризуется

наличием группировки атомов $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$. Это *карбоксильная группа*. Так она названа потому, что состоит из карбонила



● **Карбоновыми кислотами** называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных

групп $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, соединенных с углеводородным радикалом¹.

В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле различают кислоты одноосновные, двухосновные и т. д.

Ряд одноосновных карбоновых кислот приведен в таблице 5.

Строение одноосновных карбоновых кислот можно выразить одной общей формулой $\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, или R—COOH .

По систематической номенклатуре названия кислот образуются от названий соответствующих углеводородов с прибавлением слова *кислота*, например: метановая кислота $\text{H—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$,

пропановая кислота $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ и т. д. Но такие названия практически мало применяются.

Т а б л и ц а 5. Гомологический ряд одноосновных карбоновых кислот

| Название кислоты | Формула | Температура кипения (в °C) |
|---------------------|---|----------------------------------|
| Муравьиная | H—COOH | 101 |
| Уксусная | $\text{CH}_3\text{—COOH}$ | 118 |
| Пропионовая | $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$ | 141 |
| Масляная | $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ | 163 |
| Валериановая | $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ | 186 |
| Капроновая | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_4\text{—COOH}$ | 205 |
| Энантовая | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_5\text{—COOH}$ | 223 |
| Пальмитиновая | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_{14}\text{—COOH}$ | Твердые вещества |
| Маргариновая | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_{15}\text{—COOH}$ | |
| Стеариновая | $\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_{16}\text{—COOH}$ | |
| И т. д. | | |

Среди кислот, в отличие от альдегидов, нет газообразных веществ (см. табл. 5). Низшие члены ряда представляют собой жидкости с острым запахом, хорошо растворимые в воде. С повышением молекулярной массы растворимость их в воде пони-

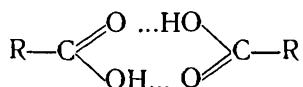
¹ В молекуле первого члена гомологического ряда — муравьиной кислоты — карбоксильная группа соединена с атомом водорода.

жается. Высшие кислоты — твердые вещества, без запаха, в воде нерастворимы.

Отсутствие газообразных веществ мы встречали уже в гомологическом ряду спиртов. Причина этого явления нам известна. Можно предположить, что и у карбоновых кислот отсутствие газообразных веществ связано с ассоциацией молекул посредством водородных связей.

Действительно, определение молекулярной массы жидких кислот показывает, что они состоят из удвоенных молекул — *димеров*. Муравьиная кислота даже в парообразном состоянии состоит из димеров. Уксусная кислота в парах представляет собой смесь простых и удвоенных молекул.

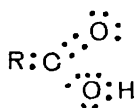
Строение димеров карбоновых кислот можно представить следующим образом:



Между двумя молекулами могут устанавливаться две водородные связи, это и обуславливает сравнительно большую прочность димерных молекул.

Образованием водородных связей с водой мы ранее объясняли растворимость спиртов в воде. Подобное же явление характерно для кислот. Причем и здесь растворимость понижается с возрастанием молекулярной массы вещества, т. е. с увеличением в его молекулах углеводородного радикала.

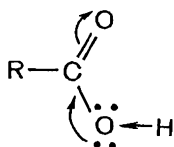
Зная электронное строение спиртов и альдегидов, мы можем представить и электронное строение карбоновых кислот, так как их функциональная группа сочетает в себе карбонильную и гидроксильную группы:



Электронное строение кислот должно нам объяснить и появление у них кислотных свойств, т. е. более свободное отщепление протона.

Кислоты отличаются по строению от спиртов наличием в их молекулах атома кислорода вместо двух атомов водорода. Очевидно, под влиянием карбонильного атома кислорода и изменились свойства водородного атома в гидроксильной группе. Как мы видели на примере альдегидов, электронная плотность связи $\text{C}=\text{O}$ (особенно π -связи) смещена в сторону кислорода, как элемента более электроотрицательного. Вследствие этого карбонильный атом углерода приобретает частичный положительный заряд. Чтобы его компенсировать, он притягивает к себе электро-

ны атома кислорода гидроксильной группы. Электронная плотность на атоме кислорода понижается, и он смещает в свою сторону электронную плотность связи O—H. Полярность связи в гидроксильной группе возрастает, и водород легче отщепляется в виде протона. Этот сдвиг электронов изображают в формуле стрелками:

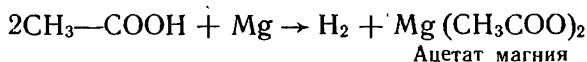


Химические свойства. Растворимые в воде кислоты, в отличие от спиртов, имеют характерный кислый вкус, окрашивают лакмус в красный цвет, проводят электрический ток. Их диссоциацию в водном растворе можно выразить уравнением:



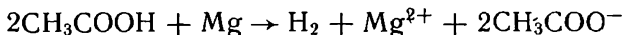
По степени диссоциации только муравьиная кислота является электролитом средней силы. Остальные карбоновые кислоты относятся к слабым электролитам, причем по мере повышения молекулярной массы степень диссоциации их понижается.

При действии на растворы кислот некоторых металлов происходит выделение водорода и образование соли, например:



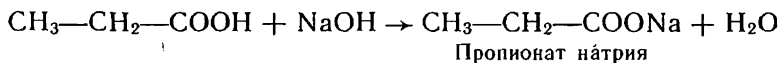
Ацетат магния

Ионное уравнение этой реакции¹:



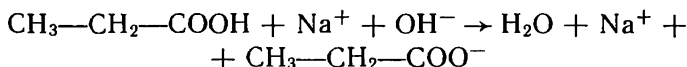
Выделение водорода, естественно, идет медленнее, чем при реакции металла с сильными кислотами — серной и соляной.

При взаимодействии кислот с основными оксидами и основаниями образуются соли:



Пропионат натрия

или в ионном виде:

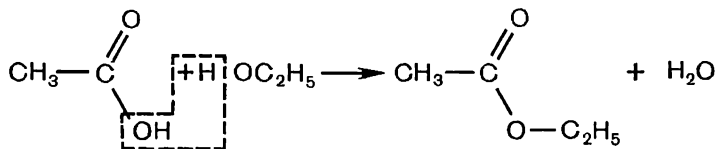


Реагируя с солями, кислоты вытесняют более слабые и летучие кислоты. Составьте уравнение реакции уксусной кислоты с карбонатом кальция, идущей с образованием ацетата кальция и выделением оксида углерода (IV).

¹ Формулы карбоновых кислот, являющихся слабыми электролитами, будем изображать в молекулярном виде, как это принято в неорганической химии.

Карбоновые кислоты вступают и в такие реакции, которые мы не рассматривали у неорганических кислот.

В пробирку с уксусной кислотой прильем этилового спирта. Сначала мы не заметим каких-либо признаков реакции. Но если добавить немного серной кислоты и смесь подогреть, то вскоре появляется приятный запах этилового эфира уксусной кислоты:



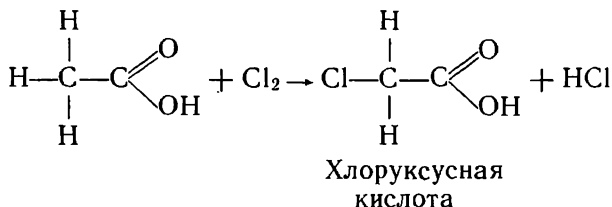
В отличие от ранее рассматривавшихся простых эфиров (см. с. 106) этиловый эфир уксусной кислоты относится к классу *сложных эфиров*.

Все свойства кислот, с которыми мы познакомились, связаны с присутствием в их молекуле гидроксильной группы. Интересно выяснить, сохраняет ли здесь свои свойства карбонильная группа.

В альдегидах, как мы знаем, легко идут реакции присоединения по двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Опыты показывают, что у карбонильной группы кислот реакции присоединения затруднены, двойная связь в ней устойчивей; например, присоединение водорода может происходить лишь в более жестких условиях, чем в альдегидах.

Такое изменение свойств связи $\text{C}=\text{O}$ объясняется, очевидно, наличием в молекуле гидроксильной группы: сдвиг электронов от нее к атому углерода частично гасит его положительный заряд и это сказывается на реакционной способности карбонильной группы. Следовательно, и в этом случае мы убеждаемся, что в молекулах существует не одностороннее, а взаимное влияние атомов.

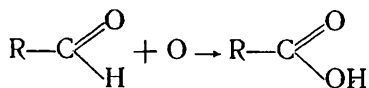
В молекуле карбоновых кислот есть еще участок, где могут проходить химические реакции, — это углеводородный радикал. В нем возможны реакции замещения водорода галогенами. При этом особенно легко замещение происходит в углеводородном звене, ближайшем к карбоксилу:



Вступление атомов галогена в молекулу кислоты не остается для нее безразличным. Под их влиянием степень диссоциации кислот сильно повышается. Например, хлоруксусная кислота

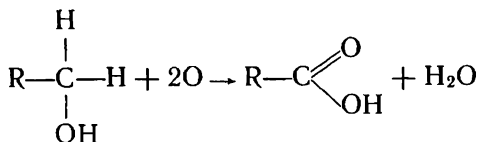
почти в 100 раз сильнее уксусной. Попробуйте объяснить, почему введение атомов галогена делает кислоту более сильной.

Получение кислот. Общим способом получения карбоновых кислот может считаться окисление соответствующих альдегидов:



В качестве окислителя при этом могут быть использованы перманганат калия KMnO_4 , хромовая смесь (смесь дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрированной серной кислотой) и более слабые окислители.

Поскольку альдегиды, в свою очередь, образуются при окислении спиртов и далее легко превращаются в кислоты, то практически кислоты могут быть получены непосредственно окислением спиртов, без выделения альдегида как промежуточного продукта. Такое окисление можно выразить следующим суммарным уравнением:



В связи с доступностью углеводородного сырья сейчас все более широко для получения кислот используют окисление предельных углеводов.

? 11. Простейшим представителем двухосновных кислот является щавелевая кислота (найденная в щавеле) $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Можно ли считать ее гомологом муравьиной кислоты? Дайте обоснованный ответ.

▲ 12. На основании чего можно утверждать, что атом углерода карбоксильной группы находится в состоянии sp^2 -гибридизации? Как это сказывается на пространственном строении карбоксильной группы?

13. Напишите уравнения реакций окисления альдегидов: а) муравьиного, б) пропионового — до соответствующих кислот.

14. Составьте ионные уравнения реакций муравьиной кислоты: а) с цинком, б) с гидроксидом натрия, в) с карбонатом натрия. По каким признакам можно судить о прохождении реакции в каждом случае?

15. На нейтрализацию карбоновой кислоты в количестве 0,1 моль затрачено 8 г гидроксида натрия. Определите основность и составьте структурную формулу кислоты, зная, что молекулярная масса ее 104.

16. При помощи каких опытов можно показать, что карбонильная и гидроксильная группы в молекулах кислот влияют друг на друга? Как можно объяснить это влияние на основе электронной теории?

17. Знакомясь с реакциями присоединения к непредельным углеводородам, мы отмечали, что углеводородный радикал в них способен смещать электроны к атому углерода при двойной связи. Уксусная кислота имеет меньшую степень диссоциации, чем муравьиная. Согласуется ли этот факт с появлением в молекуле кислоты метильного радикала? Дайте обоснованный ответ.

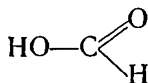
18. Какая из кислот имеет большую степень диссоциации: а) хлоруксусная или трихлоруксусная, б) трихлоруксусная или трифторуксусная? Почему?

19. Какая из кислот будет более сильной: хлоруксусная $\text{ClCH}_2-\text{COOH}$ или хлормасляная $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$? Почему?

§ 31. ПРЕДСТАВИТЕЛИ ОДНООСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Муравьиная кислота. Первый член гомологического ряда предельных кислот — муравьиная кислота — содержится в едких выделениях муравьев, в крапиве, хвое ели.

Как отмечалось, она самая сильная в ряду одноосновных карбоновых кислот. Но эта кислота имеет и другие особенности. Присмотритесь к ее строению (рис. 43). В молекуле кислоты легко можно заметить не только карбоксильную группу, но и альдегидную:



И действительно, муравьиная кислота наряду с типичными свойствами кислот проявляет свойства альдегидов. Она, например, легко окисляется аммиачным раствором оксида серебра (I). Составьте уравнение этой реакции. Какие вещества образуются при окислении муравьиной кислоты?

На свойстве легко окисляться основано применение муравьиной кислоты в технике в качестве восстановителя. Реакцией кислоты со спиртами получают сложные эфиры, которые находят применение в качестве растворителей и душистых веществ.

Уксусная кислота. Уксусная кислота часто встречается в растениях, в выделениях животных, образуется при окислении органических веществ. Модель ее молекулы изображена на цветной таблице IV.

Из всех карбоновых кислот уксусная кислота имеет наиболее широкое применение. Всем известно использование водного раствора уксусной кислоты — уксуса в качестве вкусового и консервирующего средства (приправа к пище, маринование грибов, овощей).

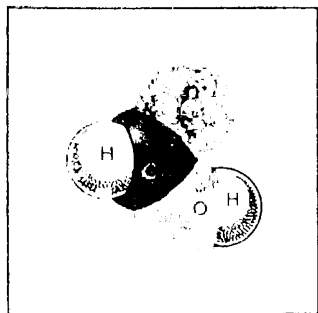


Рис. 43. Модель молекулы муравьиной кислоты.

Путем различных реакций солеобразования получают соли уксусной кислоты — *ацетаты*. Взаимодействием кислоты со спиртами получают разнообразные сложные эфиры; как и эфиры муравьиной кислоты, они используются в качестве растворителей и душистых веществ. Уксусная кислота используется в производстве ацетатного волокна, при синтезе красителей (например, индиго), лекарственных веществ (например, аспирина) и т. д.

Некоторые ее производные применяются в сельском хозяйстве для борьбы с сорной растительностью.

Вещества, используемые для борьбы с сорняками, носят название гербицидов (лат. herba — трава, caedo — убиваю).

Широкую известность имеют гербициды, получаемые на основе 2,4-дихлорфеноксикусусной кислоты (2,4-Д), имеющей следующее строение:

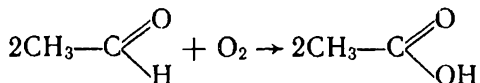


В качестве гербицидов используются соли и другие производные этой кислоты, например натриевая соль 2,4-дихлорфеноксикусусной кислоты (составьте ее структурную формулу). Эти вещества чаще всего применяются для уничтожения двудольных сорняков в посевах зерновых культур.

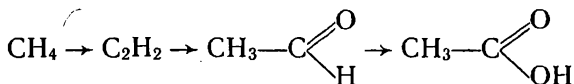
К числу известных гербицидов относится также препарат 2М-4Х. Он представляет собой натриевую соль 2-метил-4-хлорфеноксикусусной кислоты и отличается по строению от натриевой соли 2,4-дихлорфеноксикусусной кислоты наличием метильной группы вместо одного атома хлора в фенильном радикале. Составьте структурную формулу этого вещества.

Для борьбы с сорной растительностью в сельском хозяйстве используются и другие гербициды.

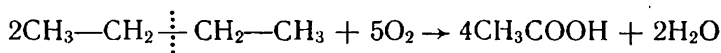
Получают уксусную кислоту в промышленности преимущественно окислением ацетальдегида (уксусного альдегида):



Если учесть, что ацетальдегид, в свою очередь, получают из ацетилен, а последний из метана, то всю цепь последовательных превращений, ведущих от природного сырья к уксусной кислоте, можно выразить такой схемой:



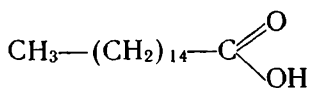
В настоящее время наиболее перспективным считается получение уксусной кислоты окислением бутана кислородом воздуха:



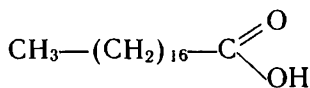
При реакции образуется смесь веществ, из которой выделяют целевой продукт — уксусную кислоту.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты. Из высших предель-

ных одноосновных карбоновых кислот наиболее важными являются следующие кислоты:



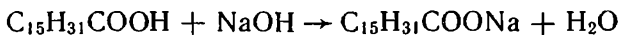
Пальмитиновая
кислота



Стеариновая
кислота

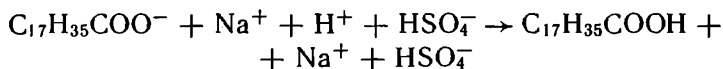
В виде сложных эфиров глицерина они входят в состав растительных и животных жиров.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты — это твердые вещества белого цвета, нерастворимые в воде. Углеводородные радикалы в их молекулах содержат неразветвленную цепь из пятнадцати и семнадцати атомов углерода, соединенных σ -связями (рис. 44). Им свойственны те же реакции, что и другим карбоновым кислотам. Например, при взаимодействии с раствором щелочи они образуют соли:



Натриевые соли этих кислот (пальмиаты и стеараты) растворимы в воде. Они обладают моющими действиями и составляют основную часть обычного твердого мыла.

Из карбоновых солей, содержащихся в мыле, можно снова получить кислоты, действуя на их водный раствор сильной кислотой, например:



Кальциевые и магниевые соли высших карбоновых кислот в воде не растворяются. Образованием этих солей, выпадающих в осадок, объясняется, почему мыло утрачивает моющее действие

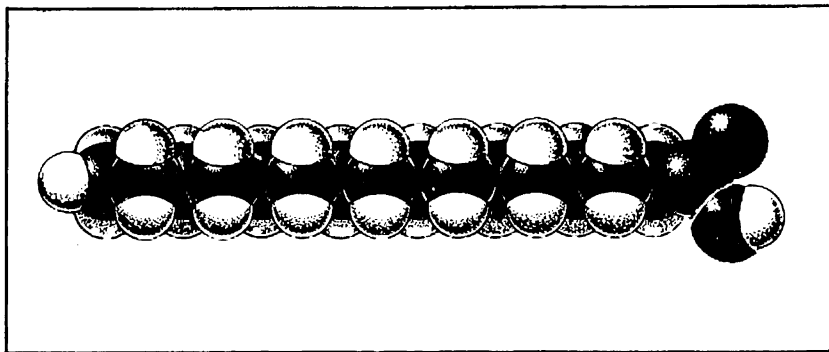


Рис. 44. Модель молекулы пальмитиновой кислоты.

в жесткой воде. Составьте формулы нерастворимых солей стеариновой кислоты по аналогии с приведенными выше формулами.

Ввиду высокого моющего действия растворимые соли высших карбоновых кислот используются для производства различных сортов мыла.

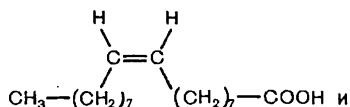
Олеиновая кислота как представитель непредельных одноосновных карбоновых кислот. Существуют кислоты, в углеводородном радикале которых имеются одна или несколько двойных связей между атомами углерода.

Гомологический ряд непредельных кислот с одной двойной связью в молекуле начинается акриловой кислотой

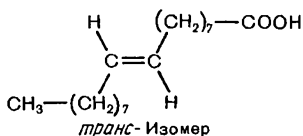
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, которую можно рассматривать как производ-

ное пропилена. Более подробно рассмотрим одну из высших непредельных кислот — олеиновую кислоту $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, или $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$. Наряду с пальмитиновой и стеариновой кислотами она в виде сложного эфира глицерина входит в состав жиров.

В молекуле олеиновой кислоты в середине цепи имеется двойная связь. Изменение в строении сказалось на свойствах вещества: в отличие от стеариновой кислоты, олеиновая кислота — жидкость. Причина этого в следующем. Из-за наличия двойной связи в углеводородном радикале молекулы здесь возможна *цис-транс*-изомерия:



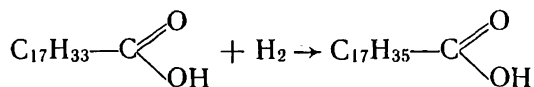
цис-Изомер



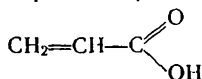
транс-Изомер

Олеиновая кислота — *цис*-изомер. Форма молекул у нее такова, что силы взаимодействия между молекулами сравнительно невелики и вещество оказывается жидким. Молекулы *транс*-изомера более вытянутые, они могут плотнее примыкать друг к другу, силы взаимодействия между ними больше, и вещество оказывается твердым — это элаидиновая кислота.

Так как наряду с карбоксильной группой олеиновая кислота имеет двойную связь, то она дает не только реакции, характерные для кислот, но и реакции непредельных соединений, т. е. обладает *двойственной химической функцией* (кислот и непредельных углеводородов). Так, например, по месту двойной связи она может присоединять бром и водород. В последнем случае олеиновая кислота превращается в стеариновую кислоту:



- ? 20. Какими экспериментальными фактами можно подтвердить, что уксусная кислота является кислотой слабой?
- ▲ 21. Составьте уравнения реакций получения уксусной кислоты исходя: а) из карбида кальция, б) из метана.
22. Как исходя из этана получить: а) простой эфир, б) сложный эфир? Приведите уравнения реакций.
23. Как бы вы предложили получить уксусную кислоту на основе использования этилена? Приведите уравнения реакций.
24. Напишите ионные уравнения реакций: а) стеариновой кислоты со щелочью, б) пальмита натрия с гидрокарбонатом кальция. Какое явление объясняет последняя реакция?
25. Как повысить моющее действие мыла в жесткой воде? Ответ поясните.
26. Присоединение бромоводорода к акриловой кислоте



по месту двойной связи $\text{C}=\text{C}$ идет вопреки правилу Марковникова. Составьте уравнение реакции. Дайте пояснение.

27. Объясните, почему в молекуле начального члена ряда непредельных одноосновных кислот не может быть менее трех атомов углерода. Составьте уравнения тех реакций, в которые, по вашему мнению, может вступать эта кислота.

28. Олеиновая кислота обесцвечивает бромную воду. Составьте уравнение реакции.

■ Прodelайте дома доступные опыты с уксусной кислотой, например: а) проверьте ее действие на мел, соду, некоторые металлы, б) определите, изменяет ли она окраску некоторых растительных соков, в) установите, при каком разбавлении ощущается еще кислый вкус уксуса.

§ 32. СВЯЗЬ МЕЖДУ УГЛЕВОДОРОДАМИ, СПИРТАМИ, АЛЬДЕГИДАМИ И КИСЛОТАМИ

Мы уже проследили генетическую связь между углеводородами и спиртами. Углеводороды можно превратить в галогенопроизводные, а из галогенопроизводных получить спирты. Изучая последующие классы соединений, мы узнали, что от спиртов можно перейти к альдегидам, а от альдегидов — к карбоновым кислотам. Таким образом, все рассмотренные классы соединений — от углеводородов до кислот — находятся в тесной генетической связи и представляют собой как бы ступени постепенного усложнения органических соединений.

Спирты, альдегиды и карбоновые кислоты вместе с тем можно рассматривать как продукты последовательного окисления углеводородов. Если сравнить состав этих соединений, например: CH_4 ,

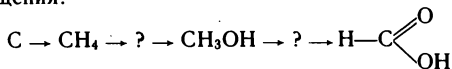
CH_3OH , $\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ и $\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$, то можно заметить, что массовая доля кислорода в них возрастает, т. е. происходит все большее окисление вещества.

Этот же вывод можно сделать на основе электронной теории: при превращении молекулы метана в молекулу спирта один валентный электрон атома углерода смещается по направлению к атому кислорода; при образовании моле-

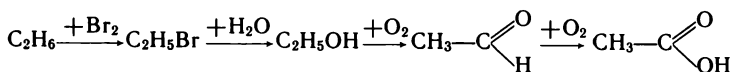
кулы альдегида атом кислорода смещает к себе два электрона от атома углерода, в молекуле муравьиной кислоты уже три электрона смещаются к атомам кислорода, т. е. происходит все более сильное окисление атома углерода. Очевидно, что дальнейшее окисление приведет к образованию оксида углерода (IV), в молекуле которого все валентные электроны атома углерода будут смещены в сторону атомов кислорода.

Рассмотренными классами соединений далеко не исчерпывается круг органических веществ. Разнообразные превращения кислот и других веществ ведут к появлению все новых классов и, таким образом, к дальнейшему развитию многообразия органических соединений. Все эти многочисленные соединения можно рассматривать как производные класса органических веществ — углеводов. А так как углеводороды, в свою очередь, могут быть получены из углерода и водорода или из неорганических веществ, то, следовательно, между всеми веществами природы — неорганическими и органическими — существует генетическая связь, единство.

? 29. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



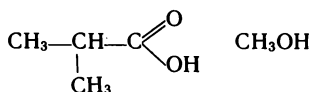
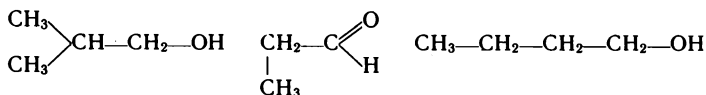
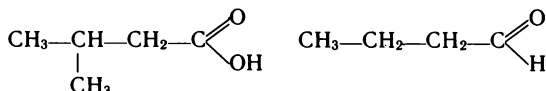
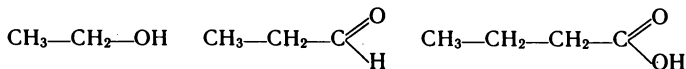
30. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



31. В лаборатории кислоты часто получают непосредственным окислением спиртов, минуя стадию выделения альдегида. Составьте уравнения реакций получения: а) уксусной кислоты, б) пропионовой кислоты окислением соответствующих спиртов.

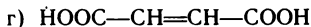
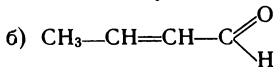
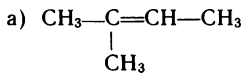
32. Составьте схему классификации всех известных вам неорганических и органических кислот по различным признакам. Приведите примеры.

33. Из числа веществ, формулы которых приведены ниже, выпишите отдельно: а) формулы веществ-гомологов, б) формулы изомерных веществ. Дайте названия веществам по систематической номенклатуре:



34. Как осуществить следующие превращения: $\text{CH}_4 \rightarrow ? \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$? Составьте уравнения реакций и укажите условия их осуществления.

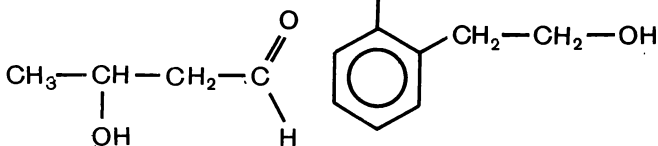
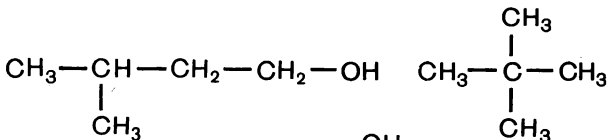
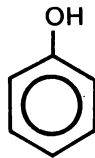
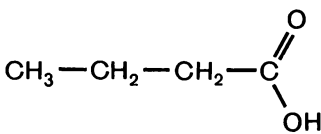
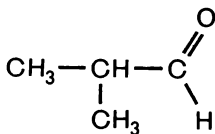
35. Укажите, у каких веществ, формулы которых приведены ниже, возможна *цис-транс*-изомерия.



Напишите формулы *цис*- и *транс*-изомеров.

36. В каких из веществ, формулы которых приведены ниже, образуются водородные связи между молекулами: а) C_6H_6 , б) C_6H_5OH , в) C_6H_{14} , г) $HOCH_2-CH_2OH$, д) $HCOOH$? Как это сказывается на свойствах веществ?

37. Какие из веществ, указанных ниже, будут реагировать: а) с натрием, б) с гидроксидом натрия? Составьте уравнения реакций:



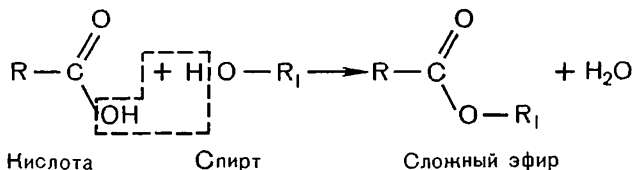
38. Какие реакции следует осуществить, чтобы исходя из гептана получить бензойную кислоту $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$? Приведите уравнения реакций и укажите условия их осуществления.

8. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. ЖИРЫ

При изучении кислот мы неоднократно встречались с их производными — сложными эфирами. Рассмотрим этот класс соединений более углубленно и ознакомимся с химией жиров как биологически важных веществ, принадлежащих к этому классу.

§ 33. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

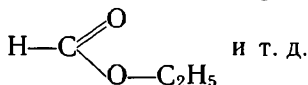
Получение и строение сложных эфиров. Мы уже знаем, что сложные эфиры образуются при взаимодействии кислот со спиртами. В общем виде получение их может быть выражено уравнением:



● Реакции кислот со спиртами, ведущие к образованию сложных эфиров, называются *реакциями этерификации* (лат. aether — эфир). Часто они проводятся в присутствии сильных минеральных кислот, так как ионы водорода оказывают каталитическое действие.

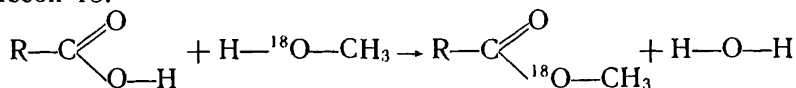
Названия сложных эфиров образуются из названий соответствующих кислот и спиртов, например: метиловый эфир уксусной

кислоты $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$, этиловый эфир муравьиной кислоты



Так как атом водорода функциональной группы в кислотах подвижней, чем в спиртах, можно предположить, что при реакции этерификации водород должен отщепляться от молекулы кислоты, а гидроксильная группа — от молекулы спирта и что изображенная выше схема реакции ошибочна. Как в действительности идет реакция, установлено при помощи меченых атомов.

На карбоновую кислоту действовали спиртом, который вместо обычного атома кислорода содержал тяжелый изотоп его массой 18:



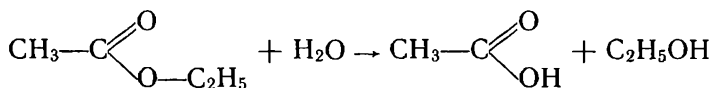
После проведения реакции тяжелый изотоп кислорода был обнаружен в сложном эфире. Это значит, что при реакции этерификации от молекулы спирта отделяется не гидроксильная группа, а только атом водорода, гидроксильная же группа отделяется от молекулы кислоты.

Физические свойства и нахождение в природе. Сложные эфиры одноосновных карбоновых кислот — это обычно жидкости с приятным запахом. Этиловый эфир муравьиной кислоты имеет запах рома, бутиловый эфир масляной кислоты напоминает запах ананаса и т. д.

Приятный аромат цветов, плодов и ягод в значительной степени обусловлен присутствием в них тех или иных сложных эфиров. Это свойство эфиров находит и практическое применение.

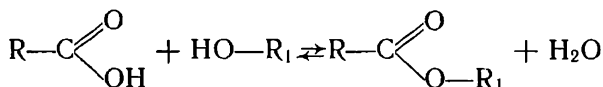
Синтетические сложные эфиры в виде фруктовых эссенций используются наряду с другими душистыми веществами в производстве фруктовых вод, кондитерских изделий, при изготовлении духов и одеколонов. Некоторые из сложных эфиров (например, этиловый эфир уксусной кислоты) служат растворителями.

Химические свойства. Важнейшим химическим свойством сложных эфиров является взаимодействие их с водой. Если какой-либо эфир, например этиловый эфир уксусной кислоты, нагревать с водой в присутствии неорганической кислоты, то образуются уксусная кислота и этиловый спирт:



Такая реакция называется *гидролизом*. Она противоположна реакции образования сложного эфира. Поэтому если нагревать смесь спирта и карбоновой кислоты, то происходит не только этерификация, но и гидролиз образующегося эфира. Это значит, что реакция этерификации обратима. Скорость обратного процесса при этерификации возрастает по мере того, как увеличивается количество эфира и воды в смеси. Наконец, скорости реакций этерификации и гидролиза становятся равными. Наступает химическое равновесие, и количество эфира в смеси практически более не увеличивается.

В общем виде уравнение выглядит так:



Чтобы сместить равновесие этой реакции в сторону образования сложного эфира, нужно помещать образующимся веществам реагировать друг с другом, например отгонять эфир из смеси веществ или связывать выделяющуюся воду водоотнимающими веществами.

Если же, наоборот, требуется гидролизовать эфир, т. е. разложить его водой на кислоту и спирт, можно проводить реакцию в присутствии щелочи. Она будет превращать кислоту в соль и тем самым устранять возможность ее реакции со спиртом. Далее из соли легко получить нужную кислоту.

? 1. Составьте уравнения реакций этерификации между: а) уксусной кислотой и 3-метилбутанолом-1, б) масляной кислотой и пропанолом-1. Что можно сказать о свойствах образующихся эфиров?

2. Дайте названия следующим эфирам: а) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, б) HCOOC_3H_7

3. Составьте уравнения реакций получения: а) метилового эфира муравьиной кислоты исходя из метана, б) этилового эфира уксусной кислоты исходя из этилена.

4. Метилвый эфир метилакриловой (метакриловой) кислоты, имеющей строение $\text{CH}_2=\text{C} \begin{smallmatrix} \uparrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$, идет на производство полимера, известного под названием органического стекла. Составьте уравнение реакции получения данного эфира исходя из метакриловой кислоты и метилового спирта.

5. Ранее мы встречались с изомерией между спиртами и простыми эфирами. Подобно этому, существует изомерия между одноосновными карбоновыми кислотами и сложными эфирами (при одинаковом числе атомов углерода в молекуле). Составьте формулы всех изомерных кислот и сложных эфиров, отвечающих формуле $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

6. Имеются два изомерных вещества, плотность паров которых по водороду равна 30. Одно из них при гидролизе дает два кислородсодержащих вещества, другое легко вступает со спиртами в реакцию этерификации. Напишите структурные формулы этих веществ и уравнения реакций, о которых здесь идет речь.

7. Вещество представляет собой бесцветную жидкость и имеет молекулярную формулу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. С металлическим натрием оно не реагирует, но при нагревании с раствором гидроксида натрия дает соль — ацетат натрия. К какому классу соединений это вещество относится? Составьте его структурную формулу и уравнения реакций получения из него ацетата натрия.

§ 34. ЖИРЫ

Жиры в природе. Физические свойства. Жиры широко распространены в природе. Наряду с углеводами и белками они входят в состав всех растительных и животных организмов и составляют одну из основных частей нашей пищи.

Животные жиры, как правило, твердые вещества. Растительные жиры чаще бывают жидкими, их называют еще маслами¹.

Все жиры легче воды. В воде они нерастворимы, но хорошо

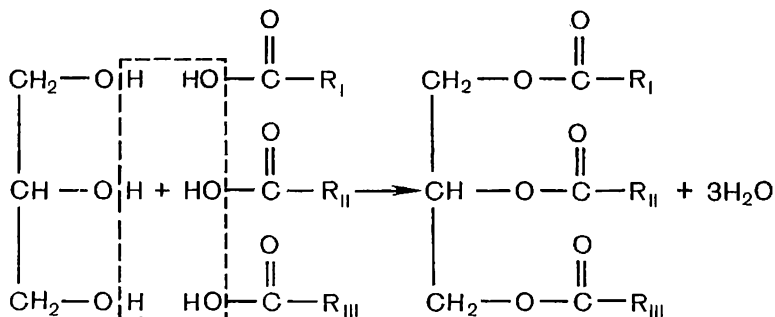
¹ Известны, однако, как жидкие жиры животного происхождения (например, рыбий жир), так и твердые растительные масла (например, кокосовое масло).

растворяются во многих органических растворителях (дихлорэтане, бензине).

Строение жиров. Строение жиров было установлено благодаря трудам французских химиков М. Шевреля и М. Бертло. Нагревая жиры с водой (в присутствии щелочи), М. Шеврель еще в начале XIX в. установил, что, присоединяя воду, они разлагаются на глицерин и карбоновые кислоты — стеариновую, олеиновую и др. М. Бертло (1854 г.) осуществил обратную реакцию. Он нагревал смесь глицерина с кислотами и получил при этом вещества, аналогичные жирам. Очевидно, М. Шеврель провел реакцию гидролиза сложного эфира, а М. Бертло осуществил реакцию этерификации, т. е. синтез сложного эфира. На основании этих данных легко прийти к выводу о строении жиров.

● *Жиры — это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и карбоновых кислот.*

Такие эфиры чаще всего образуются не с одной какой-либо кислотой, а с разными кислотами, что можно выразить следующим уравнением:



В большинстве случаев жиры образованы высшими предельными и непредельными карбоновыми кислотами, главным обра-

Марселен Пьер Эжен Бертло
(1827—1907)



Один из крупнейших французских химиков-органиков. Синтезировал огромное число органических соединений, среди них метан (реакцией сероводорода с сероуглеродом), ацетилен (непосредственным соединением углерода с водородом), бензол (из ацетилена), этиловый спирт (из этилена), муравьиную кислоту (соль кислоты взаимодействием оксида углерода (II) с гидроксидом калия), жиры (нагреванием глицерина с соответствующими кислотами) и др. Присоединением водорода к ацетилену получил этилен и затем этан. Много работ выполнил по термохимии, агрономии и истории химии.

