О. С. Габриелян, Ф. Н. Маскаев,
С. Ю. Пономарев, В. И. Теренин

ХИМИЯ

10

класс

Учебник
для общеобразовательных
учреждений

Допущено
Министерством образования
Российской Федерации

3-е издание, стереотипное

ДРОФА
Москва · 2002

УДК 373.167.1:54
ББК 24.2я721
Х46

В структуре учебника предусмотрена возможность разноуровневого изучения химии.

Текст, набранный мелким шрифтом, относится к углубленному уровню.

? Вопросы и упражнения

Правила и определения

Химия. 10 класс: Учеб. для общеобразоват. учреждений /
Х46 **О. С. Габриелян, Ф. Н. Маскаев, С. Ю. Пономарев, В. И. Теренин; Под ред. В. И. Теренина. — 3-е изд., стереотип. — М.: Дрофа, 2002. — 304 с.: ил.**

ISBN 5—7107—5382—3

Учебник «Химия. 10» продолжает и развивает курс химии, изложенный в учебниках «Химия. 8» и «Химия. 9» автора О. С. Габриеляна. Он посвящен органической химии. Учебный материал излагается с учетом того, что первоначальные сведения об органических веществах учащиеся уже получили в 9 классе.

Учебник соответствует обязательному минимуму содержания образования и написан по учебной программе (автор О. С. Габриелян). Материал учебника распределен по двум уровням — базисному и углубленному и дается в связи с экологией, медициной, биологией.

В курсе изложены сведения о жизненно важных веществах: витаминах, ферментах, гормонах, лекарствах. Широко представлен химический эксперимент, в том числе новые практические работы, в ходе которых рассматриваются свойства витаминов, ферментов, лекарственных препаратов.

УДК 373.167.1:54
ББК 24.2я721

ISBN 5—7107—5382—3

© ООО «Дрофа», 2000
© ООО «Дрофа», 2001,
с изменениями

Введение

§ 1 Предмет органической химии. Органические вещества

Органической химией изначально называлась химия веществ, полученных из организмов растений и животных. С такими веществами человечество знакомо с глубокой древности. Люди умели получать уксус из прокисшего вина, а эфирные масла из растений, выделять сахар из сахарного тростника, извлекать природные красители из организмов растений и животных.

Химики разделяли все вещества в зависимости от источника их получения на минеральные (неорганические), животные и растительные (органические).

Долгое время считалось, что для получения органических веществ нужна особая «жизненная сила» — vis vitalis, которая действует только в живых организмах, а химики способны всего лишь выделять органические вещества из продуктов

Шведский химик, президент Королевской шведской Академии наук. Научные исследования охватывают все главные проблемы общей химии первой половины XIX в. Экспериментально проверил и доказал достоверность законов постоянства состава и кратных отношений применительно к неорганическим оксидам и органическим соединениям. Определил атомную массу 45 химического элемента. Ввел современные обозначения химических элементов и первые формулы химических соединений.

жизнедеятельности, но не могут синтезировать их. Поэтому шведский химик Й. Я. Берцелиус определил органическую химию как химию растительных или животных веществ, образующихся под влиянием «жизненной силы». Именно Берцелиус ввел понятия *органические вещества* и *органическая химия*.

Развитие химии привело к накоплению большого количества фактов и к краху учения о «жизненной силе» — витализма. Немецкий ученый Ф. Вёлер в 1824 г. осуществил первый синтез органических веществ — получил щавелевую кислоту путем взаимодействия двух неорганических веществ — дициана и воды:

$$N{\equiv}C{-}C{\equiv}N + 4H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + 2NH_3$$

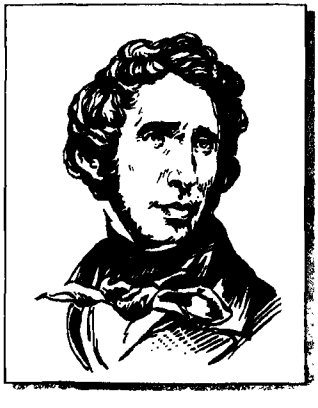
дициан щавелевая кислота

А в 1828 г. Вёлер, нагревая водный раствор неорганического вещества цианата аммония, получил *мочевину* — продукт жизнедеятельности животных организмов:

$$NH_4OCN \longrightarrow \begin{array}{c} NH_2 \\ \diagdown \\ C{=}O \\ \diagup \\ NH_2 \end{array}$$

цианат аммония мочевина

Изумленный таким результатом, Вёлер написал Берцелиусу: «Должен сказать Вам, что я умею приготовить мочевину, не нуждаясь ни в почке, ни в животном организме вообще...»



Вёлер Фридрих
(1800—1862)

Немецкий химик. Иностранный член Петербургской Академии наук (с 1853 г.). Его исследования посвящены как неорганической, так и органической химии. Открыл циановую кислоту (1822), получил алюминий (1827), бериллий и иттрий (1828).

В последующие годы блестящие синтезы анилина Г. Кольбе и Э. Франклендом (1842), жира М. Берло (1854), сахаристых веществ А. Бутлеровым (1861) и др. окончательно похоронили миф о «жизненной силе».

Появилось классическое определение К. Шорлеммера, не потерявшее своего значения и более 120 лет спустя:

> *«**Органическая химия** есть химия углеводородов и их производных, т. е. продуктов, образующихся при замене водорода другими атомами или группами атомов».*

Сейчас органическую химию чаще всего называют *химией соединений углерода*. Почему же из более чем ста элементов Периодической системы Д. И. Менделеева природа именно углерод положила в основу всего живого? Ответ на этот вопрос неоднозначен. Многое вам станет понятно, когда вы рассмотрите строение атома углерода и поймете слова Д. И. Менделеева, сказанные им в «Основах химии» об этом замечательном элементе: «Углерод встречается в природе как в свободном, так и в соединительном состоянии, в весьма различных формах и видах... Способность атомов углерода соединяться между собой и давать сложные частицы проявляется во всех углеродистых соединениях... Ни в одном из элементов... способности к усложнению не развито в такой степени, как в углероде... Ни одна пара элементов не дает столь много соединений, как углерод с водородом».

Многочисленные связи атомов углерода между собой и с атомами других элементов (водорода, кислорода, азота, серы, фосфора), входящих в состав органических веществ, могут разрушаться под влиянием природных факторов. Поэтому углерод совершает непрерывный круговорот в природе: из атмосферы (углекислый газ) — в растения (фотосинтез), из растений — в животные организмы, из живого — в мертвое, из мертвого — в живое... (рис. 1).

Органические вещества имеют ряд особенностей, которые отличают их от неорганических веществ:

1. Неорганических веществ насчитывается немногим более 100 тыс., тогда как органических — почти 18 млн (табл. 1).

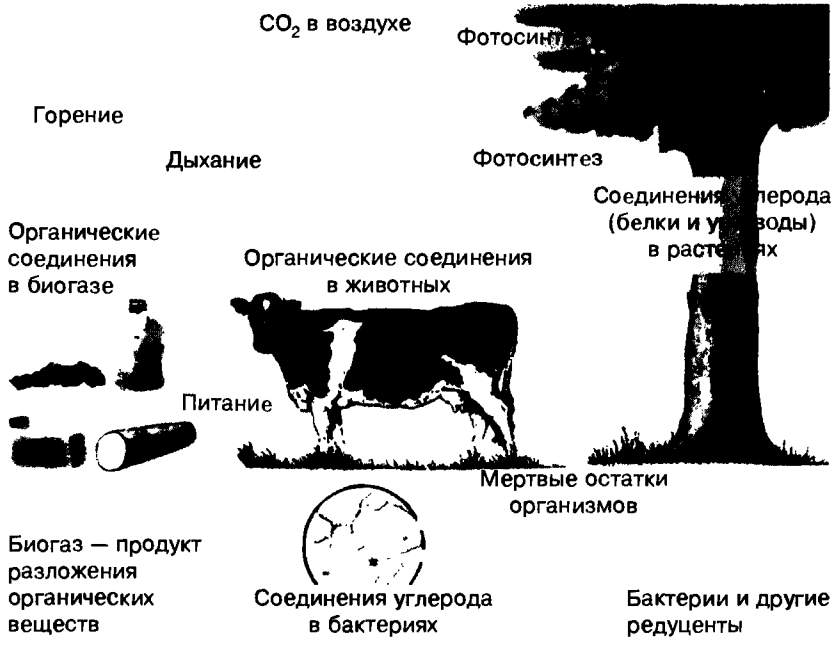


Рис. 1. *Круговорот углерода в природе*

2. В состав всех органических веществ входят углерод и водород, поэтому большинство из них горючи и при горении обязательно образуют углекислый газ и воду.

3. Органические вещества построены более сложно, чем неорганические, и многие из них имеют огромную молекулярную массу, например те, благодаря которым происходят жизненные процессы: белки, жиры, углеводы, нуклеиновые кислоты и т. д.

4. Органические вещества можно расположить в ряды сходных по составу, строению и свойствам — *гомологов*.

***Гомологическим рядом** называется ряд веществ, расположенных в порядке возрастания их относительных молекулярных масс, сходных по строению и химическим свойствам, где каждый член отличается от предыдущего на **гомологическую разность** CH_2.*

Таблица 1. **Рост числа известных органических соединений**

Год	Число известных органических соединений
1880	12 000
1910	150 000
1940	500 000
1960	1 000 000
1970	2 000 000
1980	5 500 000
2000	18 000 000

5. Для органических веществ характерной является ***изомерия***, очень редко встречающаяся среди неорганических веществ. Вспомните примеры изомеров, с которыми вы знакомились в 9 классе. В чем причина различий в свойствах изомеров?

Изомерия *— это явление существования разных веществ —* ***изомеров*** *с одинаковым качественным и количественным составом, т. е. одинаковой молекулярной формулой.*

Величайшим обобщением знаний о неорганических веществах является Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Для органических веществ аналогом такого обобщения служит ***теория строения органических соединений А. М. Бутлерова***. Вспомните, что Бутлеров понимал под химическим строением. Сформулируйте основные положения этой теории.

Для количественной характеристики способности атомов одного химического элемента соединяться с определенным числом атомов другого химического элемента в неорганической химии, где большинство веществ имеет немолекулярное стро-

ение, применяют понятие *«степень окисления»*. В органической химии, где большинство соединений имеет молекулярное строение, используют понятие *«валентность»*. Вспомните, что означают эти понятия, сравните их.

Велико значение органической химии в нашей жизни. В любом организме в любой момент протекает множество превращений одних органических веществ в другие. Поэтому без знаний органической химии невозможно понять, как осуществляется функционирование систем, образующих живой организм, т. е. сложно понимание биологии и медицины.

С помощью органического синтеза получают разнообразные органические вещества: искусственные и синтетические волокна, каучуки, пластмассы, красители, пестициды (что это такое?), синтетические витамины, гормоны, лекарства и т. д.

Многие современные продукты и материалы, без которых мы не можем обходиться, являются органическими веществами (табл. 2).

Развитие *биотехнологии*, т. е. получения органических веществ не из живых организмов, а из клеточных культур (например, получение белков с помощью дрожжей на основе углеводородного сырья), *генной инженерии*, т. е. синтеза важнейших соединений белковой природы (например, синтез инсулина, интерферона), создание новых видов высокопродуктивных организмов было бы невозможно без достижений органической химии.

Таблица 2. **Некоторые природные и синтетические вещества**

Природные вещества	Синтетические вещества
Белки, углеводы, жиры	Пищевые добавки, стимуляторы роста растений и животных
Витамины	Синтетические витамины
Ферменты	Катализаторы
Гормоны	Гормональные препараты
Лекарства растительного и природного происхождения	Синтетические лекарства

?

1. Кто ввел понятия «органические вещества» и «органическая химия»?
2. Как называлось учение о «жизненной силе»? Объясните этимологию (происхождение) этого термина. Какие открытия нанесли удар по этому учению?
3. Что изучает органическая химия? Дайте определение этой науки.
4. Что отличает органические вещества от неорганических?
5. Что общего в смысле понятий «валентность» и «степень окисления»? Что отличает их друг от друга?
6. Какие группы природных и синтетических органических веществ вы знаете?
7. Найдите в периодической печати сообщения о достижениях в области органической химии.

§ 2 Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова

Органическая химия как наука оформилась в начале XIX в., когда шведский ученый Й. Я. Берцелиус впервые ввел понятие об органических веществах и об органической химии. Первая теория в органической химии — *теория радикалов*. Химиками было обнаружено, что при химических превращениях группы из нескольких атомов в неизменном виде переходят из молекулы одного вещества в молекулу другого вещества, подобно тому как переходят из молекулы в молекулу атомы элементов. Такие «неизменяемые» группы атомов и получили название радикалов.

Однако далеко не все ученые были согласны с теорией радикалов. Многие вообще отвергали идею атомистики — представления о сложном строении молекулы и существовании атома как ее составной части. То, что неоспоримо доказано в наши дни и не вызывает ни малейших сомнений, в XIX в. было предметом ожесточенных споров.

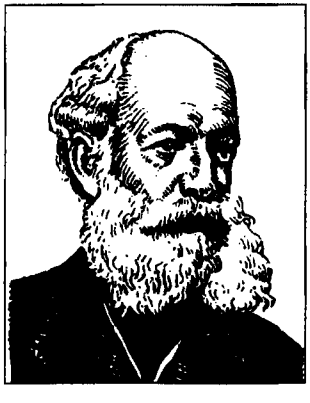
Теорию радикалов сменила *теория типов*, в соответствии с которой предполагалось, что реакции органических веществ сходны с реакциями простейших неорганических соединений. Основоположник этой теории Ш. Жерар предложил разделить органические вещества на группы, близкие по своему типу к воде, хлористому водороду, аммиаку и т. д. Во многих случаях одно и то же соединение изображали десятками типических

теории типов зашла в тупик.

Потерпело поражение и учение о «витализме», которое не устояло перед достижениями практической химии.

Органическая химия накапливала все больше фактов о соединениях углерода, количество которых возрастало. Объяснить причины такого многообразия органических веществ ученые не могли. Еще больше вопросов вызывало существование изомеров. Эти вещества имели совершенно одинаковый состав, но проявляли при этом разные и физические, и химические свойства. Уже известный вам Фридрих Вёлер в одном из писем Берцелиусу так описывал органическую химию того времени: «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она кажется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть...» Большое влияние на развитие химии в это время оказали работы английского химика К. Э. Франкланда, который, опираясь на идеи атомистики, в 1853 г. ввел понятие «валентность». Однако валентность углерода во многих соединениях, таких, например, как этан C_2H_6 и пропан C_3H_8, вызывала еще больше вопросов. В 1857 г. немецкий химик Ф. А. Кекуле отнес углерод к четырехвалентным элементам, а в 1858 г. он одновременно с шотландским химиком А. Купером отметил, что атомы углерода способны соединяться друг с другом в различные цепи.

Однако за уже установленными фактами и частными выводами и Франкланд и Кекуле не увидели общей концепции.



Немецкий химик-органик. Его исследования были сосредоточены в области теоретической органической химии и органического синтеза. Высказал мысль о валентности как о целом числе единиц сродства, которым обладает атом (1857). Углерод считал четырехвалентным элементом (как и А. В. Г. Кольбе).

Русский химик, академик Петербургской АН (с 1874 г.). Создатель теории химического строения органических веществ (1861). Предсказал и изучил изомерию многих органических соединений. Синтезировал многие вещества.

Оставался открытым вопрос, как определять строение молекулы. Была необходима научная теория органических соединений. Такая теория была создана русским ученым Александром Михайловичем Бутлеровым. Именно его пытливый ум «осмелился проникнуть» в «дремучий лес» органической химии и начать преобразования этой «безграничной чащи» в залитый солнечным светом регулярный парк с системой дорожек и аллей. Основные идеи новой теории впервые были высказаны Бутлеровым в 1861 г. в докладе «О химическом строении веществ» на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в г. Шпейере.

Кратко сформулировать положения и следствия ***теории строения А. М. Бутлерова*** можно следующим образом:

1. Атомы в молекулах веществ соединены согласно их валентности. Углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен, а его атомы способны соединяться друг с другом, образуя различные цепи.

2. Свойства веществ определяются не только их качественным и количественным составом, но и порядком соединения атомов в молекуле, т. е. химическим строением вещества.

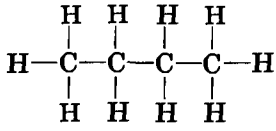
3. Свойства органических соединений зависят не только от состава вещества и порядка соединения атомов в его молекуле, но и от взаимного влияния атомов и групп атомов друг на друга. (Наибольшее влияние оказывают атомы, непосредственно связанные друг с другом. Влияние атомов или групп атомов, не связанных непосредственно, ослабевает по мере их удаления друг от друга.)

Рассмотрим подробнее положения теории строения органических соединений. Свойства вещества зависят от того, из каких атомов состоит его молекула. Молекула метана CH_4 состоит из атомов углерода и водорода. Это вещество при обычных условиях — газ, который вступает в химические реакции с трудом. В состав молекул метилового спирта CH_3OH, помимо атомов углерода и водорода, входит атом кислорода. Метиловый спирт в тех же условиях — это уже жидкость, которая способна реагировать с различными веществами, например с серной кислотой, металлическим натрием. Различные свойства этих соединений обусловлены их различным качественным составом.

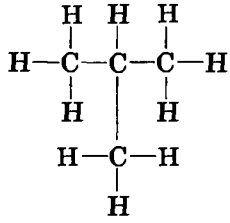
В то же время могут отличаться и свойства веществ с одинаковым качественным составом. Например, если метан CH_4 начинает реагировать с хлором или бромом только при ультрафиолетовом освещении или нагревании, то этилен C_2H_4, как вы знаете, присоединяет эти галогены даже в темноте и без нагревания (обесцвечивает бромную воду). Ацетилен, подобно этилену, легко реагирует с бромом в темноте, тогда как бензол вступает в реакцию с бромом только в присутствии катализатора. Ацетилен C_2H_2 и бензол C_6H_6 имеют одинаковый качественный состав и простейшую формулу CH (на один атом углерода в их молекулах приходится один атом водорода), но отличаются по количественному составу, что отражают их *молекулярные формулы*. Различие в количественном составе этих веществ вызывают их различные химические свойства.

Вещества, которые имеют одинаковый состав, а значит, и одинаковую молекулярную массу, также могут отличаться по свойствам, если они имеют различное химическое строение. Такие вещества, как вы знаете, называются ***изомерами***, а явление — ***изомерией***. Причиной изомерии является различный порядок расположения атомов в молекуле. Молекулярная формула показывает только качественный и количественный состав соединения, но не несет информации о порядке связей атомов в молекуле. Так, для молекул формулы C_4H_{10} возможны два различных порядка связи атомов углерода в цепи. К цепи из трех атомов углерода четвертый углеродный атом может быть присоединен двумя способами: либо к одному из крайних атомов, либо к среднему атому, сохраняя *четырехвалентность*. Действительно, молекулярная формула C_4H_{10} соответствует двум различным соединениям, отличающимся распо-

ложением атомов в молекулах: нормальному бутану (*н*-бутану), т. е. соединению, содержащему неразветвленную цепь атомов углерода, и изобутану, молекула которого имеет разветвленное строение.



н-бутан



изобутан

Физические свойства этих соединений отличаются: изобутан имеет более низкие температуры кипения и плавления, чем *н*-бутан. Химические свойства данных изомеров различаются незначительно, так как они имеют одинаковые качественный состав и характер связи между атомами в молекуле.

Таким образом, с точки зрения теории А. М. Бутлерова существование изомеров — не загадочное явление, противоречащее представлениям людей об окружающем мире, а закономерный результат вариативности соединения атомов в молекуле.

Очевидно, что способность атомов углерода соединяться друг с другом и образовывать «цепи» легко объясняет «неправильную» формальную валентность углерода в этане C_2H_6, пропане C_3H_8 и других органических соединениях. Структурные формулы, например, бутана и изобутана лишь подтверждают это.

Различное количество атомов углерода в молекулах и их способность, соединяясь друг с другом, образовывать разные комбинации («скелеты» молекул) делают понятной причину многообразия органических веществ.

Подводя итоги, необходимо заметить, что теория строения органических соединений возникла не случайно, *предпосылками ее создания* явились:

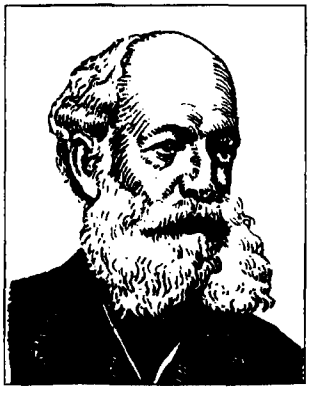
- накопление большого количества разрозненных фактов об органических веществах и их свойствах;
- наличие неясностей и противоречий в известном фактическом материале;
- работы предшественников А. М. Бутлерова и его собственная работа;

формул. По мере накопления экспериментального материала теория типов зашла в тупик.

Потерпело поражение и учение о «витализме», которое не устояло перед достижениями практической химии.

Органическая химия накапливала все больше фактов о соединениях углерода, количество которых возрастало. Объяснить причины такого многообразия органических веществ ученые не могли. Еще больше вопросов вызывало существование изомеров. Эти вещества имели совершенно одинаковый состав, но проявляли при этом разные и физические, и химические свойства. Уже известный вам Фридрих Вёлер в одном из писем Берцелиусу так описывал органическую химию того времени: «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она кажется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть...» Большое влияние на развитие химии в это время оказали работы английского химика К. Э. Франкланда, который, опираясь на идеи атомистики, в 1853 г. ввел понятие «валентность». Однако валентность углерода во многих соединениях, таких, например, как этан C_2H_6 и пропан C_3H_8, вызывала еще больше вопросов. В 1857 г. немецкий химик Ф. А. Кекуле отнес углерод к четырехвалентным элементам, а в 1858 г. он одновременно с шотландским химиком А. Купером отметил, что атомы углерода способны соединяться друг с другом в различные цепи.

Однако за уже установленными фактами и частными выводами и Франкланд и Кекуле не увидели общей концепции.



Немецкий химик-органик. Его исследования были сосредоточены в области теоретической органической химии и органического синтеза. Высказал мысль о валентности как о целом числе единиц сродства, которым обладает атом (1857). Углерод считал четырехвалентным элементом (как и А. В. Г. Кольбе).

Русский химик, академик Петербургской АН (с 1874 г.). Создатель теории химического строения органических веществ (1861). Предсказал и изучил изомерию многих органических соединений. Синтезировал многие вещества.

Оставался открытым вопрос, как определять строение молекулы. Была необходима научная теория органических соединений. Такая теория была создана русским ученым Александром Михайловичем Бутлеровым. Именно его пытливый ум «осмелился проникнуть» в «дремучий лес» органической химии и начать преобразования этой «безграничной чащи» в залитый солнечным светом регулярный парк с системой дорожек и аллей. Основные идеи новой теории впервые были высказаны Бутлеровым в 1861 г. в докладе «О химическом строении веществ» на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в г. Шпейере.

Кратко сформулировать положения и следствия ***теории строения А. М. Бутлерова*** можно следующим образом:

1. Атомы в молекулах веществ соединены согласно их валентности. Углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен, а его атомы способны соединяться друг с другом, образуя различные цепи.

2. Свойства веществ определяются не только их качественным и количественным составом, но и порядком соединения атомов в молекуле, т. е. химическим строением вещества.

3. Свойства органических соединений зависят не только от состава вещества и порядка соединения атомов в его молекуле, но и от взаимного влияния атомов и групп атомов друг на друга. (Наибольшее влияние оказывают атомы, непосредственно связанные друг с другом. Влияние атомов или групп атомов, не связанных непосредственно, ослабевает по мере их удаления друг от друга.)

• личностные качества А. М. Бутлерова, талантливого исследователя и ученого.

Значение учения о строении органических соединений и его влиянии на их свойства трудно переоценить. Теория А. М. Бутлерова объяснила неясности и противоречия в знаниях об окружающем мире, творчески обобщила достижения в области химии и представила качественно новый подход к пониманию строения и свойств веществ. Она указала направления и возможные пути получения новых необходимых людям лекарственных средств, синтетических красителей, полимеров и пластмасс, взрывчатых и других соединений с заданными свойствами.

И совсем не случайно то, что как и Д. И. Менделеев на основе Периодического закона предсказал существование еще не открытых галлия, скандия и германия, так и А. М. Бутлеров, полагаясь на свою теорию, сумел предсказать существование двух бутанов, трех пентанов, изобутилена, получил трет-бутиловый спирт и доказал существование его изомеров. И это были только лишь самые первые шаги триумфального шествия его теории. Теория строения органических соединений является динамичным, развивающимся учением всей современной, а не только органической химии. Основное положение современной теории строения соединений можно сформулировать так:

Свойства веществ зависят не только от их химического строения, но также и от их электронного и пространственного строения.

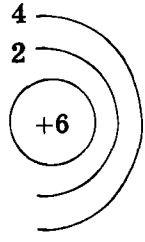
?

1. Каковы предпосылки теории химического строения органических соединений?
2. Установите параллели между теорией периодичности Д. И. Менделеева и теорией строения А. М. Бутлерова.
3. Какую валентность имеет углерод в органических соединениях?
4. Каким свойством углерода объясняется то, что он является основным элементом живой природы — органогеном?
5. Приведите примеры взаимного влияния атомов в молекулах органических и неорганических соединений.
6. На примере открытия новых элементов и синтеза изомеров покажите, как достижения практических исследований становятся основой новых теоретических представлений.
7. Какова роль теории строения А. М. Бутлерова в современной органической и общей химии?

§ 3 Строение атома углерода

В настоящее время органическую химию рассматривают как химию соединений углерода, но, отдавая дань уважения истории, по-прежнему продолжают называть ее органической химией. Поэтому так важно более подробно рассмотреть строение атома этого элемента, характер и пространственное направление образуемых им химических связей.

Атом углерода состоит из ядра, имеющего положительный заряд +6 (так как содержит шесть протонов), и электронной оболочки, на которой находятся шесть электронов, расположенных на двух энергетических уровнях (слоях):



или $_6C\ 2\bar{e};\ 4\bar{e}$

Реальное строение атома углерода гораздо сложнее, чем представлено на приведенной схеме.

Дело в том, что «живущий» в пространстве вокруг ядра электрон обладает одновременно свойствами и частицы (имеет массу $^1/_{1840}$ от массы протона или нейтрона), и волны (способен к огибанию препятствий — дифракции, характеризуется определенной амплитудой, длиной волны, частотой колебаний и т. д.). Нельзя точно определить положение электрона в пространстве вокруг ядра. Поэтому говорят о большей или меньшей вероятности пребывания электрона в данной области пространства. Если бы мы могли сфотографировать атом и на снимке положение электрона отражалось бы в виде точки, то при наложении огромного числа таких снимков мы получили бы картину ***электронного облака***. Чем больше плотность этого облака, тем с большей вероятностью электрон находится в этой области. Пространство вокруг ядра, в котором заключено 90% электронного облака, называется ***орбиталью***. Это означает, что 90% времени электрон находится в этом ограниченном пространстве. В дальнейшем мы будем понимать термины «орбиталь» и «облако» как равноценные.

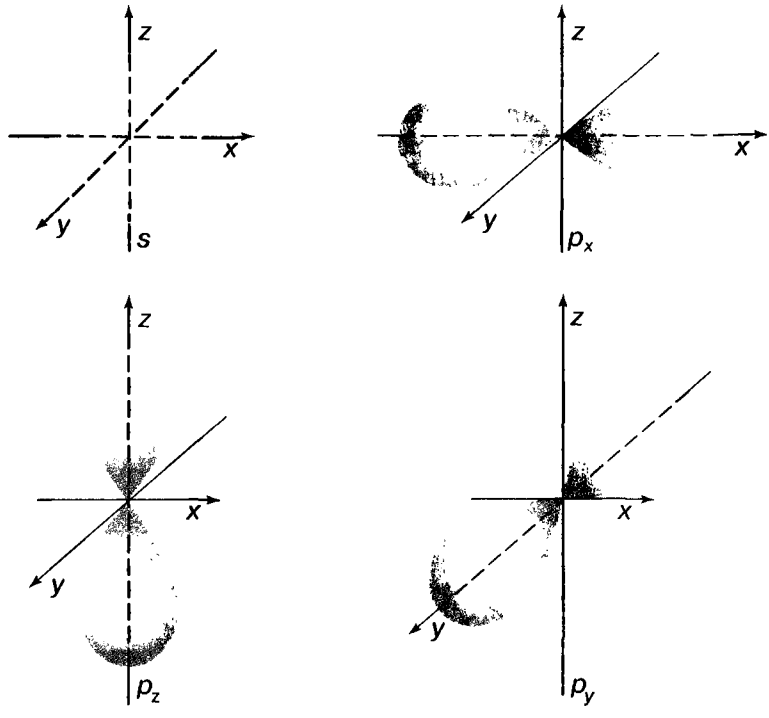


Рис. 2. *Форма s- и p-орбиталей*

Атом углерода имеет два вида орбиталей: *s*-орбитали сферической формы и *p*-орбитали в форме гантели или объемной восьмерки (рис. 2).

Эти орбитали отличаются друг от друга не только формой, но и удаленностью от ядра атома. Чем более удалена от ядра орбиталь, тем большую энергию имеет электрон на этой орбитали. Энергия электрона — важнейшая характеристика его состояния. Причем, и это очень важно, энергия электрона в атоме может принимать только определенные значения, а сам электрон может занимать орбиталь на определенном расстоянии от ядра. Эти орбитали отличаются запасом (уровнем) энергии.