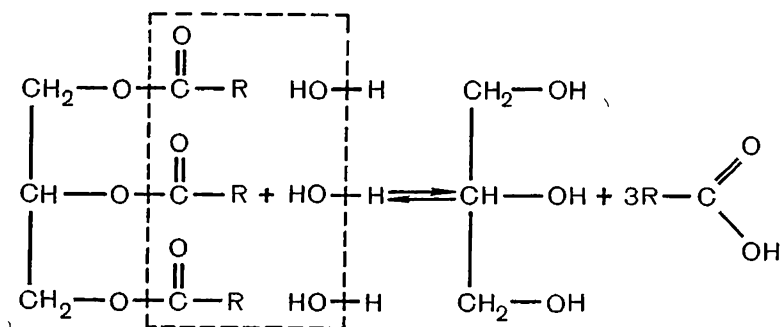
зом пальмитиновой $C_{15}H_{31}-COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}-COOH$, олеиновой $C_{17}H_{33}-COOH$, линолевой $C_{17}H_{31}-COOH$ и некоторыми другими. В меньшей степени в образовании жиров участвуют низшие кислоты. Встречаются, например, масляная кислота C_3H_7-COOH (в сливочном масле), капроновая кислота $C_5H_{11}-COOH$ и др.

Показательно, что природные жиры образованы, как правило, кислотами, имеющими четное число атомов углерода в молекуле и неразветвленную углеводородную цепь.

Жиры, образованные преимущественно предельными кислотами, твердые (говяжий жир, бараний жир). С повышением содержания непредельных кислот температура плавления жиров понижается, они становятся более легкоплавкими (свиное сало, сливочное масло). Жидкие жиры образованы главным образом непредельными кислотами (льняное, подсолнечное и другие масла).

Химические свойства. Химические свойства жиров определяются принадлежностью их к классу сложных эфиров. Поэтому наиболее характерная для них реакция — гидролиз.

Реакция гидролиза жиров, как и других сложных эфиров, обратима. Выразим это упрощенным уравнением:



Какие условия, по-вашему, могут способствовать сдвигу равновесия в сторону образования глицерина и карбоновой кислоты?

Жиры как питательные вещества. Жиры являются важной составной частью нашей пищи. При их окислении в организме выделяется в два раза больше теплоты, чем при окислении таких же количеств белков и углеводов.

Как вещества нерастворимые в воде, жиры не могут непосредственно всасываться в организм из органов пищеварения. Под влиянием фермента поджелудочного и кишечного сока они предварительно расщепляются в тонких кишках на глицерин и карбоновые кислоты. Продукты гидролиза всасываются ворсинками кишечника и снова образуют жир, свойственный уже данному организму. Синтезированный жир по лимфатической системе поступает в кровь и переносится ею в жировую ткань. Отсюда

жиры поступают в другие органы и ткани организма, где в процессе постоянного обмена веществ в клетках снова подвергаются гидролизу и затем постепенному окислению. В конечном счете они окисляются до оксида углерода (IV) и воды. Эти экзотермические реакции дают организму энергию, необходимую для жизнедеятельности. Расход жиров восполняется в процессе питания организма.

Гидролиз жиров в технике. Реакция гидролиза используется в технике для получения из жиров глицерина, карбоновых кислот, мыла.

Глицерин и кислоты образуются при нагревании жира с водой в автоклавах.

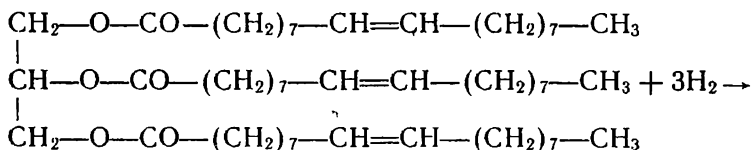
Для получения мыла кислоты нагревают с раствором карбоната натрия (составьте уравнение происходящей при этом реакции). Чтобы выделить мыло, в раствор добавляют хлорид натрия, при этом мыло всплывает наверх в виде плотного слоя — ядра. Из этой массы готовят так называемое ядровое мыло — обычные сорта хозяйственного мыла.

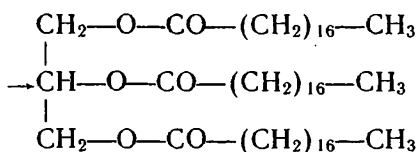
Для получения туалетного мыла ядровое мыло высушивают, смешивают с красящими и душистыми веществами, подвергают пластической обработке и штампуют в куски нужной формы. Существуют и способы прямого получения туалетного мыла из кислот.

Гидрирование жиров. Для получения мыла и других веществ требуются преимущественно твердые жиры. Между тем они являются весьма ценным продуктом питания. Поэтому давно возникла мысль превращать более дешевые растительные масла в твердые жиры, которые затем можно было бы подвергать той или иной технической переработке.

Вспомним, что жидкие жиры отличаются от твердых непредельностью своего состава — наличием двойных связей в углеводородных радикалах. Значит, подобно тому как жидкие непредельные кислоты могут быть превращены в твердые путем присоединения к ним водорода, таким же путем можно превратить жидкие жиры в твердые.

Сущность способа заключается в том, что через нагретую смесь масла с тонко измельченным катализатором (никелевым или медно-никелевым) пропускают водород под давлением (см. цвет. табл. II). Водород присоединяется по месту двойных связей в углеводородных радикалах, и масло превращается в твердый жир, например:





В промышленности процесс гидрирования осуществляют в ряде последовательно соединенных автоклавов по непрерывному методу. Проходя через систему автоклавов, жир подвергается все большему гидрированию; в результате получается масса, похожая по своей консистенции на сало. Поэтому гидрированное масло называют еще *саломасом*. От катализатора саломас отделяется при помощи фильтрования.

Гидрированный жир — полноценный продукт для производства мыла, а при использовании определенных сортов масел — и для употребления в пищу, например в составе *маргарина*.

Синтетические моющие вещества. Производство мыла требует большого расхода жиров. Между тем жиры — ценнейший продукт питания. Чтобы сберечь их для народного потребления, мыло следует получать из непищевого сырья. Органическая химия предоставляет такие возможности.

Вспомним, что в состав мыла входят соли карбоновых кислот. Сейчас такие кислоты получают в промышленности окислением углеводородов, входящих в состав парафина. Процесс ведут в аппаратах колонного типа, продувая через расплавленную смесь углеводородов воздух при температуре около 120 °С в присутст-

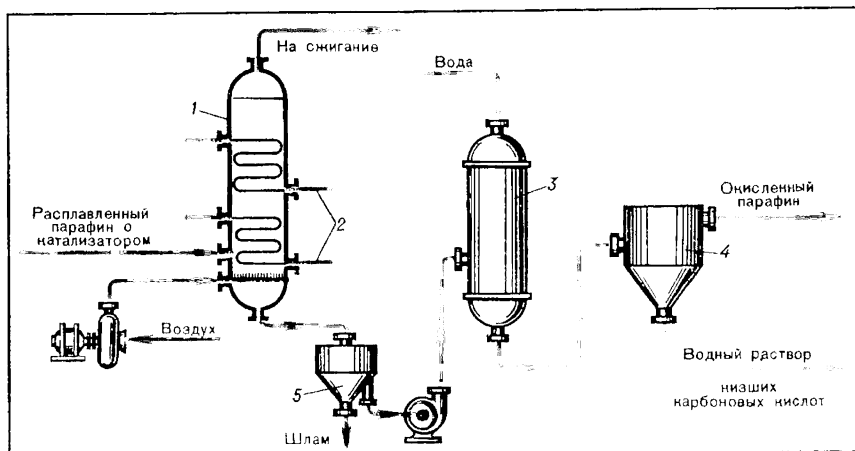
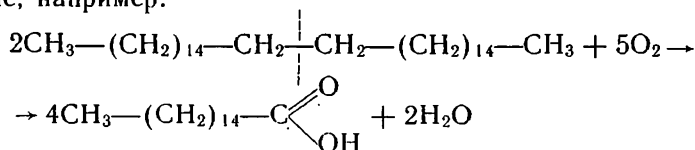


Рис. 45. Схема промышленного получения карбоновых кислот окислением парафина:

1 — окислительная колонна; 2 — змеевик; 3 — промывная колонна; 4 — сепаратор; 5 — отстойник.

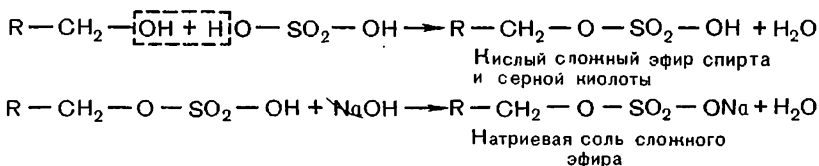
вии соединений марганца в качестве катализатора (рис. 45). При этом происходит разрыв, как бы крекинг, молекул углеводов и окисление образующихся концевых групп в карбоксильные, например:



В результате образуется смесь различных кислот и других кислородсодержащих соединений, которую подвергают разделению. Нейтрализацией кислот получают соли. Эти соли (в смеси с наполнителем) идут на производство туалетного и хозяйственного мыла.

Мыла, получаемые из синтетических кислот, будучи аналогичны по своей химической природе обычным мылам, обладают и их недостатками. Например, они плохо моют в жесткой воде. Поэтому сейчас развивается производство моющих средств другого типа.

Один из видов синтетических моющих средств представляет собой соль кислых сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты. Схему получения его в общем виде можно представить так:



По строению такие соли сходны с солями, составляющими обычное мыло: они также состоят из нерастворимой в воде длинной углеводородной цепи и растворимой функциональной группы атомов. Поэтому они, как и мыла, поверхностно-активны и обладают хорошим моющим действием. В отличие от обычного мыла, такие вещества не утрачивают моющих свойств в жесткой воде, так как образующиеся при этом кальциевые и магниевые соли оказываются растворимыми и, следовательно, поверхностно-активное вещество остается в воде, а не выпадает в осадок.

Синтетические моющие вещества входят в состав широко известных стиральных порошков «Астра», «Лотос», «Кристалл» и др.

Производство синтетических моющих средств — одно из особенно быстро развивающихся направлений современной промышленности органической химии.

Моющие средства в процессе их использования не подвергаются разрушению; поступая со сточными водами в водоемы, они могут загрязнять окружающую среду. Поэтому, создавая новые препараты, стремятся обеспечить не только высокие моющие свойства, но и биоразлагаемость этих веществ — последующее

уничтожение в природе некоторыми видами микроорганизмов в процессе их жизнедеятельности. Биологическое разрушение в природных условиях — обязательное требование к выпускаемым в нашей стране синтетическим моющим веществам.

? 8. Как было установлено строение жиров? Составьте уравнения реакций, осуществленных М. Шеврелем и М. Бертло.

9. Какое существует различие в строении твердых и жидких жиров?

▲ 10. Напишите структурную формулу сложного эфира, образованного глицерином с масляной, олеиновой и стеариновой кислотами.

11. Зная, что олеиновая кислота имеет *цис*-строение, объясните, почему жиры, образованные этой кислотой, являются жидкими.

12. Как химическим способом отличить льняное масло от смазочного масла, получаемого при перегонке нефти?

13. Составьте уравнение реакции окисления триаконтана $C_{30}H_{62}$, считая, что при этом образуется одноосновная предельная кислота с пятнадцатью атомами углерода в молекуле.

14. При стирке белья в жесткой воде расход мыла значительно возрастает. Чем это объясняется?

15. Почему синтетические моющие вещества рассмотренного выше типа при растворении в жесткой воде образуют столь же обильную пену, что и при растворении в мягкой воде?

16. Прокомментируйте технологический процесс получения карбоновых кислот окислением парафина по рисунку 45.

■ Прodelайте дома следующие опыты: а) выведите при помощи бензина жирные пятна с одежды; б) сравните пенообразование обычного мыла и синтетического моющего порошка в жесткой воде; в) произведите смягчение воды добавкой соды и кипячением и проверьте результаты.

9. УГЛЕВОДЫ

Углеводы весьма распространены в природе и играют важную роль в жизни человека. Одни из них, например крахмал, относятся к основным питательным веществам; другие (целлюлоза, или клетчатка) идут на производство тканей, бумаги, искусственного волокна и т. д.

Название «углеводы» возникло потому, что первые изученные представители этого класса соединений состояли как бы из углерода и воды: они имели состав, выражающийся общей формулой $C_n(H_2O)_m$. Позднее, однако, были найдены углеводы, не отвечающие этой формуле, но, бесспорно, по другим признакам относящиеся к этому же классу веществ.

Одним из простейших углеводов является глюкоза.

§ 35. ГЛЮКОЗА

Физические свойства и нахождение в природе. Глюкоза — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус (лат. «глюкос» — сладкий). Она встречается почти во всех органах растения: в плодах, корнях, листьях, цветах. Особенно много глюкозы в соке винограда и в спелых фруктах, ягодах. Глюкоза есть в животных организмах. В крови человека ее содержится примерно 0,1%.

Строение глюкозы. Состав глюкозы выражается формулой $C_6H_{12}O_6$. Попытаемся выяснить строение этого углевода.

Так как в составе молекулы имеется кислород, то возникает вопрос: не содержит ли она уже известные нам функциональные группы атомов?

Поскольку в молекуле глюкозы сравнительно много кислородных атомов, можно высказать предположение прежде всего о принадлежности ее к многоатомным спиртам. Если раствор этого вещества прилить к свежесажденному гидроксиду меди (II), образуется ярко-синий раствор, как это мы наблюдали в случае глицерина. Опыт, таким образом, подтверждает принадлежность глюкозы к многоатомным спиртам.

Но тогда возникает вопрос: сколько же гидроксильных групп содержится в молекуле?

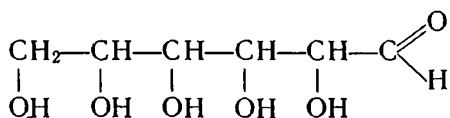
Известен сложный эфир глюкозы, в молекуле которого пять остатков уксусной кислоты. Из этого следует, что в молекуле

углевода пять гидроксильных групп. Этот факт уже объясняет, почему глюкоза хорошо растворяется в воде и имеет сладкий вкус.

Остается выяснить характер еще одного кислородного атома. Если раствор глюкозы нагреть с аммиачным раствором оксида серебра (I), то получится характерное серебряное зеркало. Значит, шестой атом кислорода в молекуле вещества входит в состав альдегидной группы.

Чтобы составить полное представление о строении глюкозы, надо знать, как построен скелет молекулы. Поскольку все шесть атомов кислорода входят в состав функциональных групп, следовательно, атомы углерода, образующие скелет, соединены друг с другом непосредственно. Установлено, что цепь атомов углерода прямая, а не разветвленная. Наконец, учтем, что альдегидная группа может находиться только в конце неразветвленной углеродной цепи (почему?) и что гидроксильные группы могут быть устойчивы, находясь лишь у разных атомов углерода.

На основании всех этих данных химическое строение глюкозы можно выразить такой формулой:



Следовательно, глюкоза одновременно и альдегид и многоатомный спирт — она *альдегидоспирт*.

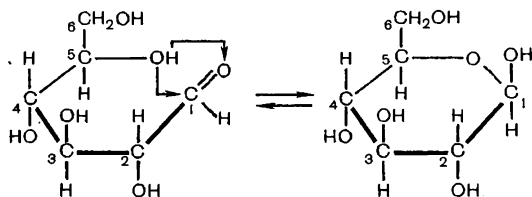
Но здесь возникает противоречие. Если в молекуле глюкозы

содержится группа атомов $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \nearrow \text{H} \end{array}$, значит, у нее должны наблю-

даться и другие реакции альдегидов, например взаимодействие с фуксинсернистой кислотой. Однако при сливании растворов этих веществ красно-фиолетовая окраска, свидетельствующая о прохождении реакции, не появляется. Причина, видимо, в каких-то особенностях строения глюкозы. Исследования ученых показали, что в ее растворе содержатся молекулы не только с открытой цепью атомов, но и циклические, в которых нет альдегидной группы. Молекул установленного нами строения, содержащих альдегидную группу, оказывается недостаточно, для того чтобы произошло изменение окраски раствора фуксинсернистой кислоты.

Что же представляют собой циклические молекулы глюкозы? Вспомним, что молекулы цепного строения вследствие свободного вращения атомов вокруг ординарных связей могут принимать различную пространственную форму (с. 25). Молекула глюкозы в таком случае может принять форму, когда альдегидная группа (без нарушения тетраэдрических углов) близко по-

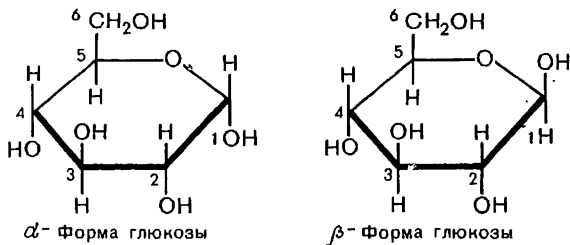
дойдет к пятому углеродному атому. Тогда произойдет ее взаимодействие с гидроксильной группой, аналогичное известному нам присоединению воды к альдегидам (с. 120): отрицательно заряженный атом кислорода гидроксильной группы установит связь с атомом углерода карбонильной группы, несущим положительный заряд, а гидроксильный атом водорода переместится к отрицательно заряженному кислородному атому карбонильной группы, где образуется новая гидроксильная группа. Это приведет к замыканию молекулы через кислородный атом в шестичленное кольцо, и альдегидной группы в такой молекуле уже не будет:



Процесс превращения альдегидной формы в циклическую *обратим*. В растворе существует подвижное равновесие между ними. Поскольку оно сильно смещено в сторону образования циклической формы, то молекул, содержащих альдегидную группу, оказывается недостаточно, чтобы ярко проявилась реакция глюкозы с фуксинсернистой кислотой.

Циклическое строение веществ часто изображают формулами, подобными приведенной выше. Это так называемые *перспективные формулы*. Обращаясь к ним, мы как бы смотрим на молекулу спереди и сверху, видим ее в перспективе. Перспективные формулы дают представление не только о химическом строении молекул как последовательности соединения атомов, но и о пространственном размещении их в молекуле. По формуле можно судить, например, по какую сторону плоскости кольца (сверху или снизу) находятся гидроксильные группы в молекуле.

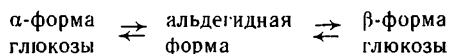
Молекулы глюкозы могут иметь и иную циклическую форму. Вследствие свободного вращения альдегидной группы вокруг связи C_2-C_1 образующаяся при замыкании цикла гидроксильная группа может оказаться у первого углеродного атома над плоскостью или под плоскостью кольца. В результате образуются две циклические формы:



Циклическая форма, в которой гидроксильная группа образуется по ту же сторону кольца, что и находящаяся при втором атоме углерода, называется *α-формой*. Если же гидроксильная группа оказывается расположенной по разные стороны с находящейся при втором атоме, это будет *β-форма* глюкозы.

Выше было рассмотрено, как из молекул альдегидной формы образуются молекулы β-формы глюкозы.

Кристаллическая глюкоза состоит из циклических молекул α-формы. При растворении в воде образуются и молекулы β-формы. Это превращение идет через промежуточное образование молекул альдегидной формы:

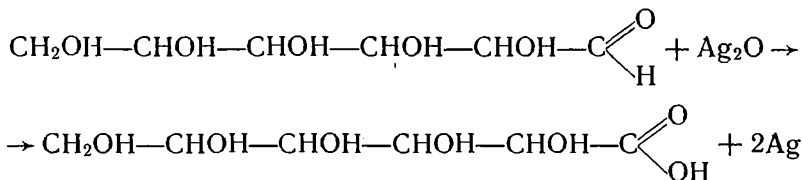


В растворе устанавливается подвижное равновесие между тремя формами с преобладанием β-формы (и сравнительно небольшим, как отмечалось, содержанием молекул альдегидной формы).

Химические свойства. Рассмотрим химические свойства альдегидной формы глюкозы. На основании строения мы можем заключить, что глюкоза — вещество с двойственной химической функцией.

Как многоатомный спирт, глюкоза образует сложные эфиры.

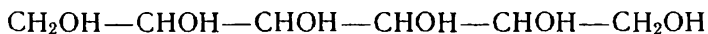
Как альдегид, она окисляется. С окислительным действием аммиачного раствора оксида серебра (I) на глюкозу мы уже знакомы. Теперь мы можем составить уравнение этой реакции¹:



Глюконовая кислота (спиртокислота)

Окислителем альдегидной группы глюкозы может служить и гидроксид меди (II). Если к небольшому количеству свежееосажденного гидроксида меди (II) прилить раствор глюкозы и смесь нагреть, то образуется красный оксид меди (I). Уравнение реакции окисления глюкозы гидроксидом меди (II) аналогично тому, которое приводилось для альдегидов.

Альдегидная группа глюкозы может быть восстановлена. Тогда образуется шестиатомный спирт:



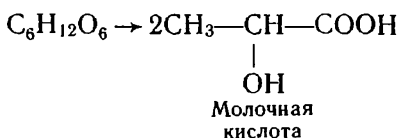
Важным химическим свойством глюкозы является ее брожение под действием органических катализаторов — ферментов, вырабатываемых микроорганизмами.

Известно несколько видов брожения. *Спиртовое брожение* идет под действием фермента дрожжей. Сложный химизм этого процесса суммарно выражается уравнением:



¹ В данной реакции образуются и другие продукты окисления.

Под действием фермента молочнокислых бактерий происходит *молочнокислое брожение глюкозы*:

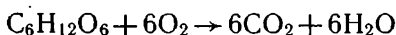


Образующаяся молочная кислота — соединение с двойственной химической функцией, в ней сочетаются свойства спирта и карбоновой кислоты.

Процесс образования молочной кислоты происходит при скисании молока. Появление кислоты в молоке можно установить при помощи лакмуса.

Молочнокислое брожение имеет большое значение в переработке сельскохозяйственных продуктов. С ним связано получение целого ряда молочных продуктов: простокваши, творога, сметаны, сыра. Молочная кислота образуется в процессе квашения капусты, силосования кормов и выполняет при этом консервирующую роль. Накапливаясь в плотно уложенной силосуемой массе, она способствует созданию кислотной среды, в которой не могут развиваться процессы гниения белков и другие вредные химические превращения; это ведет к получению доброкачественного, высокопитательного, сочного корма для скота.

Применение глюкозы. Глюкоза — ценное питательное вещество. Как вам известно из курса биологии, крахмал пищи в пищеварительном тракте превращается в глюкозу, которая кровью разносится по всем тканям и клеткам организма. В клетках происходит окисление глюкозы. Этот процесс идет последовательно через целый ряд стадий и сопровождается выделением энергии. Конечные продукты окисления глюкозы — оксид углерода (IV) и вода:

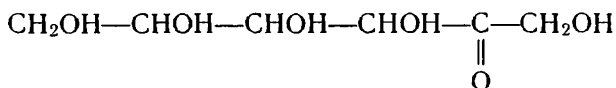


Так как реакции окисления идут ступенчато, то происходит и постепенное освобождение энергии, заключенной в окисляющихся веществах. За счет этой энергии организм осуществляет свои многообразные функции (сокращение мышц, секреция, синтез веществ и т. д.).

Как вещество, легко усваиваемое организмом и дающее ему энергию, глюкоза находит и непосредственное применение в качестве укрепляющего лечебного средства. Сладкий вкус обусловил применение ее в кондитерском деле (в составе патоки) при изготовлении мармелада, карамели, пряников и т. д. Как восстановитель, она используется при изготовлении зеркал и елочных украшений (серебрение). В текстильной промышленности глюкоза применяется для отделки тканей. Брожением глюкозы могут быть получены молочная кислота и другие продукты.

В технике глюкозу получают из более сложных углеводов, преимущественно из крахмала, нагревая его с водой в присутствии катализаторов — минеральных кислот.

Фруктоза как изомер глюкозы. Известен ряд других углеводов, состав которых отвечает формуле $C_6H_{12}O_6$. Все они являются, следовательно, изомерами и как вещества, содержащие шесть атомов углерода в молекуле, называются *гексозами*. Распространенный их представитель — фруктоза:



Как показывает строение, фруктоза — кетонспирт. Она содержится в сладких плодах, равные количества фруктозы и глюкозы составляют основную часть пчелиного меда.

Фруктоза слаще глюкозы и обыкновенного сахара.

- ? 1. Как объяснить, почему одноатомные спирты и одноосновные карбоновые кислоты, содержащие, подобно глюкозе, шесть атомов углерода в молекуле, в воде нерастворимы, а глюкоза в воде хорошо растворяется?
- ▲ 2. На основании каких опытов можно сделать заключение о строении глюкозы? Опишите их.
3. Составьте уравнения реакций: а) окисления глюкозы гидроксидом меди (II), б) восстановления глюкозы в шестиатомный спирт.
4. Сколько граммов карбоната кальция получится, если оксид углерода (IV), образующийся при брожении 1 моль глюкозы, поглотить известковой водой?
5. Какой объем оксида углерода (IV) образуется при полном окислении 1 моль глюкозы?
6. Как распознать при помощи одного и того же реактива: а) глицерин, б) альдегид, в) уксусную кислоту, г) глюкозу? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
7. На основе электронных представлений о химических связях поясните процесс образования циклической формы глюкозы из альдегидной.
8. Учитывая, что молочная кислота обладает свойствами спирта и кислоты, составьте уравнения реакций ее: а) с натрием, б) с гидроксидом натрия.

§ 36. РИБОЗА И ДЕЗОКСИРИБОЗА

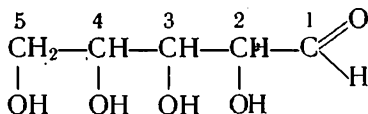
Известны углеводы с пятью углеродными атомами в молекуле — *пентозы*. Ознакомимся с двумя из них — рибозой и дезоксирибозой.

Физические свойства, состав и строение. Рибоза $C_5H_{10}O_5$ и дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$ — кристаллические вещества сладкого вкуса, растворимые в воде.

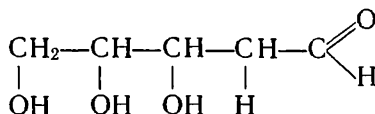
Нельзя не заметить, что состав дезоксирибозы не отвечает формуле $C_n(H_2O)_m$, считавшейся общей формулой всех углеводов. Особенности состава дезоксирибозы отразились в ее названии. Приставка *дез*, равно как и приставка *де*, означает отсутствие, устранение чего-либо. (Вспомните названия: дегидрирование, дегидратация, а также дезактивация, дезинформация.) Дезоксирибоза отличается от рибозы отсутствием в молекуле одной

гидроксильной группы (окси-группы), которая заменена атомом водорода. Отсюда и произошло название вещества (дезоксирибоза).

Структурные формулы пентоз следующие:



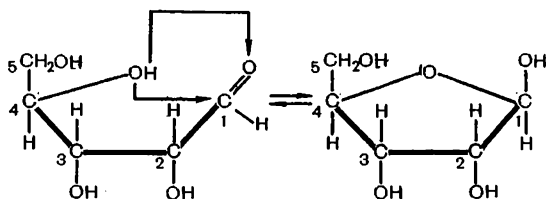
Рибоза



Дезоксирибоза

Они точно указывают, при каком именно атоме углерода дезоксирибозы нет гидроксильной группы.

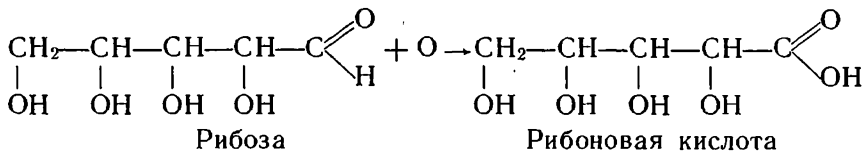
Подобно глюкозе, молекулы пентоз существуют не только в альдегидной, но и в циклической форме. Замыкание кольца в них можно представить аналогичным образом. Отличие будет лишь в том, что карбонильная группа взаимодействует с гидроксилом не пятого, а четвертого атома углерода, и в результате перегруппировки атомов образуется не шестичленный, а пятичленный цикл:



Покажите, чем будет отличаться пространственная формула дезоксирибозы от изображенной здесь пространственной формулы рибозы.

Как и в случае глюкозы, пентозы известны в двух циклических формах (α и β); в водном растворе они находятся в подвижном равновесии с альдегидной формой. Нам в последующем потребуется знание этих веществ в β -форме.

Химические свойства. Имея много общего по строению с глюкозой, рибоза и дезоксирибоза сходны с ней и по химическим свойствам. Например, при окислении по альдегидной группе они образуют кислоты:



При восстановлении пентозы превращаются в многоатомные спирты. Составьте уравнение восстановления рибозы водородом в пятиатомный спирт рибит.

Рибоза и дезоксирибоза имеют большое биологическое значение. Они входят в состав нуклеиновых кислот, осуществляющих в клетках организмов синтез белков и передачу наследственных признаков.

? 9. Найдите, не определяя числовых значений, разницу в молекулярной массе: а) глюкозы и рибозы, б) рибозы и дезоксирибозы.

▲ 10. Зная состав и строение рибозы и дезоксирибозы, объясните, почему эти вещества: а) сладкие на вкус, б) хорошо растворяются в воде.

11. При окислении альдегидной формы рибозы может быть получена двухосновная кислота с тем же числом атомов углерода в молекуле. Составьте уравнение реакции. Будет ли эта кислота растворяться в воде? Почему?

12. Изобразите схему взаимопревращений альдегидной и циклической форм дезоксирибозы подобно тому, как это показано выше для рибозы.

§ 37. САХАРОЗА

Физические свойства и нахождение в природе. Сахароза хорошо известна нам в виде обычного сахара. Она представляет собой бесцветные кристаллы сладкого вкуса, очень хорошо растворима в воде. Температура плавления сахарозы 160°C ; при застывании расплавленной сахарозы образуется аморфная прозрачная масса — карамель.

Сахароза содержится во многих растениях: в соке березы, клена, в моркови, дыне. Особенно много ее в сахарной свекле и сахарном тростнике; из них и получают сахарозу.

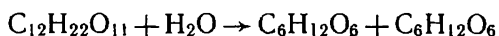
Строение и химические свойства. Молекулярная формула сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Сахароза имеет более сложное строение, чем глюкоза. Прежде всего проверим, содержит ли сахароза те функциональные группы, которые мы обнаружили в глюкозе.

Наличие гидроксильных групп в молекуле сахарозы легко подтверждается реакцией с гидроксидами металлов. Если раствор сахарозы прилить к гидроксиду меди (II), образуется ярко-синий раствор сахарата меди (вспомните глицерат меди).

Наличие альдегидной группы в сахарозе установить не удастся: при нагревании с аммиачным раствором оксида серебра (I) она не дает серебряного зеркала, при нагревании с гидроксидом меди (II) не образует красного оксида меди (I). Следовательно, сахароза, в отличие от глюкозы, не является альдегидом.

Важные данные для суждения о строении сахарозы можно получить на основе изучения ее реакции с водой. Прокипятим раствор сахарозы с несколькими каплями соляной или серной кислоты. Затем нейтрализуем кислоту щелочью и после этого нагреем раствор с гидроксидом меди (II). Выпадает красный осадок. Очевидно, при кипячении раствора сахарозы появились молекулы с альдегидными группами, которые и восстановили гидроксид меди (II) до оксида меди (I). Изучение этой реакции показывает, что сахароза при каталитическом действии кислоты

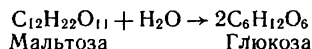
подвергается гидролизу, в результате чего образуются глюкоза и фруктоза:



Следовательно, можно считать, что *молекула сахарозы состоит из соединенных друг с другом остатков глюкозы и фруктозы.*

Изомеры сахарозы. Из числа изомеров сахарозы, имеющих молекулярную формулу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, отметим здесь мальтозу и лактозу.

Мальтоза получается из крахмала под действием солода. Она называется еще солодовым сахаром. При гидролизе она образует глюкозу:



Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке. Она обладает высокой питательностью. При гидролизе лактоза разлагается на глюкозу и галактозу — изомер глюкозы и фруктозы.

? 13. Как распознать растворы глюкозы и сахарозы, находящиеся в разных пробирках?

▲ 14. Как проверить, подвергается ли сахароза гидролизу в стакане сладкого чая?

15. Сколько глюкозы: а) в молях, б) в граммах можно получить при гидролизе 5 моль сахарозы? Что можно сказать о массе образующейся при этом фруктозы?

16. Если к раствору сахарозы прилить «известковое молоко» (водную суспензию гидроксида кальция) и смесь взболтать, то происходит растворение осадка. Как объяснить это явление?

■ Прodelайте дома следующие опыты: а) проследите за изменениями сахара при нагревании; б) определите растворимость сахара в воде при комнатной температуре.

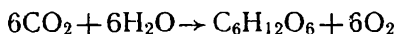
§ 38. КРАХМАЛ

Физические свойства и нахождение в природе. Крахмал представляет собой белый порошок, нерастворимый в воде. В горячей воде он набухает и образует коллоидный раствор — клейстер.

Являясь продуктом усвоения оксида углерода (IV) зелеными (содержащими хлорофилл) клетками растений, крахмал чрезвычайно распространен в растительном мире. Клубни картофеля содержат около 20% крахмала, зерна пшеницы и кукурузы — около 70%, риса — около 80%.

Крахмал — одно из важнейших питательных веществ для человека.

Строение крахмала. Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ — природный полимер. Из курса биологии вы знаете, что образуется он в результате фотосинтетической деятельности растений при поглощении энергии солнечного излучения. Сначала из углекислого газа и воды в результате ряда процессов синтезируется глюкоза, что в общем виде может быть выражено таким уравнением:



$$n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O}$$

Figure 1 consists of two schematic diagrams, A and B, illustrating the structure of a polymeric complex. Diagram A shows a single, linear chain of spheres (representing polymer units) connected by a horizontal line. Diagram B shows a more complex, branched structure where multiple chains of spheres are interconnected, forming a network. The spheres are represented by small black dots, and the connections are solid black lines.

Химические свойства. С одним из свойств крахмала — способностью давать синюю окраску при взаимодействии с иодом — мы ознакомились при изучении галогенов. Эту окраску легко наблюдать, если поместить каплю раствора иода на срез картофеля или ломтик белого хлеба.

Нагреем крахмальный клейстер с гидроксидом меди (II). Мы не обнаружим образования оксида меди (I). Следовательно, крахмал не обладает восстановительными свойствами глюкозы.

Теперь проверим, обладает ли он свойствами сахарозы — может ли он подвергаться гидролизу. Прокипятим крахмальный клейстер с небольшим количеством серной кислоты, нейтрализуем раствор и затем попытаемся провести реакцию с гидроксидом меди (II). Образуется характерный осадок оксида меди (I). Значит, при нагревании с водой в присутствии кислоты крахмал подвергается гидролизу, при этом образуется вещество, восстанавливающее гидроксид меди (II) в оксид меди (I).

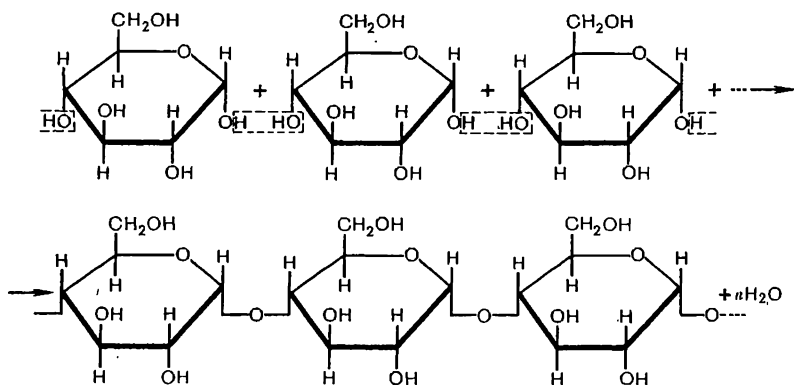
Как установлено, процесс расщепления макромолекул крахмала водой идет постепенно. Сначала образуются промежуточные продукты с меньшей молекулярной массой, чем у крахмала, — *декстрины*, затем изомер сахарозы — *мальтоза*, конечным продуктом гидролиза является *глюкоза*.

$$\begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \text{---} \cdots \longrightarrow n \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \\ \text{H} \text{---} \text{OH} \quad \text{H} \text{---} \text{OH} \quad \text{H} \text{---} \text{OH} \quad \text{H} \text{---} \text{OH} \end{array}$$
$$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Реакцию превращения крахмала в глюкозу при каталитическом действии серной кислоты открыл в 1811 г. русский ученый К. Кирхгоф. Разработанный им способ получения глюкозы в принципе используется и в настоящее время.

Зная, что конечный продукт гидролиза крахмала — глюкоза, мы можем более детально рассмотреть строение его макромолекул.

Как установлено, макромолекулы крахмала состоят из остатков молекул циклической α -глюкозы (вспомните, как в ней расположена гидроксильная группа при первом углеродном атоме). Процесс образования макромолекул можно представить схематично следующим образом:



Поскольку циклические звенья молекулы не содержат альдегидных групп, крахмал не восстанавливает гидроксида меди (II) до оксида меди (I). При его гидролизе образуется глюкоза α -формы, которая в растворе будет находиться в равновесии с другими формами, в частности с альдегидной; эта последняя и восстанавливает гидроксид меди (II).

Крахмал как питательное вещество. Крахмал является основным углеводом нашей пищи. Однако непосредственно он не может усваиваться организмом. Подобно жирам, крахмал сначала подвергается гидролизу. Этот процесс начинается уже при пережевывании пищи во рту под действием фермента, содержащегося в слюне. Далее гидролиз крахмала продолжается в желудке и кишечнике. Образующаяся глюкоза всасывается через стенки кишечника в кровь и поступает в печень, а оттуда — во все ткани организма. Избыток глюкозы отлагается в печени в виде высокомолекулярного углевода — *гликогена*. По строению гликоген отличается от крахмала большей разветвленностью своих молекул. Этот запасный гликоген между приемами пищи снова превращается в глюкозу по мере расходования ее в клетках организма. Вспомните, какие конечные продукты образуются при окислении глюкозы.

Промежуточные продукты гидролиза крахмала (*декстрины*) легче усваиваются организмом, чем сам крахмал, так как состоят из меньших по размерам молекул и лучше растворяются в воде.

Приготовление пищи часто связано именно с превращением крахмала в декстрины. Частичный гидролиз крахмала происходит, например, при варке картофеля, при выпечке хлеба. Образованием клейких декстринов объясняется и появление корки на хлебе и жареном картофеле.

Применение крахмала и получение его из крахмалсодержащих продуктов. Крахмал используется не только как продукт питания. В пищевой промышленности из него готовят глюкозу и патоку.

Для получения *глюкозы* крахмал нагревают с разбавленной серной кислотой в течение нескольких часов. Когда процесс гидролиза закончится, кислоту нейтрализуют мелом, образующийся осадок сульфата кальция отфильтровывают и раствор упаривают. При охлаждении раствора кристаллизуется глюкоза.

Если процесс гидролиза не доводить до конца, то в результате получается густая сладкая масса — смесь декстринов и глюкозы — *патока*. Она применяется в кондитерском деле для приготовления некоторых сортов конфет, мармелада, пряников и т. п. С патокой кондитерские изделия не кажутся приторно-сладкими, как приготовленные на чистом сахаре, и долго остаются мягкими.

Декстрины, получаемые из крахмала, используются в качестве клея. Крахмал применяется для крахмаления белья: под действием нагревания горячим утюгом он превращается в декстрины, которые склеивают волокна ткани и образуют плотную пленку, предохраняющую ткань от быстрого загрязнения.

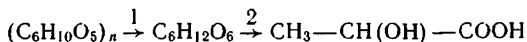
Крахмал получают чаще всего из картофеля. Картофель моют, затем измельчают на механических терках и измельченную массу промывают на ситах водой. Освободившиеся из клеток клубня мелкие зерна крахмала проходят с водой через сито и оседают на дне чана. Крахмал тщательно промывают, отделяют от воды и сушат.

? 17. Дайте характеристику крахмала как высокомолекулярного продукта.

▲ 18. Если учесть, что крахмал при гидролизе превращается в глюкозу, то больше или меньше по массе образуется глюкозы по сравнению с исходным крахмалом? Дайте обоснованный ответ.

19. Как объяснить клеящее действие вареного картофеля?

20. Составьте уравнения реакций получения молочной кислоты (см. с. 150) исходя из крахмала:



Как называются реакции 1 и 2?

21. Сок зеленого яблока дает реакцию с иодом. Сок спелого яблока восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. Как объяснить эти явления?

■ Прodelайте дома следующие опыты:

а) разбавьте в 10 раз водой немного иодной настойки и полученным раствором испытайте, содержат ли крахмал вареный картофель, белый хлеб, картофельная мука, измельченный рис, пудра, зубной порошок и т. д.,

б) приготовьте крахмальный клейстер и проследите за изменением окраски его с иодом при нагревании и охлаждении, в) накрахмальте кусочек ткани.

Нахождение в природе. Физические свойства. Целлюлоза, или клетчатка, входит в состав растений, образуя в них оболочки клеток. Отсюда происходит и ее название (от лат. «целлула» — клетка). Целлюлоза придает растениям необходимую прочность и эластичность и является как бы их скелетом.

Волокна хлопка содержат до 98% целлюлозы; волокна льна и конопли также в основном состоят из целлюлозы; в древесине она составляет около 50%. Бумага, хлопчатобумажные ткани — это изделия из целлюлозы. Особенно чистыми образцами целлюлозы являются вата, полученная из очищенного хлопка, и фильтровальная (непроклеенная) бумага.

Выделенная из природных материалов, целлюлоза представляет собой твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных органических растворителях.

Строение целлюлозы. Целлюлоза, как и крахмал, является природным полимером. Оказалось, что эти вещества имеют даже одинаковые по составу структурные звенья — остатки молекул глюкозы и, следовательно, одну и ту же молекулярную формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$. Но тогда возникает вопрос: от чего же зависит различие свойств этих двух, несомненно, разных веществ?

Можно предположить, что макромолекулы крахмала и целлюлозы различаются по числу структурных звеньев или по своей структуре. Действительно, значение n у целлюлозы обычно выше, чем у крахмала: средняя молекулярная масса ее достигает нескольких миллионов. Но основное различие между крахмалом и целлюлозой — в структуре их молекул. Молекулы крахмала, как мы видели, имеют линейную и разветвленную структуру; молекулы же целлюлозы — только лишь линейную структуру:

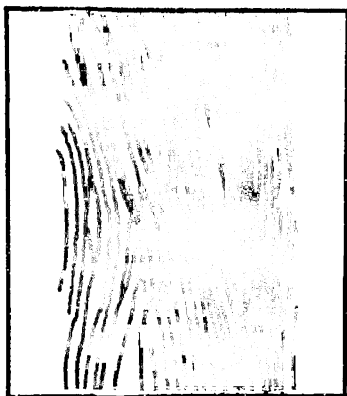
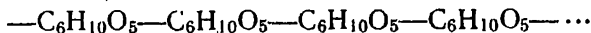
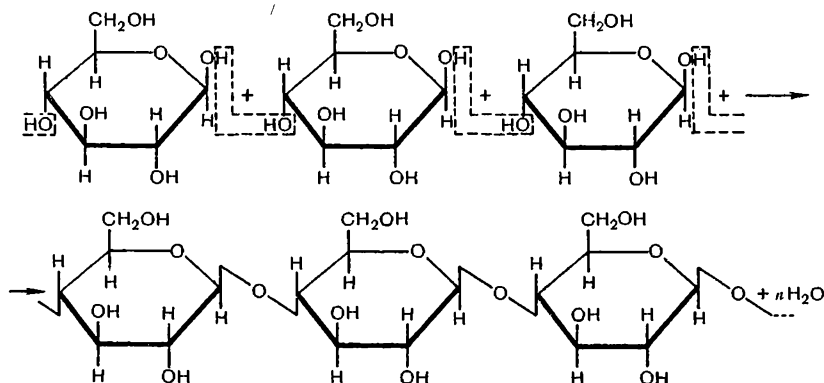


Рис. 47. Ориентированное расположение молекул целлюлозы.

Этим объясняется, что целлюлоза образует такие волокнистые материалы, как хлопок, лен и т. п. В природных волокнах макромолекулы целлюлозы располагаются в одном направлении: они, как говорят, ориентированы вдоль оси волокна (рис. 47). Возникающие при этом многочисленные водородные связи между гидроксильными группами макромолекул обуславливают высокую прочность этих волокон. В процессе прядения хлопка, льна и т. д. эти элементарные волокна сплетаются в более длинные нити. Из целлюлозы древесины не прядут нитей. Это

объясняется тем, что макромолекулы в ней хотя и имеют линейную структуру, но расположены более беспорядочно, не ориентированы в одном направлении.

В отличие от крахмала, макромолекулы целлюлозы построены из остатков молекул β -глюкозы. Процесс соединения их между собой можно представить так:



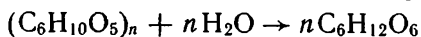
Построение макромолекул крахмала и целлюлозы из разных циклических форм глюкозы существенно сказывается на их свойствах. Крахмал является важным продуктом питания человека, целлюлоза для этой цели использоваться не может. Причина состоит в том, что ферменты, способствующие гидролизу крахмала, не действуют на связи между остатками β -глюкозы в целлюлозе, поэтому последняя в организме человека перевариваться не может. Ферменты, способные гидролизовать целлюлозу, продуцируются микроорганизмами жвачных, поэтому она усваивается ими.

Химические свойства. Из повседневной жизни известно, что целлюлоза хорошо горит.

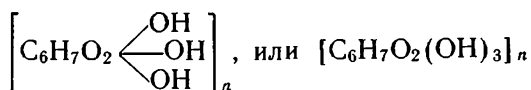
При нагревании древесины без доступа воздуха происходит термическое разложение целлюлозы. При этом образуются летучие органические вещества, вода и древесный уголь. В числе органических продуктов разложения древесины — метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон.

Поскольку макромолекулы целлюлозы состоят из звеньев, аналогичных тем, которые образуют крахмал, можно предположить, что она подвергается гидролизу и что продуктом ее гидролиза, как и у крахмала, будет глюкоза. Разотрем в фарфоровой ступке кусочки фильтровальной бумаги (целлюлозы), смоченной концентрированной серной кислотой. Разбавим полученную кашу водой, нейтрализуем кислоту щелочью и, как в случае с крахмалом, испытаем раствор на реакцию с гидроксидом меди (II). Мы обнаружим появление оксида меди (I). Значит, в нашем опыте произошел гидролиз целлюлозы. Процесс гидролиза, как и у крахмала, идет ступенчато, пока не образуется глюкоза.

Таким образом суммарно гидролиз целлюлозы может быть выражен тем же уравнением, что и гидролиз крахмала:

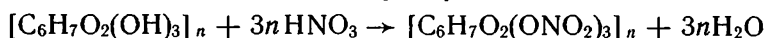


Структурные звенья целлюлозы $C_6H_{10}O_5$ содержат по три гидроксильные группы. Иногда их в формуле выделяют следующим образом:



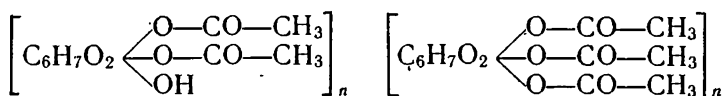
За счет этих групп целлюлоза может давать простые и сложные эфиры.

Большое значение имеют *азотнокислые эфиры целлюлозы*. Они получают при действии на целлюлозу азотной кислотой в присутствии серной кислоты. В зависимости от концентрации азотной кислоты и от других условий в реакцию этерификации вступают одна, две или все три гидроксильные группы каждого звена молекулы целлюлозы, например:



Общее свойство нитратов целлюлозы — их чрезвычайная горючесть. Тринитрат целлюлозы, называемый пироксилином, — сильно взрывчатое вещество. Он применяется для производства бездымного пороха.

Очень важными являются также *уксуснокислые эфиры целлюлозы* — диацетат и триацетат целлюлозы.



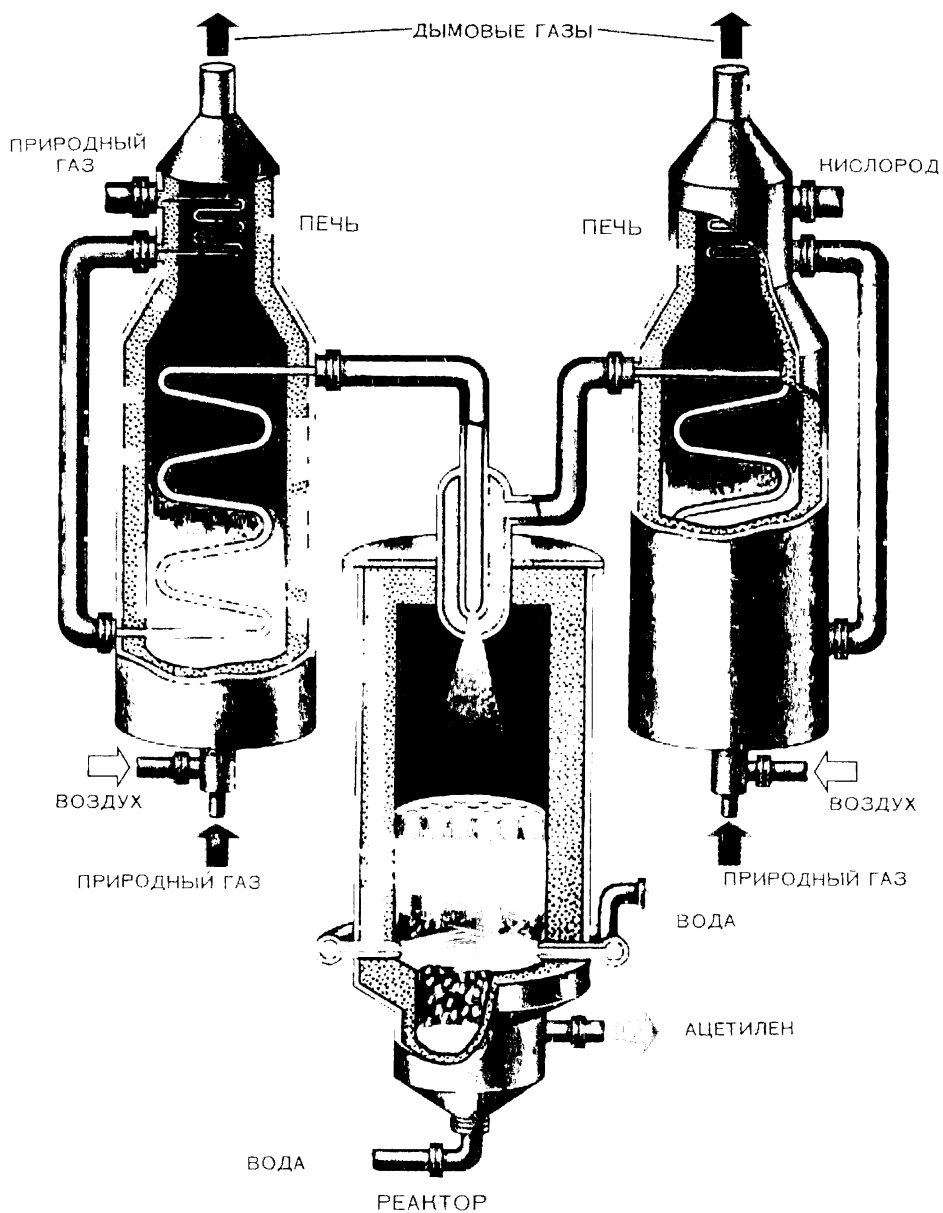
Диацетат
целлюлозы

Триацетат
целлюлозы

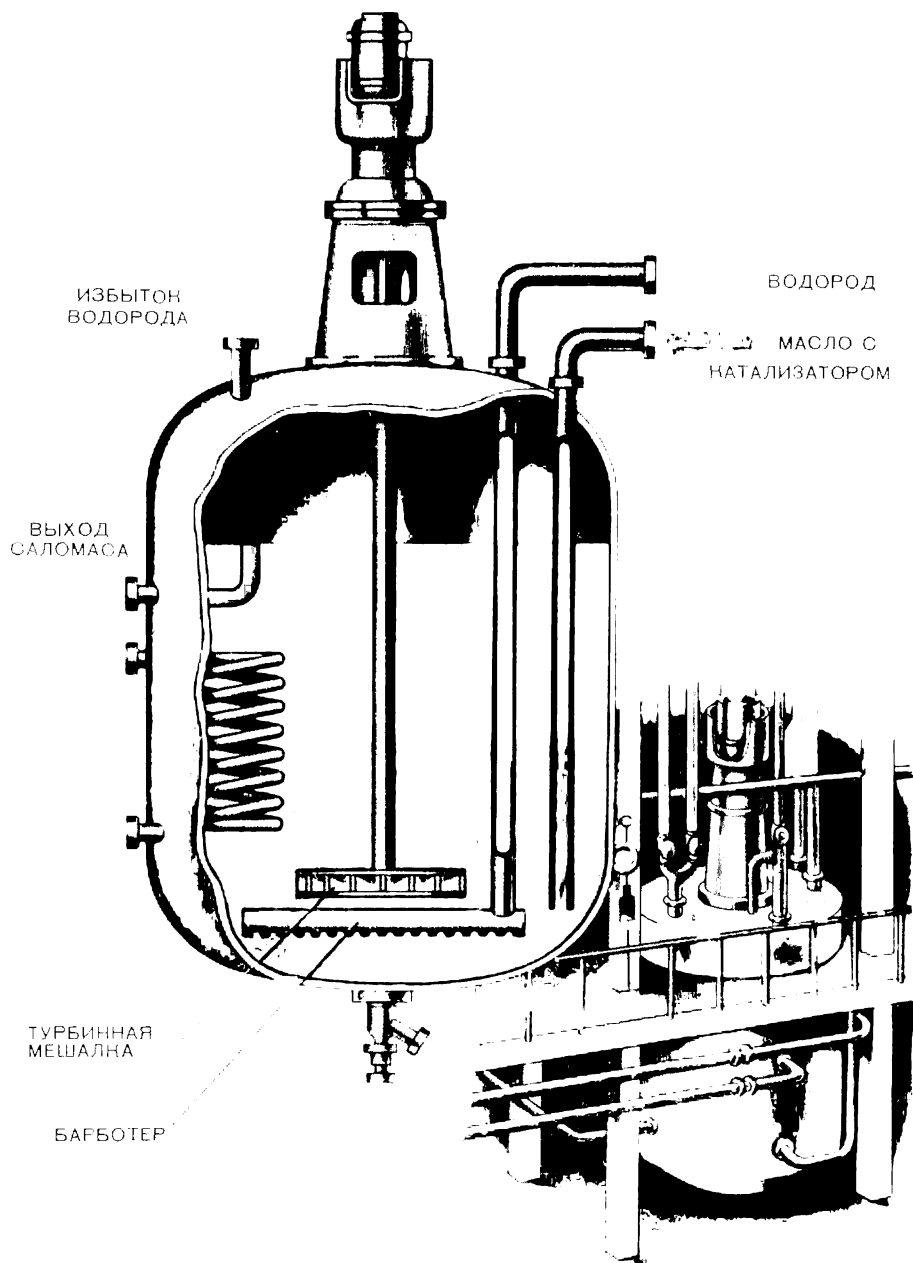
Диацетат и триацетат целлюлозы по внешнему виду сходны с целлюлозой. Они используются для приготовления искусственного ацетатного волокна.

Применение целлюлозы весьма разнообразно. Благодаря своей механической прочности она в составе древесины используется в строительстве, из нее готовят разного рода столярные изделия. В виде волокнистых материалов (хлопка, льна) она используется для изготовления нитей, тканей, канатов. Выделенная из древесины (освобожденная от сопутствующих веществ) целлюлоза идет на изготовление бумаги. Путем гидролиза целлюлозы и брожения образующейся при этом глюкозы получают этиловый спирт, идущий на производство бутадиена для синтеза каучука (с. 210). Эфиры целлюлозы идут на изготовление нитролаков, киноплёнки, медицинского коллодия, искусственного волокна.

Получение ацетатного волокна. С давних времен человек широко использует природные волокнистые материалы для изготовления одежды и различных изделий домашнего обихода. Одни из этих материалов имеют растительное происхождение и со-



І. Промышленная установка для получения ацетилена из метана.



II. Автоклав для гидрирования жиров.

стоят из целлюлозы, например лен, хлопок: другие — животного происхождения и состоят из белков — шерсть, шелк.

По мере увеличения потребностей населения и развивающейся техники в тканях стал остро ощущаться недостаток волокнистых материалов. Возникла необходимость получать волокна искусственным путем. Так как они характеризуются упорядоченным, ориентированным вдоль оси волокна расположением цепных макромолекул, то появилась идея превратить природный полимер неупорядоченной структуры путем той или иной обработки в материал с упорядоченным расположением молекул.

В качестве исходного природного полимера для получения искусственных волокон берут целлюлозу, выделенную из древесины, или хлопковый пух, остающийся на семенах хлопчатника после того, как с него снимут волокна хлопка.

Чтобы линейные молекулы полимера расположить вдоль оси образуемого волокна, необходимо их прежде всего отделить друг от друга, сделать подвижными, способными к перемещению. Этого можно достичь расплавлением полимера или его растворением. Расплавить целлюлозу невозможно:

при нагревании она разрушается. Надо, следовательно, искать возможность растворения целлюлозы. Этого можно достичь путем ее предварительной химической обработки.

Целлюлозу обрабатывают уксусным ангидридом¹ в присут-

¹ Уксусный ангидрид можно рассматривать как вещество, образующееся в результате отщепления воды от молекул уксусной кислоты:

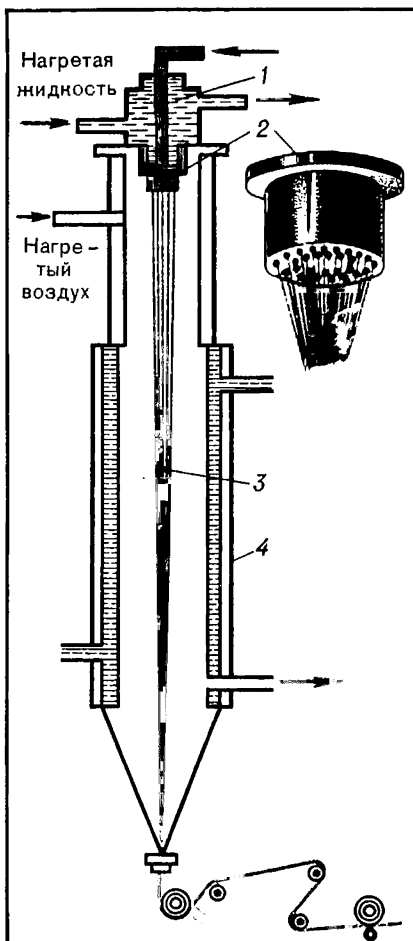
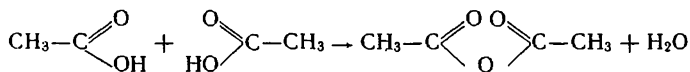


Рис. 48. Схема формирования ацетатного волокна:

1 — прядильная головка; 2 — фильера; 3 — образующиеся волокна; 4 — шахта.

вии серной кислоты (уксусный ангидрид — более сильное этерифицирующее средство, чем уксусная кислота).

Продукт этерификации — триацетат целлюлозы — растворяют в смеси дихлорметана CH_2Cl_2 и этилового спирта. Образуется вязкий раствор, в котором молекулы полимера уже могут перемещаться и принимать тот или иной нужный порядок.

С целью получения волокон раствор полимера продавливают через *фильеры* — металлические колпачки с многочисленными отверстиями (рис. 48). Тонкие струи раствора опускаются в вертикальную шахту высотой примерно 3 м, через которую проходит нагретый воздух.

Под действием теплоты растворитель испаряется и триацетат целлюлозы образует тонкие длинные волоконца, которые скручиваются затем в нити и идут на дальнейшую переработку. При прохождении через отверстия фильеры макромолекулы, как бревна при сплаве по узкой реке, начинают выстраиваться вдоль струи раствора. В процессе дальнейшей обработки расположение макромолекул в них становится еще более упорядоченным. Это приводит к большой прочности волоконца и образуемых ими нитей.

Часто искусственные волокна используются не в виде длинных нитей (шелка), а в виде штапеля — резаных нескрученных волокон длиной в несколько сантиметров. Штапель может использоваться для совместного прядения с другими волокнами, например с шерстью.

Ацетатное волокно меньше теряет прочность во влажном состоянии, чем искусственное вискозное волокно. Вследствие более низкой теплопроводности оно лучше сохраняет теплоту. Кроме того, это волокно отличается мягкостью, меньше садится при стирке, обладает приятным блеском. Все это делает его ценным текстильным материалом.

Однако по гигиеническим свойствам ацетатное волокно уступает хлопковому. Поскольку большинство гидроксильных групп в нем этерифицировано, у него меньше возможностей для установления водородных связей с молекулами воды, поэтому оно менее гигроскопично, хуже впитывает влагу.

? 22. Чем сходны и чем отличаются друг от друга по строению целлюлоза и крахмал?

▲ 23. Сколько звеньев $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ содержится в молекуле целлюлозы (чему равно число n в молекулярной формуле): а) льняного волокна ($M_r = 5\,900\,000$), б) хлопкового волокна ($M_r = 1\,750\,000$)?

24. Почему из целлюлозы получают волокна, а из крахмала их получить невозможно?

25. Молекулы каучука и целлюлозы имеют линейную структуру. Почему же каучук и целлюлозные волокна так сильно различаются свойствами (каучук не обладает прочностью волокон, а волокна не имеют эластичности каучука)?

26. Какое общее химическое свойство присуще сахарозе, крахмалу и целлюлозе? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

27. Составьте уравнения реакций получения: а) динитрата целлюлозы, б) триацетата целлюлозы.

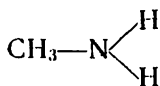
28. Из каких основных стадий складывается производство ацетатного волокна? Как осуществляется формование волокна?

10. АМИНЫ. АМИНОКИСЛОТЫ. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

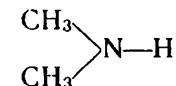
Изучая углеводороды и кислородсодержащие органические вещества, мы встречались с соединениями, в состав которых входит азот. Азотсодержащие вещества имеют большое народнохозяйственное значение. Особенно велика их роль в природе, так как к ним относятся такие биологически важные соединения, как белки и нуклеиновые кислоты. Рассмотрим некоторые классы азотсодержащих органических соединений.

§ 40. АМИНЫ

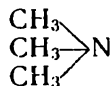
Строение и свойства. Азот может находиться в органических соединениях не только в виде остатка азотной кислоты (вспомните нитробензол $C_6H_5NO_2$ и сложный эфир тринитрат целлюлозы $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$, но и в других формах. Известно много органических соединений, в которые азот входит в виде остатка аммиака, например:



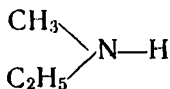
Метиламин



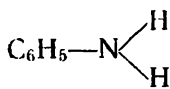
Диметиламин



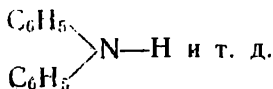
Триметиламин



Метилэтиламин



Фениламин
(анилин)



Дифениламин

Все эти соединения относятся к классу аминов.

● Амины можно рассматривать как производные аммиака, в молекулах которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами.

Мы будем изучать преимущественно амины, содержащие в качестве функциональной группы одновалентный остаток аммиака $-NH_2$, называемый *аминогруппой*. На рисунке 49 изображена модель молекулы простейшего амина.

Сходство аминов с аммиаком не только формальное. Они имеют и некоторые общие свойства.

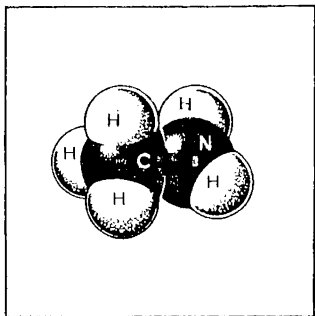
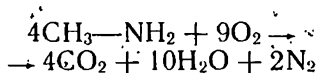


Рис. 49. Модель молекулы метиламина.

Низшие члены аминов предельного ряда газообразны и имеют запах аммиака. Их вначале и принимали за аммиак, пока не оказалось, что, в отличие от него, они горят на воздухе (вспомните, при каких условиях горит аммиак):



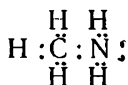
Если какой-нибудь амин растворить в воде и раствор испытать лакмусом, мы обнаружим щелочную реакцию, как и в случае аммиака. Амины, следовательно, имеют характерные свойства оснований.

Сходство свойств аминов и аммиака находит объяснение в их электронном строении.

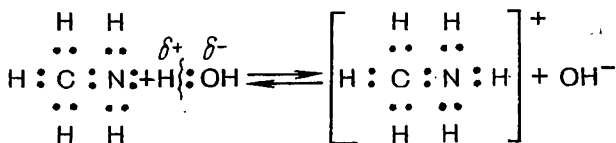
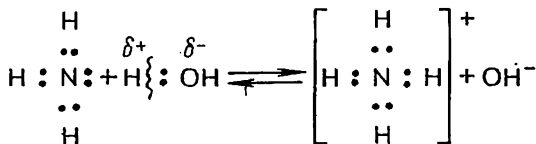
В молекуле аммиака, как вам известно, из пяти валентных электронов атома азота три участвуют в образовании ковалентных связей с атомами водорода, одна электронная пара остается свободной:



Электронное строение аминов аналогично строению аммиака. У атома азота в них имеется также неподделенная пара электронов:

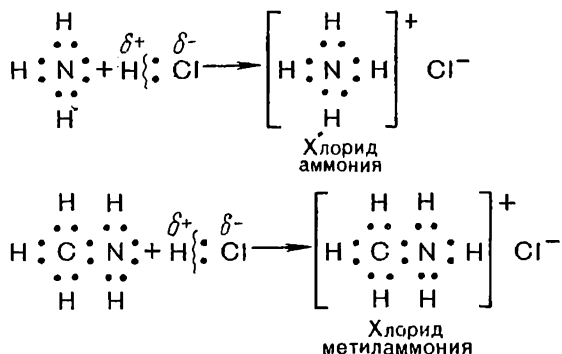


При взаимодействии с водой эти вещества присоединяют протон по месту свободной электронной пары, что ведет к накоплению гидроксид-ионов, поэтому их растворы и проявляют щелочную реакцию:



В неорганической химии мы относили к основаниям вещества, в которых атомы металла соединены с одной или несколькими гидроксильными группами. Но основания — понятие более широкое. Свойства их, как известно, противоположны свойствам кислот. Поэтому если для кислот характерно отщепление протонов, то основания, напротив, присоединяют протоны в ходе химической реакции. Следовательно, не только продукты взаимодействия с водой, но и аммиак и амины — основания. Амины называют еще *органическими основаниями*.


Будучи основаниями, амины взаимодействуют с кислотами, образуя соли. Эта реакция аналогична известным вам реакциям аммиака и также заключается в присоединении протона:



Но при сходстве свойств этих веществ как оснований между ними имеются и различия. Амины — производные предельных углеводородов — оказываются *более сильными основаниями, чем аммиак*. Поскольку они отличаются от аммиака лишь наличием в молекулах углеводородных радикалов, очевидно, сказывается влияние этих радикалов на атом азота.

Нам известны примеры, когда углеводородный радикал влияет на смещение электронов ковалентной связи. В аминах под влиянием радикала —CH₃ электронное облако связи C—N смещается несколько к азоту, вследствие этого электронная плотность на азоте возрастает и он прочнее удерживает присоединенный ион водорода. Гидроксильные группы воды от этого становятся более свободными и щелочные свойства раствора усиливаются.

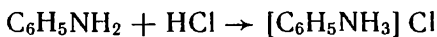
Более подробно со свойствами аминов ознакомимся на примере *ароматического амина* — анилина, имеющего большое практическое значение.

Анилин  — бесцветная маслянистая жидкость,

малорастворимая в воде, обычно светло-коричневого цвета вследствие частичного окисления на воздухе, сильно ядовит.

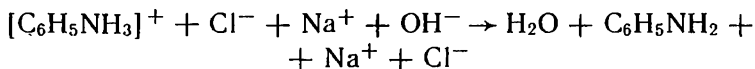
На цветной таблице IV представлена модель молекулы анилина.

Основные свойства у анилина проявляются *слабее*, чем у аммиака и аминов предельного ряда. Анилин не изменяет окраски лакмуса, но при взаимодействии с кислотами образует соли. Так, если к анилину прилить концентрированную соляную кислоту, то происходит экзотермическая реакция и после охлаждения смеси можно наблюдать образование кристаллов соли:



Хлорид фенил-
аммония

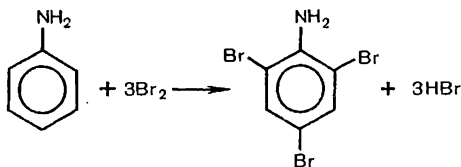
Если на раствор хлорида фениламмония подействовать раствором щелочи, то снова выделится анилин:



Почему же анилин оказывается менее сильным основанием, чем амины предельного ряда?

Очевидно, здесь сказывается влияние ароматического радикала фенила — C_6H_5 . Вспомните, что в феноле $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ароматический радикал, притягивая к себе электроны кислородного атома гидроксильной группы, усиливал кислотные свойства вещества. В данном случае бензольное ядро смещает к себе неподеленную электронную пару азота аминогруппы. Вследствие этого электронная плотность на азоте уменьшается и он слабее связывает ион водорода, а это значит, что свойства вещества как основания проявляются в меньшей степени.

Мы можем предположить, что и аминогруппа, в свою очередь, влияет на бензольное ядро. Бром в водном растворе, как вы знаете, не реагирует с бензолом. Если же бромную воду прилить к раствору анилина, то образуется белый осадок триброманилина:



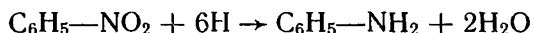
Вспомните, влияние какой группы атомов на повышение реакционной способности бензольного ядра мы установили ранее подобным же способом.

При действии на анилин окислителей (например, хромовой смеси) последовательно образуются вещества разнообразной окраски. В качестве конечного продукта получается черный анилин — прочный краситель.

Анилин — один из важнейших продуктов химической про-

мышленности. Он является исходным веществом для получения многочисленных анилиновых красителей, используется при получении лекарственных веществ, например сульфаниламидных препаратов, взрывчатых веществ, высокомолекулярных соединений и т. д. Открытие профессором Казанского университета Н. Н. Зининым (1842 г.) доступного способа получения анилина имело поэтому большое значение для развития химии и химической промышленности.

Промышленность органического синтеза началась с производства красителей, а широкое развитие этого производства стало возможным на основе использования реакции получения анилина, известной сейчас в химии под названием реакции Зинина. Эта реакция заключается в восстановлении нитробензола и схематично может быть выражена уравнением:



Распространенным промышленным способом получения анилина является восстановление нитробензола металлами, например железом (чугунными стружками), в кислой среде.

Восстановление нитросоединений соответствующего строения — общий способ получения аминов.

- ?
▲
1. Составьте формулы всех изомеров пропиламина $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$.
 2. Составьте уравнение реакции горения этиламина, считая, что азот при этом выделяется в свободном виде.
 3. Как объяснить, что у диметиламина основные свойства выражены сильнее, чем у метиламина?
 4. Приведите уравнения, подтверждающие сходство реакций: а) солеобразования у аммиака и аминов, б) выделения аммиака и аминов из солей действием щелочи.
 5. Как объяснить, что ароматические амины обладают более слабыми основными свойствами, чем амины предельного ряда?
 6. Как, по-вашему, дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ будет более сильным или более слабым основанием, чем фениламин (анилин)? Ответ поясните.
 7. Расположите в ряд по возрастанию основных свойств следующие вещества: диэтиламин, анилин, аммиак, этиламин, дифениламин.

Николай Николаевич Зинин
(1812—1880)

Профессор Казанского университета, затем Медико-хирургической академии в Петербурге. Академик. Открыл реакцию восстановления нитробензола в анилин. Синтезировал много новых органических веществ — продуктов восстановления нитросоединений. «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, — говорил один из его современников, — то и тогда имя его осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии». Основал казанскую школу химиков-органиков. Его учеником и преемником по кафедре химии Казанского университета был А. М. Бутлеров.



8. Сколько граммов анилина может быть получено из 246 г нитробензола при 80-процентном выходе?

9. Как получить анилин, имея в качестве исходного вещества карбид кальция? Приведите схему превращений и укажите условия реакции.

10. Составьте уравнения реакций восстановления: а) нитроэтана, б) нитротолуола $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ в соответствующие амины.

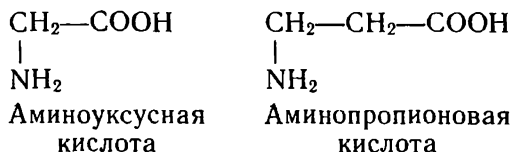
11. Укажите химические способы разделения следующих смесей: а) этилового спирта и уксусной кислоты, б) бутилового спирта и фенола, в) бензола и анилина.

12. Применяемый в фотографии аминофенол имеет строение $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$. Охарактеризуйте его химические свойства. Приведите уравнения реакций.

§ 41. АМИНОКИСЛОТЫ

Среди азотсодержащих органических веществ имеются соединения с двойственной функцией. Особенно важными из них являются аминокислоты.