Чтобы различать энергетические уровни, их нумеруют в порядке удаления от ядра. Ближайший к ядру — первый (1), затем второй (2) и т. д.

В атоме углерода первый уровень составляет одна *s*-орбиталь, на которой находятся два электрона. Второй энергетиче-

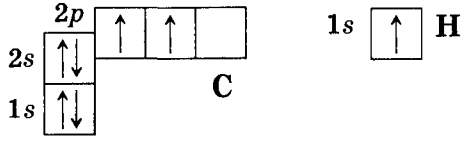
ский уровень атома углерода также содержит s-орбиталь, но большего размера, так как запас энергии электронов на ней выше, чем у электронов первого уровня, а также три p-орбитали. Это гантелеобразные орбитали одного размера, которые взаимно перпендикулярны, подобно осям координат x, y и z (см. рис. 2). Каждую орбиталь могут занимать два электрона, но с противоположными значениями спинов.

Спин (от англ. to spin — вращаться) — это собственный магнитный момент электрона (при введении понятия «спин» в 1925 г. предполагали, что магнитные свойства электрона как заряженной частицы вызваны его вращением вокруг собственной оси). Спин электрона появляется лишь при взаимодействии его с другими электронами и с внешним магнитным полем. Спин может иметь только два значения — положительное и отрицательное.

Чтобы представить расположение электронов в атоме, надо помнить, что каждый электрон занимает энергетически наиболее выгодное положение, при котором запас его энергии будет наименьшим. Он всегда стремится занять наиболее близкое к ядру положение и попасть на орбиталь более простой формы (например, сначала на s-, а уж потом на p-орбиталь). А если в пределах одного уровня имеется несколько одинаковых орбиталей, электроны размещаются вначале каждый на отдельной орбитали с одинаковыми спинами, а уж затем попарно, но с противоположными спинами. Соответственно электронная формула атома углерода будет иметь вид $1s^2 2s^2 2p^2$.

Очень часто строение электронных оболочек атомов отображают с помощью *электронно-графических формул*. В них каждая орбиталь обозначается одной клеткой; каждый электрон — стрелкой; направление стрелки соответствует направлению спина.

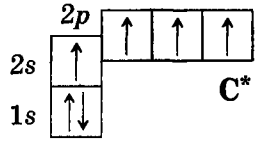
Изобразим электронно-графические формулы атомов углерода и водорода:



Валентность химического элемента чаще всего определяется числом *неспаренных электронов*. Атом углерода, как видно из электронно-графической формулы, имеет два неспаренных

Рис. 3. *Образование связи в молекуле* H_2:
а — отдельные орбитали; *б* — перекрывание орбиталей

электрона, поэтому с их участием могут образоваться две электронные пары, осуществляющие две ковалентные связи. Однако в органических соединениях углерод не двух-, а всегда четырехвалентен. Это можно объяснить тем, что в *возбужденном* (получившем дополнительную энергию) атоме происходит распаривание 2*s*-электронов и переход одного из них на 2*p*-орбиталь:



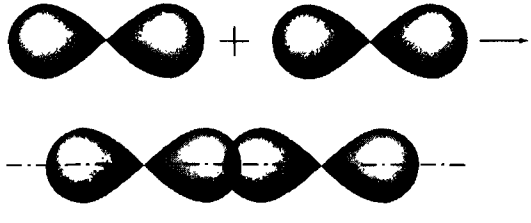
Такой атом имеет четыре неспаренных электрона и может принимать участие в создании четырех ковалентных связей.

Для образования ковалентной связи необходимо, чтобы орбиталь одного атома перекрывалась с орбиталью другого. При этом чем больше перекрывание, тем прочнее связь.

В молекуле водорода H_2 образование ковалентной связи происходит за счет перекрывания *s*-орбиталей (рис. 3).

Расстояние между ядрами атомов водорода, или длина связи, составляет $7{,}4 \cdot 10^{-2}$ нм, а ее прочность — 435 кДж/моль.

Для сравнения: в молекуле фтора F_2 ковалентная связь образуется за счет перекрывания двух *p*-орбиталей.

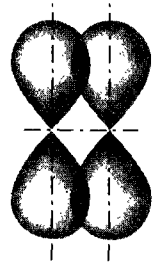


Длина связи фтор—фтор равна $14{,}2 \cdot 10^{-2}$ нм, а прочность (энергия) связи — 154 кДж/моль.

Химические связи, образующиеся в результате перекрывания электронных орбиталей вдоль линии связи, называются ***σ-связями*** *(****сигма-связями****).*

Линия связи — прямая, соединяющая ядра атомов. Для *s*-орбиталей возможен лишь единственный способ перекрывания — с образованием σ-связей.

p-Орбитали могут перекрываться с образованием σ-связей, а также могут перекрываться в двух областях, образуя ковалентную связь другого вида — за счет «бокового» перекрывания:



Химические связи, образующиеся в результате «бокового» перекрывания электронных орбиталей вне линии связи, т. е. в двух областях, называются ***π-связями*** *(****пи-связями****).*

Рассмотренный вид связи характерен для молекул этилена C_2H_4, ацетилена C_2H_2. Но об этом более подробно вы узнаете из следующего параграфа.

?

1. Запишите электронную формулу атома углерода. Объясните смысл каждого символа в ней.
   Каковы электронные формулы атомов бора, бериллия и лития?
   Составьте электронно-графические формулы, соответствующие атомам этих элементов.

2. Запишите электронные формулы:
   а) атома натрия и катиона Na^{+};
   б) атома магния и катиона Mg^{2+};
   в) атома фтора и аниона F^{-};
   г) атома кислорода и аниона O^{2-};
   д) атома водорода и ионов H^{+} и H^{-}.
   Составьте электронно-графические формулы распределения электронов по орбиталям в этих частицах.
3. Атому какого химического элемента соответствует электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6$?
   Какие катионы и анионы имеют такую же электронную формулу? Составьте электронно-графическую формулу атома и этих ионов.
4. Сравните длины связей в молекулах водорода и фтора. Чем вызвано их различие?
5. Молекулы азота и фтора двухатомны. Сравните числа и характер химических связей между атомами в них.

§ 4 Валентные состояния атома углерода

Вы уже знаете, что электронные орбитали характеризуются разными значениями энергии, различной геометрической формой и направленностью в пространстве. Так, 1*s*-орбиталь обладает более низкой энергией. Затем следует 2*s*-орбиталь, обладающая более высокой энергией. Обе эти орбитали имеют форму сферы. Естественно, 2*s*-орбиталь больше 1*s*-орбитали: бо́льшая энергия является следствием большего среднего расстояния между электронами и ядром. Три 2*s*-орбитали гантелеобразной формы с равной энергией направлены вдоль осей координат. Следовательно, ось каждой 2*p*-орбитали перпендикулярна осям двух других 2*p*-орбиталей.

Атомы углерода, входящие в состав органических соединений, будут всегда четырехвалентны, имеют электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$ и могут находиться в трех валентных состояниях.

Первое валентное состояние атома углерода рассмотрим на примере молекулы метана CH_4.

При образовании молекулы метана CH_4 атом углерода из основного состояния переходит в возбужденное состояние и имеет четыре неспаренных электрона: один *s*- и три *p*-электрона, которые и участвуют в образовании четырех σ-связей с че-

тырьмя атомами водорода. При этом следует ожидать, что три связи С—Н, образованные за счет спаривания трех *p*-электронов атомов углерода с тремя *s*-электронами трех атомов водорода (*s*—*p*), должны бы отличаться от четвертой (*s*—*s*) связи прочностью, длиной, направлением. Расчет электронной плотности в кристаллах метана показывает, что все связи в его молекуле равноценны и направлены к вершине тетраэдра. Это объясняется тем, что при образовании молекулы метана ковалентные связи возникают за счет взаимодействия не «чистых», а так называемых *гибридных*, т. е. усредненных по форме и размерам (а следовательно, и по энергии), орбиталей.

***Гибридизацией орбиталей** называется процесс выравнивания их по форме и энергии.*

Число гибридных орбиталей равно числу исходных орбиталей. По сравнению с ними гибридные орбитали более вытянуты в пространстве, что обеспечивает их более полное перекрывание с орбиталями соседних атомов.

В молекуле метана и в других алканах, а также во всех органических молекулах по месту одинарной связи атомы углерода будут находиться в состоянии sp^3-гибридизации, т. е. у атома углерода гибридизации подверглись орбитали одного *s*- и трех *p*-электронов и образовались четыре одинаковые гибридные орбитали.

В результате перекрывания четырех гибридных sp^3-орбиталей атома углерода и *s*-орбиталей четырех атомов водорода образуется тетраэдрическая молекула метана с четырьмя одинаковыми σ-связями под углом 109°28′ (рис. 4). Если в молекуле

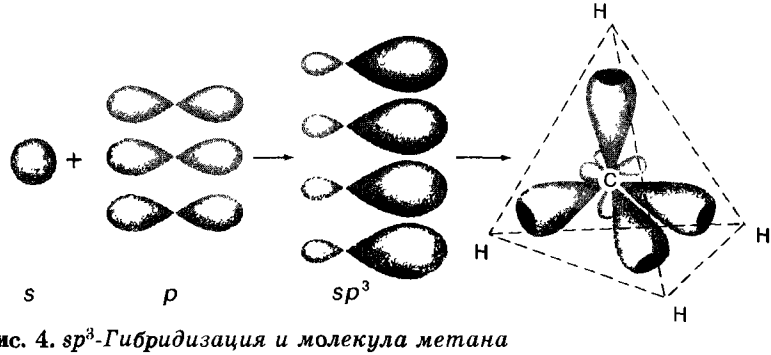


Рис. 4. *sp^3-Гибридизация и молекула метана*

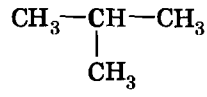
метана заменить один атом водорода на группу CH_3, то получится молекула этана $CH_3—CH_3$.

Атом углерода, при котором находятся три атома водорода и **один атом углерода**, называют ***первичным***.

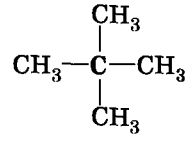
В молекуле этана существует одинарная (ее иногда называют ординарной, обычной) неполярная углерод-углеродная связь длиной 0,154 нм.

В молекуле пропана $CH_3—CH_2—CH_3$ при центральном атоме углерода находятся два атома водорода и два **атома углерода**. Такой атом называют ***вторичным***.

Если атом углерода связан с тремя **углеродными** атомами, то говорят о ***третичном*** атоме:



Углерод, при котором находятся **четыре атома углерода**, называется ***четвертичным***:



Второе валентное состояние атома углерода рассмотрим на примере молекулы этилена C_2H_4. Как вы помните, в ней между атомами углерода *двойная связь*, которая отражается в структурной формуле двумя одинаковыми черточками:

$$CH_2{=}CH_2$$

Связи, отраженные этими черточками, хотя и ковалентные, но разные по способу перекрывания — одна из них σ, другая — π.

В молекуле этилена каждый атом углерода соединен не с четырьмя, а с тремя другими атомами (с одним атомом углерода и двумя атомами водорода), поэтому в гибридизацию вступают только три электронные орбитали: одна *s* и две *p*, т. е. происходит *sp^2-гибридизация*. Эти три орбитали располагаются в одной плоскости под углом 120° по отношению друг к другу. Орбитали каждого атома углерода перекрываются с

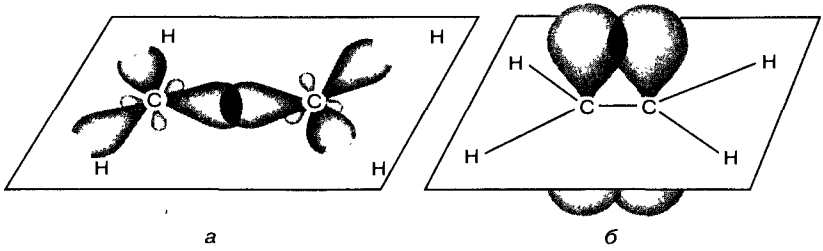


Рис. 5. *Строение молекулы этилена:*
а — образование σ-связи; *б* — образование π-связи

s-орбиталями двух атомов водорода и с одной такой же sp^2-гибридной орбиталью соседнего атома углерода и образуют три σ-связи под тем же углом 120°. Следовательно, молекула этилена будет иметь плоскостное строение. Две *p*-орбитали атомов углерода, которые не участвуют в гибридизации, будут перекрываться в двух областях, перпендикулярных плоскости молекулы («боковое перекрывание»), и образуют π-связь (рис. 5).

Однако «боковое» перекрывание *p*-орбиталей происходит в меньшей степени, чем *p*-орбиталей по линии связи, и, кроме этого, оно образуется на большем удалении от ядер связывающихся атомов. Поэтому π-связь будет менее прочной, чем σ-связь. И тем не менее под воздействием π-связи атомы углерода еще более сближаются друг с другом: в молекулах метана CH_4 и этана C_2H_6 расстояние между ядрами атомов (длина связи) составляет 0,154 нм, а в молекулах этилена C_2H_4 — 0,134 нм.

Третье валентное состояние атома углерода рассмотрим на примере молекулы ацетилена C_2H_2, в которой реализуется тройная связь CH≡CH: одна σ-связь и две π-связи. Молекула ацетилена имеет линейное строение, так как в ней каждый атом углерода соединен σ-связями только с двумя другими атомами — атомом углерода и атомом водорода, при этом происходит *sp-гибридизация*, в которой участвуют лишь две орбитали — одна *s* и одна *p*. Две гибридные орбитали ориентируются друг относительно друга под углом 180° и образуют две σ-связи с *s*-орбиталью атома водорода и еще одну σ-связь с *sp*-гибридной орбиталью соседнего атома углерода. Не вступившие в гибридизацию две *p*-орбитали при боковом перекрывании с подобными орбиталями образуют еще две π-связи, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 6).

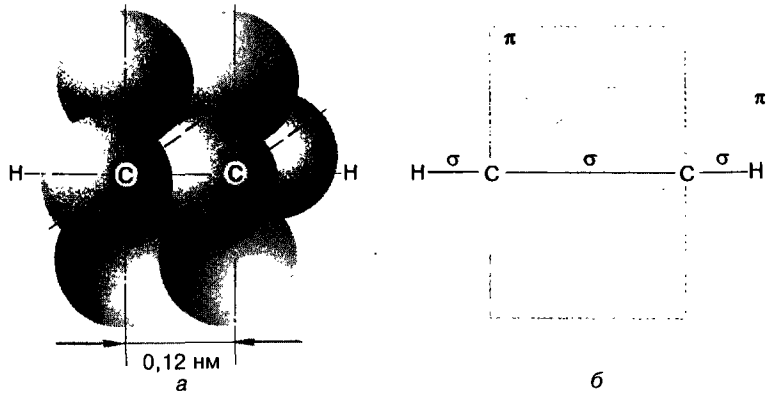
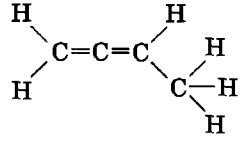


Рис. 6. *Схема образования π-связей в молекуле ацетилена:*
а — попарное боковое перекрывание *p*-орбиталей; *б* — две взаимно перпендикулярные плоскости, в которых происходит образование π-связей

Появление третьей связи обусловливает дальнейшее сближение атомов углерода — расстояние между ними (длина C≡C связи) в молекуле ацетилена равно 0,120 нм.