Строение и физические свойства. Аминокислоты — это вещества, в молекулах которых содержатся одновременно аминогруппа $-\text{NH}_2$ и карбоксильная группа $-\text{COOH}$, например:



На цветной таблице IV изображены модели молекул аминокислот.

Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде; многие из них имеют сладкий вкус.

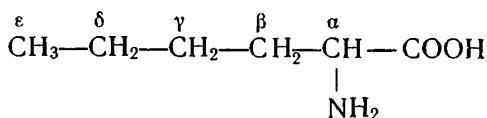
Аминокислоты можно рассматривать как карбоновые кислоты, в молекулах которых атом водорода в радикале замещен аминогруппой. При этом аминогруппа может находиться у разных атомов углерода, что обуславливает один из видов изомерии аминокислот. В таблице 6 приведен ряд аминокислот с положением аминогруппы в конце углеводородной цепи.

Таблица 6. Некоторые представители аминокислот

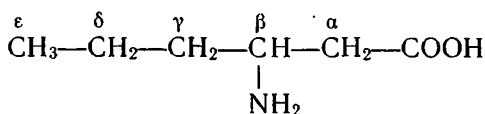
| Название кислоты | Формула |
|-------------------|--|
| Аминоуксусная | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ |
| Аминопропионовая | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ |
| Аминомасляная | $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ |
| Аминовалериановая | $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ |
| Амиокапроновая | $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ |
| Аминоэнантовая | $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ |

Чем больше атомов углерода в молекуле аминокислоты, тем больше может существовать изомеров с различным положением аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.

Чтобы в названии изомеров можно было указывать положение группы —NH_2 по отношению к карбоксилу, атомы углерода в молекуле аминокислоты обозначают последовательно буквами греческого алфавита:



α -Аминокапроновая кислота



β -Аминокапроновая кислота

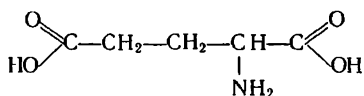
Изомерия аминокислот может быть обусловлена также разветвлением углеродного скелета. Изобразите структурные формулы нескольких аминокислот, изомерных приведенным выше аминокaproновым кислотам, которые отличались бы от них строением углеродной цепи.

Аминокислоты широко распространены в природе. Подобно тому как молекулы глюкозы — строительный материал для высокомолекулярных природных углеводов — крахмала и целлюлозы, молекулы аминокислот — это те кирпичики, из которых построены все растительные и животные белки. Разница лишь в том, что для крахмала и целлюлозы мономером служит одно вещество — глюкоза, а в состав каждого белка входят различные аминокислоты. Встречаются аминокислоты в природе и в свободном виде, и в составе других соединений.

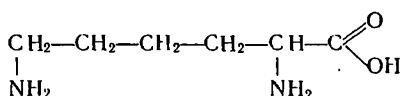
Химические свойства. Какое же суждение о химических свойствах аминокислот мы можем высказать на основании их строения? Поскольку в состав молекул этих веществ входят известные нам по химическому поведению функциональные группы, можно предположить, что аминокислоты будут проявлять свойства кислот и оснований.

Но в таком случае, как будут действовать аминокислоты на индикаторы, например на лакмус? Опыт показывает, что растворы их нейтральны. Действие на индикатор одной функциональной группы, очевидно, нейтрализуется противоположным действием другой группы.

В молекулах некоторых аминокислот содержится неодинаковое число амино-групп и карбоксильных групп, например:



Глутаминовая
кислота

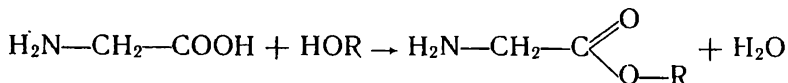


Лизин

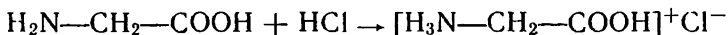
Такие аминокислоты действуют на индикатор в зависимости от того, какие функциональные группы в них преобладают.

Предположение о двойственной химической функции аминокислот подтверждается и взаимодействием их с другими веществами.

Как кислоты, они реагируют с основаниями, образуя соли, а со спиртами дают сложные эфиры, например:

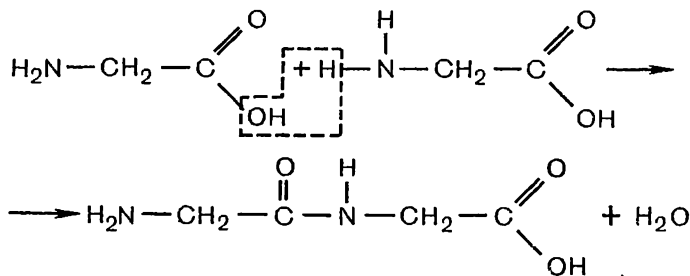


Как основания, они образуют соли при реакции с кислотами, например:



Здесь мы встретились с явлением амфотерности в органической химии. *Аминокислоты* — это *органические, амфотерные соединения*.

У аминокислот есть, конечно, и существенные отличия от неорганических амфотерных соединений. Поскольку кислотные и основные свойства в аминокислотах представлены разными группами атомов, их молекулы могут реагировать друг с другом, например:



Образующаяся молекула подобным образом может реагировать с третьей молекулой аминокислоты и т. д.

В результате такой реакции могут синтезироваться молекулы

с большим числом аминокислотных звеньев. Группа атомов $—CO—NH—$, образующаяся при взаимодействии молекул аминокислот, называется *пептидной* или *амидной* группой, а связь между атомами углерода и азота в ней — *пептидной (амидной)* связью.

Как мы узнаем далее, посредством пептидных связей аминокислотные остатки соединены друг с другом в молекулах белка.

Применение аминокислот. Аминокислоты, необходимые для построения белков организма, человек и животные получают в составе белков пищи. Однако аминокислоты могут и непосредственно применяться для этой цели. Их прописывают больным при сильном истощении, после тяжелых операций, используют для питания больных, минуя желудочно-кишечный тракт. Аминокислоты необходимы в качестве лечебного средства при некоторых болезнях (например, глутаминовая кислота — при нервных заболеваниях, гистидин — при язве желудка).

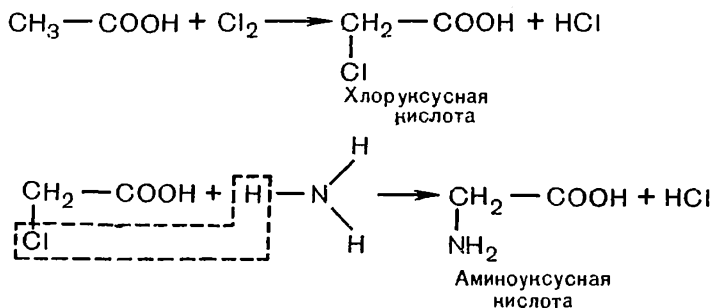
Некоторые аминокислоты применяются в сельском хозяйстве для подкормки животных, что положительно влияет на их рост.

Аминокислоты неразветвленного строения с расположением функциональных групп по концам молекулы имеют техническое значение: аминокaproновая и аминокapтановая кислоты (см. табл. 6 на с. 168) образуют синтетические волокна, известные под названием капрона и энанта.

Получение аминокислот. Биологически важные аминокислоты могут быть получены путем гидролиза белков, подобно тому как глюкоза образуется при гидролизе высокомолекулярных углеводов.

Известны и синтетические способы получения аминокислот. Рассмотрим здесь способ, позволяющий установить генетическую связь аминокислот с известными уже нам классами соединений.

В качестве исходного вещества проще всего, очевидно, взять карбоновую кислоту и в ее углеводородном радикале один атом водорода заменить на аминогруппу. Практически это можно осуществить, заместив сначала один атом водорода атомом хлора при реакции хлорирования, а затем атом хлора — аминогруппой при реакции вещества с аммиаком, например:



? 13. Какие органические соединения с двойственной химической функцией вам известны? Приведите их структурные формулы и дайте краткую характеристику свойств.

▲ 14. Составьте структурные формулы всех изомерных кислот: а) аминокислот, б) аминовалериановых.

15. Как получить этиловый эфир аминопропионовой кислоты? Составьте уравнение реакции.

16. Составьте формулы двух типов солей аминокaproновой кислоты.

17. Как исходя из метана получить аминокислоту? Приведите уравнения реакций.

18. Как получить α-аминопропионовую кислоту исходя из пропилового спирта (пропанола-1)? Составьте уравнения реакций.

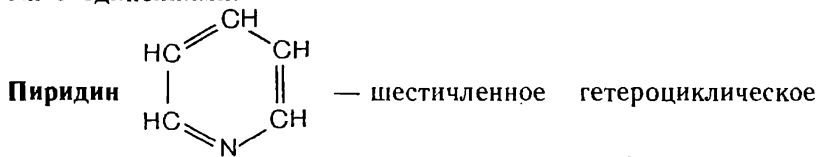
§ 42. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

При изучении углеводов и кислородсодержащих органических веществ нами рассматривались соединения не только с открытой цепью атомов, но и циклического строения. Вспомним циклопарафины, бензол, фенол. Среди азотсодержащих соединений особенно много веществ циклического строения. Наибольший интерес представляют те из них, где атомы азота входят в состав циклов наряду с углеродными атомами, как атомы кислорода — в циклические молекулы глюкозы, рибозы, дезоксирибозы.

● *Соединения, содержащие циклы, в состав которых наряду с атомами углерода входят атомы других элементов, называются гетероциклическими* (греч. «гетерос» — другой).

Возможность существования разнообразных гетероциклов — еще одна из причин неисчерпаемого многообразия органических веществ.

Мы ознакомимся только с азотсодержащими гетероциклическими соединениями.



соединение с одним *гетероатомом* азота в цикле. Это — бесцветная жидкость с неприятным запахом, хорошо растворимая в воде. Пиридин и его гомологи содержатся в каменноугольной смоле, которая и служит источником их получения.

На основании структурной формулы можно высказать двойное суждение о свойствах пиридина. Наличие двойных связей в молекуле наводит на мысль о его высокой реакционной способности, а сходство по строению с бензолом позволяет предположить, что вещество обладает большой химической стойкостью. Справедливым оказывается второе суждение: пиридин имеет много общего с бензолом по строению и свойствам.

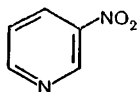
Вспомним, что в молекуле бензола каждый атом углерода, находясь в состоянии sp^2 -гибридизации, три электрона затрачива-

ст на образование σ -связей и один электрон — на образование общего для молекулы π -облака (при боковом перекрывании облаков шести p -электронов). В молекуле пиридина то отличие, что одну группу СН заменяет атом азота и он «поставляет» два электрона на установление σ -связей с двумя соседними углеродными атомами и один электрон — в систему π -облака, в результате чего, как и в молекуле бензола, образуется устойчивый секстет электронов. У атома азота остается после этого еще пара свободных электронов. Строение молекулы пиридина поэтому можно выразить более точной формулой (не обозначая групп СН в ядре):



Пиридин, как и бензол, устойчив по отношению к окислителям: он не обесцвечивает раствор перманганата калия даже при нагревании.

Пиридин нитруется, реакция идет в более жестких условиях, чем у бензола, образуется нитропиридин:

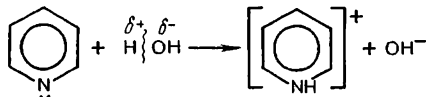


По аналогии с бензолом возможна реакция гидрирования, идущая с образованием пиперидина:



Составьте уравнения этих двух реакций.

По наличию свободной пары электронов у атома азота пиридин сходен с аминами. Это отражается и на его свойствах: по месту неподеленной электронной пары он может присоединять протон, т. е. проявлять свойства *оснований*. Так, его раствор окрашивает лакмус в синий цвет:

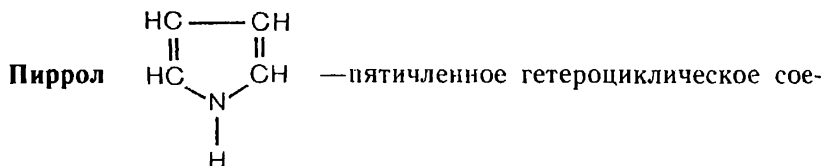


С кислотами пиридин образует соли. Напишите уравнение реакции его с соляной кислотой, подобно тому, как составляли их для аминов (и аммиака).

Исходя из всего этого можно заключить, что *гетероцикличе-*

ское соединение пиридин — это азотистое основание ароматического характера.

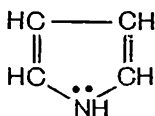
Ароматические и основные свойства пиридина используются при синтезе разного рода лекарственных препаратов, красителей, инсектицидов и других веществ; кроме того, пиридин применяется для денатурации этилового спирта с целью придания ему неприятного запаха.



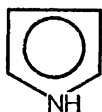
динение, содержащее в цикле один атом азота. Это — бесцветная жидкость, ограниченно растворимая в воде, содержится, как и пиридин, в каменноугольной смоле.

На основании наличия кратных связей в молекуле можно предположить, что для пиррола характерны свойства непредельных соединений. В действительности же он обладает, хотя и слабовыраженным, ароматическим характером. Как здесь можно представить образование шестиэлектронного π -облака?

Атомы углерода, затратив по три электрона на установление σ -связей, могут предоставить для образования общего электронного облака лишь четыре p -электрона, а их должно быть шесть. Вспомним, что в атоме азота имеется пять валентных электронов. Три из них идут на установление связей с атомом водорода и углеродными атомами, два электрона включаются в образование шестиэлектронного π -облака. Эти электроны в структурной формуле, в отличие от пиридина, целесообразно обозначить внутри кольца:



В общем виде ароматический характер пиррола можно выразить формулой:



В этом случае электроны азота уже не могут быть обозначены двумя точками внутри цикла. (Почему?)

Возникает новый вопрос: сказывается ли на свойствах атома азота вовлечение его пары электронов в общую π -систему молекулы? Иными словами, будет ли пиррол проявлять свойства основания, подобно пиридину? Если мы вспомним причину ослабле-

ния основных свойств анилина по сравнению с аминами предельного ряда, нам будет понятна причина утраты пирролом свойств оснований (электронная пара азота «занята» в ароматическом секстете молекулы).

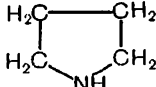
Пиррол применяется для синтеза различных органических соединений, в том числе лекарственных средств. Наличие пиррольных структур характерно для молекул хлорофилла, гемоглобина, некоторых аминокислот.

? 19. Рассмотренные гетероциклические соединения имеют много гомологов и разного рода производных. Составьте структурную формулу гомолога пиридина — этилпиридина. Однозначен ли ваш ответ? Дайте пояснение.

▲ 20. Составьте уравнение восстановления пиридина в пиперидин. Обладает ли пиперидин свойствами: а) ароматических соединений, б) оснований? Ответ обоснуйте.

21. Как объяснить, почему неподеленная пара электронов атома азота по-разному обозначается в формулах пиридина и пиррола?

22. Пиррол обладает очень слабо выраженными основными свойствами.

Продукт его гидрирования — пирролидин  — сильное основание.

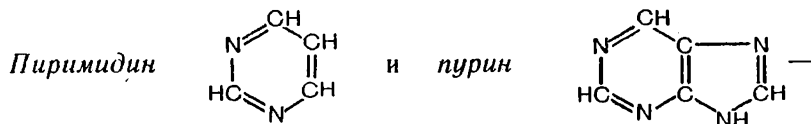
Почему произошло такое изменение свойств? Составьте уравнение реакции пирролина с соляной кислотой в ионном виде.

23. Почему пиридин хорошо растворяется в воде, а пиррол — плохо?

24. Пиррол проявляет слабые кислотные свойства (слабей фенола). С металлическим калием он образует, например, соль — пиррол-калий. Какой атом водорода, по-вашему, при этом замещается? Почему он приобретает такое свойство? Составьте уравнение реакции.

§ 43. ПИРИМИДИНОВЫЕ И ПУРИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

На основе знания типичных представителей азотистых гетероциклов — пиридина и пиррола — ознакомимся с соединениями, содержащими более одного гетероатома в молекуле.



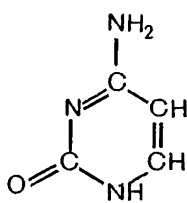
бесцветные кристаллические вещества. Первое из них — шестичленный цикл, подобный пиридину, отличающийся от него наличием в молекуле еще одного гетероатома (азота) вместо группы СН. Второе вещество является бициклическим. В его молекуле как бы соединены вместе циклические структуры пириимидина и известного уже нам пиррола, в котором тоже одна группа СН заменена вторым атомом азота.

Постарайтесь объяснить (по аналогии с ранее рассмотренным), как образуется ароматическая структура этих веществ и почему они обладают свойствами оснований.

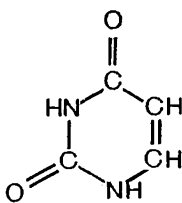
Для нас представляют интерес не столько пириимидин и пурин,

сколько вещества с их характерной структурой — пиримидиновые и пуриновые основания, входящие в состав природных высокомолекулярных веществ — нуклеиновых кислот, осуществляющих синтез белков в организмах:

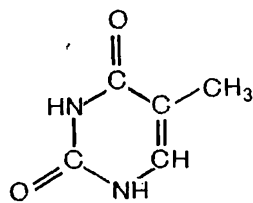
Пиримидиновые основания



Цитозин

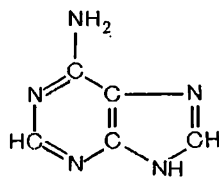


Урацил

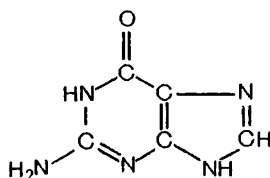


Тимин

Пуриновые основания



Аденин

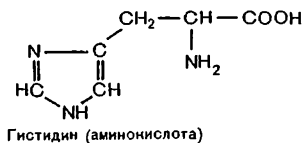


Гуанин

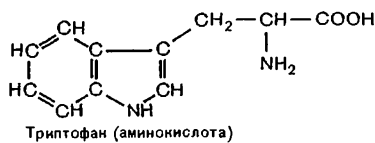
Как видим, это довольно сложные соединения. Проследите, какие изменения в их составе и строении произошли по сравнению с исходными веществами — пиримидином и пурином, и выясните, почему все они имеют общее название «азотистые основания».

- ? 25. Составьте: а) структурные формулы пиримидина и пурина в упрощенном виде, без обозначения атомов углерода и водорода (при атомах углерода),
 ▲ б) структурные формулы цитозина и аденина (или урацила и гуанина) аналогично предыдущему.

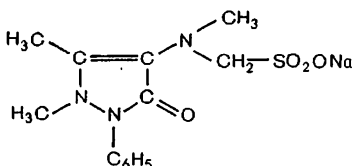
26. Ниже приведены структурные формулы некоторых веществ, иллюстрирующие большое практическое значение гетероциклических соединений; прокомментируйте их с точки зрения химика:



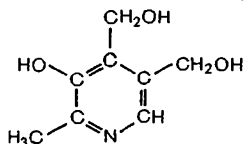
Гистидин (аминокислота)



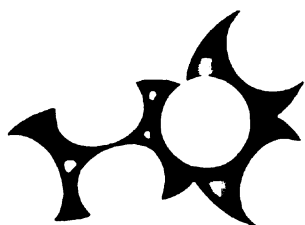
Триптофан (аминокислота)



Анальгин
(противовоспалительное средство)



Витамин В₆
(предотвращает заболевание кожи)



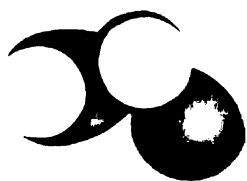
1



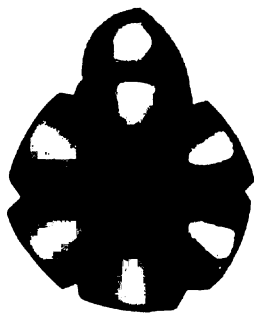
2



3



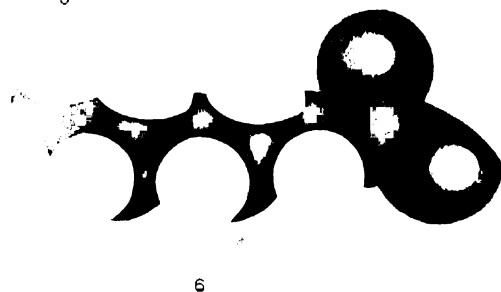
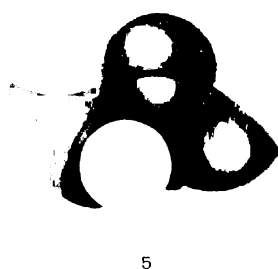
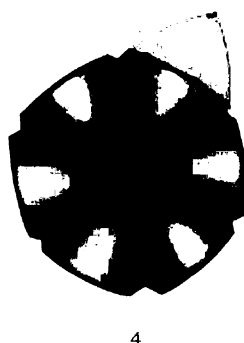
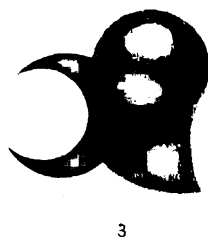
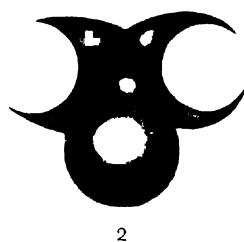
4



5

III. Модели молекул органических веществ:

1 — изогексана; 2 — хлорэтана; 3 — *цис*- и *транс*-изомеров дихлорэтилена; 4 — этилового спирта; 5 — фенола.



IV. Модели молекул органических веществ:

1 — ацетальдегида; 2 — ацетона; 3 — уксусной кислоты; 4 — анилина; 5 — аминокислоты; 6 — аминокислоты.

11. БЕЛКИ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

При изучении углеводов и кислородсодержащих органических веществ мы знакомились не только с низкомолекулярными, но и с высокомолекулярными соединениями (полимерами) природного происхождения. Ознакомимся теперь с азотсодержащими природными высокомолекулярными веществами — белками и нуклеиновыми кислотами.

§ 44. БЕЛКИ

Белки в природе. Белки представляют наиболее важную составную часть организмов. Они содержатся в протоплазме и ядре всех растительных и животных клеток и являются главными носителями жизни. Там, где нет белковых веществ, нет жизни. По определению Ф. Энгельса, «жизнь есть способ существования белковых тел».

Молекулярная масса белков выражается десятками и сотнями тысяч, а у некоторых белков достигает нескольких миллионов.

Функции белков в организме многообразны. Белки служат тем пластическим материалом, из которого построены опорные, мышечные и покровные ткани. С помощью белков осуществляется перенос веществ в организме, например доставка кислорода из легких в ткани и выведение образовавшегося оксида углерода (IV).

Белки-ферменты катализируют в организме многочисленные химические реакции. Гормоны (среди них есть вещества белковой природы) обеспечивают согласованную работу органов. В виде антител, вырабатываемых организмом, белки служат защитой от инфекции.

Различных белковых веществ в организме тысячи, и каждый белок выполняет строго определенную функцию. Для любой химической реакции, протекающей в организме, существует свой особый белок-катализатор (фермент).

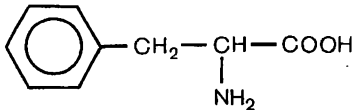
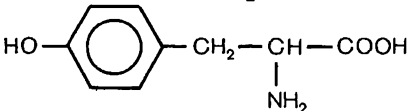
От чего же зависит такое многообразие функций белков и их особая роль в жизненных процессах?

Состав и строение белков. Основные сведения о составе и строении белков получены при изучении их гидролиза. Установлено, что в результате гидролиза любого белка получается смесь

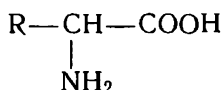
α -аминокислот, причем наиболее часто встречаются в составе белков двадцать аминокислот.

Строение некоторых α -аминокислот, образующих белки, представлено в таблице 7.

Т а б л и ц а 7. Строение некоторых аминокислот, выделенных из белков

| Название кислоты | Формула |
|------------------------|---|
| Глицин (аминоуксусная) | $\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Аланин | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Цистеин | $\begin{array}{c} \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Серин | $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Глутаминовая | $\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Лизин | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Фенилаланин |  |
| Тирозин |  |

Легко заметить, что строение аминокислот, составляющих белки, можно выразить общей структурной формулой:



В составе радикала могут быть открытые цепи, циклы и различные функциональные группы. Молекулы приведенных выше аминокислот, как видим, содержат в радикале группы атомов: $-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и даже бензольное кольцо.

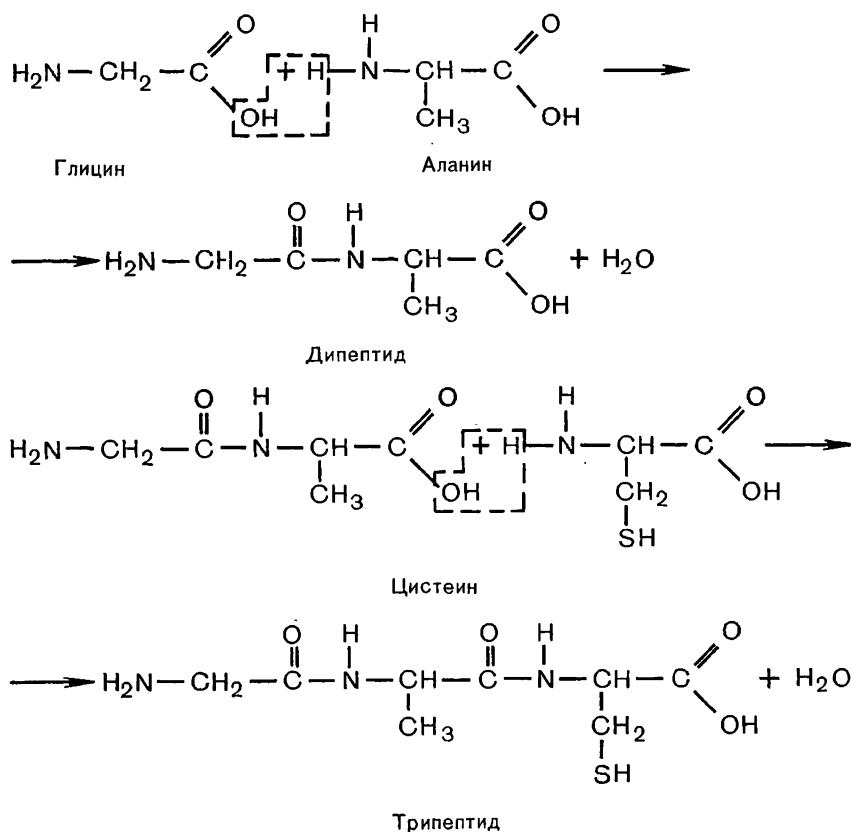
Как же аминокислоты образуют белковую молекулу?

Еще в 80-х годах прошлого столетия русский биохимик А. Я. Да-

нилевский указал на наличие пептидных групп в белковой молекуле. В начале XX в. немецкий ученый Э. Фишер выдвинул полипептидную теорию, согласно которой молекулы белка представляют собой длинные цепи остатков аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями.

Э. Фишеру и другим ученым удалось синтетически получить полипептиды, в молекулы которых входили различные аминокислотные остатки, соединенные пептидными связями.

Упрощенно синтез полипептидов можно представить следующим образом:



Полипептидная теория строения белка в настоящее время считается общепризнанной. Так как природные белки являются высокомолекулярными соединениями, в их полипептидных цепочках аминокислотные остатки повторяются многократно. При этом каждый индивидуальный белок имеет свою строгую последовательность аминокислотных звеньев.

Подобно тому как из определенного числа букв алфавита

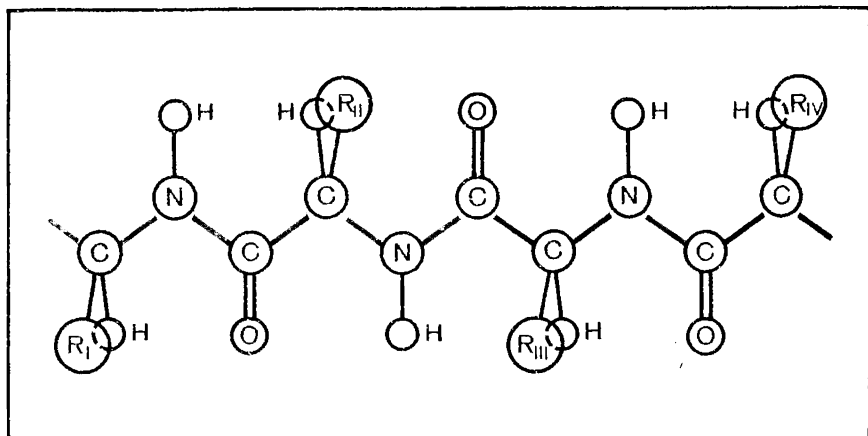


Рис. 50. Первичная структура молекулы белка.

составляются разнообразные слова, так из набора двадцати аминокислот может быть образовано практически безграничное количество белков.

Последовательность чередования различных аминокислотных звеньев в полипептидной цепи называется *первичной структурой* белковой молекулы (рис. 50).

Сравнительно небольшое число белков имеет вытянутые полипептидные цепи, как представлено на рисунке 50 (такова структура, например, белка натурального шелка — фиброина). В подавляющем большинстве белков полипептидные цепи в значительной своей части бывают свернуты в виде спирали. Пространственная конфигурация, которую принимает полипептидная цепь, называется *вторичной структурой* белка (рис. 51). Такая структура удерживается благодаря многочисленным водородным связям между группами —CO— и —NH— , расположенными на соседних витках спирали.

При закручивании полипептидной цепи в спираль радикалы аминокислотных звеньев оказываются направленными наружу. Это имеет важное значение для образования третичной структуры. *Третичная структура* — это конфигурация, которую принимает в пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь (рис. 52).

Третичная структура поддерживается взаимодействием между функциональными группами радикалов полипептидной цепи. Например, при сближении карбоксильной и аминогруппы может образоваться солевой мостик, карбоксильная группа с гидроксидом дает сложноэфирный мостик, атомы серы образуют дисульфидные мостики (—S—S—) и т. д.

Третичная структура в виде определенной пространственной

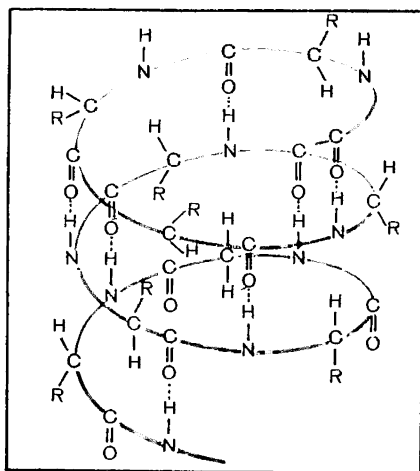


Рис. 51. Вторичная (спиралевидная) структура молекулы белка.

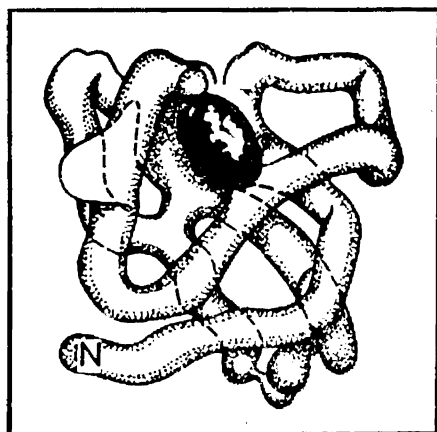


Рис. 52. Модель молекулы белка миоглобина (третичная структура).

конфигурации с выступами и впадинами, с обращенными наружу функциональными группами и обуславливает специфическую биологическую активность белковой молекулы.

Из-за наличия разнообразных функциональных групп белок нельзя отнести к какому-либо одному из известных нам классов органических соединений. В нем объединяются признаки разных классов, и в своем сочетании они дают совершенно новое качество. Белок — высшая форма развития органических веществ.

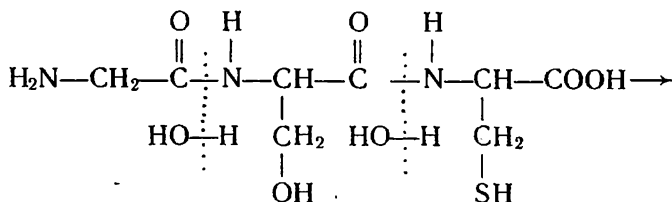
Свойства белков. Имея столь сложное строение, белки обладают, естественно, и весьма разнообразными свойствами.

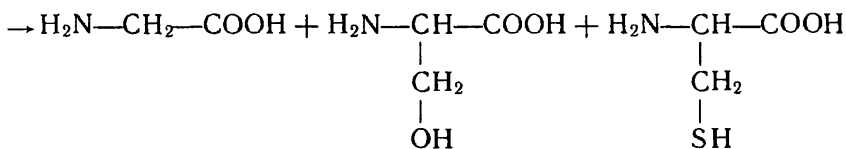
Одни белки, например белок куриного яйца, растворяются в воде, образуя коллоидные растворы, другие — в разбавленных растворах солей. Некоторые белки совсем не обладают свойством растворимости.

Наличие в молекулах белков (в радикалах аминокислотных звеньев) групп $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$ делает белки амфотерными.

Важное свойство белков подвергаться гидролизу нам уже известно. Гидролиз проводят при действии ферментов или путем нагревания белка с раствором кислоты или щелочи.

Вот для примера уравнение реакции полного гидролиза одного трипептида:





Пользуясь таблицей 7, дайте названия полученным кислотам.

Под влиянием ряда факторов (нагревания, действия радиации, даже сильного встряхивания) может нарушиться конфигурация молекулы белка — ее вторичная и третичная структура. Этот процесс называется *денатурацией* белка. Сущность его состоит в разрушении водородных связей, солевых и иных мостиков, поддерживающих вторичную и третичную структуру молекулы, вследствие чего она теряет специфическую пространственную форму, дезориентируется (рис. 53) и утрачивает свое биологическое действие. Денатурация белка происходит при варке яиц, приготовлении пищи и т. д.

Сильное нагревание вызывает не только денатурацию белков, но и их *разложение* с выделением летучих продуктов.

Белки дают характерные *цветные реакции*, по которым их можно распознать среди других веществ. Например, если к раствору белка прилить концентрированный раствор азотной кислоты, то появляется желтое окрашивание (происходит нитрование бензольных колец). Эту реакцию можно наблюдать на коже рук при неосторожном обращении в лаборатории с азотной кислотой.

Превращения белков в организме. Как указывалось, животные организмы строят свои белки из аминокислот тех белков, которые они получают с пищей. Поэтому наряду с жирами и углеводами белки — обязательный компонент нашей пищи.

В процессе переваривания пищи происходит гидролиз белков под влиянием ферментов. В желудке они расщепляются на более или менее крупные «осколки» — полипептиды, которые далее в кишечнике гидролизуются до аминокислот. Последние всасываются ворсинками кишечника в кровь и поступают во все ткани и клетки организма. В отличие от углеводов и жиров, аминокислоты в запас не откладываются.

Судьба аминокислот в организме различна. Основная их масса расходуется на синтез белков, которые идут на увеличение белковой массы организма при его росте и на обновление белков, распадающихся в процессе жизнедеятельности. Синтез белков идет с поглощением энергии.

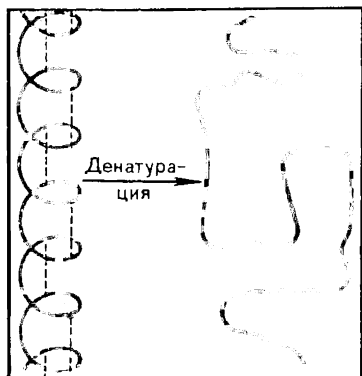


Рис. 53. Нарушение конфигурации белковой молекулы при денатурации.

Аминокислоты используются в организме и для синтеза небелковых азотсодержащих соединений, например нуклеиновых кислот.

Часть аминокислот подвергается постепенному распаду и окислению. При этом азот отщепляется в виде аммиака, который превращается в мочевину и выводится из организма с мочой. Углерод и водород окисляются до оксида углерода (IV) и воды. Эти процессы идут с выделением энергии. Однако в качестве энергетического источника белки имеют второстепенное значение, уступая в этом углеводам и жирам. Основная роль белков в организме иная. Теперь вы можете сами охарактеризовать ее достаточно полно.

Проблема синтеза белков. Возможность получения белков путем химического синтеза давно волнует умы ученых, но только в последнее время определились успехи в этой области.

Почему же до сих пор белки не получают синтетически, подобно тому как получают многие другие высокомолекулярные вещества? Причина — в чрезвычайной сложности белковых молекул. Ведь чтобы получить заданный белок, необходимо выяснить его аминокислотный состав, установить первичную структуру, т. е. порядок чередования аминокислот, определить пространственную конфигурацию белковой молекулы, а затем искусственно воспроизвести все это.

Установление аминокислотного состава белков путем их гидролиза — наиболее легкая задача.

Первый белок, у которого удалось расшифровать первичную структуру, был инсулин (1954 г.), регулирующий содержание сахара в крови. На установление порядка чередования аминокислот в инсулине было затрачено почти десять лет. Оказалось, что его молекула состоит из двух полипептидных цепочек, одна из которых содержит двадцать один аминокислотный остаток, а другая — тридцать; цепочки соединены между собой двумя дисульфидными мостиками (рис. 54).

В настоящее время расшифрована первичная структура уже значительного числа белков, в том числе и более сложного строения.

Синтез веществ белковой природы был впервые осуществлен на примере двух гормонов гипофиза (вазопрессина и окситоцина). Это полипептиды с небольшой молекулярной массой, состоящие каждый всего из девяти аминокислот. Большим научным достижением явился синтез инсулина и рибонуклеазы. О сложности таких синтезов свидетельствует тот факт, что для получения, например, одной из полипептидных цепочек инсулина потребовалось осуществить 89 реакций, а для получения другой — 138.

Изыскивая пути искусственного получения белка, ученые интенсивно изучают механизм его синтеза в организмах. Ведь здесь он совершается в «мягких» условиях, удивительно четко и с большой скоростью (молекула белка в клетке образуется всего за 2—3 с). Выяснено, что синтез белков в организме осуществля-

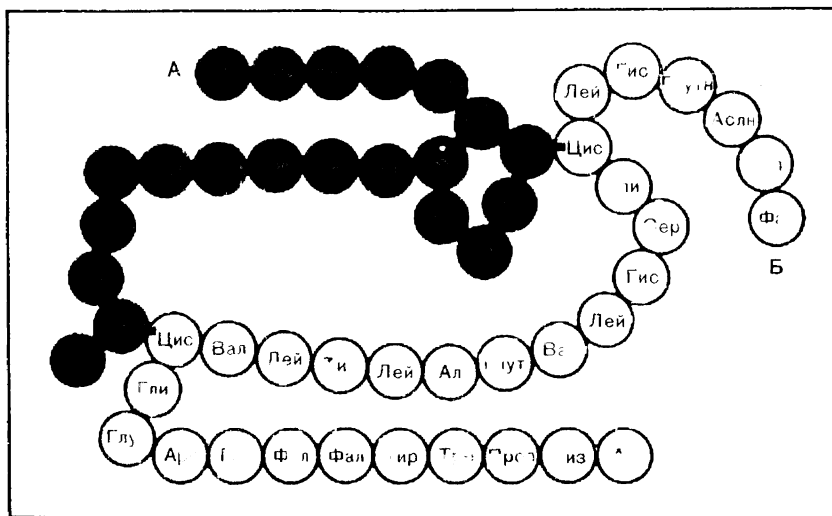


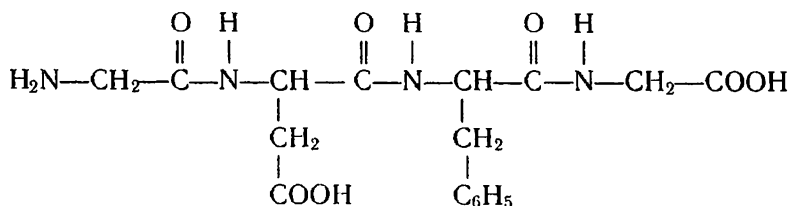
Рис. 54. Первичная структура молекулы инсулина. Две полипептидные цепочки (А и Б) соединены S—S-мостиками (на рисунке обозначены черными прямоугольниками). Названия аминокислотных звеньев указаны сокращенно.

ется при помощи других высокомолекулярных веществ — нуклеиновых кислот.

Возможно, в будущем, когда человек глубоко познает механизм биосинтеза и овладеет закономерностями процессов, совершающихся в клетках, искусственное получение белков будет осуществляться на основе тех же принципов, которые столь совершенно отработаны в процессе развития органического мира.

В настоящее время искусственное получение белков осуществляется посредством микробиологического синтеза. Оказалось, что, размножаясь на соответствующей питательной среде, некоторые микроорганизмы могут создавать обильную белковую массу. На отходах гидролизного производства спирта из древесины, например, выращивают кормовые дрожжи для животноводства. Быстро развивается микробиологический синтез белков на основе использования парафинов нефти. При помощи микроорганизмов производятся и другие вещества, например некоторые аминокислоты, витамины. Использование продуктов микробиологического синтеза в животноводстве позволяет значительно повышать его продуктивность.

1. Рассчитайте, какую примерно молекулярную массу будет иметь белок, содержащий 0,32% серы, если предположить, что в его молекуле содержится только один атом серы.
2. Напишите формулы и назовите вещества, образующиеся при гидролизе соединения:



3. Сколько трипептидов может быть получено путем различного сочетания трех различных аминокислотных остатков? Выберите из таблицы 7 три аминокислоты и составьте формулы всех образуемых ими трипептидов.

4. Исходя из предположения, что в молекулу белка входят все аминокислоты, указанные в таблице 7, приведите примеры химических реакций, которые, по вашему мнению, могут быть свойственны такому белку.

5. Какую роль играют водородные связи в построении белковой молекулы? Какие еще вам известны примеры зависимости свойств веществ от наличия у них водородных связей?

6. Что такое денатурация белков? Чем она может быть вызвана? Имеет ли денатурация практическое значение?

7. Какие вещества образуются при гидролизе в организме: а) жиров, б) углеводов, в) белков? Куда поступают продукты гидролиза и на что они расходуются в организме?

8. Почему белковую пищу нельзя заменить на продолжительное время пищей, содержащей только жиры и углеводы?

■ 1. В молоке содержатся все три основные группы питательных веществ — белки, жиры и углеводы. Выделите из молока жир и затем действием кислоты — белок. Сравните, как ведет себя при нагревании кислое молоко с добавкой пищевой соды и без соды. Объясните эти явления.

2. Различите наиболее простым способом: а) шерстяную и хлопчатобумажную нити, б) вискозный и натуральный шелк, в) натуральную и искусственную кожу.

§ 45. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ¹

Нуклеиновые кислоты — природные полимеры. Они были обнаружены в ядрах клеток (лат. *nucleus* — ядро) еще в прошлом столетии, но долгое время их роль в жизни организмов была неизвестна ученым. Лишь несколько десятилетий назад было расшифровано строение нуклеиновых кислот и установлено, что они играют главную роль в хранении и передаче наследственной информации и обеспечивают синтез белков в клетке. Это явилось выдающимся достижением естественных наук, стоящим по своему значению в одном ряду с освоением атомной энергии, успехами космонавтики, использованием современной электронно-вычислительной техники.

Состав нуклеиновых кислот. О составе природных высокомолекулярных веществ, например крахмала, целлюлозы, белков, мы судили по продуктам их гидролиза. Вспомните, какие продукты при этом образуются. Нуклеиновые кислоты также подвергаются гидролизу, в результате получается не один продукт (как у крахмала или целлюлозы), а несколько (как у белков): а) углевод (пентоза), б) азотсодержащие гетероциклические соединения (пиримидиновые и пуриновые основания), в) ортофосфорная кислота.

¹ Параграф изучают в ознакомительном плане.

В организмах существуют два вида нуклеиновых кислот: рибонуклеиновые (РНК) и дезоксирибонуклеиновые (ДНК). Как можно понять из названия, они отличаются характером углеводного компонента — пентозы. При гидролизе одних кислот образуется рибоза, и в таком случае это рибонуклеиновые кислоты (РНК); при гидролизе других — дезоксирибоза, это дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК).

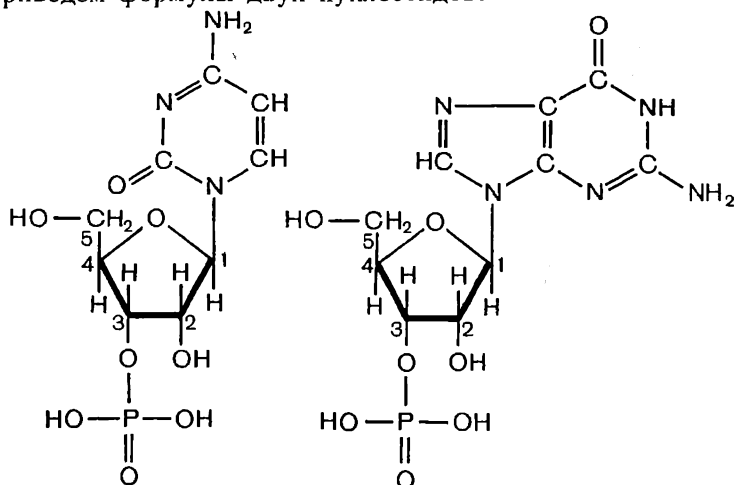
Различаются нуклеиновые кислоты и входящими в них азотистыми основаниями. В РНК и ДНК входят по четыре основания из пяти, с которыми мы знакомимся, в их числе обязательно *оба пуриновых основания* — аденин и гуанин — и *одно из пиримидиновых оснований* — цитозин. Четвертое же основание (второе пиримидиновое) в нуклеиновых кислотах разное: в РНК это *урацил*, а в ДНК — *тимин*.

Неодинакова у нуклеиновых кислот и молекулярная масса: у РНК она — от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов, а у ДНК достигает даже нескольких десятков миллионов.

Строение нуклеотидов. Возникает далее вопрос: как построены макромолекулы нуклеиновых кислот? Имеются ли у них повторяющиеся структурные звенья подобно тому, как в крахмале и целлюлозе повторяются остатки молекул глюкозы, а в белках (полипептидах) — остатки различных аминокислот?

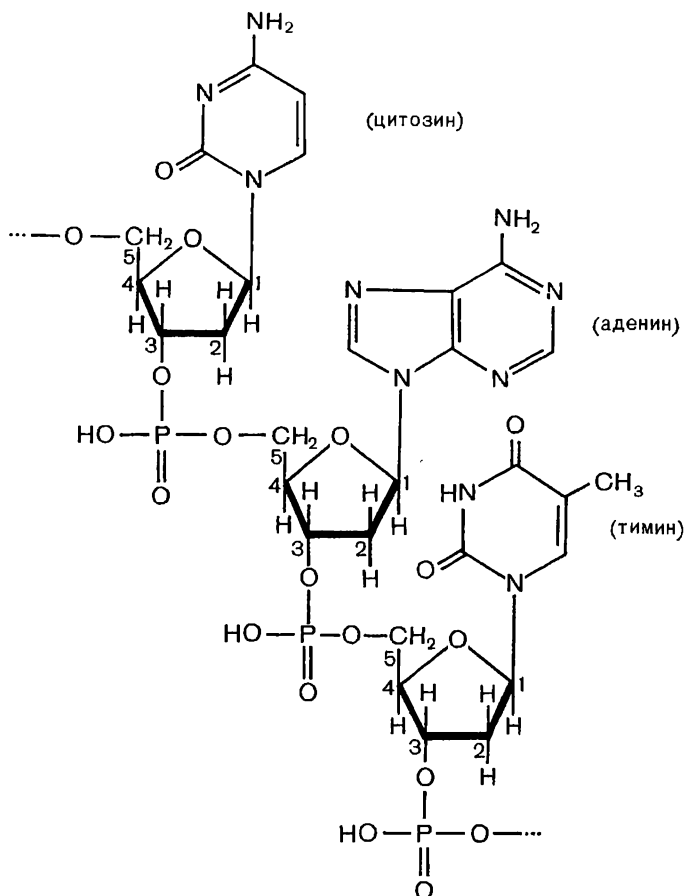
Структурными звеньями нуклеиновых кислот являются так называемые *нуклеотиды*. Они выделены как промежуточные продукты гидролиза, когда процесс разложения не дошел до образования конечных продуктов. (Вспомните о промежуточных продуктах гидролиза крахмала и целлюлозы.) В построении нуклеотидов участвуют все три исходных компонента: пентоза (рибоза или дезоксирибоза), азотистое основание (пиримидиновое или пуриновое) и ортофосфорная кислота.

Приведем формулы двух нуклеотидов:



Сравнивая формулы азотистых оснований в этих нуклеотидах с ранее рассмотренными, мы замечаем, что в первый из них входит остаток молекулы цитозина, а во второй — остаток молекулы гуанина (последний в несколько измененной записи, не меняющей, однако, порядка соединения атомов в нем). Азотистое основание в каждом случае соединено с остатком молекулы рибозы, который, в свою очередь, соединен с остатком молекулы ортофосфорной кислоты. Представленные здесь нуклеотиды — это *рибонуклеотиды*. Какие изменения в формулах следует произвести, чтобы они отразили строение дезоксирибонуклеотидов?

Строение полинуклеотидов. Теперь следует выяснить, как соединены между собой нуклеотиды в макромолекуле — полинуклеотидной цепи. Рассмотрим для примера строение фрагмента ДНК:



На первый взгляд такая структура кажется непостижимо сложной, но в ней разобраться легко, если было хорошо понято

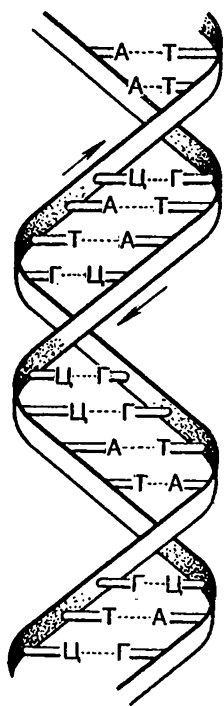


Рис. 55. Схема строения двойной спирали ДНК.

строение нуклеотидов. Проследите основную структурную линию макромолекулы ДНК: ее образуют последовательно соединенные друг с другом только звенья пентозы и ортофосфорной кислоты. Азотистые основания присоединены как бы сбоку к углеводным звеньям; иногда говорят, что они образуют «бахрому» макромолекулы нуклеиновой кислоты. Обратите также внимание на то, что остатки ортофосфорной кислоты соединяют между собой углеводные звенья, образуя химические связи (за счет выделения молекул воды) с гидроксилом *третьего атома углерода* одной молекулы пентозы и гидроксилом *пятого углеродного атома* другой молекулы пентозы. При этом у остатков фосфорной кислоты сохраняется еще по одной гидроксильной группе, способной диссоциировать, что и обуславливает кислотные свойства макромолекул. Наличие азотистых гетероциклов придает им одновременно свойства оснований.

Самое существенное в строении нуклеиновых кислот — последовательность азотистых (пиримидиновых и пуриновых) оснований, «прицепленных» к основной цепи, состоящей из остатков пентозы и фосфорной кислоты, иными словами — *последовательность нуклеотидов в макромолекуле*. С определенной последовательностью нуклеотидов, т. е. первичной

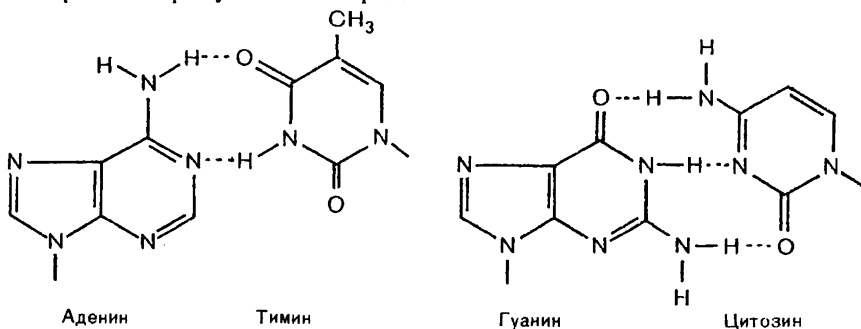
структурой нуклеиновых кислот, связаны их биологические функции в клетке.

Двойная спираль ДНК. Обратимся теперь к более подробному рассмотрению дезоксирибонуклеиновых кислот, в молекулах которых зашифрована в виде различной последовательности нуклеотидов вся наследственная информация данного биологического вида.

Макромолекулы ДНК представляют собой спираль, состоящую из двух цепей, закрученных вокруг общей оси. Это их вторичная структура (рис. 55). В поддержании вторичной структуры, как и в белках, важная роль принадлежит водородным связям. Образуются они здесь между пиримидиновыми и пуриновыми основаниями разных цепей макромолекулы, располагающимися, в отличие от радикалов белковых молекул, не снаружи, а внутри спирали.

До сих пор нам было известно, что водородные связи образуются между атомами водорода, имеющими значительный (хотя и частичный) положительный заряд, и отрицательно заряженными атомами кислорода. Здесь мы узнаем, что подобные связи

могут устанавливаться также между атомами водорода и азота, если на последних имеется достаточный отрицательный заряд. Ниже приведены примеры водородных связей между азотистыми основаниями разных цепей ДНК; объясните происхождение положительных и отрицательных зарядов на атомах, между которыми образуются водородные связи:



Азотистые основания соединяются по определенному принципу, как бы дополняя друг друга: пиримидиновое обязательно с пуриновым и наоборот, так что между цепями молекулы всегда находятся одинаковые ступеньки из трех гетероциклов (а не из двух и не из четырех). Это обеспечивает равномерность в построении всей молекулы ДНК. На общей схеме двойной спирали (рис. 55) показаны водородные связи между азотистыми основаниями, обозначенными начальными буквами их названий.

Функции нуклеиновых кислот в организме будут рассмотрены в курсе общей биологии. Там вы узнаете, как в клетках синтезируются нуклеиновые кислоты, каким образом в молекулах ДНК (последовательности нуклеотидов) кодируются наследственные признаки, какое участие в синтезе белков принимают различные нуклеиновые кислоты, что такое ген и как можно воздействовать на него.

Химия и биохимия белков и нуклеиновых кислот в своем развитии привели к созданию новых наук — биоорганической химии, молекулярной биологии, генной инженерии, — открывающих перед человечеством неисчерпаемые возможности глубокого проникновения в тайны жизни и все более широкого использования постигаемых закономерностей в практических целях.

? 9. Изобразите структурную формулу какого-либо нуклеотида с полным обозначением атомов всех элементов.

▲ 10. Составьте уравнения реакций, посредством которых, как можно предположить, устанавливаются в нуклеотиде химические связи: а) молекулы ортофосфорной кислоты с двумя молекулами рибозы (или дезоксирибозы), б) азотистых оснований с пентозой.

11. Как объяснить, почему в молекуле ДНК число пуриновых и пиримидиновых звеньев одинаково?

12. Метан и метиламин кипят, соответственно, при температурах — 162 °С и — 6,5 °С. Чем вы объясните столь значительное различие?

13. Проведите сравнение известных вам природных высокомолекулярных соединений по возможно большему числу признаков.

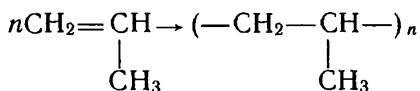
12. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

При изучении органической химии мы подробно знакомимся с высокомолекулярными веществами природного происхождения — каучуком, крахмалом, целлюлозой, белками, нуклеиновыми кислотами. О синтетических высокомолекулярных веществах лишь кратко упоминалось в связи с изучением низкомолекулярных веществ, из которых они синтезируются. Между тем синтетические высокомолекулярные вещества и получаемые на их основе полимерные материалы — многочисленные пластмассы, волокна, каучуки — приобретают все большее значение в развитии всех отраслей промышленности, сельского хозяйства, транспорта, связи. Они — важный фактор ускорения научно-технического прогресса в стране; с ними мы постоянно имеем дело в нашей трудовой деятельности, в повседневной жизни.

Ознакомимся с химией синтетических высокомолекулярных веществ и важнейшими полимерными материалами, используемыми в народном хозяйстве.

§ 46. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Строение полимеров. На примере продуктов полимеризации непредельных углеводородов (каких именно?) мы получили представление о строении синтетических высокомолекулярных соединений. Нам известны такие понятия, как *реакция полимеризации*, *полимер*, *макромолекула*. Мы знаем, как в краткой форме составить уравнение реакции полимеризации, например получения полипропилена из пропилена:



Введем несколько дополнительных определений. Низкомолекулярное вещество, из которого синтезируют полимер, называется *мономером*; многократно повторяющиеся в макромолекуле группы атомов — *структурными звеньями*.

Молекула мономера и структурное звено макромолекулы одинаковы по составу, но различны по строению. В данном случае

в молекуле пропилена имеется двойная связь между атомами, в структурном звене полипропилена она отсутствует (почему?).

Число n в формуле полимера показывает, сколько молекул мономера соединяется в макромолекулу. Оно называется *степенью полимеризации*.

Макромолекулы полимеров могут иметь различную *геометрическую форму* (рис. 56): а) *линейную*, когда структурные звенья соединены в длинные цепи последовательно одно за другим (именно такую структуру имеют в основном известные нам полиэтилен и полипропилен¹, б) *разветвленную* (с ними мы встречались на примере крахмала), в) *пространственную*, когда линейные молекулы соединены между собой химическими связями (например, в вулканизированном каучуке — резине). Геометрическая форма полимеров, как увидим далее, существенно сказывается на их свойствах.

Полимеры могут иметь кристаллическое и аморфное строение. Под *кристаллическостью* полимеров понимается упорядоченное (параллельное) расположение макромолекул. *Аморфное* строение характеризуется отсутствием упорядоченности. Не следует это явление понимать так, что молекулы полимера целиком находятся в кристаллическом или же целиком в аморфном состоянии. Обычно одни и те же молекулы проходят через кристаллические и аморфные области: на одних участках макромолекулы оказываются расположенными более упорядоченно по отношению друг к другу, на других — менее упорядоченно (рис. 57). Степень кристалличности может меняться у одного и того же полимера. Например, вытягивание полимера способствует параллельному расположению молекул, кристалличность его при этом возрастает.

Понятие *молекулярная масса* для полимеров имеет некоторые особенности. В процессе полимеризации в макромолекулы соединяется различное число молекул мономера в зависимости от того, когда произойдет обрыв растущей полимерной цепи. Вследствие этого образуются макромолекулы разной длины и, следовательно, разной массы. Поэтому обычно указываемая для такого вещества

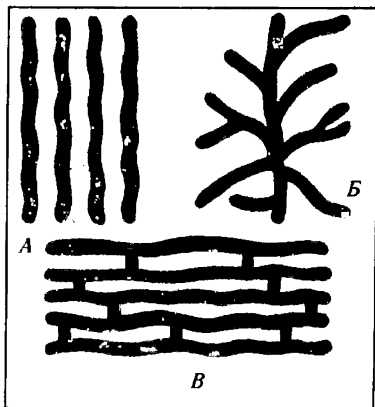


Рис. 56. Геометрические формы макромолекул полимеров:

А — линейная; Б — разветвленная; В — пространственная (трехмерная).

¹ Линейная структура макромолекул не означает, что атомы углерода находятся в них на одной прямой линии. В соответствии с тетраэдрическим направлением σ -связей они образуют зигзаг, как в предельных углеводородах.

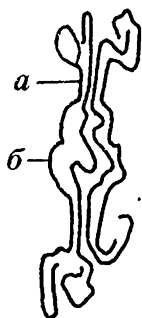


Рис. 57.

Аморфное и кристаллическое строение полимеров:

а — участок кристаллического строения; б — участок аморфного строения.

молекулярная масса — это лишь ее среднее значение, от которого масса отдельных молекул существенно отклоняется в ту или иную сторону. Например, если молекулярная масса полимера 28 000, то в нем могут быть молекулы с относительной массой 26 000, 28 000, 30 000 и т. д. Зная особенности молекулярной массы полимеров, вы сами можете ответить, является ли степень полимеризации величиной, постоянной для всех молекул данного образца полимера.

Свойства полимеров. Рассмотрим, какие следствия вытекают из особенностей строения полимеров.

Низкомолекулярные вещества обычно характеризуются определенными температурами плавления, кипения и другими константами. Если же мы будем нагревать какой-нибудь полимер линейной структуры, то заметим, что сначала он будет размягчаться, затем по мере дальнейшего повышения температуры начнет постепенно плавиться, образуя вязкотекучую жидкость. Попытаемся далее нагревать полимер с целью осуществить его перегонку. Мы обнаружим, что полимер не перегоняется, а подвергается химическому разложению. Полимеры пространственной структуры при нагревании разлагаются, даже не переходя в вязкотекучее состояние.

Многие полимеры характеризуются плохой растворимостью. Вещества линейной структуры все же могут, хотя и с трудом, растворяться в тех или иных растворителях, образуя весьма вязкие растворы. Пространственные полимеры совершенно нерастворимы. Некоторые из них, например резина, могут только набухать в растворителях.

Важным свойством полимеров является их высокая механическая прочность, что в сочетании с другими свойствами (легкость, химическая стойкость и др.) и обуславливает их широкое применение. При этом, как правило, полимеры пространственной структуры оказываются особенно прочными. Как же объяснить такие свойства полимеров?

Чтобы вещество расплавилось, испарилось или перешло в раствор, необходимо путем нагревания или действием растворителя преодолеть силы взаимного притяжения между его молекулами. У высокомолекулярных веществ взаимодействие между молекулами значительно сильнее, чем у низкомолекулярных, так как они притягиваются друг к другу огромным числом звеньев. Когда мы нагреваем полимер и он начинает размягчаться, это значит, что силы взаимодействия между некоторыми макромолекулами уже ослаблены настолько, что вследствие теплового движения они могут перемещаться относительно друг друга. Более крупные макромолекулы вещества взаимодействуют между собой сильнее, и, чтобы приобрести такую подвижность, они стремятся

дальнейшего нагревания. В этом причина того, что полимеры не имеют определенной точки плавления.

Чтобы осуществить перегонку, вещество нагревают еще до более высокой температуры. Большие молекулы полимеров могли бы стать летучими, очевидно, лишь при очень сильном нагревании. Но они не выдерживают этого, химические связи между атомами начинают рваться, и наступает разложение вещества, прежде чем осуществится его перегонка.

Трудно разъединить макромолекулы и при помощи небольших молекул растворителей. В полимерах линейной структуры это еще возможно. Пространственные же полимеры растворить не удается, так как их линейные молекулы «сшиты» между собой химическими связями. Если таких связей не слишком много, молекулы растворителя могут лишь проникать в полимер, что приводит к его набуханию.

Наличием тех же больших межмолекулярных сил объясняется и механическая прочность высокомолекулярных соединений.

Синтез полимеров. Высокомолекулярные вещества синтезируют преимущественно двумя способами — полимеризацией и поликонденсацией низкомолекулярных веществ.

Реакция полимеризации, как мы уже знаем, — это процесс соединения молекул в более крупные молекулы. Какие вещества могут вступать в такую реакцию? Сопоставляя строение этилена, пропилена и других веществ, на примере которых мы знакомимся с данной реакцией, легко заметить, что это соединения, в молекулах которых содержится двойная связь. И это не случайное совпадение. Для образования высокомолекулярного вещества необходимо, чтобы каждая молекула мономера могла соединяться не менее чем с двумя другими молекулами («справа» и «слева»). Такому условию отвечают непредельные соединения, так как при разрыве одной из кратных связей в молекуле освобождаются две валентности для соединения с другими молекулами.

Рассмотрим процесс полимеризации более подробно, обозначив исходный мономер общей формулой $\text{CH}_2=\text{CH}$ (где X — атом

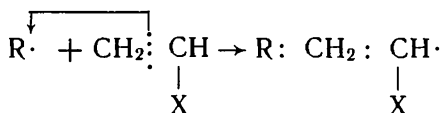


или группа атомов, замещающая в молекуле этилена атом водорода).

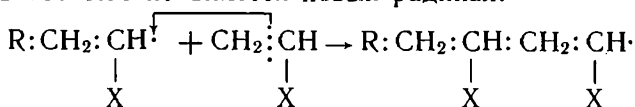
Не следует думать, что при полимеризации молекулы мономера сразу соединяются между собой, образуя макромолекулу. Процесс идет постепенно, часто через образование свободных радикалов, когда макромолекула от начала своего роста и до его окончания представляет собой свободный радикал, т. е. весьма реакционноспособную частицу, которая присоединяет к себе все новые и новые молекулы мономера с разрывом в них двойных связей.

Чтобы началось образование свободных радикалов, к мономеру добавляют очень небольшое количество *инициатора* — неустойчивого соединения, способного распадаться на свободные радика-

лы. Обозначим такой радикал через $R\cdot$ (точка при символе означает неспаренный электрон)¹. Когда свободный радикал сталкивается с молекулой мономера, его электрон действует на π -связь и образует пару с одним из ее электронов; так устанавливается ковалентная связь радикала с молекулой мономера. Второй электрон π -связи остается свободным, в результате чего вся частица становится радикалом:



Образовавшийся свободный радикал подобным же способом действует на другую молекулу мономера, присоединяя ее к себе, в результате чего появляется новый радикал:

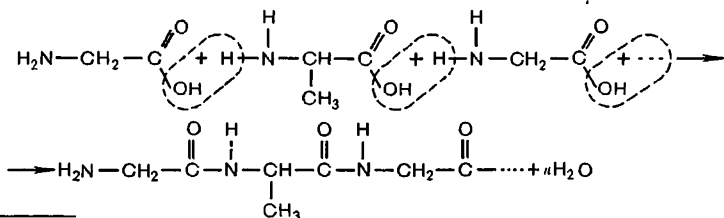


Такое последовательное присоединение молекул в ходе цепной реакции продолжается до тех пор, пока не произойдет обрыв цепи (например, при соединении друг с другом растущих радикалов). В результате реакции получается полимер с молекулярной массой несколько десятков и сотен тысяч.

Реакция поликонденсации — это процесс образования высокомолекулярных веществ из низкомолекулярных, идущий с отщеплением побочного низкомолекулярного продукта (чаще всего воды).

Для реакции поликонденсации также необходимо, чтобы молекулы исходного вещества могли реагировать с двумя другими молекулами. Но в данном случае это достигается не за счет кратных связей, а благодаря наличию в молекулах не менее двух функциональных групп атомов. С примером подобной реакции мы встречались при изучении аминокислот, содержащих функциональные группы $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$.

Например, так образуются пептиды:

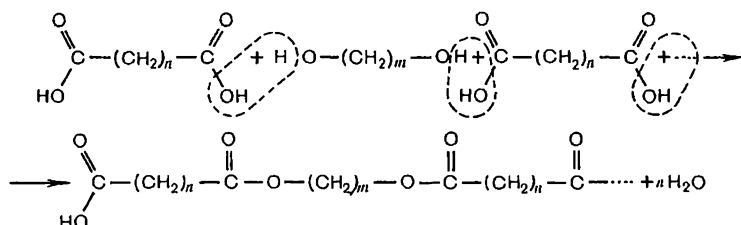


¹ Для проведения реакций полимеризации часто применяют пероксид водо-

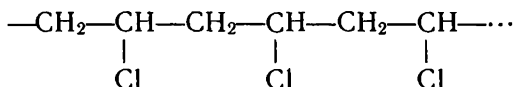
рода $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ или пероксид бензоила $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$, которые распадаются на радикалы $\text{HO}\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$.

В реакцию поликонденсации могут вступать не только вещества с различными функциональными группами в молекуле, как в случае аминокислот, но и вещества с одинаковыми функциональными группами в молекуле. Чтобы при этом осуществлялся процесс роста цепи, необходимо участие второго вещества, функциональные группы которого могли бы взаимодействовать с первым веществом.

Схематически такой вид поликонденсации можно представить уравнением реакции дикарбоновой кислоты с двухатомным спиртом:



1. Почему структурным звеном полиэтилена принято считать $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, а не $-\text{CH}_2-$?
2. Что общего и в чем состоит различие между молекулой мономера и структурным звеном образуемого им полимера?
3. Широко распространенный полимер полихлорвинил (поливинилхлорид) имеет строение:



Найдите структурное звено полимера и определите структурную формулу мономера.

4. Полиэтилен с молекулярной массой около 500 представляет собой вязкую жидкость. Вычислите степень полимеризации такого полиэтилена.

5. В чем особенность понятия «молекулярная масса полимеров»?

6. Как объяснить: а) отсутствие летучести у высокомолекулярных соединений, б) вязкость их растворов?

7. Как объяснить, что прочность линейных полимеров с увеличением длины макромолекулы возрастает?

8. Установлено, что чем больше различие в молекулярной массе макромолекул полимера, тем шире температурный интервал, в котором он плавится, и наоборот. Объясните это явление.

9. Инициатор и катализатор — не однозначные понятия. В чем их принципиальное различие?

10. Какими признаками должны характеризоваться вещества, вступающие в реакцию: а) полимеризации, б) поликонденсации?

11. Масса макромолекулы, полученной в результате полимеризации, равна сумме масс образовавших ее молекул. Распространяется ли это утверждение на вещества, получаемые поликонденсацией? Ответ поясните.

Пластмассами называют материалы, изготовляемые на основе полимеров, способные приобретать при нагревании заданную форму и сохранять ее после охлаждения. По масштабу производства они занимают первое место среди полимерных материалов. В них сочетаются большая механическая прочность, малая плотность, высокая химическая стойкость, хорошие теплоизоляционные и электроизоляционные свойства и т. д. Пластмассы производятся из доступного сырья, они легко поддаются переработке в самые разнообразные изделия. Все это обусловило широкое использование их во всех отраслях народного хозяйства и техники, в повседневной жизни.

Кроме полимера (называемого часто смолой), в пластмассах почти всегда содержатся другие компоненты, придающие материалу определенные качества; полимерное вещество для них является *связующим*. В пластмассы входят: *наполнители* (древесная мука, ткань, асбест, стекловолокно и др.), снижающие стоимость материала и улучшающие его механические свойства, *пластификаторы* (например, высококипящие сложные эфиры), повышающие эластичность, устраняющие хрупкость, *стабилизаторы* (антиоксиданты, светостабилизаторы), которые способствуют сохранению свойств пластмасс в процессе их переработки и использования, *красители*, сообщающие материалу требуемую окраску, и другие вещества.

Для правильного обращения с пластмассами нужно знать, термопластичными или термореактивными являются образующие их полимеры.

Термопластичные полимеры (например, полиэтилен) при нагревании размягчаются и в этом состоянии легко изменяют форму. При охлаждении они снова затвердевают и сохраняют приданную форму. При следующем нагревании они снова размягчаются, принимают новую форму и т. д. Из термопластичных полимеров посредством нагревания и давления можно формовать различные изделия и при необходимости подвергать их повторно такой же переработке.

Термореактивные полимеры при нагревании сначала становятся пластичными, но затем утрачивают пластичность, становятся неплавкими и нерастворимыми, так как в них происходит химическое взаимодействие между линейными макромолекулами, образуется пространственная структура полимера (подобно превращению каучука в резину). Повторно переработать такой материал в новое изделие уже невозможно: он приобрел пространственную структуру и утратил необходимое для этого свойство пластичности.

На основе приведенных общих сведений о полимерах рассмотрим некоторые наиболее распространенные пластмассы.

Полиэтилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n — твердый, белого цвета, тер-

мопластичный, немного жирный на ощупь материал, напоминает парафин. Это сходство можно понять, если учесть, что полимер по строению предельный углеводород (парафин) с большой молекулярной массой. Исходя из этого, можно сделать предположение о горючести полиэтилена и его химической стойкости по отношению к реагентам. Полиэтилен горит голубоватым, слабо светящим пламенем. Растворы кислот, щелочей, окислителей (перманганата калия) на него не действуют. Концентрированная азотная кислота разрушает полиэтилен.

Многие применения полимера вам, несомненно, известны. Как хороший диэлектрик он широко используется для изоляции электропроводов и кабелей, применяемых в различных средствах связи, высокочастотных установках.

Значительная водо- и газонепроницаемость пленок полиэтилена позволяет использовать их как упаковочный материал для различных изделий и продуктов питания. В сельском хозяйстве пленки нашли применение при строительстве теплиц, для устранения фильтрационных потерь воды в каналах и водохранилищах, для укрытия плодово-ягодных культур и саженцев от заморозков и т. п.

Химическая стойкость полиэтилена дает возможность изготовлять из него разного рода трубы, детали в химическом аппаростроении, емкости для хранения и перевозки химически агрессивных жидкостей (рис. 58). В больших количествах из полиэтилена изготовляют предметы бытового назначения: фляги, кружки, упаковочные пакеты и т. д.

Полиэтилен получают в промышленности при *высоком давлении* (150—300 МПа, 200—280°C) и *низком давлении* (0,2—2,5 МПа, 80—100°C).

Полимер высокого давления не имеет строго линейной структуры, в его цепных макромолекулах образуются ответвления. Полимер низкого давления в результате действия особого ката-

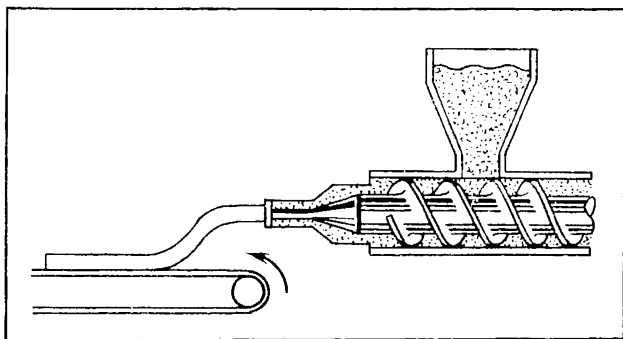


Рис. 58. Схема производства труб из термопластичного полимера. Полимер размягчается в цилиндре, обогреваемом электрическим током, и выдавливается вращающимся шнеком через кольцевое отверстие в головной части машины; по охлаждению труба сохраняет приданную ей форму.