?

1. Какие типы гибридизации электронных орбиталей атома углерода вы знаете?
2. Порядок соединения атомов в молекулах отражают структурные формулы. Определите тип гибридизации каждого атома углерода в молекуле бутадиена-1,2, если его структурная формула



3. Сколько орбиталей второго энергетического уровня атома углерода не участвует в *sp*-гибридизации; в sp^2-гибридизации; в sp^3-гибридизации?
4. Чему равны углы между осями углеродного атома для:
   а) sp^2-гибридных орбиталей;
   б) *sp*-гибридных орбиталей;
   в) *sp*-гибридной и негибридной *p*-орбиталей;
   г) негибридных *p*-орбиталей;
   д) sp^3-гибридных орбиталей?

Глава первая

Строение органических соединений

§ 5 Классификация органических соединений

Вы уже знаете, что свойства органических веществ определяются их составом и химическим строением. Поэтому неудивительно, что в основе классификации органических соединений лежит именно теория строения — теория А. М. Бутлерова. Классифицируют органические вещества по наличию и порядку соединения атомов в их молекулах. Наиболее прочной и малоизменяемой частью молекулы органического вещества является ее скелет — цепь атомов углерода. В зависимости от порядка соединения атомов углерода в этой цепи вещества делятся на ***ациклические***, не содержащие замкнутых цепей атомов углерода в молекулах, и ***карбоциклические***, содержащие такие цепи (циклы) в молекулах.

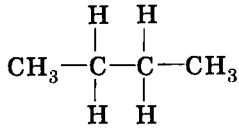
Помимо атомов углерода и водорода, молекулы органических веществ могут содержать атомы и других химических элементов. Вещества, в молекулах которых эти так называемые гетероатомы включены в замкнутую цепь, относят к ***гетероциклическим*** соединениям.

Гетероатомы (кислород, азот и др.) могут входить в состав молекул и ациклических соединений, образуя в них ***функциональные группы***, например гидроксильную —OH, карбонильную $>C{=}O$, карбоксильную $-C\begin{matrix}{=}O\\{-}OH\end{matrix}$, аминогруппу $-NH_2$.

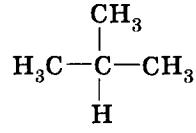
Функциональная группа *— группа атомов, которая определяет наиболее характерные химические свойства вещества и его принадлежность к определенному классу соединений.*

Ациклические (нециклические) соединения

Основная часть молекул этих соединений состоит из атомов углерода, непосредственно связанных между собой и образующих неразветвленную (нормальную) или разветвленную цепь:



неразветвленная цепь



разветвленная цепь

Соединения нециклического строения называют еще *алифатическими* соединениями или соединениями *жирного* ряда (от англ. fat — жир). Эти исторически сложившиеся названия связаны с тем, что первыми подробно изученными представителями этого ряда соединений были жиры — вещества, в состав которых входят остатки так называемых жирных кислот. Основой молекулы жирной кислоты является углеродная цепь с различным числом атомов углерода, например, стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ содержит углеродную цепь из восемнадцати атомов:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$$

стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$

Рассмотрим основные классы ациклических углеводородов.

Алканы *— ациклические углеводороды, в молекулах которых атомы связаны одинарными связями и которые соответствуют общей формуле* C_nH_{2n+2}.

Атомы углерода в молекулах алканов находятся в sp^3-гибридном состоянии и образуют только σ-связи друг с другом и атомами водорода. Все валентные орбитали атомов углерода, не использованные для образования С—С-связей, участвуют в образовании σ-связей с атомами водорода. Можно считать поэтому, что валентные возможности атомов углерода до предела насыщены атомами водорода. Поэтому алканы относят к предельным, или насыщенным, углеводородам. Принадлежность

веществ к данному классу отражается в его названии с помощью суффикса -ан.

Ниже приведены формулы и названия десяти представителей класса алканов, имеющих в молекуле неразветвленную цепь атомов углерода.

CH_4 — метан	C_6H_{14} — гексан
C_2H_6 — этан	C_7H_{16} — гептан
C_3H_8 — пропан	C_8H_{18} — октан
C_4H_{10} — бутан	C_9H_{20} — нонан
C_5H_{12} — пентан	$C_{10}H_{22}$ — декан

Обратите внимание на то, что названия углеводородов, начиная с пятого, образованы от греческих числительных (пента, гекса, гепта...).

***Алкены** — ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, одну двойную связь между атомами углерода и соответствующие общей формуле* C_nH_{2n}.

Из определения алкенов очевидно, что они относятся к непредельным (ненасыщенным) соединениям и содержат в молекуле не менее двух атомов углерода. Наличие в молекуле двойной связи и принадлежность вещества к данному классу отражается в его названии суффиксом -ен:

C_2H_4 — этен	C_5H_{10} — пентен	C_8H_{16} — октен
C_3H_6 — пропен	C_6H_{12} — гексен	C_9H_{18} — нонен
C_4H_8 — бутен	C_7H_{14} — гептен	$C_{10}H_{20}$ — децен

Если молекула алкена содержит более трех атомов углерода, то положение двойной связи может быть различно и отражается в названии цифрой:

$$\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H_3 \qquad\qquad \overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{4}{C}H_3$$

бутен-1 бутен-2

Нумерация атомов углерода главной (самой длинной) цепи начинается с того крайнего атома, к которому ближе двойная связь.

В молекулах кетонов карбонильная функциональная группа связана с двумя атомами углерода, а в молекулах альдегидов — с одним атомом углерода и атомом водорода.

Карбоксильная группа $\left(-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}\right)$ входит в состав ***карбоновых кислот***:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

уксусная кислота
этановая кислота

$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

масляная кислота
бутановая кислота

Нетрудно заметить, что карбоксильная группа атомов может рассматриваться как объединение других известных вам функциональных групп — карбонильной и гидроксильной —OH, что делает понятным и происхождение ее названия.

> ***Простые эфиры*** *можно рассматривать как продукты замещения атома водорода в гидроксильной группе спиртов на углеводородный радикал.*

В молекулах этих соединений два углеводородных радикала связаны через ***оксигруппу*** —O—, которую часто называют поэтому «кислородным мостиком». Общая формула простых эфиров $R^1—O—R^2$.

Например,

$$H_3C-O-CH_3$$

диметиловый эфир

$$CH_3-O-CH_2CH_3$$

метилэтиловый эфир

> ***Сложные эфиры*** *содержат в молекуле функциональную группу атомов, которую так и называют —* ***сложноэфирная*** $\left(-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O-\end{matrix}\right)$.

Сложные эфиры можно считать производными карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы заме-

щен на углеводородный радикал, что делает понятными их названия, например:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3$$

этиловый эфир уксусной кислоты
этилацетат

Нитросоединения** содержат в молекуле **нитрогруппу $-NO_2$, например:

$$CH_3-CH_2-NO_2$$

нитроэтан

Замещая в молекуле аммиака атомы водорода на углеводородные радикалы, можно получить первичные (RNH_2), вторичные (R_2NH) и третичные (R_3N) ***амины***:

CH_3-NH_2 — метиламин

$CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$ — диэтиламин

$N(CH_2-CH_3)_3$ — триэтиламин

В состав молекул органических соединений может входить несколько одинаковых (***полифункциональные*** соединения) или разных (***гетерофункциональные*** соединения) групп. Например, полифункциональным соединением является многоатомный спирт — глицерин:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & -CH & -CH_2 \\ | & | & | \\ OH & OH & OH \end{array}$$

глицерин
пропан**триол-1,2,3**

Среди важных гетерофункциональных соединений выделим ***углеводы*** (альдегидоспирты и кетоноспирты) и ***аминокислоты***. Строение и свойства соединений этих классов будут рассмотрены ниже.

В таблице 3 приведены основные классы органических соединений и их представители.

Рассмотрев классификацию ациклических соединений по виду функциональных групп, входящих в их состав, или наличию кратной связи, перейдем к органическим веществам, содержащим в молекуле замкнутую цепь атомов углерода.

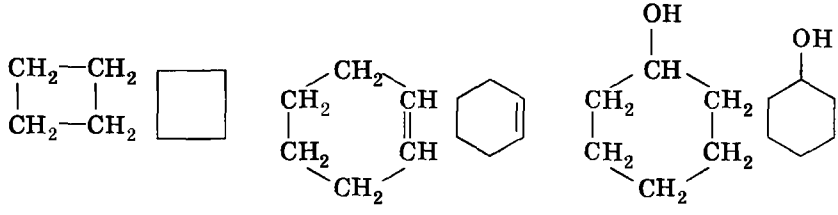
Таблица 3. **Основные классы органических соединений**

Название класса соединений	Функциональная группа или наличие кратной связи	Пример соединения	Название соединения
Алканы, C_nH_{2n-2}	Все связи С—С одинарные	CH_3CH_3	Этан
Алкены, C_nH_{2n}	Одна двойная связь С=С	$CH_2{=}CH_2$	Этен (этилен)
Алкины, C_nH_{2n-2}	Одна тройная связь С≡С	$CH{\equiv}CH$	Этин (ацетилен)
Алкадиены, C_nH_{2n-2}	Две двойные связи	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	Бутадиен-1,3
Спирты	—ОН гидроксильная	$CH_3CH_2{-}OH$	Этанол
Простые эфиры	—О— оксигруппа	$CH_3CH_2{-}O{-}CH_3CH_2$	Диэтиловый эфир, этоксиэтан
Альдегиды	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$ карбонильная	$CH_3-C(=O)H$	Уксусный альдегид, этаналь
Кетоны	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ карбонильная	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$	Ацетон, пропанон
Карбоновые кислоты	$-C(=O)OH$ карбоксильная	$CH_3-C(=O)OH$	Уксусная кислота, этановая кислота
Сложные эфиры	$-C(=O)-O-$ сложноэфирная	$CH_3-C(=O)O-CH_3$	Метиловый эфир уксусной кислоты, метилацетат

Карбоциклические (алициклические) соединения

***Карбоциклическими соединениями** называются органические вещества, содержащие в молекуле замкнутую цепь атомов углерода (**цикл**).*

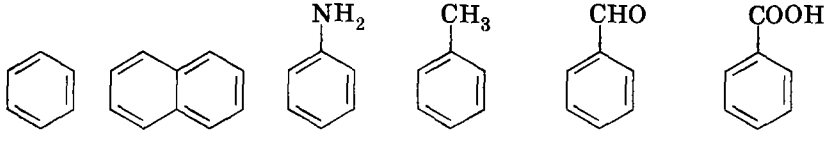
Цикл может содержать разное количество атомов углерода, связанных одинарными или кратными связями. Структурные формулы алициклических соединений часто упрощают, указывая лишь химические связи скелета молекулы и функциональные группы, входящие в ее состав:



циклобутан циклогексен циклогексанол

Следует особо отметить ***ароматические соединения** — **арены*** — разновидность карбоциклических соединений, содержащих в молекуле специфическую систему чередующихся двойных и одинарных связей (так называемых сопряженных π-связей).

Например:



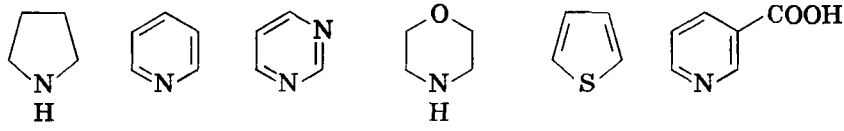
бензол нафталин анилин толуол бензальдегид бензойная кислота

Многие соединения этого ряда — бензальдегид, эфиры бензойной кислоты и другие производные — были выделены впервые из разного рода приятно пахнущих ладанов, ароматических масел и бальзамов, поэтому их и назвали ароматическими.

Система сопряженных π-связей в цикле обусловливает устойчивость молекул и набор специфических свойств, отличающих их от алифатических соединений с теми же функциональными группами.

Гетероциклические соединения

Вам уже известно, что гетероатомы (O, N, S) могут не только входить в состав функциональных групп, но и быть частью замкнутого скелета молекулы — цикла. Такие соединения называют ***гетероциклическими*** или ***гетероциклами***.



пирролидин | пиридин | пиримидин | морфолин | тиофен | никотиновая кислота

Гетероциклические соединения играют важную роль в биохимических процессах: они входят в состав многих биологически важных веществ — белков и нуклеиновых кислот.

Некоторые гетероциклы, например пиридин, как и арены (ароматические карбоциклы), содержат сопряженную систему π-связей и, следовательно, могут быть отнесены к ароматическим соединениям.

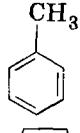
? 1. К какому классу относятся соединения?

а) $CH_3—CH_2—CH_3$ б) $CH_2=CH_2$

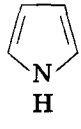
в) $CH_3—C\equiv CH$ г) $CH_3—CH_2—OH$

д) $CH_3—CH_2—C(=O)H$ е) $CH_3—NH_2$

ж) $CH_3—CH_2—NO_2$ з) $CH_3—C(=O)OH$

и) 

к)

л) 

м) $CH_3—C(=O)O—C_2H_5$

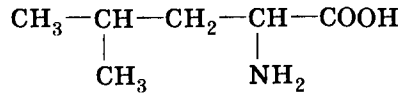
2. Назовите кислородсодержащие функциональные группы. Приведите примеры соединений, содержащих эти группы.
3. Приведите пример азотсодержащего ациклического соединения. Напишите его структурную формулу.
4. Ациклическое соединение имеет формулу C_6H_{12}. Составьте структурные формулы изомеров, удовлетворяющих условию задания. Назовите соответствующие вещества.
5. Соединение с формулой C_2H_4O является алифатическим. Напишите его структурную формулу. Назовите это вещество.

§ 6 Основы номенклатуры органических соединений

В начале развития органической химии открываемым соединениям приписывались ***тривиальные*** названия, часто связанные с историей их получения: уксусная кислота (являющаяся основой винного уксуса), масляная кислота (образующаяся в сливочном масле), гликоль (т. е. сладкий) и т. д. По мере увеличения числа новых открытых веществ возникла необходимость связывать названия с их строением. Так появились ***рациональные*** названия: метиламин, диэтиламин, этиловый спирт, метилэтилкетон, — в основе которых лежит название простейшего соединения. Для более сложных соединений рациональная номенклатура непригодна.

Теория строения А. М. Бутлерова дала основу для классификации и номенклатуры органических соединений по структурным элементам и по расположению атомов углерода в молекуле. В настоящее время наиболее употребляемой является номенклатура, разработанная Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC), которая называется ***номенклатурой ИЮПАК***. Правила ИЮПАК рекомендуют для образования названий несколько принципов, один из них — принцип замещения. На основе этого разработана ***заместительная номенклатура***, которая является наиболее универсальной. Приведем несколько основных правил заместительной номенклатуры и рассмотрим их применение на примере гетерофункционального соединения, содер-

жащего две функциональные группы, — аминокислоты лейцина:

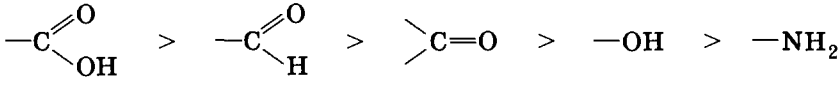


1. ***В основе названия*** *соединений лежит* ***родоначальная структура*** *(главная цепь ациклической молекулы, карбоциклическая или гетероциклическая система). Название родоначальной структуры составляет основу названия, корень слова.*

В данном случае родоначальной структурой является цепь из пяти атомов углерода, связанных одинарными связями. Таким образом, коренная часть названия — ***пентан.***

2. ***Характеристические группы и заместители*** *(структурные элементы) обозначаются префиксами и суффиксами.*

Характеристические группы подразделяются по старшинству. Порядок старшинства основных групп:



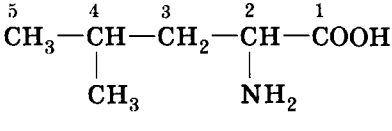
Выявляют старшую характеристическую группу, которую обозначают в суффиксе. Все остальные заместители называют в префиксе в алфавитном порядке.

В данном случае старшей характеристической группой является карбоксильная, т. е. это соединение относится к классу карбоновых кислот, поэтому к коренной части названия добавляем **-овая кислота**. Второй по старшинству группой является аминогруппа, которая обозначается префиксом **амино-**. Кроме этого, молекула содержит углеводородный заместитель **метил-**. Таким образом, основой названия является ***аминометилпентановая кислота.***

3. ***В название включают*** *обозначение двойной и тройной связи, которое идет сразу после корня.*

Рассматриваемое соединение не содержит кратных связей.

4. ***Атомы родоначальной структуры нумеруют.*** *Нумерацию начинают с того конца углеродной цепи, к которой ближе расположена старшая характеристическая группа.*



Нумерация цепи начинается с углерода, входящего в состав карбоксильной группы, ему присваивается номер 1. В этом случае аминогруппа окажется при углероде 2, а метил — при углероде 4.

Таким образом, природная аминокислота лейцин по правилам номенклатуры ИЮПАК называется ***2-амино-4-метилпентановая кислота.***

?

1. Назовите соединения, формулы которых:

а) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$

б) $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$

в) $CH_3—CH(Cl)—CH_2—CH_3$

г) $CH_3—CH{=}CH—CH_3$

д) $CH_3—C{\equiv}CH$

е) $CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_3$

ж) $CH_3—CH_2—CH_2—C(=O)H$

з) $CH_3—C(=O)OH$

2. Напишите структурные формулы соединений, названия которых:

а) пропен;
б) 2-метилпентан;
в) пентин-1;
г) пентин-2;
д) пропанол-1;
е) пропанол-2;
ж) пропаналь;
з) пропановая кислота.

§ 7 Изомерия и ее виды

Различают два вида изомерии: *структурную* и *пространственную (стереоизомерию)*. Структурные изомеры отличаются друг от друга порядком связи атомов в молекуле, стереоизомеры — расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке связей между ними.

Выделяют следующие разновидности структурной изомерии: изомерию углеродного скелета, изомерию положения, изомерию различных классов органических соединений (межклассовую изомерию).

Структурная изомерия

Изомерия углеродного скелета обусловлена различным порядком связи между атомами углерода, образующими скелет молекулы. Как уже было показано, молекулярной формуле C_4H_{10} соответствуют два углеводорода: *н*-бутан и изобутан. Для углеводорода C_5H_{12} возможны три изомера: пентан, изопентан и неопентан.

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

пентан

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

изопентан
2-метилбутан

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

неопентан
2,2-диметилпропан

С увеличением числа атомов углерода в молекуле число изомеров быстро растет. Для углеводорода $C_{10}H_{22}$ их уже 75, а для углеводорода $C_{20}H_{44}$ — 366 319.

Изомерия положения обусловлена различным положением кратной связи, заместителя, функциональной группы при одинаковом углеродном скелете молекулы:

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3$$

бутен-1

$$CH_3-CH=CH-CH_3$$

бутен-2

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

н-пропиловый спирт
пропанол-1

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

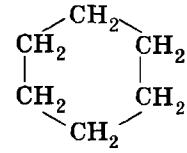
изопропиловый спирт
пропанол-2

Изомерия различных классов органических соединений (межклассовая изомерия) обусловлена различным положением и сочетанием атомов в молекулах веществ, имеющих одинаковую молекулярную формулу, но принадлежащих разным классам. Так, молекулярной формуле C_6H_{12} соответствует

ненасыщенный углеводород гексен-1 и циклический углеводород циклогексан:

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

гексен-1



циклогексан

Изомерами являются углеводород, относящийся к алкинам, — бутин-1 и углеводород с двумя двойными связями в цепи — бутадиен-1,3:

$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$$

бутин-1

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

бутадиен-1,3

Диэтиловый эфир и бутиловый спирт имеют одинаковую молекулярную формулу $C_4H_{10}O$:

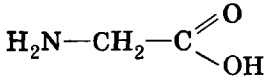
$$CH_3CH_2OCH_2CH_3$$

диэтиловый эфир

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

н-бутиловый спирт
бутанол-1

Структурными изомерами являются аминоуксусная кислота и нитроэтан, отвечающие молекулярной формуле $C_2H_5NO_2$:



аминоуксусная кислота
глицин

$$CH_3{-}CH_2{-}NO_2$$

нитроэтан

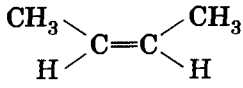
Изомеры этого типа содержат различные функциональные группы и относятся к разным классам веществ. Поэтому они отличаются по физическим и химическим свойствам значительно больше, чем изомеры углеродного скелета или изомеры положения.

Пространственная изомерия

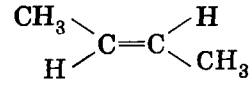
Пространственная изомерия подразделяется на два вида: ***геометрическую*** и ***оптическую***.

Геометрическая изомерия характерна для соединений, содержащих двойные связи, и циклических соединений. Так

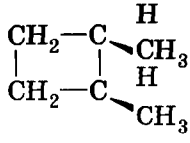
как свободное вращение атомов вокруг двойной связи или в цикле невозможно, заместители могут располагаться либо по одну сторону плоскости двойной связи или цикла (*цис*-положение), либо по разные стороны (*транс*-положение). Обозначения *цис*- и *транс*- обычно относят к паре одинаковых заместителей.



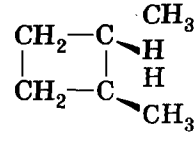
цис-бутен-2



транс-бутен-2



цис-1,2-диметилциклобутан



транс-1,2-диметилциклобутан

Геометрические изомеры различаются по физическим и химическим свойствам.

Оптическая изомерия возникает, если молекула несовместима со своим изображением в зеркале. Это возможно, когда у атома углерода в молекуле четыре различных заместителя. Этот атом называют асимметрическим. Примером такой молекулы является молекула α-аминопропионовой кислоты (α-аланин) $CH_3CH(NH_2)COOH$ (рис. 7).

Как видно, молекула α-аланина ни при каком перемещении не может совпасть со своим зеркальным отображением. Такие пространственные изомеры называются зеркальными, оптическими антиподами, или энантиомерами. Все физические и практически все химические свойства таких изомеров идентичны.

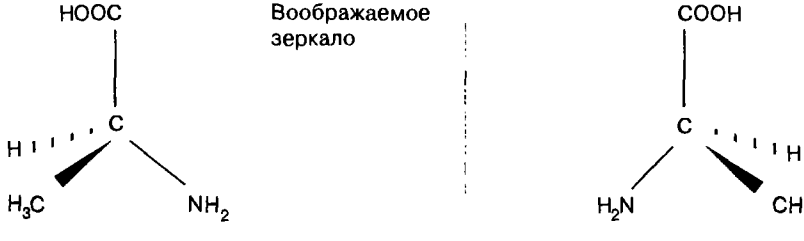


Рис. 7. *Оптическая изомерия α-аланина*

Изучение оптической изомерии необходимо при рассмотрении многих реакций, протекающих в организме. Большинство этих реакций идет под действием ферментов — биологических катализаторов. Молекулы этих веществ должны подходить к молекулам соединений, на которые они действуют, как ключ к замку, следовательно, пространственное строение, взаимное расположение участков молекул и другие пространственные факторы имеют для течения этих реакций большое значение. Такие реакции называют *стереоселективными*.

Большинство природных соединений являются индивидуальными энантиомерами, и их биологическое действие (начиная от вкуса и запаха и кончая лекарственным действием) резко отличается от свойств их оптических антиподов, полученных в лаборатории. Подобное различие в биологической активности имеет огромное значение, так как лежит в основе важнейшего свойства всех живых организмов — обмена веществ.

?

1. Какие виды изомерии вы знаете?
2. Чем отличается структурная изомерия от пространственной?
3. Какие из предлагаемых соединений являются:
   а) изомерами;
   б) гомологами?

1) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ 2) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

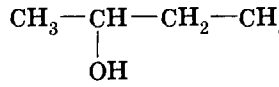
3) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$ 4) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

5) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$ 6) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

Дайте всем веществам названия.

4. Возможна ли геометрическая (*цис-*, *транс-*) изомерия для:
   а) алканов; б) алкенов;
   в) алкинов; г) циклоалканов?
   Объясните, приведите примеры.

5. Возможна ли оптическая изомерия для соединения?



(бутанол-2)

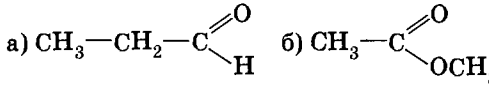
Если возможна, изобразите эти изомеры.

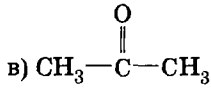
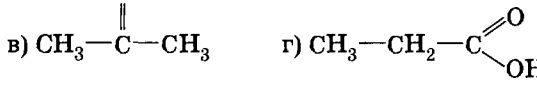
6. Какие виды изомерии возможны для соединений, имеющих следующие формулы (напишите структурные формулы всех возможных изомеров):

а) C_6H_{14} б) C_3H_8O в) $C_4H_{10}O$

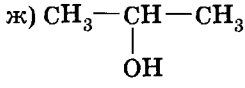
г) C_4H_8 д) C_4H_9Cl

7. Найдите среди предлагаемых соединений изомеры:

а) б) 

в)  г) 

д) $CH_3CH_2CH_2OH$ е) $CH_3—CH_2—O—CH_3$

ж) 

Назовите соединения.

Глава вторая

Реакции органических соединений

§ 8 Типы химических реакций в органической химии

Реакции органических веществ можно формально разделить на четыре основных типа: замещения, присоединения, отщепления (элиминирования) и перегруппировки (изомеризации). Очевидно, что все многообразие реакций органических соединений невозможно свести в рамки предложенной классификации (например, реакции горения). Однако такая классификация поможет установить аналогии с уже знакомыми вам из курса неорганической химии классификациями реакций, протекающих между неорганическими веществами.

Как правило, основное органическое соединение, участвующее в реакции, называют субстратом, а другой компонент реакции условно рассматривают как реагент.

Реакции замещения

Реакции, в результате которых осуществляется замена одного атома или группы атомов в исходной молекуле (субстрате) на другие атомы или группы атомов, называются ***реакциями замещения****.*

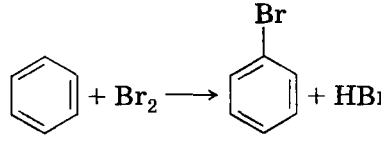
В реакции замещения вступают предельные и ароматические соединения, такие, как, например, алканы, циклоалканы или арены.

Приведем примеры таких реакций.

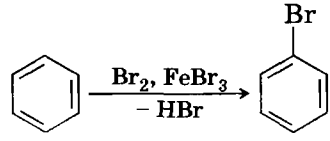
Под действием света атомы водорода в молекуле метана способны замещаться на атомы галогена, например на атомы хлора:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

Другим примером замещения водорода на галоген является превращение бензола в бромбензол:



Уравнение этой реакции может быть записано иначе:



При этой форме записи реагенты, катализатор, условия проведения реакции записывают над стрелкой, а неорганические продукты реакции — под ней.

Реакции присоединения

Реакции, в результате которых две или более молекул реагирующих веществ соединяются в одну, называют ***реакциями присоединения.***

В реакции присоединения вступают ненасыщенные соединения, такие, как, например, алкены или алкины. В зависимости от того, какая молекула выступает в качестве реагента, различают гидрирование (или восстановление), галогенирование, гидрогалогенирование, гидратацию и другие реакции присоединения. Каждая из них требует определенных условий.

1. **Гидрирование** — реакция присоединения молекулы водорода по кратной связи:

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} + H_2 \xrightarrow{Pt} \underset{\text{пропан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3}$$

2. **Гидрогалогенирование** — реакция присоединения галогеноводорода (например, гидрохлорирование):

$$\underset{\text{этен}}{CH_2{=}CH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{хлорэтан}}{CH_3{-}CH_2{-}Cl}$$

3. **Галогенирование** — реакция присоединения галогена (например, хлорирование):

$$\underset{\text{этен}}{CH_2{=}CH_2} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дихлорэтан}}{CH_2Cl{-}CH_2Cl}$$

4. **Полимеризация** — особый тип реакций присоединения, в ходе которых молекулы вещества с небольшой молекулярной массой соединяются друг с другом с образованием молекул вещества с очень высокой молекулярной массой — *макромолекул*.

***Реакции полимеризации** — это процессы соединения множества молекул низкомолекулярного вещества (мономера) в крупные молекулы (макромолекулы) полимера.*

Примером реакции полимеризации может служить получение полиэтилена из этилена (этена) под действием ультрафиолетового излучения и радикального инициатора полимеризации R•.

$$\underset{\text{этен}}{nCH_2{=}CH_2} \xrightarrow{\text{УФ-свет, R}\bullet} \underset{\text{полиэтилен}}{(\ldots{-}CH_2{-}CH_2{-}\ldots)_n}$$

Реакции отщепления (элиминирования)

*Реакции, в результате которых из молекулы исходного соединения образуются молекулы нескольких новых веществ, **называют реакциями отщепления** или **элиминирования**.*

Примерами таких реакций может служить получение этилена из различных органических веществ.