лизатора приобретает строго линейную структуру, поэтому молекулы его могут плотнее примыкать друг к другу (возрастает степень кристалличности), что существенно сказывается на свойствах материала:

| Свойства | Полиэтилен высокого давления | Полиэтилен низкого давления |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Степень кристалличности, % | 50—65 | 75—90 |
| Плотность, г/см ³ | 0,91—0,93 | 0,95—0,97 |
| Темп. плавления, °С | 105—108 | 120—130 |
| Молекулярная масса | 80 000—500 000 | 80 000—800 000 |

Вы можете высказать предположение о том, какой вид полиэтилена будет обладать большей прочностью.

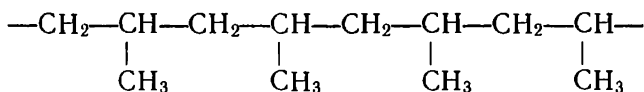
При обращении с изделиями из полиэтилена, очевидно, следует учитывать возможные различия в свойствах. Например, изделия из полимера высокого давления могут эксплуатироваться при температурах до 60—70°С, изделия из полимера низкого давления — до 100°С.

Полипропилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ имеет много общего с поли-

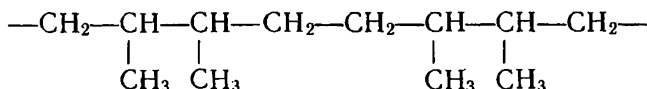


этиленом. Это тоже твердый, жирный на ощупь, белого цвета, термопластичный материал. Подобно полиэтилену, его можно отнести к высокомолекулярным предельным углеводородам (молекулярная масса — 80 000—200 000). Полимер стоек по отношению к агрессивным средам. В отличие от полиэтилена, он размягчается при более высокой температуре (160—170°С) и имеет повышенную прочность. На первый взгляд это непонятно. Наличие в полипропилене многочисленных боковых групп $-\text{CH}_3$, казалось бы, должно препятствовать тесному примыканию макромолекул друг к другу. Прочность полимера и температура плавления в таком случае должны не повышаться, а понижаться. Чтобы понять «противоречие», обратимся к более подробному выяснению строения вещества.

В процессе полимеризации молекулы пропилена (или другого мономера подобного строения) могут соединяться между собой по-разному, например:



или



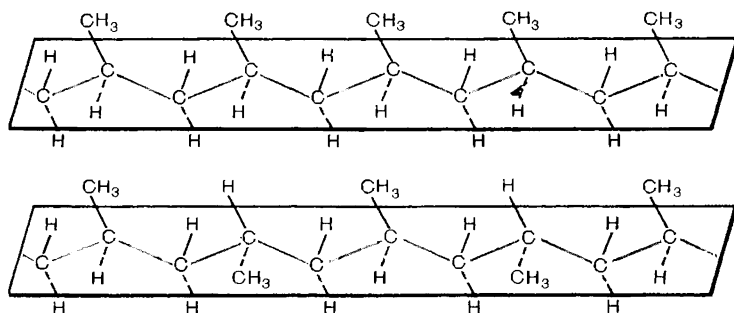


Рис. 59. Стереорегулярное строение макромолекул полипропилена. Сплошные черные линии изображают химические связи над плоскостью цепи углеродных атомов, пунктирные линии — под плоскостью.

Первый способ называют «голова — хвост», второй «голова — голова». Возможен и смешанный порядок соединения.

Полимеризацию пропилена ведут в присутствии катализатора, который способствует тому, что из всех возможных изомеров образуется полимер регулярного строения по принципу «голова — хвост», с правильным чередованием метильных групп в цепи.

Группы $-\text{CH}_3$ при такой полимеризации приобретают, кроме того, регулярную пространственную направленность. Если представить себе, что атомы углерода, образующие зигзагообразную макромолекулу, лежат в одной плоскости, то метильные группы оказываются расположенными или по одну сторону этой плоскости, или правильно чередуются по обе ее стороны (рис. 59).

Полимер, как говорят, приобретает *стереорегулярное строение*. В таком полимере макромолекулы плотно прилегают друг к другу (высокая степень кристалличности), силы взаимного притяжения между ними возрастают, что и сказывается на свойствах.

Полипропилен идет на изготовление высокопрочной изоляции, труб, деталей машин, химической аппаратуры. Большая устойчивость к многократным изгибам и истиранию позволяет получать из него очень прочные канаты, сети, технические ткани. Изделия из полипропилена могут использоваться при более высоких температурах (до $120\text{--}140^\circ\text{C}$), чем изделия из полиэтилена.

? 12. Назовите известные вам материалы, пластичные: а) при обычной температуре, б) при нагревании.

▲ 13. В чем сходство полиэтилена и полипропилена с предельными углеводородами по строению и свойствам?

14. Полимеризацией изобутилена получают высокомолекулярное вещество — полиизобутилен. Составьте уравнение реакции полимеризации изобутилена. Укажите структурное звено полимера.

15. В чем проявляется различие свойств полиэтилена высокого и низкого давления? Чем это можно объяснить?

16. Охарактеризуйте стереорегулярную структуру макромолекул полипро-

пилен. Какая структура полипропилена, на ваш взгляд, не будет стереорегулярной?

17. Вычислите степень полимеризации полипропилена, приняв среднюю молекулярную массу его равную 100 000.

18. Подобно этилену, формальдегид может полимеризоваться по месту двойной связи в молекуле. При этом образуется полиформальдегид с чередующимися в цепи атомами углерода и кислорода. Полимер обладает хорошими механическими свойствами и используется для изготовления деталей машин, пленок, волокон и т. п. Составьте схему реакции полимеризации формальдегида, укажите формулы структурного звена и образующегося полимера.

§ 48. ПЛАСТМАССЫ (продолжение)

Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ — термопластичный по-



лимер, линейные макромолекулы которого построены по типу «голова — хвост» (M_r от 10 000 до 150 000). Получают его радикальной полимеризацией хлорвинила (винилхлорида) $\text{CH}_2=\text{CH}$



в присутствии инициаторов, дающих при распаде свободные радикалы для начала роста цепи. Составьте схему растущей макромолекулы полимера через последовательное образование свободных радикалов (см. с. 194).

По составу и строению поливинилхлорид можно рассматривать как хлорпроизводное полиэтилена. Атомы хлора, заместившие часть атомов водорода, прочно соединены с углеродными атомами. Поэтому поливинилхлорид устойчив к действию кислот и щелочей, обладает хорошими диэлектрическими свойствами, большой механической прочностью. Он практически не горит, однако сравнительно легко разлагается при нагревании, выделяя при этом хлороводород.

На основе поливинилхлорида получают пластмассы двух типов: *винипласт*, обладающий значительной жесткостью, и *пластикат* — более мягкий материал. Для предотвращения разложения полимера в пластмассу вводят стабилизаторы, а при получении мягкого пластиката, кроме того, пластификаторы.

Из винипласта готовят химически стойкие трубы, детали химической аппаратуры, аккумуляторные банки и многое другое. Пластикат идет на изготовление линолеума, искусственной кожи, клеенки, непромокаемых плащей, используется для изоляции проводов, в том числе подводных кабелей и т. д.

Полистирол $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$. Мономер данного полимера —



стирол $\text{CH}_2=\text{CH}$. Он представляет собой сочетание непредель-

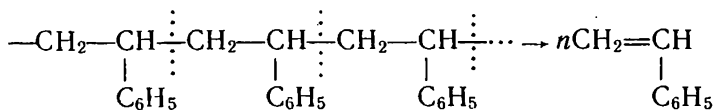


ного углеводорода с ароматическим: это как бы этилен, в молекуле которого один атом водорода заменен ароматическим радикалом фенилом $-\text{C}_6\text{H}_5$, или же бензол, в молекуле которого атом водорода заменен радикалом винилом $\text{CH}_2=\text{CH}-$.

Полистирол имеет линейную структуру. Молекулярная масса его от 50 000 до 300 000. Получают его радикальной полимеризацией мономера в присутствии инициатора. Составьте схематическое уравнение этой реакции, идущей по принципу «голова — хвост».

Зная строение полистирола, мы можем высказать предположение о его свойствах. Это термопластичный материал, обладающий высокими диэлектрическими свойствами, химически стойкий по отношению к щелочам и кислотам, кроме азотной. (Как вы это объясните?)

В отличие от ранее рассмотренных полимеров, полистирол при нагревании довольно легко *деполимеризуется*, т. е. разлагается с образованием исходного мономера:



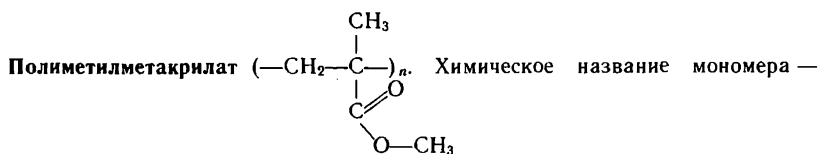
Такой процесс может быть осуществлен и в школьной лаборатории: при нагревании полимера в приборе для перегонки жидкостей в приемнике будет собираться образующийся мономер. Наличие двойной связи в стироле легко доказать экспериментально (как это сделать?).

Будучи материалом весьма термопластичным, полистирол легко поддается формованию. Из него готовят широкий ассортимент изделий. Как хороший диэлектрик полистирол идет на производство деталей электро- и радиоаппаратуры, кабельной изоляции. Из него готовят декоративно-отделочные материалы, разного рода панели, облицовочные плиты и многие другие изделия. Широко используется он для изготовления предметов бытового назначения — осветительной аппаратуры, посуды, галантереи, детских игрушек и т. п.

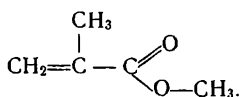
Одним из недостатков полистирола является сравнительно низкая ударная прочность, что ограничивало возможности его использования. В настоящее время, применяя каучук в процессе синтеза полимера, получают *ударопрочный полистирол* (с повышенной ударной вязкостью). Такой полистирол сейчас наиболее распространен.

Разновидностью полимера является *пенополистирол*. Его получают, добавляя при процессе изготовления материала вещества-вспениватели. В результате полистирол приобретает структуру застывшей пены с закрытыми порами. Материал оказывается очень легким. Пенополистирол используется в качестве тепло- и звукоизоляционного материала в строительстве, холо-

дильной технике, в мебельной промышленности. Он идет на изоляцию трубопроводов, упаковку транспортируемых приборов, пищевых продуктов и т. д.

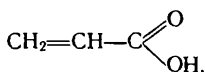


метилловый эфир метилакриловой (сокращенно — метакриловой) кислоты

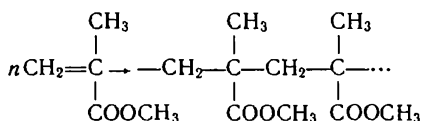


Название вещества вы поймете, если вспомните строение

акриловой кислоты — первого члена ряда непредельных карбоновых кислот



Полимер имеет линейную структуру, термопластичен, получают его радикальной полимеризацией мономера в присутствии инициатора. Поскольку реакция идет с разрывом двойных связей и по типу «голова — хвост», ее схему удобно изобразить так:

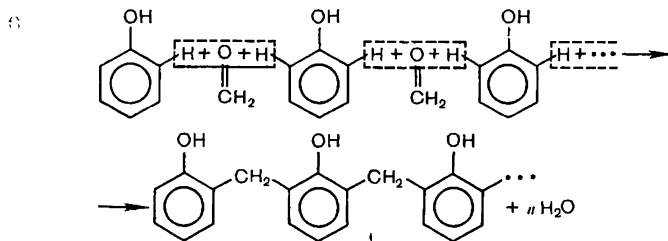


Полиметилметакрилат — твердое, бесцветное, прозрачное и светостойкое вещество, не разбивающееся при ударе, устойчивое по отношению к растворам кислот и щелочей. Из-за своей прозрачности полимер получил название *органического стекла*. Он может быть окрашен. В отличие от обычного силикатного органическое стекло легко обрабатывается механическими способами и подвергается склеиванию.

Применяется полиметилметакрилат для остекления самолетов, судов, автомобилей, используется для производства светотехнических изделий, линз, увеличительных стекол, в качестве материала для лазерной техники и т. д.

Фенолформальдегидные пластмассы. Высокомолекулярное вещество — фенолформальдегидную смолу, составляющую основу пластмасс, синтезируют не путем полимеризации, а по реакции *поликонденсации*, и по свойствам она не термопластичная, а *термореактивная*. Эти два признака отличают ее от других пластмасс.

Синтезируют смолу при нагревании фенола с формальдегидом в присутствии кислоты или щелочи в качестве катализатора. Схематично процесс поликонденсации, идущий с выделением низкомолекулярного продукта — воды, можно выразить так:



Мы уже знаем, что в феноле сравнительно легко идут реакции по месту водородных атомов в положении 2,4,6. В данном случае поликонденсация идет по месту атомов водорода в положении 2 и 6. При наличии достаточного количества формальдегида в реакции участвуют и водородные атомы в положении 4, тогда линейные молекулы посредством групп CH_2 соединяются друг с другом и образуется высокомолекулярное соединение пространственной структуры. Этот второй процесс, при котором проявляется термореактивность полимера, идет обычно уже в процессе переработки его в изделие.

Фенолформальдегидные смолы используют, как правило, в составе различных композиционных материалов. Наряду с полимером, играющим роль связующего, в них входят наполнители, отвердители, красители и другие компоненты. В процессе переработки в изделия, например при горячем прессовании, такая пластмасса, термопластичная вначале, хорошо заполняет форму, затем в ней при нагревании и давлении образуется пространственная структура, и она превращается в монолитное твердое изделие.

Изделия, получаемые на основе фенолформальдегидных пластмасс, характеризуются высокой механической прочностью, теплостойкостью и кислотостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами.

Из фенолформальдегидных пластмасс при использовании древесной муки в качестве наполнителя готовят *пресс-порошки*, а из них — горячим прессованием — широкий ассортимент радио- и электротехнических изделий (штепсели, розетки, радиодетали, телефонные трубки и т. д.), а также многие приборы бытового назначения.

Применяя в качестве наполнителя волокнистые материалы, например хлопковый линтер, получают так называемые *волокниты*, из которых изготавливают многие технические детали, рейки, втулки, фланцы, переключатели и др.

При использовании хлопчатобумажной ткани в качестве наполнителя образуется прочная пластмасса — *текстолит* (текстильный камень). Из него делают особо ответственные детали машин: шестерни, вкладыши подшипников, прокладочные кольца, шкивы и т. п.

Широко известны *древесно-слоистые пластики*. Их готовят,

обрабатывая фенолформальдегидной смолой древесный шпон — тончайшие листы древесины (с последующим прессованием). Они прочны, дешевы и с успехом применяются в качестве конструкционного материала в машиностроении, на транспорте, в других отраслях техники, а также при изготовлении мебели.

Широкое применение находят *стеклотекстолиты* — пластики, содержащие в качестве наполнителя стеклянную ткань. Это материалы особой прочности, повышенной теплостойкости, с хорошими электроизоляционными свойствами. Они используются для изготовления крупногабаритных и сложных конструкций в автомобилестроении, судостроении, на транспорте и т. д.

Широко применяются в нашем народном хозяйстве и многие другие пластмассы.

? 19. Определите массовую долю хлора в поливинилхлориде (не вычисляя молекулярной массы полимера).

▲ 20. Как опытным путем подтвердить, что имеющийся образец пластмассы — поливинилхлорид?

21. Можно ли разложение поливинилхлорида при нагревании назвать реакцией деполимеризации? Почему?

22. При нагревании выше 200 °С полиметилметакрилат деполимеризуется подобно полистиролу. Составьте уравнение реакции деполимеризации.

23. Зная химическое строение полиметилметакрилата, объясните меньшую его стойкость к растворам кислот и щелочей (при нагревании) по сравнению с ранее рассмотренными полимерами.

24. Охарактеризуйте полимерные материалы, получаемые на основе фенолформальдегидной смолы с использованием различных наполнителей.

25. Можно ли обломки деталей, изготовленных из текстолита, вновь переработать в монолитное изделие методом горячего прессования? Ответ поясните.

26. Изобразите схему пространственного строения фенолформальдегидной смолы путем соединения двух линейных молекул по месту водородных атомов бензольных колец в положении 4 (с участием молекул формальдегида).

§ 49. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Изготовление волокон и тканей — вторая обширная область народнохозяйственного применения синтетических высокомолекулярных веществ.

Мы уже знаем, что, кроме волокон, выпрядаемых непосредственно из природных материалов (льна, хлопка, шерсти), получают *искусственные* волокна. Примером их является ацетатное волокно. Но его тоже готовят из природного полимера — целлюлозы. Только ее предварительно подвергают химической обработке, чтобы сделать растворимой, а затем из раствора формируют нити. Вспомните, почему целлюлозу нужно сделать растворимой и каким химическим превращениям она с этой целью подвергается.

Производство искусственных волокон, основывающееся на переработке природных полимеров, не может покрыть все возрастающую потребность в волокнистых материалах. Возникла необходимость получать волокна из синтетических высокомолекулярных соединений.

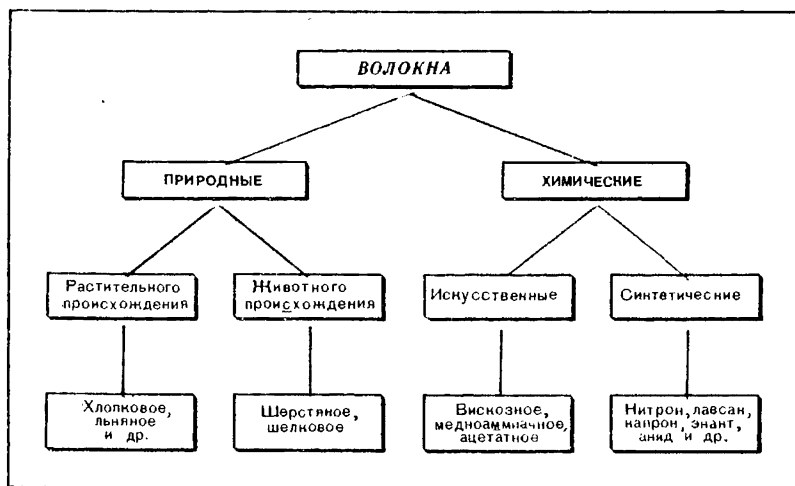
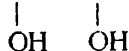


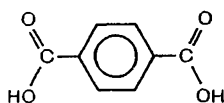
Рис. 60. Классификация волокон.

В отличие от искусственных, волокна, получаемые из синтетических полимеров, называют *синтетическими*. Искусственные и синтетические волокна составляют одну группу *химических волокон*, так как при производстве тех и других используются химические методы (рис. 60).

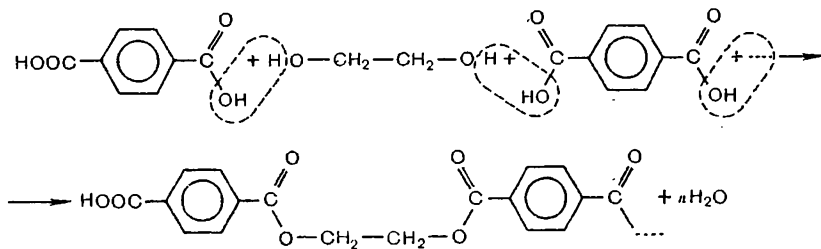
Волокно лавсан. Полимер, используемый для производства лавсана, синтезируют путем поликонденсации двухатомного спирта этиленгликоля $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ и двухосновной кислоты аро-



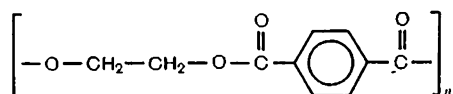
матического ряда — терефталевой



Вещества взаимодействуют между собой по типу реакции этерификации, которая, многократно повторяясь, ведет к образованию макромолекулы — *полиэфира*:



Структурное звено такой линейной макромолекулы должно включать, очевидно, остатки молекул и спирта и кислоты:



Полимер получается в виде смолы. Макромолекулы в нем расположены беспорядочно, в волокне же они должны быть ориентированы вдоль его оси, чтобы оно приобрело необходимую прочность. С этой целью синтезированную смолу плавят и пропускают через фильеры со множеством отверстий (с. 162). Тонкие струи полимера опускаются в шахту, куда поступает холодный воздух. При охлаждении струйки превращаются в тонкие волоконца. В процессе прохождения расплава через отверстия фильеры, как в случае ацетатного волокна, уже происходит изменение в расположении макромолекул. Ориентация их усиливается при последующем вытягивании волокон на вращающихся с разной скоростью барабанах. Макромолекулы, ранее как бы сморщенные, при этом выпрямляются, степень кристалличности полимера и, следовательно, прочность его при этом существенно возрастают. Образующиеся волокна скручиваются в нити и идут далее на переработку.

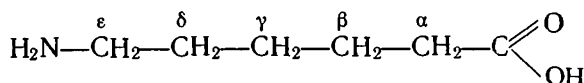
Волокно лавсан¹ обладает большой прочностью, износостойкостью, свето- и термостойкостью. Оно — хороший диэлектрик, устойчиво к действию кислот и щелочей средней концентрации (концентрированные кислоты действуют на него разрушающе).

Используется лавсан в виде нитей и штапель в смеси с другими волокнами. Изделия из него широко известны. Это ткани для изготовления различных видов одежды, трикотажные изделия, тюль, обивочные материалы и т. п. Поскольку лавсан, как можно видеть по его химическому строению, не гигроскопичен, то при производстве тканей для одежды его используют преимущественно в смеси с другими волокнами: лавсан обеспечивает прочность, износостойкость изделия, другие волокна — его гигиеничность. Ткани из лавсана (или с лавсаном) характеризуются несминаемостью, что повышает их потребительские качества.

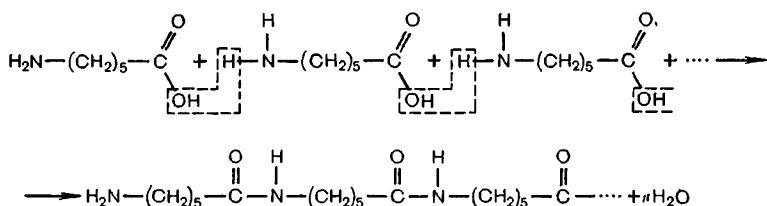
Высокая прочность лавсана позволяет готовить из него изделия технического назначения — канаты, транспортные ленты, фильтровальные ткани, пожарные рукава и т. п. Сравнительно высокая термостойкость позволяет использовать технические изделия из лавсана в довольно широких интервалах температур (от -70 до $+170^\circ\text{C}$).

¹ Название волокна составлено из первых букв названия лаборатории, где оно было разработано, — лаборатории высокомолекулярных соединений Академии наук СССР.

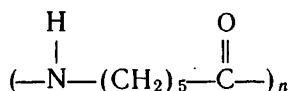
Волокно капрон. Полимер, из которого получают это волокно, можно рассматривать как продукт поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты



Реакцию упрощенно представим в следующем виде¹:

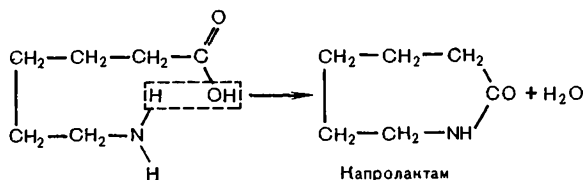


Образующиеся молекулы имеют линейную структуру и состоят из многократно повторяющихся остатков аминокaproновой кислоты. Строение полимера может быть выражено такой формулой:



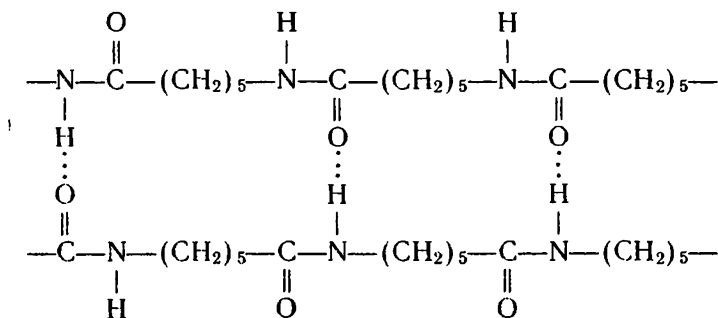
Как и в случае лавсана, полимер получается в виде смолы. Аналогична и технология формования волокон из расплава. После вытяжки капроновые волокна приобретают особо высокую прочность, так как между макромолекулами полимера не только

¹ В производственных условиях для получения капрона аминокaproновую кислоту берут в виде ее производного — капролактама, который можно рассматривать как продукт взаимодействия карбоксильной группы и аминогруппы внутри молекулы аминокислоты:



В процессе синтеза полимера циклы по амидной связи раскрываются и соединяются в линейные макромолекулы.

действуют обычные межмолекулярные силы, но и устанавливают-ся многочисленные водородные связи:



Наряду с высокой прочностью капроновые волокна характеризуются устойчивостью к истиранию, действию многократных деформаций (изгибов). Они не впитывают влагу, поэтому не теряют прочности во влажном состоянии.

У капронового волокна есть и недостатки. Оно малоустойчиво к действию кислот — макромолекулы капрона подвергаются гидролизу по месту амидных связей. Сравнительно невелика и терmostойкость капронового волокна: при нагревании прочность его снижается, при 215°C происходит плавление. Вот почему нельзя гладить вещи из капрона горячим утюгом.

Изделия из капрона (и в сочетании с капроном) стали уже обычными в нашем быту. Это нарядные кофточки, сорочки, шарфы, носки, искусственный мех, ковровые изделия, обивочные материалы и т. д. Капроновое волокно идет на изготовление рыболовных сетей, фильтровальных материалов, кордной ткани, из которой делают каркасы авто- и авиапокрышек.

Будучи термoplastичной, капроновая смола используется и в качестве пластмассы для изготовления деталей машин и механизмов — зубчатых колес, втулок, подшипников и т. п., отличающихся большой прочностью и износостойкостью.

Капроновое волокно относится к группе *полиамидных волокон*. Так они названы потому, что аминокислотные звенья в их макромолекулах соединены посредством амидных (пептидных) связей —CO—NH—. К полиамидным относятся также волокна энант, анил (нейлон) и некоторые другие.

? 27. Почему одни волокна формируются из раствора полимера, а другие — из его расплава? Сравните технологические процессы. Что в них общего и чем они различаются?

28. Как вы объясните, что для синтеза капрона исходным веществом служит ε-аминокапроновая кислота, а не α-, β- или γ-аминокапроновая кислота?

29. Упрочненное волокно из капрона для кордной ткани готовится особенно сильной вытяжкой его. Как это объяснить?

30. Полиамидное волокно энант, отличающееся от капрона большей светостойкостью, получается из продукта поликонденсации аминокислоты H₂N—(CH₂)₆—COOH. Составьте уравнение поликонденсации этой кислоты.

31. Полиамидное волокно анид (нейлон) получают из продукта совместной поликонденсации гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. Составьте уравнение реакции.

32. Волокно нитрон по внешнему виду более других волокон похоже на шерсть. Оно достаточно прочное и хорошо сохраняет теплоту. Из него делают ткани для костюмов, свитеров, спортивной одежды, а также искусственный мех. Мономером для получения нитрона служит нитрил акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$. Составьте уравнение реакции полимеризации нитрила акриловой



кислоты по двойной связи.

■ Получите дома нити из расплава капрона. Для этого кусочки смолы или изношенных капроновых изделий расплавьте в фарфоровой чашке или жестяной баночке. Прикасаясь к расплаву палочкой, а затем удаляя ее, попытайтесь вытягивать нити. Сравните прочность вытянутых вами нитей и взятых из капронового изделия.

§ 50. СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ

Необходимость создания синтетических материалов высокой эластичности возникла перед учеными в связи с ограниченностью ресурсов натурального каучука при все возраставшем спросе на него со стороны развивающейся техники, прежде всего авто- и авиатранспорта. С большой остротой такая задача встала перед молодым Советским государством, так как гевея — основной источник натурального каучука — у нас не произрастает и страна вынуждена была ввозить каучук из-за границы.

Бутадиеновый синтетический каучук. В результате многолетней напряженной работы группе ленинградских ученых под руководством профессора (позднее академика) С. В. Лебедева удалось разработать синтетический способ получения каучука, и с 1932 г. такой каучук производится в нашей стране. Советский Союз был первой в мире страной, организовавшей крупное производство каучука.

В разработке синтеза каучука С. В. Лебедев пошел по пути

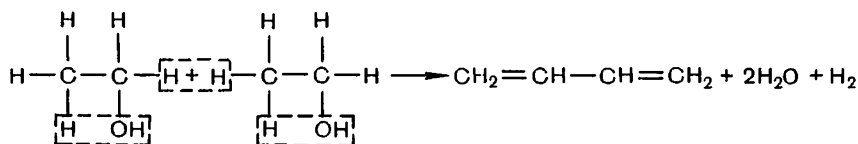
Сергей Васильевич Лебедев
(1874—1934)

Профессор Военно-медицинской академии в Ленинграде, академик. Известен своими классическими работами по полимеризации и гидрированию непредельных углеводородов. Разработал способы получения бутадиена (дивинила) из спирта в одну стадию (на смеси дегидрирующего и дегидратирующего катализаторов), каучука из бутадиена полимеризацией в присутствии металлического натрия. Под руководством С. В. Лебедева был построен и работал первый в Советском Союзе завод синтетического каучука.

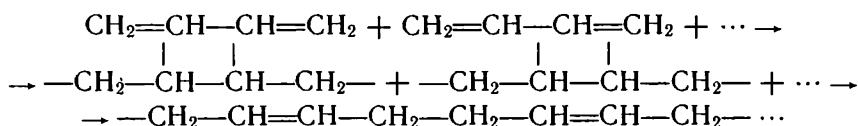


подражания природе. Поскольку натуральный каучук — полимер диенового углеводорода (вспомните какого), то С. В. Лебедев воспользовался также диеновым углеводородом, только более простым и доступным — бутадиеном $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Сырьем для получения бутадиена служит этиловый спирт.

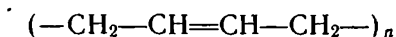
Получение бутадиена основано на реакциях дегидрирования и дегидратации спирта. Эти реакции идут одновременно при пропускании паров спирта над смесью соответствующих катализаторов:



Полимеризация бутадиена по способу С. В. Лебедева проводится в присутствии катализатора — металлического натрия. Упрощенно процесс можно представить следующим образом:



Строение бутадиенового (полибутадиенового) каучука выразится тогда формулой:



Получаемый по этому способу бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью. Для повышения прочности и эластичности он, как и натуральный каучук, подвергается вулканизации.

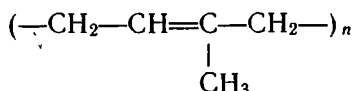
Широкое использование бутадиенового каучука для производства разнообразных резиновых технических изделий сыграло большую роль в развитии народного хозяйства страны.

В настоящее время нашей промышленностью выпускаются и другие синтетические каучуки. Одни из них характеризуются большой механической прочностью, другие — высокой химической стойкостью, третьи особенно устойчивы к действию растворителей и т. д. Каждый из них находит применение в соответствии со своими свойствами.

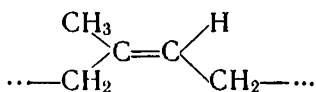
Стереорегулярные каучуки. Синтетические каучуки, превосходя натуральный по отдельным показателям, уступали ему в одном свойстве — *эластичности*. Между тем это свойство является самым важным при изготовлении таких изделий, как автомобильные и авиационные шины, испытывающие во время движе-

ния многократные деформации. Натуральный каучук — это изопреновый каучук. Поэтому ученые уже давно поставили задачу получить синтетический изопреновый каучук.

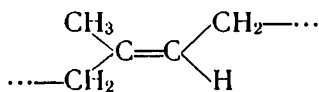
Синтез изопренового каучука был осуществлен. Но свойств натурального каучука в полной мере достичь не удавалось. Причину этого установили, когда изучили пространственное строение натурального каучука. Оказалось, что он имеет *стереорегулярное строение*. Вспомним его формулу:



Атомы углерода при двойной связи в каждом звене соединены с разными атомами (группами атомов). Поэтому здесь возможна *геометрическая изомерия*. Оказалось, что группы CH₂ в макромолекулах каучука расположены не беспорядочно, а по одну и ту же сторону двойной связи в каждом звене, т. е. находятся в *цис-положении*:



цис-Форма



транс-Форма

Такое расположение групп CH₂, через которые осуществляется связь звеньев в макромолекуле, способствует естественному скручиванию ее в клубок, что и обуславливает высокую эластичность каучука. В случае же *транс-строения* звеньев макромолекулы оказываются более вытянутыми и такой эластичностью не обладают.

В условиях химического синтеза стереорегулярное строение не получалось и это отражалось на свойствах полимера.

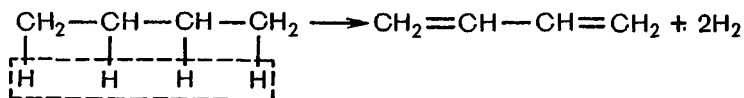
Но проблему синтеза изопренового каучука все же удалось решить. Были найдены катализаторы, которые, подобно синтезу стереорегулярного полипропилена, обеспечивали регулярную укладку мономерных звеньев в растущую полимерную цепь, и теперь изопреновый каучук, аналогичный по строению и свойствам натуральному, в больших количествах выпускается нашей промышленностью.

Получен и бутадиеновый каучук стереорегулярного строения. Чтобы такой каучук отличить от бутадиенового, не имеющего регулярного строения, его называют *дивиниловым*. Оказалось, что по стойкости к истиранию дивиниловый каучук даже превосходит натуральный. Это делает его особенно ценным для изготовления протекторов (наружной части) шин, которые изнашиваются особенно быстро.

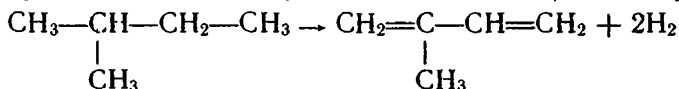
Производство каучуков стереорегулярного строения — изопренового и дивинилового — одно из ярких достижений отечественной промышленности органического синтеза.

Произошли серьезные изменения и в сырьевой базе производства синтетических каучуков. Со времен С. В. Лебедева сырьем для бутадиена служил этиловый спирт, а на производство спирта шли зерно и картофель. Сложным было и получение изопрена. Интересы экономики требовали изыскания более доступных источников сырья. В настоящее время для синтеза каучука используются углеводороды, содержащиеся в нефтяных газах и в продуктах переработки нефти.

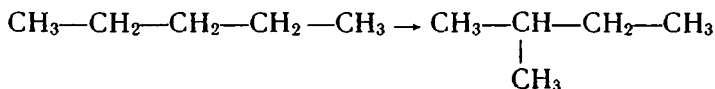
Бутадиен образуется при дегидрировании бутана:



Изопрен может быть получен из изопентана (2-метилбутана):



Если же ресурсы изопентана недостаточны, можно подвергнуть изомеризации нормальный пентан:



Все это каталитические процессы. В настоящее время они широко осуществляются в промышленности с целью получения мономеров для синтеза каучука.

? 33. В чем различие между свойством эластичности и свойством пластичности?

▲ 34. Что есть общего и чем различаются по строению макромолекулы каучуков и волокон? Как это сказывается на их свойствах?

35. При разложении бутадиенового каучука образуется углеводород состава C_4H_6 . На основании чего можно предположить, что он относится к диеновым углеводородам? Какой количественный опыт вы предложили бы для проверки этого предположения?

36. Приведите краткие уравнения полимеризации: а) бутадиена, б) изопрена, подобно тому как мы составляли уравнения полимеризации для других полимеров.

37. Изобразите строение участка цепи полибутадиена в *цис*- и *транс*-форме.

38. Полимеризацией хлоропрена $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2$ получают хлоропрено-

вый каучук, характеризующийся высокой устойчивостью к действию света,

теплоты и растворителей. Составьте уравнение полимеризации хлоропрена и формулу структурного звена полимера.

39. Совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и стирола получают бутадиен-стирольный каучук, обладающий высокой механической прочностью. Составьте уравнение реакции сополимеризации, приняв во внимание регулярное чередование в макромолекуле звеньев, образованных исходными веществами, и формулу структурного звена сополимера.

40. Совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и нитрила акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ получают бутадиен-нитрильный каучук, стойкий к растворителям — бензину, керосину и другим углеводородам. Составьте уравнение реакции сополимеризации и приведите структурную формулу этого каучука.