1. **Дегидрирование** (отщепление водорода) этана:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow{400-600\ ^\circ C,\ Al_2O_3} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

2. **Дегидратация** (отщепление воды) этанола:

$$CH_3{-}CH_2OH \xrightarrow{170\ ^\circ C,\ H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

3. **Дегидрохлорирование** (отщепление хлороводорода) хлорэтана:

$$CH_3{-}CH_2Cl \xrightarrow{NaOH,\ спирт} CH_2{=}CH_2 + HCl$$

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

Особое значение среди реакций отщепления имеет реакция термического расщепления углеводородов, на котором основан ***крекинг*** (англ. to crack — расщеплять) алканов — важнейший технологический процесс:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{500\ ^\circ C} CH_2{=}CH_2 + CH_4$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{400-500\ ^\circ C}$$
$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + CH_2{=}CH{-}CH_3$$

В большинстве случаев отщепление малой молекулы от молекулы исходного вещества приводит к образованию дополнительной π-связи между атомами. Реакции элиминирования протекают в определенных условиях и с определенными реагентами. Приведенные уравнения отражают лишь конечный результат этих превращений.

Реакции изомеризации

Реакции, в результате которых из молекул одного вещества образуются молекулы других веществ того же качественного и количественного состава, т. е. с той же молекулярной формулой, называют ***реакциями изомеризации.***

Примером такой реакции является изомеризация углеродного скелета алканов линейного строения в разветвленные,

которая происходит на хлориде алюминия при высокой температуре:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{AlCl_3,\ 450\ ^\circ C} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

н-пентан 2-метилбутан

1. К какому типу реакций относится:
   а) получение хлорметана из метана;
   б) получение бромбензола из бензола;
   в) получение хлорэтана из этилена;
   г) получение этилена из этанола;
   д) превращение бутана в изобутан;
   е) дегидрирование этана;
   ж) превращение бромэтана в этанол?
2. Какие реакции характерны для:
   а) алканов; б) алкенов?
   Приведите примеры реакций.
3. В чем особенности реакций изомеризации? Что их объединяет с реакциями получения аллотропных модификаций одного химического элемента? Приведите примеры.
4. В каких реакциях (присоединение, замещение, элиминирование, изомеризация) молекулярная масса исходного соединения:
   а) увеличивается;
   б) уменьшается;
   в) не изменяется;
   г) в зависимости от реагента увеличивается или уменьшается?

§ 9 Типы реакционноспособных частиц и механизмы реакций в органической химии. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений

Наиболее характерная для органических соединений ковалентная связь образуется при перекрывании атомных орбиталей и образовании общих электронных пар. В результате этого образуется

общая для двух атомов орбиталь, на которой находится общая пара электронов. При разрыве связи судьба этих общих электронов может быть разной.

Обменный механизм образования ковалентной связи. Гомолитический разрыв связи

Орбиталь с неспаренным электроном, принадлежащая одному атому, может перекрываться с орбиталью другого атома, на которой также находится неспаренный электрон. При этом происходит образование ковалентной связи по *обменному механизму*:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H : H, \text{ или } H{-}H$$

Обменный механизм образования ковалентной связи *реализуется в том случае, если общая электронная пара образуется из неспаренных электронов, принадлежащих разным атомам.*

Процессом, противоположным образованию ковалентной связи по обменному механизму, является разрыв связи, при котором к каждому атому отходит по одному электрону. В результате этого образуются две незаряженные частицы, ***имеющие неспаренные электроны***:

$$R \div R = R\cdot + R\cdot$$

Такие частицы называются *свободными радикалами*.

Свободные радикалы *— атомы или группы атомов, имеющие неспаренные электроны.*

Механизм разрыва ковалентной связи, при котором образуются свободные радикалы, называется *гомолитическим* или *гомолизом* (*гомо* — одинаковый, т. е. такой тип разрыва связи приводит к образованию одинаковых частиц).

Реакции, которые протекают под действием и при участии свободных радикалов, называются ***свободнорадикальными реакциями.***

В курсе неорганической химии вы уже встречались с этими процессами. Это реакции взаимодействия водорода с кислородом, галогенами, реакции горения. Обратите внимание на то, что реакции этого типа отличаются высокой скоростью, выделением боль-

шого количества тепла. Причины этих явлений, а также механизм самих реакций, характерных для органических соединений, мы рассмотрим несколько позже.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Гетеролитический разрыв связи

Ковалентная связь может образоваться и по донорно-акцепторному механизму. Одна из орбиталей атома (или аниона), на которой находится неподеленная электронная пара, перекрывается с незаполненной орбиталью другого атома (или катиона), имеющего незаполненную орбиталь, при этом формируется ковалентная связь, например:

$$\underset{\text{акцептор}}{H^+} + \underset{\text{донор}}{:O{-}H^-} \longrightarrow H{-}O{-}H$$

***Донорно-акцепторный механизм** образования ковалентной связи реализуется в том случае, если общая электронная пара образуется из неподеленной электронной пары одного атома — донора. Второй атом, акцептор, должен предоставить незаполненную орбиталь.*

Способ разрыва ковалентной связи, обратный ее образованию по донорно-акцепторному механизму, — *гетеролитический*, или *гетеролиз*, приводит к образованию положительно и отрицательно заряженных частиц, так как в данном случае оба электрона из общей электронной пары остаются при одном из атомов, у другого атома получается иезаполненная орбиталь:

$$R:|R = R:^- + R^+$$

Уже известным нам из курса неорганической химии случаем гетеролиза является электролитическая диссоциация кислот:

$$H|:Cl = H^+ + Cl:^-$$

Можно легко догадаться, что частица, имеющая неподеленную электронную пару $R:^-$, т. е. отрицательно заряженный ион, будет притягиваться к положительно заряженным атомам или к атомам, на которых существует по крайней мере частичный или эффективный положительный заряд. Частицы с неподеленными электронными парами называют *нуклеофильными агентами* (nucleus — ядро, положительно заряженная часть атома), т. е. «друзьями» ядра, положительного заряда.

Нуклеофилы (Nu) — *анионы или молекулы, имеющие неподеленную пару электронов, взаимодействующие с участками молекул, на которых сосредоточен эффективный положительный заряд.*

Примеры нуклеофилов: Cl^- (хлорид-анион), OH^- (гидроксид-анион), CH_3O^- (метоксид-анион), CH_3COO^- (ацетат-анион).

Частицы, имеющие незаполненную орбиталь, напротив, будут стремиться заполнить ее и, следовательно, будут притягиваться к участкам молекул, на которых присутствует повышенная электронная плотность, отрицательный заряд, неподеленная электронная пара. Они являются электрофилами, «друзьями» электрона, отрицательного заряда или частиц с повышенной электронной плотностью.

Электрофилы — *катионы или молекулы, имеющие незаполненную электронную орбиталь, стремящиеся к заполнению ее электронами, так как это приводит к более выгодной электронной конфигурации атома.*

Не всякая частица с незаполненной орбиталью является электрофилом. Так, например, катионы щелочных металлов имеют конфигурацию инертных газов и не стремятся к приобретению электронов, так как имеют низкое *сродство к электрону*. Из этого можно сделать вывод, что, несмотря на наличие у них незаполненной орбитали, подобные частицы не будут являться электрофилами.

Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений

Одним из важнейших положений теории строения органических соединений А. М. Бутлерова является положение о том, что свойства атома в молекуле определяются не только его природой, но и его ближайшим окружением.

До того как мы начнем рассматривать механизмы реакций органических соединений, необходимо рассмотреть суть этого взаимного влияния атомов и групп атомов в органических соединениях.

Индуктивный эффект. Рассмотрим распределение электронной плотности в молекуле бромметана CH_3Br. Связь C—Br в молекуле бромметана полярна. Напомним, что полярность связи определяется *электроотрицательностью* атомов химических элементов, т. е. их способностью притягивать к себе электроны при образовании химической связи.

Электроотрицательность брома больше, чем углерода, и в результате этого на атоме брома образуется частичный отрицатель-

ный заряд δ−, а на атоме углерода — частичный положительный заряд δ+. Смещение электронов по связи C—Br можно показать двумя способами — либо указав частичный заряд на атомах, либо стрелкой вдоль связи.

$$CH_3^{\delta+}—Br^{\delta-} \qquad\qquad CH_3 \longrightarrow Br$$

Смещение электронной плотности σ-связи, происходящее вследствие различия электроотрицательностей данного атома и атома влияющей группы, называется ***индуктивным эффектом*** *(I).*

Принято говорить, что атом с большей электроотрицательностью, притягивающей к себе электроны, обладает отрицательным, акцепторным (to accept — принимать) эффектом, который обозначается $-I$.

К чему же может привести $-I$-эффект брома?

Атом галогена в молекуле галогеналкана (бром в бромметане) легко замещается на гидроксил-анион под действием водного раствора щелочи:

$$\underset{\text{бромметан}}{CH_3Br} + NaOH \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{метанол}}{CH_3OH} + NaBr$$

Гидроксил-анион притягивается к атому углерода (атакует атом углерода), на котором сосредоточен частичный положительный заряд, и замещает бром, точнее, бромид-анион.

В молекуле 1-хлорпропана электронная пара в связи C—Cl смещена в сторону атома хлора вследствие его большей электроотрицательности. При этом атом углерода, получивший частичный положительный заряд (δ+), оттягивает электроны от связанного с ним атома углерода, тот, в свою очередь, от следующего:

$$\overset{\delta'''+}{CH_3} \longrightarrow \overset{\delta''+}{CH_2} \longrightarrow \overset{\delta'+}{CH_2} \longrightarrow \overset{\delta}{Cl}$$

Таким образом, индуктивный эффект передается по цепи, но быстро затухает: он практически не наблюдается уже через три σ-связи.

Рассмотрим другую реакцию — присоединение бромоводорода к этену:

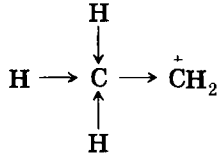
$$CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CH_2Br$$

На начальной стадии этой реакции происходит присоединение катиона водорода к молекуле, содержащей кратную связь:

$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_2^+{-}CH_3$$

Электроны π-связи сместились к одному атому углерода, на соседнем оказался положительный заряд, незаполненная орбиталь.

Устойчивость подобных частиц определяется тем, насколько хорошо скомпенсирован положительный заряд на атоме углерода. Эта компенсация происходит за счет *смещения электронной плотности σ-связи в сторону положительно заряженного атома углерода, т. е.* ***положительного индуктивного эффекта*** *(+I).*



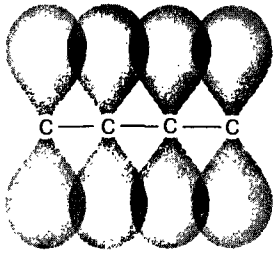
Группа атомов, в данном случае метильная группа, от которой электронная плотность оттягивается, обладает донорным эффектом, который обозначается *+I*.

Мезомерный эффект. Существует другой способ влияния одних атомов или групп на другие — ***мезомерный эффект***, или ***эффект сопряжения***.

Рассмотрим молекулу бутадиена-1,3:

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

Оказывается, что двойные связи в этой молекуле — это не просто две двойные связи! Так как они находятся рядом, происходит перекрывание π-связей, входящих в состав соседних двойных, и образуется общее для всех четырех атомов углерода π-электронное облако (рис. 8). При этом система (молекула) становится более устойчивой. Это явление называется ***сопряжением*** (в данном случае π—π-сопряжением).



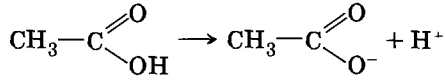
или $CH_2{=}CH{=}CH{=}CH_2$

Рис. 8. *Образование π-системы в молекуле бутадиена-1,3*

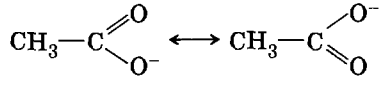
Дополнительное перекрывание, сопряжение π-связей, разделенных одной σ-связью, приводит к их «усреднению». Центральная простая связь приобретает частичный «двойной» характер, становится прочнее и короче, а двойные — несколько ослабевают и удлиняются.

Другим примером сопряжения может служить влияние двойной связи на атом, имеющий неподеленную электронную пару.

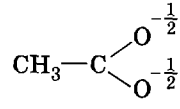
Так, например, при диссоциации карбоновой кислоты неподеленная электронная пара остается на атоме кислорода:



p-Орбиталь, на которой находится эта неподеленная пара, перекрывается с π-связью C—O, пара электронов смещается в сторону углерода, а π-связь в сторону второго атома кислорода, (*p* — π-сопряжение):



В результате получилось, что пара электронов распределилась поровну между двумя атомами кислорода.



Это приводит к повышению устойчивости образовавшегося при диссоциации аниона, увеличению силы кислоты.

> *Смещение электронной плотности в сопряженных системах с участием π-связей или неподеленных электронных пар называется* ***мезомерным эффектом (М).***

Основные механизмы протекания реакций

Мы выделили три основных типа реагирующих частиц — свободные радикалы, электрофилы, нуклеофилы и три соответствующих им типа механизмов реакций:

- ***свободнорадикальные***;
- ***электрофильные***;
- ***нуклеофильные.***

Кроме классификации реакций по типу реагирующих частиц, в органической химии различают четыре вида реакций по принципу изменения состава молекул: присоединения, замещения, отщепления, или элиминирования (от англ. to eliminate — удалять, отщеплять), и перегруппировки. Так как присоединение и замещение могут происходить под действием всех трех типов реакционноспособных частиц, можно выделить несколько основных механизмов протекания реакций.

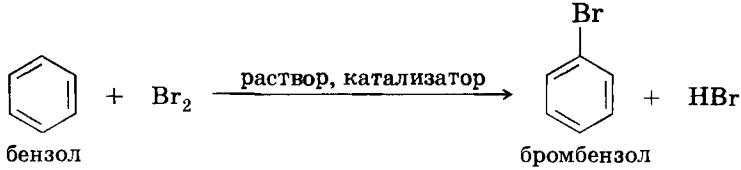
1. *Свободнорадикальное замещение*

$$\underset{\text{метан}}{CH_4} + Br_2 \xrightarrow{\text{УФ-свет}} \underset{\text{бромметан}}{CH_3Br} + HBr$$

2. *Свободнорадикальное присоединение*

$$\underset{\text{этен}}{nCH_2{=}CH_2} \xrightarrow{\text{УФ-свет, R}\bullet} \underset{\text{полиэтилен}}{(\ldots{-}CH_2{-}CH_2{-}\ldots)_n}$$

3. *Электрофильное замещение*



4. *Электрофильное присоединение*

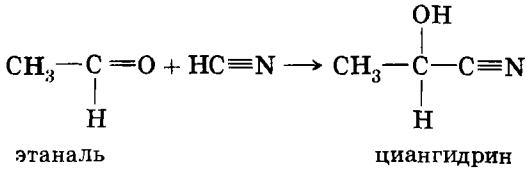
$$\underset{\text{пропен}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} + HBr \xrightarrow{\text{раствор}} \underset{\text{2-бромпропан}}{CH_3{-}CHBr{-}CH_3}$$

$$\underset{\text{пропин}}{CH_3{-}C{\equiv}CH} + Cl_2 \xrightarrow{\text{раствор}} \underset{\text{1,2-дихлорпропен}}{CH_3{-}CCl{=}CHCl}$$

5. *Нуклеофильное замещение*

$$CH_3{-}CH_2Br + NaOH \xrightarrow{\text{водный раствор}} CH_3{-}CH_2OH + NaBr$$

6. *Нуклеофильное присоединение*



Кроме этого, мы рассмотрим реакции отщепления, или элиминирования, которые идут под воздействием нуклеофильных частиц — оснований.

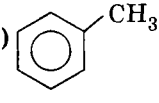
7. *Элиминирование*

$$CH_3{-}CHBr{-}CH_3 + NaOH \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{спиртовой}} CH_3{-}CH{=}CH_2 + NaBr + H_2O$$

Можно считать, что в этой реакции происходит отщепление молекулы бромоводорода от молекулы 2-бромэтана. В присутствии щелочи образуется бромид натрия и вода.

?

1. Что такое гомолитический и гетеролитический разрывы ковалентной связи? Для каких механизмов образования ковалентной связи они характерны?
2. Что называют электрофилами и нуклеофилами? Приведите их примеры.
3. В чем различия между мезомерным и индуктивным эффектами? Как эти явления иллюстрируют положение теории строения органических соединений А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах органических веществ?
4. В свете представлений об индуктивном и мезомерном эффектах рассмотрите взаимное влияние атомов в молекулах:

а) $CH_3{-}Cl$ б)  в) $CH_3{-}C{\overset{O}{\diagup}}{\underset{OH}{\diagdown}}$

г) $CH_3{-}CH{=}CH_2$ д) $CH_3{-}OH$

Подтвердите свои выводы примерами уравнений химических реакций.

Глава третья

Углеводороды

***Углеводороды** — соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода.*

Углеводороды делят на *циклические* (карбоциклические соединения) и *ациклические*.

Циклическими (карбоциклическими) называют соединения, в состав которых входит один или более циклов, состоящих только из атомов углерода (в отличие от гетероциклических соединений, содержащих гетероатомы — азот, серу, кислород и т. д.). Карбоциклические соединения, в свою очередь, делят на ароматические и неароматические (алициклические) соединения.

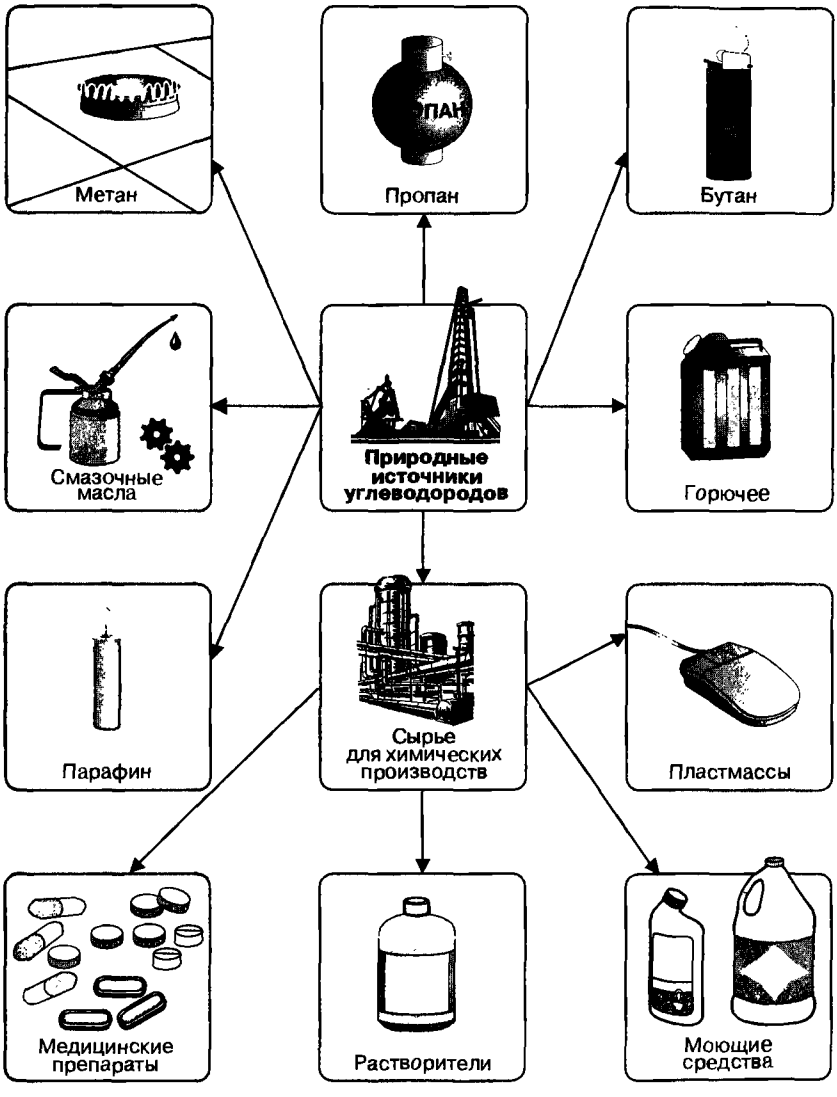
К ациклическим углеводородам относят органические соединения, углеродный скелет молекул которых представляет собой незамкнутые цепи.

Эти цепи могут быть образованы одинарными связями (алканы), содержать одну двойную связь (алкены), две или несколько двойных связей (диены или полиены), одну тройную связь (алкины).

Как вы знаете, углеродные цепи являются частью большинства органических веществ. Таким образом, изучение углеводородов приобретает особое значение, так как эти соединения являются структурной основой остальных классов органических соединений.

Кроме того, углеводороды, в особенности алканы, — это основные природные источники органических соединений и основа наиболее важных промышленных и лабораторных синтезов (схема 1).

Схема 1. **Применение алканов**



§ 10 Природные источники углеводородов

Вы уже знаете, что углеводороды являются важнейшим видом сырья для химической промышленности. В свою очередь, углеводороды достаточно широко распространены в природе и могут быть выделены из различных природных источников: нефти, попутного нефтяного и природного газа, каменного угля. Рассмотрим их подробнее.

Нефть — природная сложная смесь углеводородов, в основном алканов линейного и разветвленного строения, содержащих в молекулах от 5 до 50 атомов углерода, с другими органическими веществами. Состав ее существенно зависит от места ее добычи (месторождения), она может, помимо алканов, содержать циклоалканы и ароматические углеводороды.

Газообразные и твердые компоненты нефти растворены в ее жидких составляющих, что и определяет ее агрегатное состояние. Нефть — маслянистая жидкость темного (от бурого до черного) цвета с характерным запахом, нерастворимая в воде. Ее плотность меньше, чем у воды, поэтому, попадая в нее, нефть растекается по поверхности, препятствуя растворению кислорода и других газов воздуха в воде. Очевидно, что, попадая в природные водоемы, нефть вызывает гибель микроорганизмов и животных, приводя к экологическим бедствиям и даже катастрофам. Существуют бактерии, способные использовать компоненты нефти в качестве пищи, преобразуя ее в безвредные продукты своей жизнедеятельности. Понятно, что именно использование культур этих бактерий наиболее экологически безопасный и перспективный путь борьбы с загрязнением окружающей среды нефтью в процессе ее добычи, транспортировки и переработки.

В природе нефть и попутный нефтяной газ, речь о котором пойдет ниже, заполняют полости земных недр. Представляя собой смесь различных веществ, нефть не имеет постоянной температуры кипения. Понятно, что каждый ее компонент сохраняет в смеси свои индивидуальные физические свойства, что и позволяет разделить нефть на ее составляющие. Для этого ее очищают от механических примесей, серосодержащих соединений и подвергают так называемой фракционной перегонке, или ректификации.

***Фракционная перегонка** — физический способ разделения смеси компонентов с различными температурами кипения.*

Перегонка осуществляется в специальных установках — ректификационных колоннах, в которых повторяют циклы конденсации и испарения жидких веществ, содержащихся в нефти (рис. 9).

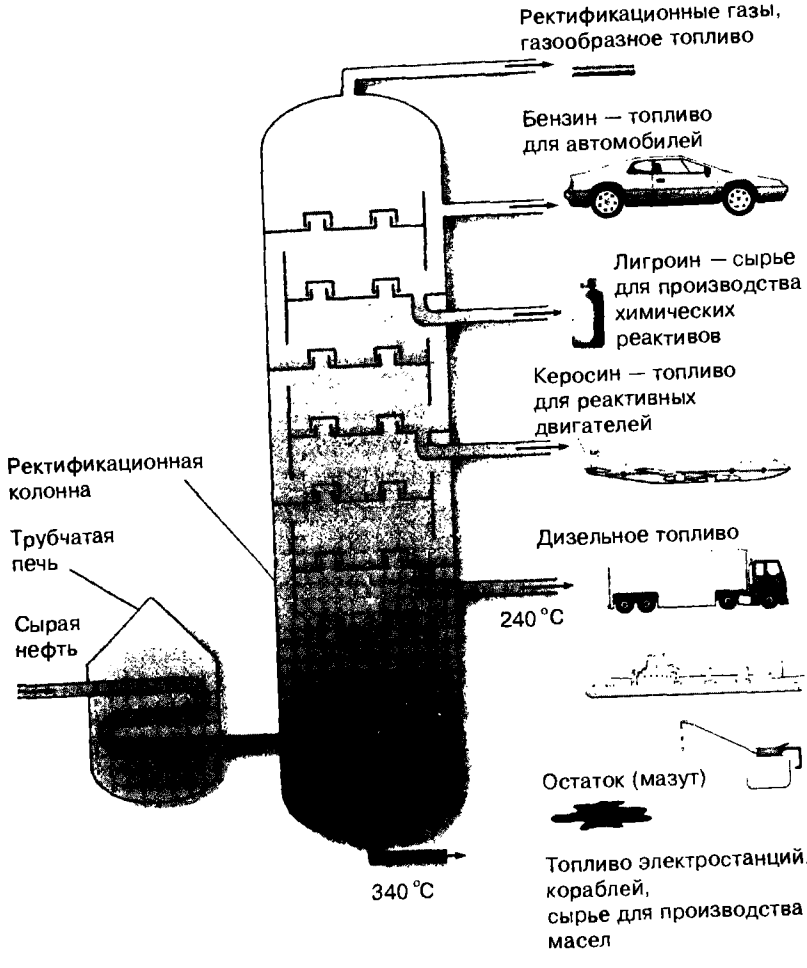


Рис. 9. *Схема промышленной установки непрерывной перегонки нефти*

Пары́, образующиеся при кипении смеси веществ, обогащены более легкокипящим (т. е. имеющим более низкую температуру) компонентом. Эти пары́ собирают, конденсируют (охлаждают до температуры ниже температуры кипения) и снова доводят до кипения. В этом случае образуются пары́, еще более обогащенные легкокипящим веществом. Многократным повторением этих циклов можно добиться практически полного разделения веществ, содержащихся в смеси.

В ректификационную колонну поступает нефть, нагретая в трубчатой печи до температуры 320—350 °С. Ректификационная колонна имеет горизонтальные перегородки с отверстиями — так называемые тарелки, на которых происходит конденсация фракций нефти. На более высоких скапливаются легкокипящие фракции, на нижних — высококипящие.

В процессе ректификации нефть разделяют на следующие фракции:

• *ректификационные газы* — смесь низкомолекулярных углеводородов, преимущественно пропана и бутана, с температурой кипения до 40 °С;

• *газолиновую фракцию (бензин)* — углеводороды состава от C_5H_{12} до $C_{11}H_{24}$ (температура кипения 40—200 °С); при более тонком разделении этой фракции получают *газолин* (петролейный эфир, 40—70 °С) и *бензин* (70—120 °С);

• *лигроиновую фракцию* — углеводороды состава от C_8H_{18} до $C_{14}H_{30}$ (температура кипения 150—250 °С);

• *керосиновую фракцию* — углеводороды состава от $C_{12}H_{26}$ до $C_{18}H_{38}$ (температура кипения 180—300 °С);

• *дизельное топливо* — углеводороды состава от $C_{13}H_{28}$ до $C_{19}H_{36}$ (температура кипения 200—350 °С).

Остаток перегонки нефти — *мазут* — содержит углеводороды с числом атомов углерода от 18 до 50. Перегонкой при пониженном давлении из мазута получают соляровое масло ($C_{18}H_{28}$—$C_{25}H_{52}$), смазочные масла ($C_{28}H_{58}$—$C_{38}H_{78}$), вазелин и парафин — легкоплавкие смеси твердых углеводородов. Твердый остаток перегонки мазута — *гудрон* и продукты его переработки — *битум* и *асфальт* используют для изготовления дорожных покрытий.

Полученные в результате ректификации нефти продукты подвергают химической переработке, включающей ряд сложных процессов. Один из них — *крекинг* нефтепродуктов. Вы уже знаете, что мазут разделяют на компоненты при пони-

женном давлении. Это объясняется тем, что при атмосферном давлении его составляющие начинают разлагаться, не достигнув температуры кипения. Именно это и лежит в основе крекинга.

***Крекинг** — термическое разложение нефтепродуктов, приводящее к образованию углеводородов с меньшим числом атомов углерода в молекуле.*

Различают несколько видов крекинга: термический, каталитический крекинг, крекинг высокого давления, восстановительный крекинг.

Термический крекинг заключается в расщеплении молекул углеводородов с длинной углеродной цепью на более короткие под действием высокой температуры (470—550 °С). В процессе этого расщепления наряду с алканами образуются алкены:

$$\underset{\text{гексадекан}}{C_{16}H_{34}} \longrightarrow \underset{\text{октан}}{C_8H_{18}} + \underset{\text{октен}}{C_8H_{16}}$$

В общем виде эту реакцию можно записать следующим образом:

$$\underset{\substack{\text{алкан}\\ \text{с длинной цепью}}}{C_nH_{2n+2}} \longrightarrow \underset{\text{алкан}}{C_{n-k}H_{2(n-k)+2}} + \underset{\text{алкен}}{C_kH_{2k}}$$

Образовавшиеся углеводороды могут снова подвергаться крекингу с образованием алканов и алкенов с еще более короткой цепью атомов углерода в молекуле:

$$\underset{\text{октан}}{C_8H_{18}} \longrightarrow \underset{\text{бутан}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{бутен}}{C_4H_8}$$

$$\underset{\text{бутан}}{C_4H_{10}} \longrightarrow \underset{\text{этан}}{C_2H_6} + \underset{\text{этен}}{C_2H_4}$$

При обычном термическом крекинге образуется много низкомолекулярных газообразных углеводородов, которые можно использовать как сырье для получения спиртов, карбоновых кислот, высокомолекулярных соединений (например, полиэтилена).