■ 1. Поставьте дома следующие опыты с резиной и каучуком: а) сравнение эластичности и прочности, б) отношение к нагреванию, в) отношение к бензину, г) действие раствора перманганата калия.

2. Изготовьте из пластилина модель фрагмента макромолекулы бутадиенового каучука стереорегулярного строения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучая органическую химию, мы узнали много нового о мире веществ: важнейших классах органических соединений, причинах их многообразия, особенностях строения и свойств, все возрастающем значении в нашей жизни. Теперь нам предстоит сделать некоторые обобщения.

Прежде всего выясним, как изучение этой науки обогатило наши теоретические представления, с какими знаниями в этой области мы подходим к концу изучения курса органической химии.

Строение и свойства органических веществ. В основе учения о строении органических соединений лежит теория химического строения А. М. Бутлерова. В процессе дальнейшего развития науки она была дополнена стереохимической теорией, рассматривающей пространственное расположение атомов в молекулах, и затем электронной теорией, характеризующей межатомные связи в молекулах. Эти три теории в их взаимосвязи и составляют сущность *современной теории строения*. Содержание каждой из них мы можем раскрыть сейчас полнее.

Теория химического строения рассматривает порядок, последовательность соединения атомов в молекулах и влияние его на свойства веществ. При этом под порядком соединения атомов усматривается порядок их взаимного влияния друг на друга. Мы знаем, что сущность взаимного влияния была выяснена позднее на основе электронной теории.

С какими же порядками соединения атомов, определяющими свойства веществ, мы ознакомились?

В основе строения органических веществ лежит свойство атомов углерода соединяться друг с другом, образуя открытые цепи и замкнутые в циклы. Открытые цепи бывают прямые и разветвленные, циклические структуры могут сочетаться с открытыми и т. д. Уже здесь при характеристике углеродных цепей мы встречаемся с зависимостью свойств от порядка соединения атомов. Вспомните различия в свойствах изомерных предельных углеводородов.

Когда в молекулы органических веществ, кроме углерода и водорода, входят другие химические элементы, образуются новые порядки соединения атомов. Нам известны *функциональные*

группы атомов: гидроксильная —OH , альдегидная $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{//} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, карбоксильная $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{//} \\ \text{O—H} \end{smallmatrix}$, аминогруппа —NH_2 , атомные группировки простых эфиров R—O—R , сложных эфиров $\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{//} \\ \text{O—R}_1 \end{smallmatrix}$.

Все эти группы обуславливают характерные свойства веществ и принадлежность их к тем или иным классам соединений.

Так перед нами более полно, чем в начале курса, раскрывается вопрос о порядке соединения атомов в молекулах и влиянии его на свойства веществ.

В теории химического строения очень важными являются понятия о *гомологии* и *изомерии*. Наряду со свойством атомов углерода соединяться в цепи они раскрывают нам причины многообразия органических соединений. Дайте определения этих понятий. Приведите примеры известных вам гомологических рядов углеводородов и кислородсодержащих органических веществ.

На протяжении курса мы знакомились с разными видами структурной изомерии. Перечислим их:

1. *Изомерия углеродного скелета*. Ее мы подробно рассматривали при изучении предельных углеводородов, отмечали влияние строения углеродного скелета на физические свойства веществ. Этот вид изомерии свойствен и веществам других классов. Какие изомерные спирты, например, отвечают формуле $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$?

2. *Изомерия положения кратной связи*. С ней мы ознакомились при изучении непредельных углеводородов. Приведите здесь структурные формулы гексена-1, гексена-2, гексена-3. Представьте формулами этот вид изомерии в ряду непредельных карбоновых кислот.

3. *Изомерия положения заместителей* в углеродной цепи. Вспомним такие примеры: 1-бромпропан и 2-бромпропан, бутанол-1 и бутанол-2.

4. *Изомерия взаимного положения функциональных групп*. Ее мы наблюдали у некоторых кислородсодержащих веществ, например у карбоновых кислот с различным положением заместителя (галогена) в углеводородном радикале. Более подробно с ней знакомились при изучении аминокислот. Приведите структурные формулы изомерных аминокислотных кислот.

5. *Изомерия веществ, принадлежащих к разным классам органических соединений*. Вспомните, что изомерны этиленовые углеводороды и циклопарафины (при одном и том же числе углеродных атомов в молекуле), ацетиленовые и диеновые углеводороды, одноатомные спирты и простые эфиры, одноосновные карбоновые кислоты и сложные эфиры. Подтвердите все эти сопоставления структурными формулами.

Стереохимическая теория, раскрывающая пространственное расположение атомов в молекулах, объяснила многие ранее не-

понятные явления. Оказалось, что четыре валентные связи атома углерода направлены к вершинам тетраэдра, и это определяет тетраэдрическое строение молекулы метана и зигзагообразное строение углеродной цепи; углеродная цепь вследствие вращения атомов вокруг ординарных связей может принимать различные пространственные формы. Мы узнали, что молекулы этилена и бензола имеют плоское строение, а молекула ацетилена — линейное.

Пространственное строение молекул, как оказалось, влияет на физические свойства веществ. В этом мы убедились на примере разветвленных и неразветвленных углеводородов, полимеров регулярного и нерегулярного строения.

Стал известен новый вид изомерии — *геометрической*, или *цис-транс*-изомерии, возникающей у веществ с двойной связью, когда каждый атом углерода при кратной связи соединен с разными атомами или группами атомов. Приведите для примера строение *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-дихлорэтена и бутена-2.

Знание геометрической изомерии позволило нам понять строение натурального каучука, причину его высокой эластичности и определить, почему ученым так долго не удавалось получить синтетический каучук, равноценный по свойствам натуральному каучуку.

Выясняя пространственное строение макромолекул, мы смогли понять, почему различны свойства каучука и целлюлозы, хотя оба вещества имеют строго линейное строение. Мы убедились, как сложно пространственное строение белковых молекул и что представляет собой двойная спираль ДНК.

Электронная теория вооружает нас наиболее глубокими знаниями о строении веществ и сущности химических превращений. Представления о гибридизации электронных облаков позволили понять, почему четыре σ -связи атома углерода, образующиеся при sp^3 -гибридизации, имеют тетраэдрическую направленность (например, в молекуле метана), три σ -связи при sp^2 -гибридизации направлены под углом 120° друг к другу и расположены в одной плоскости (в молекуле этилена), две σ -связи при sp -гибридизации лежат на одной прямой (в молекуле ацетилена). Мы знаем также, что не участвующие в гибридизации облака p -электронов при боковом их перекрывании образуют в молекулах π -связи.

Исходя из строения атомов и природы химических связей, электронная теория объясняет многое из того, что оставалось непонятным в рамках предшествовавших теорий. Почему порядок соединения атомов влияет на свойства веществ? В чем сущность взаимного влияния атомов? Почему кратные связи реакционноспособнее ординарных? Почему в бензоле при высокой неопределенности его состава сочетаются свойства предельных и неопределенных углеводородов? Почему ароматическими свойствами обладают некоторые азотсодержащие гетероциклические со-

единения? Постарайтесь дать себе мысленно ответы на эти вопросы, прежде чем перейдете к следующему тексту.

На основе этой теории мы узнали, что сущность взаимного влияния атомов в молекулах, вследствие чего у вещества появляются новые свойства, не сводимые к сумме свойств образующих его химических элементов, заключается во взаимодействии электронных структур атомов.

Уже на примере простейших галогенопроизводных углеводов мы видели, как включение атома галогена в молекулу повлияло на ее свойства. В хлорметане под влиянием атома хлора, смещающего к себе электронную плотность связи C—Cl, дальнейшее замещение атомов водорода в молекуле облегчается. Одновременно и на свойствах атома хлора сказывается характер его связи с атомом углерода. Как именно?

Выяснение электронных влияний в молекуле позволило нам понять правило Марковникова. Зная, что углеводородный радикал обладает свойством смещать от себя электронную плотность σ -связи, объясните, почему присоединение хлороводорода к пропилену идет преимущественно по схеме:



Теперь самостоятельно рассмотрите (если нужно, обращаясь к учебнику), в чем заключается взаимное влияние атомов в молекулах известных вам органических веществ. Для этого сопоставьте, например, свойства а) бензола, фенола и этилового спирта, б) одноатомного спирта, фенола и карбоновой кислоты, в) предельных аминов, аммиака и ароматических аминов.

Ответьте на следующие вопросы: почему спирты проявляют кислотные свойства? Почему степень их диссоциации, однако, меньше, чем у воды? Почему она повышается, если в углеводородный радикал ввести атом галогена? Почему фенол обладает кислотными свойствами в большей степени, чем спирты, а у карбоновых кислот они выражены еще сильнее? Почему муравьиная кислота оказывается наиболее сильной из одноосновных карбоновых кислот? Как местоположение галогена в радикале кислоты влияет на степень ее диссоциации? Почему амины предельного ряда оказываются более сильными, а ароматические амины — менее сильными основаниями, чем аммиак? Почему пиридин обладает свойствами оснований, а у пиррола эти свойства выражены очень слабо?

На основании всего изложенного мы можем сделать обобщающий вывод, что *свойства органических веществ зависят от их состава, химического, пространственного и электронного строения молекул.*

Теперь ваша задача состоит в том, чтобы на основе теоретических знаний обобщенно рассмотреть важнейшие свойства органических соединений. Пользуясь учебником, нужно охарактере-

ризовать и записать в тетрадь уравнения химических реакций для различных классов органических веществ:

1) для предельных углеводородов — реакции горения, разложения на простые вещества, замещения, дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации, окисления до карбоновых кислот;

2) для непредельных углеводородов — реакции гидрирования, присоединения галогенов, галогеноводородов, воды, реакции полимеризации;

3) для ароматических углеводородов — реакции присоединения и замещения у бензола, окисления и замещения у толуола;

4) для одноатомных спиртов — реакции со щелочными металлами, галогеноводородами, реакции внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации, окисления, образования сложных эфиров;

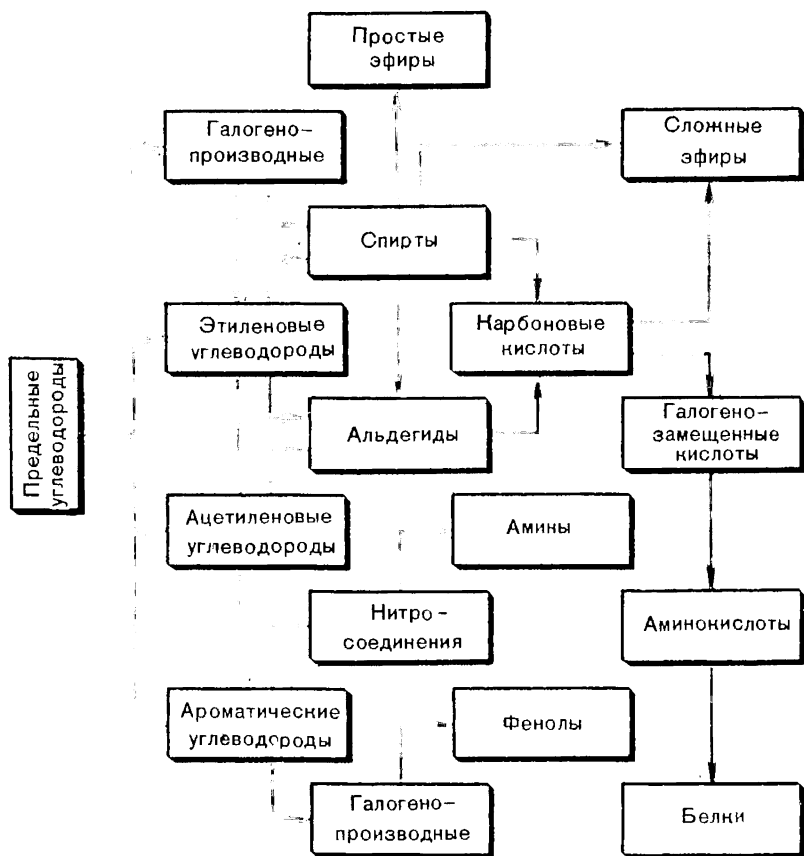


Рис. 61. Схема генетической связи органических соединений.

б) для альдегидов — реакции восстановления и окисления, присоединения воды;

б) для карбоновых кислот — реакции с металлами, оксидами металлов, основаниями, реакции этерификации.

Назовите известные вам реакции для веществ других классов.

Рассматривая химические свойства, нельзя не заметить, как тесно связаны органические соединения взаимопереходами: из веществ одного класса путем последовательных превращений можно получать вещества многих других классов. Практически все они могут быть получены тем или иным путем из наиболее простых соединений — углеводов. Эту генетическую цепь последовательных превращений от углеводов до наиболее сложных органических веществ можно проследить на схеме (рис. 61).

Если учесть, что углеводы, лежащие в основе органических соединений, в свою очередь, могут быть синтезированы из углерода и водорода, значит, органические вещества генетически связаны с неорганическими. Эту связь можно проследить и через образование ацетилена из неорганических веществ. Попробуйте составить схему соответствующих химических превращений.

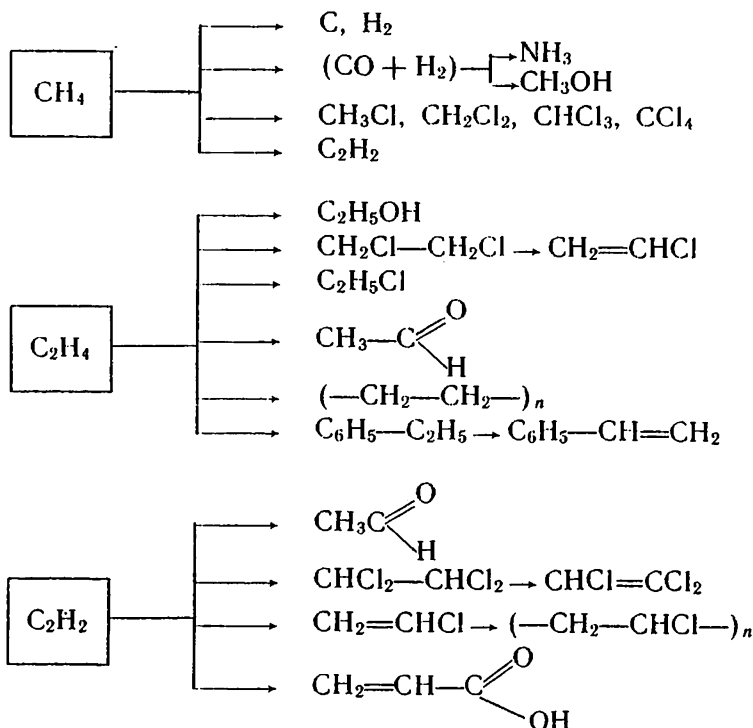
Промышленность органического синтеза. Из углеводов не только теоретически можно образовать все другие органические соединения и не только в лаборатории можно осуществить соответствующие синтезы. На основе углеводов в промышленности получают огромное количество органических веществ и материалов, нужных народному хозяйству.

Богатейший природный источник углеводов — нефть и природный газ. На химической переработке составляющих их веществ создана и быстро развивается целая отрасль народного хозяйства — *нефтехимическая промышленность*. Именно нефтехимия производит многотоннажные синтетические продукты, которые нам хорошо известны из курса органической химии, — галогенуглеводороды, спирты и фенолы, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их производные, момеры для синтеза полимерных веществ, синтетические моющие средства, ядохимикаты и т. д.

Основная масса добываемой нефти, как мы знаем, идет на производство различных видов топлива; для органического синтеза используется примерно лишь 5% углеводородного сырья. В связи с тем что природные запасы нефти ограничены, а потребность в ней как химическом сырье велика, Энергетической программой СССР предусматривается снижение доли нефтепродуктов в топливно-энергетическом балансе страны за счет развития других источников энергии. В «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года» предлагается «существенно сократить использование мазута в качестве топлива, в первую очередь на тепловых электростанциях». Значение углеводородного сырья

для современного промышленного органического синтеза можно видеть на схеме, где представлены в основном процессы, известные вам по пройденному курсу.

С х е м а. Некоторые промышленные синтезы на основе углеводородных газов



В связи с принятым XXVII съездом КПСС стратегическим курсом на ускорение социально-экономического развития страны значение химической и нефтехимической промышленности сильно возрастает. Большой вклад эти отрасли призваны внести в реализацию Продовольственной программы СССР, поставляя сельскому хозяйству удобрения, средства борьбы с сорняками, вредителями и болезнями растений, стимуляторы роста, химические кормовые добавки (аминокислоты, белково-витаминные концентраты и т. п.), консерванты сочных кормов, полимерные материалы и т. д.

Из пройденного курса мы знаем, какой богатый ассортимент веществ и материалов химическая промышленность поставляет разнообразным отраслям народного хозяйства и техники. Особное внимание обращено на ускоренное развитие производства

полимеров — пластических масс и синтетических смол, химических волокон, синтетических каучуков. Предусмотрено развитие производства полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и полистирольных пластиков повышенной прочности, пресс-материалов на основе термопластичных и термореактивных связующих. Ускоренными темпами будет расти производство конструкционных материалов инженерно-технического назначения, высоконаполненных полимерных композитов. Предстоит организовать производство новых видов каучуков. При значительном увеличении объема производства химических волокон будет возрастать доля синтетических волокон и в перспективе полная замена ими натуральных волокон в технических областях применения.

Широкомасштабные задачи, стоящие перед химическим производством, требуют ускорения научно-технического прогресса в данной отрасли. С некоторыми направлениями этого процесса мы знакомимся при изучении органической химии. Вспомним их.

Внедряются экономически более эффективные малостадийные химико-технологические процессы взамен многостадийных, например получение ацетиленов из метана, карбоновых кислот непосредственным окислением углеводородов, уксусного альдегида окислением этилена.

Периодические процессы заменяются непрерывными, обеспечивающими значительно большую производительность труда. Крекинг нефтепродуктов теперь осуществляется только на установках непрерывного действия. Процессы полимеризации при получении полимеров идут в реакторах непрерывного действия. Вам известны и другие непрерывные технологические процессы. В перспективе освоение непрерывного процесса коксования каменного угля.

Почти все процессы производства органических продуктов каталитические. Поэтому идет интенсивный поиск наиболее эффективных катализаторов, особенно избирательного (селективного) действия. Как вы могли убедиться, реакции органических веществ часто протекают с образованием различных продуктов, вот почему нужны катализаторы, которые преимущественно ускорят бы реакцию получения целевого продукта.

Важной задачей является внедрение безотходных производств. Это позволяет экономнее расходовать материальные ресурсы, полнее использовать сырье и оберегать окружающую среду от отходов производства. На некоторых производствах побочные продукты, если они не находят использования, разрушают в сточных водах соответствующими добавками или микробиологическим способом. Сейчас на все большем числе химических производств осуществляется замкнутое водоснабжение: вода, уносящая отходы технологического процесса, не поступает в окружающую природу, а очищается и вновь поступает в производственный цикл. Новые заводы проектируют и строят как по преимуществу

безотходные производства с учетом максимальной их безвредности для окружающей среды.

Химические производства, работающие по принципу непрерывности, предоставляют большие возможности для автоматизации технологических процессов. По уровню автоматизации данная отрасль занимает одно из ведущих мест в народном хозяйстве. Все новостройки — высокоавтоматизированные предприятия. Это определяет характер труда рабочих. Химические процессы на производстве протекают в закрытых установках. Все параметры, характеризующие ход технологического процесса на разных его этапах (скорость потоков, температура, давление, расход веществ и т. д.), автоматически контролируются измерительными приборами. Показания приборов выводятся на пульт управления в отдельном помещении. Основная функция оператора — вести технологический процесс в соответствии с инструкциями и показаниями контрольно-измерительных приборов, уметь быстро принимать нужные меры по нормализации процесса, если возникнут отклонения от заданного режима. Для успешного осуществления таких сложных и ответственных функций оператор должен иметь хорошие знания по химии, химической технологии и другим наукам.

Органическая химия среди наук о природе. Химия наряду с другими науками вносит большой вклад в формирование основ диалектико-материалистического мировоззрения. Изучая химическую форму движения материи, она вооружает нас знаниями о мире веществ, без чего не может быть понята жизнь природы. Органическая химия среди естественных наук занимает место между *неорганической химией и биологией*. Раскрывая процесс постепенного усложнения веществ, их разнообразные превращения, она помогает понять эволюцию вещества в природе и материальные основы жизнедеятельности организмов, сущность более высокой формы движения материи — биологической.

Мы убедились, что, подобно неорганическим веществам, все органические вещества взаимосвязаны. Эта связь заключается в том, что каждое из них, принадлежа к определенному классу, химически взаимодействует с веществами других классов, и все классы соединений генетически связаны между собой. Органические вещества взаимосвязаны с неорганическими: они могут синтезироваться из них и превращаться в неорганические.

Изучение теории строения нам показало, что научное познание все в большей степени проникает в мир атомов и молекул, выявляет все более глубокие явления и закономерности микромира. Теперь уже никто не сомневается в реальном существовании атомов и молекул. Нам известно большее: в каком порядке соединяются атомы в молекулах, как они размещаются в пространстве, каков характер межатомных связей, как атомы влияют друг на друга, каков электронный механизм химических превращений и т. п. Истинность этих знаний, их объективный харак-

тер подтверждаются практикой, теми многочисленными синтезами, которые проектируются и осуществляются на основе теорий. Мы все более убеждаемся, что в основе химических превращений лежат материальные процессы, протекающие в микромире, что происходят они не под влиянием каких-то потусторонних нематериальных сил, а по собственным законам, обусловленным строением веществ. Все это укрепляет и развивает наше материалистическое представление о мире. Одновременно это доказывает, что глубинный мир веществ познаваем и что наши знания развиваются в направлении от явления к его все более глубокой сущности (вспомните этапы развития теории строения).

Знакомясь с теорией химического строения, затем с учением о пространственном и электронном строении веществ, мы встречались с общей закономерностью — развитием теоретических знаний через возникновение и разрешение противоречий, прежде всего противоречий между появляющимися новыми фактами и прежними теоретическими представлениями, которые становятся уже недостаточными для объяснения новых фактов. Вам известно, как многое, ранее непонятное, смогла объяснить теория химического строения, а позднее — электронная теория строения органических веществ.

Изучение органической химии обогатило наши представления о влиянии количественных изменений на качественные. Вспомните, как изменение в составе молекул на одну или несколько групп CH_2 ведет к образованию гомологов, как меняются свойства веществ с накоплением функциональных групп в молекулах, какими признаками характеризуются высокомолекулярные вещества по сравнению с мономерами.

Но органическая химия не только изучает природу и тем самым вносит свой вклад в формирование современной научной картины мира, нашего диалектико-материалистического мировоззрения. Вооружая нас знаниями о веществах и закономерностях их превращений, она позволяет синтезировать вещества, которых нет в природе или которые поставляются природой в ограниченном количестве.

Вместе с другими науками органическая химия становится все более могучей непосредственной производительной силой общества. В нашей стране она служит созданию материально-технической базы коммунизма, поставляя тысячи разнообразных продуктов органического синтеза, нужных для развития народного хозяйства, для повышения благосостояния наших людей.

Высокий уровень развития химии и химической индустрии в стране, задачи ускорения научно-технического прогресса требуют притока хорошо подготовленных кадров, знающих химию, инициативных, идейно убежденных, преданных делу коммунистического строительства. Перед оканчивающими среднюю школу открываются широкие возможности дальнейшего повышения своих знаний и творческого участия в развитии химии и химического про-

изводства. Это будет благородный и радостный труд во имя решения тех великих задач, которые ставит перед страной, перед нашим народом Коммунистическая партия.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

1. Модели молекул углеводов

Постройте из пластилина или соберите из деталей набора модели:

1. **Модель молекулы метана.** Из пластилина светлой окраски приготовьте четыре небольших шарика, из пластилина темной окраски — шарик, диаметр которого в 1,5 раза больше предыдущих; это примерно правильно передаст соотношение размеров атомов углерода и водорода. Наметьте на поверхности «углеродного» шарика четыре равноудаленные друг от друга точки, вставьте в этих местах палочки (спички) и при помощи их присоедините «водородные» шарики. Чтобы модель оказалась прочной, пластилиновые шарики слегка вдавите друг в друга; при этом они несколько сплющатся, что будет имитировать перекрывание электронных облаков соединяющихся атомов.

2. **Модель молекулы пропана.** От приготовленной модели метана отнимите один «водородный» шарик и на его место присоедините, слегка вдавливая, «углеродный» шарик, на котором предварительно нанесены четыре тетраэдрически расположенные точки. По месту двух других точек к нему присоедините на палочках «водородные атомы», а на оставшееся четвертое место — третий «атом углерода» с соответствующим числом «водородных атомов». У вас получится модель молекулы пропана с намечающимся зигзагом атомов углерода.

3. **Модели молекул бутана и изобутана.** Эти модели изготовьте способом, указанным выше. Сравните их с изображенными на рисунке 7. Постарайтесь обеспечить достаточную прочность моделей. Проверьте возможность вращения «атомов» вокруг связей C—C.

2. Свойства каучука и резины

1. Вырежьте из невулканизированного каучука и резины тонкие полоски одинакового сечения и равной длины. Растяните их и затем отпустите. Какой образец быстрее возвращается в прежнее состояние и является, следовательно, более эластичным?

Попытайтесь теперь растягивать полоски до разрыва их. Что прочнее: каучук или резина?

2. Налейте в две пробирки по 2—3 мл бензина. В одну из пробирок поместите кусочек невулканизированного каучука, а в другую — таких же размеров кусочек резины. Закройте пробирки корковыми пробками и оставьте до следующего занятия. Какие изменения произошли с каучуком и резиной? Чем объясняется различие в растворимости каучука и резины?

3. Свойства глицерина

1. К 1 мл воды в пробирке прилейте равный объем глицерина и взболтайте смесь. Затем добавьте еще столько же глицерина. Что можно сказать о растворимости его в воде?

2. На лист фильтровальной бумаги нанесите 2—3 капли глицерина и отдельно несколько капель воды. Наблюдайте время от времени, какая жидкость быстрее испарится. Как объяснить результаты опыта?

3. К 2 мл раствора щелочи в пробирке прибавьте несколько капель раствора сульфата меди (II). К образовавшемуся гидроксиду меди (II) прилейте глицерин и смесь взболтайте. Какие изменения произошли? Сделайте соответствующий вывод.

4. Свойства фенола

1. Выданную вам водную эмульсию фенола разделите в две пробирки. К эмульсии в одной пробирке добавьте 2—3 мл воды. Взболтайте смесь. Растворился ли полностью фенол в воде?

2. Проверьте, изменяется ли растворимость фенола в воде при нагревании смеси и ее последующем охлаждении.

3. К второй порции эмульсии фенола прибавьте несколько капель раствора щелочи и взболтайте. Что наблюдаете? Объясните это явление.

4. К полученному в предыдущем опыте раствору прибавьте немного кислоты (серной или соляной). Объясните причину помутнения раствора. Составьте уравнения этой и предыдущей реакций.

5. Сполосните пробирку прозрачным раствором фенола и налейте в нее концентрированную бромную воду до появления белой взвеси. Объясните наблюдаемое явление. Составьте уравнение реакции.

Указание. После опытов с фенолом руки тщательно вымойте.

5. Свойства формальдегида

1. Тщательно вымойте пробирку раствором соды, а затем чистой водой. Налейте в нее 1 мл аммиачного раствора оксида серебра (I)¹ и добавьте по стенке 4—5 капель разбавленного водой формалина. После этого поместите пробирку в заранее приготовленный стакан с горячей водой. На стенках пробирки должен образоваться осадок металлического серебра. Составьте уравнение реакции.

2. В пробирку к 3—4 каплям раствора сульфата меди (II) прибавьте 2—3 мл раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся осадку прилейте 1—2 мл разбавленного водой формалина и смесь нагрейте. Как изменился цвет осадка? Составьте уравнения реакций взаимодействия сульфата меди (II) со щелочью и образовавшегося при этом вещества с формальдегидом.

3. К 1 мл бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты в пробирке прибавьте 2—3 капли раствора формальдегида. Наблюдайте появление красно-фиолетовой окраски. Как объяснить это явление?

6. Окисление спирта в альдегид

1. На конце медной проволоки сделайте 5—6 витков спирали.

2. Налейте в пробирку не более 1 мл этилового спирта, накалите медную спираль в пламени горелки, чтобы медь покрылась черным налетом оксида, и быстро опустите спираль в пробирку со спиртом. Повторите эту операцию несколько раз. Обратите внимание на запах образующегося альдегида и на изменения, происходящие со спиралью.

3. Составьте уравнения реакций окисления меди при накаливании и окисления спирта в альдегид оксидом меди (II).

¹ Аммиачный раствор оксида серебра (I) готовят, приливая к 2-процентному раствору нитрата серебра AgNO_3 раствор аммиака (25-процентный раствор, разбавленный дистиллированной водой в 10 раз) до растворения образующегося вначале осадка.

7. Свойства жиров

1. В три пробирки налейте по 1 мл воды, спирта и бензина и поместите в них примерно по равному кусочку твердого жира или по несколько капель растительного масла. Наблюдайте, что происходит при встряхивании пробирок. В какой жидкости жиры лучше растворяются?

2. Несколько капель раствора жира в спирте и бензине нанесите на фильтровальную бумагу. Что наблюдается после испарения растворителя?

8. Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств

Приготовьте по 25—30 мл однопроцентных растворов в дистиллированной воде обыкновенного мыла и порошка «Лотос» или другого синтетического моющего средства. В две пробирки налейте по 3—4 мл жесткой воды. В одну пробирку добавьте по каплям раствор мыла, в другую — раствор порошка. После добавления каждой капли содержимое пробирок взбалтывайте. В каком случае приходится прибавлять больше раствора до образования устойчивой пены? Какой препарат не утрачивает моющего действия в жесткой воде?

9. Свойства глюкозы

1. В пробирку к 3—4 каплям раствора сульфата меди (II) прилейте 2—3 мл раствора гидроксида натрия. К полученному осадку прилейте равный объем раствора глюкозы и смесь взболтайте. Как изменилась окраска раствора? Почему?

2. Нагрейте содержимое пробирки. Какие изменения наблюдаются? О наличии какой функциональной группы в молекуле глюкозы говорит этот опыт? Составьте уравнение реакции окисления глюкозы гидроксидом меди (II).

3. К аммиачному раствору оксида серебра (I), налитому в чистую пробирку, добавьте в два раза меньше раствора глюкозы. Нагрейте смесь осторожно над пламенем спиртовки (нагрев должен быть равномерным и медленным). Объясните наблюдаемое явление.

4. Проверьте, взаимодействует ли глюкоза с фуксинсернистой кислотой (для этого воспользуйтесь несколькими каплями растворов веществ). Объясните результаты опыта.

10. Взаимодействие сахарозы с гидроксидами металлов

1. Получите в пробирке немного гидроксида меди (II), как было указано ранее. Прибавьте к нему раствор сахарозы (сахара) и смесь взболтайте. Как изменилась окраска раствора? О чем это свидетельствует?

2. К 20-процентному раствору сахарозы в стаканчике прибавляйте небольшими порциями известковое молоко (не известковую воду!), постоянно перемешивая жидкость. Происходит ли растворение известки? Почему?

11. Свойства крахмала

1. Насыпьте в пробирку хорошо растертого крахмала, прилейте воды и хорошо взболтайте. Вылейте смесь медленно при помешивании в заранее подготовленную в стаканчике горячую воду и прокипятите ее еще раз. Образуется крахмальный клейстер.

2. Налейте в пробирку 2—3 мл крахмального клейстера, разбавьте его водой и добавьте каплю спиртового раствора йода. Что наблюдаете?

3. Нагрейте смесь. Какие изменения наблюдаются? Восстанавливается ли прежняя окраска при охлаждении смеси?

4. Нагрейте в пробирке крахмальный клейстер со свежесажженным гидроксидом меди (II). Восстанавливается ли этот гидроксид крахмалом?

5. Хорошо разжуйте кусочек черного хлеба. Смоченный слюной хлеб поместите в пробирку, прибавьте туда несколько капель раствора сульфата меди (II) и раствора щелочи, чтобы получился осадок гидроксида меди (II). Нагрейте смесь. Что наблюдаете? Приведите объяснение.

12. Свойства белков

1. К 2 мл раствора белка в пробирке прилейте равный объем раствора щелочи и затем несколько капель слабого раствора медного купороса. Белок окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

2. Немного хорошо измельченного мяса прокипятите с водой. Отфильтруйте жидкость через вату и испытайте с помощью цветной реакции, содержится ли в растворе белок.

3. Подожгите несколько нитей какой-либо ткани и определите по запаху, хлопчатобумажная это ткань или шерстяная.

13. Свойства полиэтилена

1. Образец полиэтилена нагрейте несильно (держите щипцами) над пламенем спиртовки или газовой горелки. Наблюдайте постепенное размягчение полимера и затем его плавление. Стеклойной или деревянной палочкой измените форму размягченного полиэтилена и дайте ему остыть. Попытайтесь изменить форму образца при обычной температуре. Какое свойство полиэтилена лежит в основе наблюдаемых явлений? Какое практическое значение оно имеет?

2. Подожгите образец полиэтилена. Обратите внимание, горит ли он вне пламени. Какого цвета пламя? Образуется ли при этом копоть? Обладают ли продукты горения запахом?

3. В пробирки с бромной водой и раствором перманганата калия поместите гранулы или мелкие кусочки полиэтилена. Наблюдайте, происходит ли изменение окраски растворов. Действуют ли эти вещества на полимер?

4. В пробирку с растворами серной кислоты и щелочи поместите измельченные кусочки полиэтилена.

Какой вывод о химических свойствах полимера можно сделать на основании проведенных опытов?

14. Свойства поливинилхлорида

1. Подожгите маленький кусочек поливинилхлорида (пленка, электроизоляционная), наблюдайте характер горения. Проверьте, горит ли полимер вне пламени.

2. Кусочки поливинилхлорида (лучше всего винипласта как более твердого материала) поместите в пробирку и нагрейте сначала несильно. Проверьте стеклянкой палочкой, проявляет ли полимер свойство термопластичности.

3. Усильте нагревание поливинилхлорида до его разложения. Поднесите к отверстию пробирки влажную синюю лакмусовую бумажку или палочку, смоченную крепким раствором аммиака. О чем свидетельствуют результаты опыта?

15. Свойства синтетических волокон

1. При помощи щипцов или держалки для пробирок нагрейте слегка над пламенем кусочек капроновой смолы (изделия из капрона). Когда полимер делается вязко-текучим, прикоснитесь к нему лучинкой или стеклянной палочкой и,

отведя ее затем в сторону, вытяните тонкое капроновое волокно? Опыт повторите несколько раз. Какое свойство полимера проявилось в этом опыте?

2. Поместите кусочки капроновой смолы или обрывки трикотажного изделия из капрона в пробирки с растворами серной кислоты и щелочи. Наблюдайте, какой из реактивов действует на полимер. В чем это действие заключается? Что можно сказать о химической стойкости капрона по сравнению с другими полимерами?

3. Аналогичный опыт проведите с лавсаном. Сделайте вывод.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

1. Качественное определение углерода, водорода и хлора в органических веществах

1. Качественный состав жидких и твердых углеводородов можно установить путем окисления их оксидом меди (II).

Поместите в сухую пробирку 1 г порошка оксида меди (II) и очень немного (0,2 г) парафина, керосина или вазелинового масла. Жидкие нефтепродукты должны пропитать оксид меди (II). Пробирку с парафином для этой цели следует подогреть, чтобы твердый нефтепродукт расплавился.

Придав пробирке горизонтальное положение, внесите в нее немного обезвоженного медного купороса и закройте пробкой с газоотводной трубкой так, чтобы порошок сульфата меди (II) находился возле пробки. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с известковой водой (рис. 62).

Нагревайте несильно смесь веществ. Что замечаете на стенках пробирки? Какие изменения происходят с сульфатом меди (II) и известковой водой?

Прекратите опыт. После того как пробирка остынет, удалите из нее сульфат меди (II) и извлеките продукты реакции. Во что превратился оксид меди (II) при окислении углеводородов?

Какой вывод можно сделать о качественном составе взятых для исследования нефтепродуктов на основании проведенного опыта? Составьте уравнение реакции полного окисления оксидом меди (II) предельного углеводорода, в состав молекулы которого входят 14 атомов углерода.

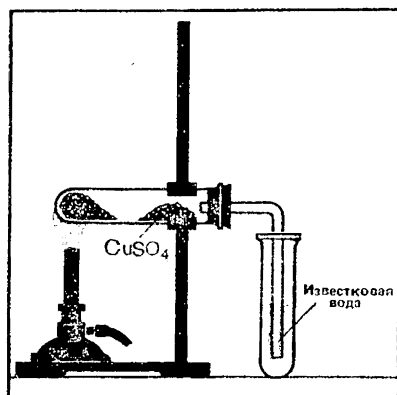


Рис. 62. Качественное определение углерода и водорода в углеводородах.

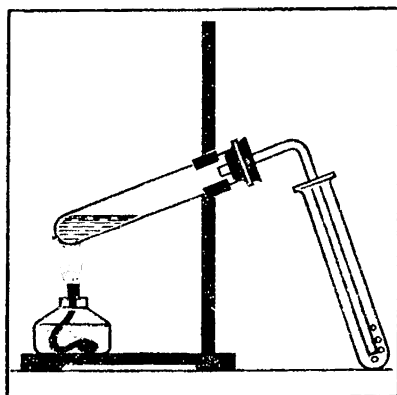


Рис. 63. Получение этилена.

2. Наличие хлора можно установить при нагревании органического вещества с медью: хлор образует с медью летучую соль, окрашивающую пламя в характерный зеленый цвет.

Сделайте спираль на конце медной проволоочки и прокалите ее в пламени горелки до тех пор, пока пламя от спирали уже не будет окрашиваться.

Прикоснитесь спиралью к испытуемой жидкости (например, к 2—3 каплям дихлорэтана или тетрахлорметана) и затем вновь поместите спираль в пламя горелки.

Наблюдайте зеленое окрашивание пламени, свидетельствующее о наличии хлора во взятом органическом растворителе.

Таким же способом проверьте, содержится ли хлор в другом выданном вам для исследования образце.

2. Получение этилена и опыты с ним

Составьте уравнение реакции получения этилена при нагревании этилового спирта с серной кислотой.

Соберите прибор, как показано на рисунке 63, и проверьте его герметичность. Налейте в широкую пробирку (колбу) 5 мл выданной вам смеси спирта с серной кислотой (на 1 объем спирта 3 объема серной кислоты), поместите в смесь немного песка (прокалив его предварительно) или пемзы, чтобы избежать толчков жидкости при кипении, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в штативе, как показано на рисунке. Нагревайте смесь (*осторожно!*).

Когда начнется реакция, пропускайте газ в пробирку с 2—3 мл (не более) бромной воды, опустив газоотводную трубку до дна пробирки. Следите при этом, чтобы нагревание смеси не прекращалось, иначе жидкость из пробирки перебросится в прибор. Какие изменения происходят с бромной водой?

Пропускайте этилен в пробирку с таким же количеством подкисленного раствора перманганата калия. Что наблюдаете?

Вынув отводную трубку из раствора и повернув ее отверстием вверх, подожгите выделяющийся газ. Светящимся или несветящимся пламенем горит этилен?

Потушите горелку. Выделение этилена постепенно прекратится.

Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения реакций.

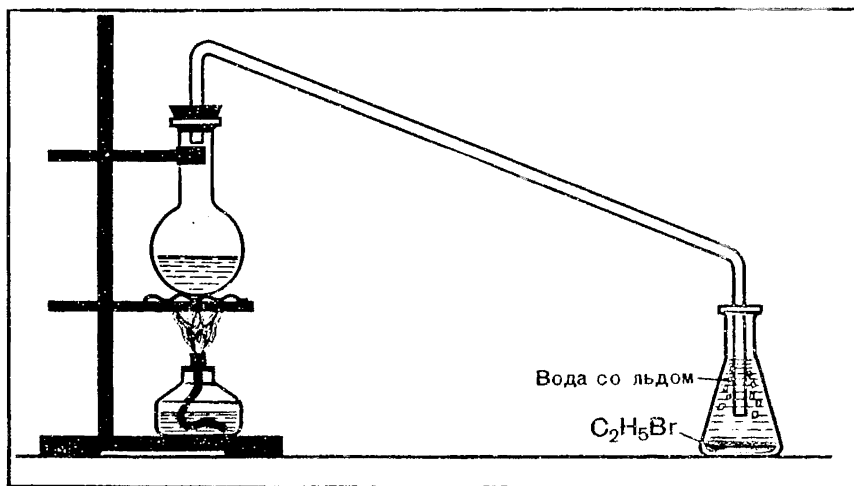


Рис. 64. Получение бромэтана.

3. Получение бромэтана

Составьте уравнения реакций получения бромэтана из смеси этилового спирта, серной кислоты и бромида калия.

Подготовьте для опыта прибор согласно рисунку 64. При наличии подводки воды к лабораторным столам вместо воздушного холодильника лучше воспользоваться водяным, так как бромэтан летуч (температура кипения $38,4^{\circ}\text{C}$) и для конденсации его требуется сильное охлаждение.

В колбу вместимостью 50—100 мл поместите выданную вам смесь этилового спирта с серной кислотой (8—10 мл), добавьте постепенно 3 мл воды и 5 г бромида калия или бромида натрия.

Закройте колбу пробкой с холодильником, конец которого опустите в колбу или пробирку со смесью льда и воды.

Нагревайте смесь осторожно, на водяной бане или через сетку. Следите за конденсацией паров бромэтана в холодильнике и образованием слоя тяжелой жидкости под водой в приемнике.

Когда маслянистые капли перестанут переходить в приемник, отставьте его и затем прекратите нагревание.

Содержимое приемника (без льда!) перелейте в делительную воронку, дайте жидкости отстояться и отделите нижний слой бромэтана. Полученное вещество сдайте преподавателю.

4. Получение и свойства карбоновых кислот

1. Поместите в пробирку 3—4 г ацетата натрия и прибавьте примерно 2—3 мл раствора серной кислоты (1:1). Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой опустите в пустую пробирку (рис. 65). Нагревайте смесь веществ на пламени до тех пор, пока в пробирке-приемнике соберется 1—2 мл жидкости. Обратите внимание на запах уксусной кислоты.

2. Собранную кислоту разделите на две части. Одну часть испытайте раствором лакмуса и нейтрализуйте раствором щелочи. Вторую часть разбавьте небольшим водой и в полученный раствор поместите кусочки ленты или порошок магния. Что наблюдаете? Составьте уравнения реакций.

3. Проведите реакции уксусной кислоты с каким-либо оксидом металла и солью.

4. Проверьте, окисляется ли муравьиная кислота аммиачным раствором оксида серебра (I). Составьте уравнение реакции.

5. Приготовьте в пробирке при нагревании водный раствор обыкновенного хозяйственного мыла (настрогав его немного для этой цели в виде тонких стружек).

6. Налейте в пробирку 2—3 мл раствора мыла и прибавьте к нему соляной кислоты до образования хлопьев. Что собой представляет этот осадок? Составьте уравнение реакции. Проверьте, растворяется ли осадок в растворе щелочи. Объясните это явление.

7. К 2—3 мл раствора мыла в пробирке прилейте раствор хлорида кальция. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции. Какое свойство мыла иллюстрируется данным опытом?

8. Докажите опытным путем, что олеиновая кислота является кислотой непредельной.

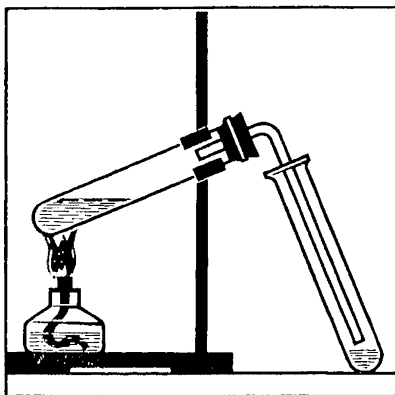


Рис. 65. Получение уксусной кислоты.

5. Решение экспериментальных задач

1. Докажите опытным путем, что в состав полиэтилена входят углерод и водород.

2. Полихлорвинил (поливинилхлорид) $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ при нагревании

$$\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$$

разлагается с выделением хлороводорода. Докажите это опытным путем.

3. Нагрейте в пробирке очень немного смеси этилового спирта, серной кислоты (1 : 1) и поваренной соли. Подожгите выделяющийся газ. Обратите внимание на зеленую окраску пламени. Какое вещество горит таким пламенем?

4. Выданы пробирки: а) с этиловым спиртом, б) раствором глицерина, в) раствором фенола. Определите химическим способом каждое из указанных веществ.

5. Налейте в пробирку 1—2 мл этилового спирта, прибавьте столько же раствора перманганата калия и несколько капель серной кислоты. Нагрейте смесь. Почему изменилась окраска раствора? Какое вещество обнаруживается по запаху?

6. В пробирках содержится: а) муравьиная, б) уксусная кислоты. Определите химическим способом, где находится муравьиная кислота.

7. Докажите опытным путем, что выданное вам вещество: а) непредельный углеводород, б) многоатомный спирт, в) альдегид, г) карбоновая кислота.

8. Определите с помощью характерных реакций: а) бензин (прямой перегонки), крекинг-бензин, б) растворы уксусной кислоты, фенола, этилового спирта.

6. Получение этилового эфира уксусной кислоты

Составьте уравнение реакции образования сложного эфира из уксусной кислоты и этилового спирта.

Для работы воспользуйтесь прибором, изображенным на рисунке 64, несколько видоизменив его, как указано ниже.

Налейте в колбу 10—12 мл выданной вам смеси этилового спирта, уксусной кислоты и серной кислоты. Присоедините к колбе водяной или воздушный холодильник, нижний конец которого опустите в приемник, помещенный в смесь воды со льдом. Нагревайте смесь в колбе на водяной бане или через сетку (*осторожно!*). Когда соберется достаточное количество эфира и перегонка замедлится, опыт прекратите.

Чтобы освободить эфир от примеси спирта и кислоты, добавьте воды и смесь изболтайте. Затем разделите ее при помощи делительной воронки.

7. Решение экспериментальных задач

1. Выданы пробирки с растворами: а) глицерина, б) альдегида, в) глюкозы. При помощи одних и тех же реактивов определите каждое вещество.

2. В одной пробирке содержится машинное масло, полученное из нефти, в другой — растительное масло. Определите химическим способом, где какое масло находится.

3. Исходя из этилового спирта, получите: а) простой эфир, б) альдегид, в) кислоту, г) сложный эфир.

4. Докажите на опыте, что обычный сахар содержит углерод.

5. Докажите опытным путем, что: а) картофель и белый хлеб содержат крахмал, б) спелое яблоко содержит глюкозу.

6. Определите с помощью характерных реакций каждое из трех предложенных веществ: а) крахмал, сахар, глюкозу, б) глицерин, мыло, крахмал (рас-
творы).

8. Распознавание пластмасс

В разных пакетах под номерами имеются образцы пластмасс. Пользуясь приведенными ниже данными, определите, под каким номером какая пластмасса находится.

Полиэтилен. Полупрозрачный, эластичный, жирный на ощупь материал. При нагревании размягчается, из расплава можно вытянуть нити. Горит синеватым пламенем, распространяя запах расплавленного парафина, продолжает гореть вне пламени.

Поливинилхлорид. Эластичный или жесткий материал, при нагревании быстро размягчается, разлагается с выделением хлороводорода. Горит коптящим пламенем, вне пламени не горит.

Полистирол. Может быть прозрачным и непрозрачным, часто хрупок. При нагревании размягчается, из расплава легко вытянуть нити. Горит коптящим пламенем, распространяя запах стирола, продолжает гореть вне пламени.

Полиметилметакрилат. Обычно прозрачен, может иметь различную окраску. При нагревании размягчается, нити не вытягиваются. Горит желтоватым пламенем с синей каймой и характерным потрескиванием, распространяя эфирный запах.

Фенолформальдегидная пластмасса. Темных тонов (от коричневого до черного). При нагревании разлагается. Загорается с трудом, распространяя запах фенола, вне пламени постепенно гаснет.

9. Распознавание волокон

В разных пакетах под номерами содержатся образцы волокон. Пользуясь приведенными ниже данными, определите, под каким номером какое волокно находится.

Хлопок. Горит быстро, распространяя запах жженой бумаги, после сгорания остается серый пепел.

Шерсть, натуральный шелк. Горит медленно, с запахом жженных перьев, после сгорания образуется черный шарик, при растирании превращающийся в порошок.

Ацетатное волокно. Горит быстро, образуя нехрупкий, спекшийся шарик темно-бурого цвета. В отличие от других волокон растворяется в ацетоне.

Капрон. При нагревании размягчается, затем плавится, из расплава можно вытянуть нити. Горит, распространяя неприятный запах.

Лавсан. При нагревании плавится, из расплава можно вытянуть нити. Горит коптящим пламенем с образованием темного блестящего шарика.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аденин 176, 186, 189
Аланин 178, 179
Алкоголяты 104
Алмаз 21
Альдегид бензойный 124
— валериановый 118
— масляный 118
— муравьиный 118, 120, 121, 202
— пропионовый 118, 124
— уксусный 118, 122, 124
Альдегидоспирт 147
Альдегиды 117, 219
Аминогруппа 163
Аминокислоты 168
Амины 163
— предельного ряда 164, 167
— ароматические 165, 167
Амфотерность органических соединений 170, 181
Анальгин 176
Ангидрид уксусный 161
Анилин 165, 167
— черный 166
Антиокислители 89
Антифриз 113
Ароматизация 90
Аспирин 130
Ацетальдегид 118, 122
Ацетаты 127, 130, 160
Ацетилен 35, 60, 81, 122, 216, 220
Ацетон 118, 159

Белки 4, 117, 189, 216
Бензин 83
— газовый 81
— каталитического крекинга 89
— термического крекинга 89
Бензол 6, 67, 92, 95, 218
Брожение молочнокислое 150
— спиртовое 149
Бромбензол 71
Бромметан 105
Бромэтан 105, 108
Бутадиен 55, 210, 212
Бутан 6, 9, 11, 23, 34, 80, 81, 101, 131, 212
Бутен 43, 44
Бутин 62

Вазелин 83
Вазопрессин 183
Взаимное влияние атомов 8, 33, 52, 76, 112, 115, 126, 128, 165, 166, 217
Винилхлорид 64, 200
Винипласт 200
Витамин В₆ 176
Волокна искусственные 160, 204
— натуральные 205, 221
— синтетические 171, 204, 221
— полиамидные 208
— химические 205, 221
Волокно ацетатное 130, 160, 204
— вискозное 162
— капроновое 171, 207
— лавсан 205
— нейлон 209
— хлопковое 162
— энант 171
Вулканизация каучука 59

Газ коксовый 95
— попутный нефтяной 81
— природный 6, 19, 34, 65, 80
— сжиженный 34
Газоиль 83
Газы пиролиза 89
— термического крекинга 89
Галактоза 154
Галогенопроизводные углеводов 33, 218
Гексаметилендиамин 209
Гексан 23
Гексахлорбензол 73
Гексахлорбутадиен 73
Гексахлорциклогексан 72
Гексен 43
Гексозы 151
Генная инженерия 189
Геометрическая форма полимеров 191
Гептан 23
Гербициды 131
Гетероатомы 172
Гетероциклические соединения 172
Гибридизация электронных облаков 20, 216
— sp^3 -гибридизация 21, 49, 216

- sp^2 -гибридизация 41, 49, 70, 172, 216
- sp -гибридизация 61, 216
- Гидратация 109, 122
- Гидрирование 49
 - ацетилена 63
 - бензола 68
 - жиров 142
 - этиленовых углеводородов 49
- Гидролиз белков 171, 177, 181, 185
 - жиров 141
 - крахмала 155
 - лактозы 154
 - мальтозы 154
 - нуклеиновых кислот 185, 186
 - сложных эфиров 138
 - целлюлозы 159, 185
- Гидроочистка нефтепродуктов 92
- Гистидин 171, 176
- Гликоген 156
- Глицин 178, 179
- Глюкоза 7, 146, 154, 155, 159, 160
- Гомологическая разность 33
- Гомологический ряд 33
- Группа альдегидная 117
 - амидная 171
 - карбоксильная 125
 - карбонильная 177, 124
 - пептидная 171
 - функциональная 100
- Гуанин 176, 186, 189
- Гудрон 87

- Двойная спираль ДНК 188
- Дегидратация спиртов 105
- Дегидрирование 54
 - бутана 212
 - изопентана 212
 - метилциклогексана 76
 - циклогексана 73
- Дегидроциклизация 73, 77
- Дезоксирибоза 151, 186
- Дезоксирибонуклеотиды 187
- Декан 23
- Декстрины 155, 156
- Денатурация 174, 182
- Денополимеризация 201
- Дестонация 83
- Диацетат целлюлозы 160
- Диметиламин 163, 167
- Диметилбензол 75
- Дионилсульфид 93
- Дипептид 179
- Дифениламин 167
- Дифтордихлорметан 36
- Дихлорметан 30, 35, 162
- Дихлорэтан 32, 53
- Диэтиламин 167

- Жиры 139
 - жидкие 141
 - твердые 141

- Заряды частичные 17
- Зинниа реакция 167

- Изобутан 11, 32, 101
- Изобутилен 54
- Изомеризация 32, 89, 218
- Изомерия 8, 215
 - аминокислот 169
 - ацетиленовых углеводородов 62
 - геометрическая (*цис-транс*) 46, 133, 211, 216
 - диеновых углеводородов 55
 - пространственная (стерео) 46
 - спиртов 101
 - структурная 44, 46, 215
 - этиленовых углеводородов 44
- Изомеры 7, 11
- Изооктан 84
- Изопрен 55, 58, 212
- Индиго 130
- Инициатор реакции 193
- Инсулин 183

- Кальция карбид 64
- Капролактамы 207
- Капрон 171
- Карбонил 117, 126
- Катализаторы селективные 111, 221
- Каучук бутадиеновый 210
 - дивиниловый 211
 - изопреновый синтетический 211
 - натуральный 56, 59, 209
 - стереорегулярный 211
 - хлоропреновый 212
- Керосин 23, 85, 87
- Кетоны 118
- Кетонспирт 151
- Кислота адипиновая 209
 - акриловая 133, 202
 - аминвалериановая 168
 - аминокaproновая 168, 171
 - аминомасляная 168
 - аминопропионовая 168
 - аминooksусная 168, 171
 - аминoзнантовая 168, 171, 208
 - бензойная 76, 136
 - валериановая 125
 - глутаминовая 170, 171
 - глюконовая 149
 - дихлорфеноксиксусная 131
 - капроновая 125, 141
 - линолевая 141
 - маргаритовая 125
 - масляная 125, 141
 - метакриловая 202
 - молочная 150

- муравьиная 125, 130
- олеиновая 133, 141
- пальмитиновая 132, 141
- пропионовая 125
- рибиновая 152
- стеариновая 132, 141
- терефталевая 205
- трифторуксусная 129
- трихлоруксусная 129
- уксусная 121, 125, 130
- хлормасляная 129
- хлоруксусная 128, 129, 171
- щавелевая 129
- эланиновая 133
- энантовая 125
- Кислоты дезоксирибонуклеиновые 186, 188
 - карбоновые 125, 219
 - нуклеиновые 153, 177, 183, 185
 - рибонуклеиновые 186
- Коагуляция 56
- Кокс 93
- Коксование каменного угля 95
- Колонна ректификационная 85, 89
- Композиционные материалы 203, 221
- Крахмал 154, 158, 185
- Крекинг нефтепродуктов 87
 - каталитический 89
 - термический 89
- Кучерова реакция 122

- Лавсан 113, 205
- Лактоза 154
- Лигроин 83, 85
- Лизин 170

- Мазут 86, 87
- Макромолекула 50, 57, 155, 158, 190
- Мальтоза 154, 155
- Маргарин 143
- Марковникова правило 51, 217
- Масла смазочные 83
- Метан 6, 9, 19, 23, 29, 34, 36, 65, 80, 220
- Метанол 101, 107, 109
- Метил 26
- Метиламин 163, 167
- Метилбензол 74
- Метилен 23
- Метиловый эфир метакриловой кислоты 202
 - — уксусной кислоты 137
- Метилциклогексан 76
- Метилэтилциклогексан 163
- Модели молекул масштабные 22
 - — шаростержневые 22
- Молекулярная масса полимеров 50, 191
- Мономер 190

- Моющие вещества синтетические 35, 143, 219
- Мыло 132, 142

- Наполнители 60, 196
- Нафталин 95
- Нафты 38, 51, 82
- Нефтепродукты 82
- Нефтехимическая промышленность 92, 219
- Нефть 82, 219
- Нитраты целлюлозы 160, 163
- Нитробензол 72, 163
- Нитрование 72, 75
- Нитроглицерин 113
- Нитрогруппа 72
- Нитрон 209
- Нитропиридин 173
- Номенклатура альдегидов 120
 - аминокислот 169
 - галогенопроизводных углеводов 32
 - карбоновых кислот 125
 - спиртов 101
 - углеводородов ароматических 75
 - — ацетиленовых 62
 - — диеновых 55
 - — предельных 27
 - — этиленовых 44
- Нонан 23
- Нуклеотиды 186

- Окисление альдегидов 121, 129
 - предельных углеводов 129, 131, 143, 218
 - спиртов 122, 129, 218
- Окситоцин 183
- Октан 23
- Октановое число 84, 90
- Органическое стекло 139, 202
- Основания азотистые 174, 176, 187
 - органические 165
 - пиримидиновые 176, 186, 189
 - пуриновые 176, 186, 189

- Пальминаты 132
- Парафин 83, 143
- Парафины 33, 71, 82, 184
- Патока 157
- Пенополистирол 201
- Пентадиены 55
- Пентан 11, 23, 24, 212
- Пентен 43
- Пентозы 151, 185, 186
- Перегонка нефти 83
- Печь трубчатая 84
- Пиперидин 173
- Пиридин 172
- Пиримидин 175
- Пироксиллин 160

- Пиролиз 89
- Пиррол 174
- Пирролидин 175
- Пластикат 200
- Пластфикаторы 196, 200
- Пластмассы 196
 - термопластичные 196
 - терморезистивные 196
 - фенолформальдегидные 202
- Поливинилхлорид 64, 200, 221
- Поликонденсация 194, 202, 205
- Полимер 50, 57, 154, 158, 177, 185, 190
- Полимеризация 50, 53, 190
- Полиметилметакрилат 202
- Полинуклеотиды 187
- Полипептиды 179
- Полипропилен 51, 198, 221
- Полистирол 200, 221
- Полиэтилен 50, 196, 221
- Пропан 6, 9, 23
- Пропен 43
- Пропиламин 167
- Пропилбензол 74
- Пурин 175

- Радикалы 26, 27
 - свободные 18, 26, 31, 88, 194
- Реакции замещения 32, 71
 - присоединения 49, 56, 68, 72, 120
 - серебряного зеркала 121, 147
 - хлорирования 32
 - цепные 32, 193
 - этерификации 137
- Резина 57, 59
- Рибит 152
- Рибоза 151
- Рибонуклеотиды 187
- Риформинг 90

- Сажа 34
- Саломас 143
- Сахароза 153
- Связь водородная 101, 126, 158, 180, 188, 208
 - двойная 40
 - ковалентная 16
 - ординарная (простая) 40, 78
 - полярная 17
 - пептидная 171
 - тройная 60
- Синтез-газ 109
- Смола каменноугольная 95
- Спин 14, 15, 16
- Спирт амиловый 101
 - бензиловый 124
 - виниловый 123
 - гексиловый 101
 - гептиловый 101
 - метиловый 101, 107, 109
 - пропиловый 101
 - этиловый 97, 101
- Спирты 97
 - бутиловые 101
 - двухатомные 111
 - многоатомные 111
 - непредельные 122
 - одноатомные 101, 218
 - предельные 101
 - трехатомные 112
- Стабилизаторы 136
- Стеараты 132
- Стеклопласты 204
- Степень кристалличности 191
 - полимеризации 191
- Стереохимия 12
- Стирол 77, 200
- Структура белков первичная, вторичная, третичная 180
 - полимеров линейная, разветвленная, пространственная 191
 - — стереорегулярная 199, 210
- Структурные формулы 10
- Структурное звено полимеров 190

- Теория полипептидная 179
 - химического строения 8, 12, 39, 214, 223
 - стереохимическая 12, 215
 - электронная 12, 216, 223
- Тетрахлорметан 31, 35
- Тетрабромэтан 63
- Тимин 176, 186, 189
- Тирозин 178
- Толуол 6, 74, 76, 92, 218
- Триаконтан 145
- Триацетат целлюлозы 160, 162
- Триброманилин 166
- Трибромфенол 115
- Триметиламин 163
- Тринитротолуол 75
- Тринитрофенол 116
- Трипептид 179
- Триптофан 176
- Трифторпропен 53
- Трихлорметан 30, 35
- Трихлорэтан 64
- Тротил (тол) 75
- Углеводороды ароматические 67, 82, 218
 - ацетиленовые 60, 215
 - диеновые 55, 215
 - непредельные 39, 49, 89, 218
 - предельные 19, 33, 218
 - этиленовые 215
- Углеводы 146, 185, 188
- Уксус 130
- Урацил 176, 186
- Уротропин 122
- Установка атмосферно-вакуумная 87
 - вакуумная 86

- Фенил 75, 115, 166
 Фенилаланин 178
 Фениламин 163, 176
 Фенол 95, 114
 Фенолформальдегидные пластмассы 115, 122, 202
 Феноляты 114
 Фенолы 113
 Ферменты 177
 Фибронн 180
 Фильера 162, 206
 Формалин 121
 Формальдегид 118, 121, 202
 Формула общая альдегидов 117
 — — белков 178
 — — предельных спиртов 100 одноатомных
 — — одноосновных кислот 125 карбоновых
 — — углеводов 146
 — — углеводородов диеновых 55
 — — — предельных 23
 — — — этиленовых 43
 — — циклопарафинов 37
 — — эфиров простых 106
 — — — сложных 137
 Формулы строения (структурные) 10
 — перспективные 148
 — электронные 19, 25, 40, 60
 Фреон-12 36
 Фруктоза 7, 151, 154

 Хлорбензол 72
 Хлорвинил 165
 Хлорид метиламмония 165
 — фениламмония 165
 Хлорметан 30, 34, 35
 Хлоропрен 212

 Хлороформ 35
 Хлорофилл 175
 Хлорэтан 34, 53

 Целлюлоза 158, 185, 204
 Циклические формы глюкозы 148
 Циклобутан 37, 38
 Циклогексан 37, 68, 73
 Циклопарафины 37, 76, 82, 90, 215
 Циклопентан 37
 Циклопропан 38
 Цистеин 178, 179
 Цитозин 176, 186, 189

 Штапель 162

 Эбонит 60
 Эластичность 57 210
 Электронное облако 13, 16 .
 — строение атомов 13, 14, 15, 16
 Электроотрицательность 16
 Энант 171 208
 Эссенции фруктовые 138
 Этан 6, 9, 23, 54
 Этанол 101, 107, 109
 Этил 26, 115
 Этиламин 167
 Этилбензол 74
 Этилен 39, 53, 54, 63, 109
 Этиленгликоль 48, 111, 113 205
 Этиловый эфир муравьиной кислоты 137, 138
 — — уксусной кислоты 137, 138
 Этилциклогексан 37
 Эфир диметиловый 106
 — диэтиловый 106, 108
 Эфиры простые 106, 215
 — сложные 128, 137, 160, 215, 218
 — целлюлозы 160

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Бергло М. 4, 140
 Берделиус Я. 4
 Бутлеров А. М. 4, 7, 8, 10, 11, 12, 214
 Велер Ф. 4
 Данилевский А. Я. 178
 Зелинский Н. Д. 73, 78
 Зинин Н. Н. 167
 Кекуле А. 12, 68
 Кирхгоф К. 156
 Кольбе А. 4

 Купер А. 12
 Кучеров М. Г. 122
 Лебедев С. В. 209
 Марковников В. В. 38, 51, 217
 Семенов Н. Н. 32
 Фишер Э. 179
 Франкланд К. 12
 Шеврель М. 140
 Шухов В. Г. 88
 Энгельс Ф. 5, 24, 177

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| Введение | 3 |
| 1. Теория химического строения органических соединений. Электронная природа химических связей | 6 |
| § 1. Предпосылки теории строения | — |
| § 2. Теория химического строения | 7 |
| § 3. Изомерия | 10 |
| § 4. Электронное строение атомов элементов малых периодов. Химическая связь | 13 |
| 2. Предельные углеводороды | 19 |
| § 5. Метан, его строение | — |
| § 6. Строение и номенклатура углеводородов ряда метана | 22 |
| § 7. Химические свойства предельных углеводородов | 29 |
| § 8. Применение и получение предельных углеводородов | 34 |
| § 9. Циклопарафины | 37 |
| 3. Непредельные углеводороды | 39 |
| § 10. Этилен, его строение | — |
| § 11. Строение и номенклатура углеводородов ряда этилена | 43 |
| § 12. Химические свойства углеводородов ряда этилена | 48 |
| § 13. Применение и получение этиленовых углеводородов | 53 |
| § 14. Диеновые углеводороды | 55 |
| § 15. Каучук | 56 |
| § 16. Ацетилен и его гомологи | 60 |
| 4. Ароматические углеводороды | 67 |
| § 17. Бензол | — |
| § 18. Гомологи бензола | 74 |
| § 19. Многообразие углеводородов. Взаимосвязь гомологических рядов | 77 |
| 5. Природные источники углеводородов | 80 |
| § 20. Природный и попутный нефтяной газы | — |
| § 21. Нефть. Нефтепродукты | 82 |
| § 22. Переработка нефти | 84 |
| § 23. Коксохимическое производство | 93 |
| 6. Спирты и фенолы | 97 |
| § 24. Строение предельных одноатомных спиртов | — |
| § 25. Химические свойства и применение предельных одноатомных спиртов | 103 |
| § 26. Спирты как производные углеводородов. Промышленный синтез метанола | 108 |
| § 27. Многоатомные спирты | 111 |
| § 28. Фенолы | 113 |
| 7. Альдегиды и карбоновые кислоты | 117 |
| § 29. Альдегиды | — |
| § 30. Одноосновные карбоновые кислоты | 124 |
| § 31. Представители одноосновных карбоновых кислот | 130 |
| § 32. Связь между углеводородами, спиртами, альдегидами и кислотами | 134 |

| | |
|---|-----|
| 8. Сложные эфиры. Жиры | 137 |
| § 33. Сложные эфиры | — |
| § 34. Жиры | 130 |
| 9. Углеводы | 146 |
| § 35. Глюкоза | — |
| § 36. Рибоза и дезоксирибоза | 151 |
| § 37. Сахароза | 153 |
| § 38. Крахмал | 154 |
| § 39. Целлюлоза | 158 |
| 10. Амины. Аминокислоты. Азотсодержащие гетероциклические соединения | 163 |
| § 40. Амины | — |
| § 41. Аминокислоты | 168 |
| § 42. Азотсодержащие гетероциклические соединения | 172 |
| § 43. Пиримидиновые и пуриновые основания | 175 |
| 11. Белки и нуклеиновые кислоты | 177 |
| § 44. Белки | — |
| § 45. Нуклеиновые кислоты | 185 |
| 12. Синтетические высокомолекулярные вещества и полимерные материалы на их основе | 190 |
| § 46. Общая характеристика синтетических высокомолекулярных веществ | — |
| § 47. Пластмассы | 196 |
| § 48. Пластмассы (продолжение) | 200 |
| § 49. Синтетические волокна | 204 |
| § 50. Синтетические каучуки | 209 |
| Заключение | 214 |
| Лабораторные опыты | 224 |
| Практические работы | 228 |
| Указатели | 233 |

Учебное издание

Цветков Леонид Александрович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для 10 класса средней школы

Зав. редакцией *А. Н. Соколов*

Редактор *Л. И. Соколова*

Художник *В. В. Воронин*

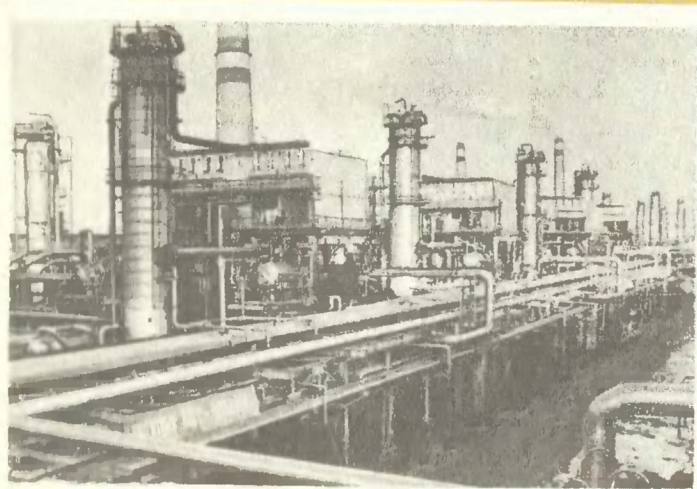
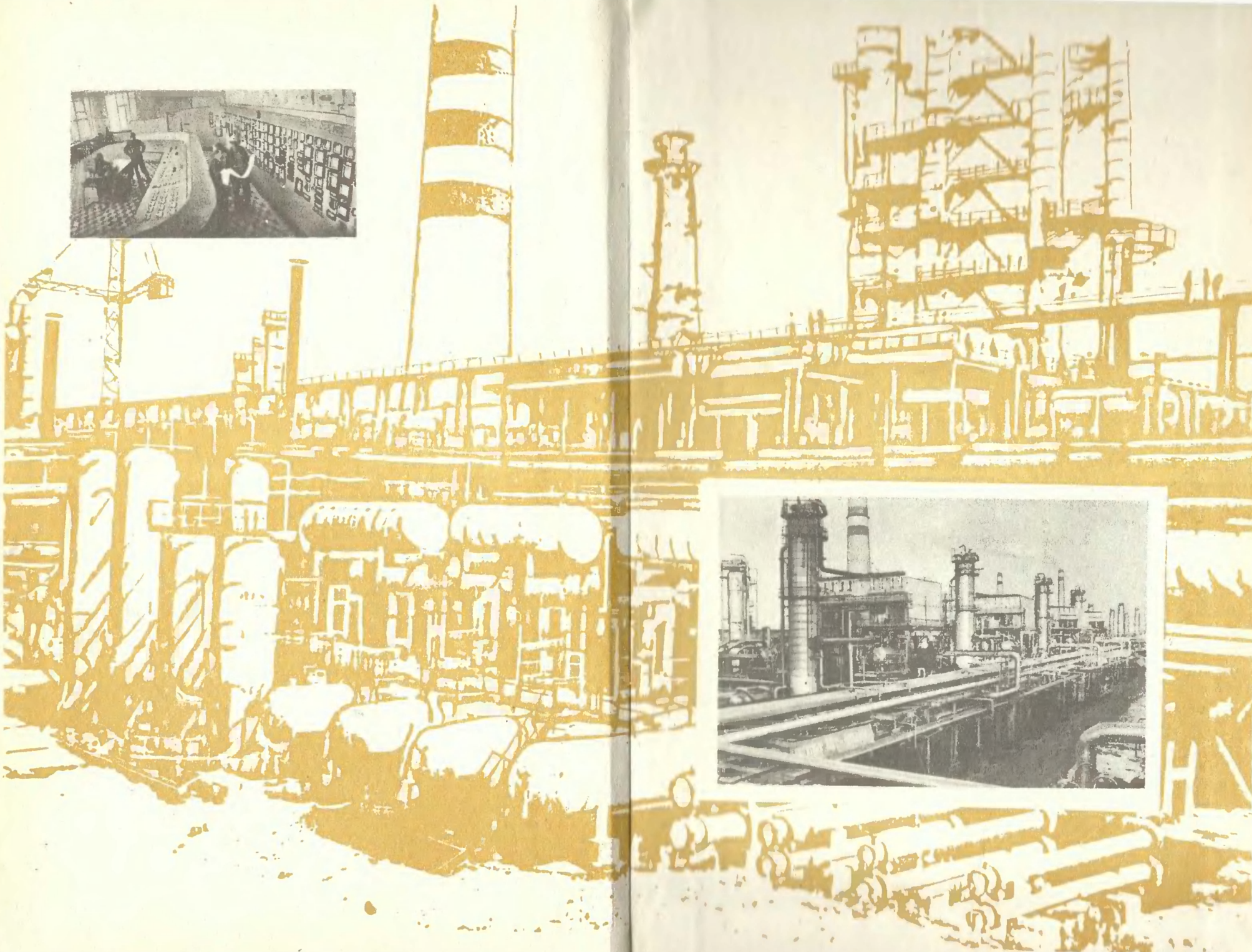
Художественный редактор *В. А. Галкин*

Технический редактор *С. С. Якушкина*

Корректор *Т. И. Крылова*

ИБ № 11143

Сдано в набор 05.02.87 Подписано к печати 06.07.87. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. офсетная № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15+0,25 вкл.+0,25 форз. Усл. кр.-отт. 31,7. Уч.-изд. л. 15,24+0,29 вкл.+0,36 форз. Тираж 4 687 000 (1—1 600 000) экз. Заказ № 1725. Цена 35 коп. Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41. Отпечатано с диапозитивов Ярославского полиграфкомбината Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97 на Калининском ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбинате детской литературы им. 50-летия СССР Росглавполиграфпрома Госкомиздата РСФСР. 170040, Калинин, проспект 50-летия Октября, 46.



35 коп.