Каталитический крекинг происходит в присутствии катализаторов, в качестве которых используют природные алюмосиликаты состава $nAl_2O_3 \cdot mSiO_2$.

Осуществление крекинга с применением катализаторов приводит к образованию углеводородов, имеющих разветвленную или замкнутую цепь атомов углерода в молекуле. Содержание углеводородов такого строения в моторном топливе значительно повышает его качество, в первую очередь детонационную стойкость — октановое число бензина (подробнее об этих понятиях см. § 11).

Крекинг нефтепродуктов протекает при высоких температурах, поэтому часто образуется нагар (сажа), загрязняющий поверхность катализатора, что резко снижает его активность.

Очистка поверхности катализатора от нагара — его регенерация — основное условие практического осуществления каталитического крекинга. Наиболее простым и дешевым способом регенерации катализатора является его обжиг, при котором происходит окисление нагара кислородом воздуха. Газообразные продукты окисления (в основном углекислый и сернистый газы) удаляются с поверхности катализатора.

Каталитический крекинг — гетерогенный процесс, в котором участвуют твердое (катализатор) и газообразные (пары́ углеводородов) вещества. Очевидно, что регенерация катализатора — взаимодействие твердого нагара с кислородом воздуха — также гетерогенный процесс.

Гетерогенные реакции (газ — твердое вещество) протекают быстрее при увеличении площади поверхности твердого вещества. Поэтому катализатор измельчают, а его регенерацию и крекинг углеводородов ведут в «кипящем слое», знакомом вам по производству серной кислоты.

Сырье для крекинга, например газойль, поступает в реактор (рис. 10) конической формы. Нижняя часть реактора имеет меньший диаметр, поэтому скорость потока паров сырья весьма высока. Движущийся с большой скоростью газ захватывает частицы катализатора и уносит их в верхнюю часть реактора, где из-за увеличения его диаметра скорость потока понижается. Под действием силы тяжести частицы катализатора падают в нижнюю, более узкую часть реактора, откуда вновь выносятся вверх. Таким образом, каждая крупинка катализатора находится в постоянном движении и со всех сторон омывается газообразным реагентом.

Некоторые зерна катализатора попадают во внешнюю, более широкую часть реактора и, не встречая сопротивления потока газа, опускаются в нижнюю часть, где подхватываются потоком газа и уносятся в регенератор. Там также в режиме «кипящего слоя» происходит обжиг катализатора и возвращение его в реактор.

Таким образом, катализатор циркулирует между реактором и регенератором, а газообразные продукты крекинга и обжига удаляются из них.

Использование катализаторов крекинга позволяет несколько увеличить скорость реакции, уменьшить ее температуру, повысить качество продуктов крекинга.

Полученные углеводороды бензиновой фракции в основном имеют линейное строение, что приводит к невысокой *детонационной устойчивости* полученного бензина.

Рис. 10. *Установка каталитического крекинга в кипящем слое*

Понятие «детонационная устойчивость» мы рассмотрим позже, пока только отметим, что значительно большей детонационной стойкостью обладают углеводороды с молекулами разветвленного строения. Увеличить долю изомерных углеводородов разветвленного строения в смеси, образующейся при крекинге, можно, добавляя в систему катализаторы изомеризации.

Месторождения нефти содержат, как правило, большие скопления так называемого попутного нефтяного газа, который собирается над нефтью в земной коре и частично растворяется в ней под давлением вышележащих пород. Как и нефть, попут-

ный нефтяной газ является ценным природным источником углеводородов. Он содержит в основном алканы, в молекулах которых от 1 до 6 атомов углерода. Очевидно, что по составу попутный нефтяной газ значительно беднее нефти. Однако, несмотря на это, он также широко используется и в качестве топлива, и в качестве сырья для химической промышленности. Еще несколько десятилетий назад на большинстве месторождений нефти попутный нефтяной газ сжигали как бесполезное приложение к нефти. В настоящее время, например, в Сургуте, богатейшей нефтяной кладовой России, вырабатывают самую дешевую в мире электроэнергию, используя как топливо попутный нефтяной газ.

Как уже отмечалось, попутный нефтяной газ по сравнению с природным более богат по составу различными углеводородами. Разделяя их на фракции, получают:

- *газовый бензин* — легколетучую смесь, состоящую в основном из пентана и гексана;
- *пропан-бутановую смесь*, состоящую, как ясно из названия, из пропана и бутана и легко переходящую в жидкое состояние при повышении давления;
- *сухой газ* — смесь, содержащую в основном метан и этан.

Газовый бензин, являясь смесью летучих компонентов с небольшой молекулярной массой, хорошо испаряется даже при низких температурах. Это позволяет использовать газовый бензин в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания на Крайнем Севере и как добавку к моторному топливу, облегчающую запуск двигателей в зимних условиях.

Пропан-бутановая смесь в виде сжиженного газа применяется как бытовое топливо (знакомые вам газовые баллоны на даче) и для заполнения зажигалок. Постепенный перевод автомобильного транспорта на сжиженный газ — один из основных путей преодоления глобального топливного кризиса и решения экологических проблем.

Сухой газ, близкий по составу к природному, также широко используется в качестве топлива.

Однако применение попутного нефтяного газа и его составляющих в качестве топлива далеко не самый перспективный путь его использования.

Значительно более эффективно использовать компоненты попутного нефтяного газа в качестве сырья для химических

производств. Из алканов, входящих в состав попутного нефтяного газа, получают водород, ацетилен, непредельные и ароматические углеводороды и их производные.

Газообразные углеводороды могут не только сопровождать нефть в земной коре, но и образовывать самостоятельные скопления — месторождения природного газа.

Природный газ — смесь газообразных предельных углеводородов с небольшой молекулярной массой. Основным компонентом природного газа является метан, доля которого в зависимости от месторождения составляет от 75 до 99% по объему. Кроме метана в состав природного газа входят этан, пропан, бутан и изобутан, а также азот и углекислый газ.

Как и попутный нефтяной, природный газ используется и как топливо, и в качестве сырья для получения разнообразных органических и неорганических веществ. Вы уже знаете, что из метана, основного компонента природного газа, получают водород, ацетилен и метиловый спирт, формальдегид и муравьиную кислоту, многие другие органические вещества. В качестве топлива природный газ используют на электростанциях, в котельных системах водяного отопления жилых домов и промышленных зданий, в доменном и мартеновском производствах. Чиркая спичкой и зажигая газ в кухонной газовой плите городского дома, вы «запускаете» цепную реакцию окисления алканов, входящих в состав природного газа.

Кроме нефти, природного и попутного нефтяного газов, природным источником углеводородов является ***каменный уголь***. Он образует мощные пласты в земных недрах, его разведанные запасы значительно превышают запасы нефти. Как и нефть, каменный уголь содержит большое количество различных органических веществ. Кроме органических, в его состав входят и неорганические вещества, такие, например, как вода, аммиак, сероводород и конечно же сам углерод — уголь. Одним из основных способов переработки каменного угля является ***коксование*** — прокаливание без доступа воздуха. В результате коксования, которое проводят при температуре около 1000 °С, образуются:

• *коксовый газ*, в состав которого входят водород, метан, угарный и углекислый газ, примеси аммиака, азота и других газов;

• *каменноугольная смола*, содержащая несколько сотен различных органических веществ, в том числе бензол и его гомо-

логи, фенол и ароматические спирты, нафталин и различные гетероциклические соединения;

• *надсмольная*, или *аммиачная вода*, содержащая, как ясно из названия, растворенный аммиак, а также фенол, сероводород и другие вещества;

• *кокс* — твердый остаток коксования, практически чистый углерод.

Кокс используется в производстве чугуна и стали, аммиак — в производстве азотных и комбинированных удобрений, а значение органических продуктов коксования трудно переоценить.

Таким образом, попутный нефтяной и природный газы, каменный уголь не только ценнейшие источники углеводородов, но и часть уникальной кладовой невосполнимых природных ресурсов, бережное и разумное использование которых — необходимое условие прогрессивного развития человеческого общества.

?

1. Перечислите основные природные источники углеводородов. Какие органические вещества входят в состав каждого из них? Что общего в их составах?
2. Опишите физические свойства нефти. Почему она не имеет постоянной температуры кипения?
3. Обобщив сообщения СМИ, опишите экологические бедствия, вызванные утечкой нефти, и способы преодоления их последствий.
4. Что такое ректификация? На чем основан этот процесс? Назовите получаемые в результате ректификации нефти фракции. Чем они отличаются друг от друга?
5. Что такое крекинг? Приведите уравнения трех реакций, соответствующих крекингу нефтепродуктов.
6. Какие виды крекинга вы знаете? Что общего в этих процессах? Чем они отличаются друг от друга? В чем заключается принципиальное отличие продуктов крекинга разных видов?
7. Почему попутный нефтяной газ носит такое название? Каковы его основные компоненты и их применение?
8. Чем природный газ отличается от попутного нефтяного? Что общего в их составах? Приведите уравнения реакций горения всех известных вам компонентов попутного нефтяного газа.

9. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно получить бензол из природного газа. Укажите условия проведения этих реакций.
10. Что такое коксование? Каковы его продукты и их состав? Приведите уравнения реакций, характерных для известных вам продуктов коксования каменного угля.
11. Объясните, почему сжигание нефти, каменного угля и попутного нефтяного газа далеко не самый рациональный способ их использования.

§ 11 Алканы

Строение предельных углеводородов

***Алканы** — углеводороды, в молекулах которых атомы связаны одинарными связями и которые соответствуют общей формуле* C_nH_{2n+2}.

В молекулах алканов все атомы углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации. Это означает, что все четыре гибридные орбитали атома углерода одинаковы по форме, энергии и направлены в углы равносторонней треугольной пирамиды — тетраэдра. Углы между орбиталями равны 109°28′ (рис. 11).

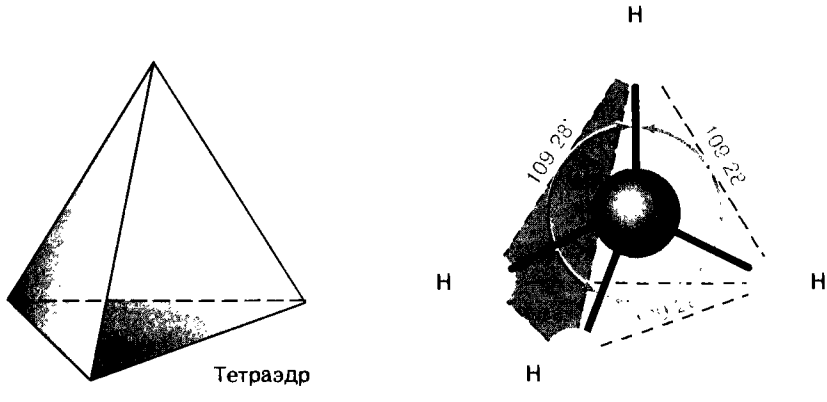


Рис. 11. *Строение молекулы метана*

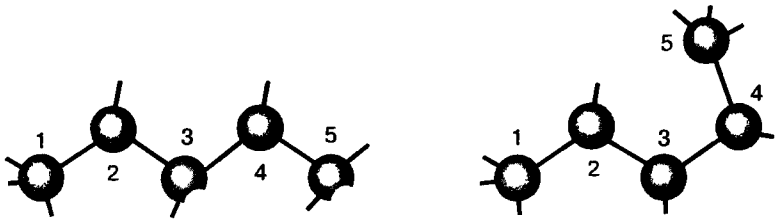


Рис. 12. *Модели молекулы н-пентана*
(цифры — номера атомов углерода)

Вокруг одинарной углерод-углеродной связи возможно практически свободное вращение, и молекулы алканов могут приобретать самую разнообразную форму. В развернутом состоянии такие молекулы имеют зигзагообразную форму с углами при атомах углерода, близких к тетраэдрическому (109°28′), например в молекуле *н*-пентана (рис. 12).

Особо стоит напомнить о связях, при помощи которых построены молекулы алканов. Все связи в молекулах алканов одинарные. Перекрывание происходит по оси, соединяющей ядра атомов, т. е. это σ-связи. Связи углерод—углерод являются неполярными и плохо поляризуемыми. Длина С—С связи в алканах равна 0,154 нм ($1{,}54 \cdot 10^{-10}$ м). Связи С—Н несколько короче. Электронная плотность немного смещена в сторону более электроотрицательного атома углерода, т. е. связь С—Н является слабополярной.

Отсутствие в молекулах предельных углеводородов полярных связей приводит к тому, что они плохо растворяются в воде, не вступают во взаимодействие с заряженными частицами (ионами). Наиболее характерными для алканов являются реакции, протекающие с участием свободных радикалов.

Гомологический ряд метана

Как вы уже знаете, ***гомологи*** — *это вещества, сходные по строению и свойствам и отличающиеся на одну или более групп* CH_2.

Предельные углеводороды составляют гомологический ряд метана.

Изомерия и номенклатура

Для алканов характерна так называемая структурная изомерия. Структурные изомеры отличаются друг от друга строением углеродного скелета. Как вам уже известно, простейший алкан, для которого характерны структурные изомеры, — это бутан.

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$$

н-бутан

$$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_3$$

изобутан
2-метилпропан

Основы номенклатуры ИЮПАК уже обсуждались. В этой части параграфа она будет рассмотрена подробнее для алканов.

1. *Выбор главной цепи*

Формирование названия углеводорода начинается с определения главной цепи — самой длинной цепочки атомов углерода в молекуле, которая является как бы ее основой.

2. *Нумерация атомов главной цепи*

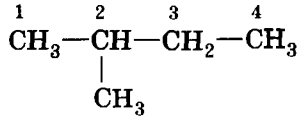
Атомам главной цепи присваивают номера. Нумерация атомов главной цепи начинается с того конца, к которому ближе стоит заместитель (структуры А, Б). Если заместители находятся на равном удалении от конца цепи, то нумерация начинается от того конца, при котором их больше (структура В). Если различные заместители находятся на равном удалении от концов цепи, то нумерация начинается с того конца, к которому ближе старший (структура Г). Старшинство углеводородных заместителей определяется по тому, в каком порядке следует в алфавите буква, с которой начинается их название: *м*етил ($—CH_3$), затем *п*ропил ($—CH_2—CH_2—CH_3$), *э*тил ($—CH_2—CH_3$) и т. д.

Обратите внимание, что название заместителя формируется заменой суффикса **-ан** на суффикс **-ил** в названии соответствующего алкана.

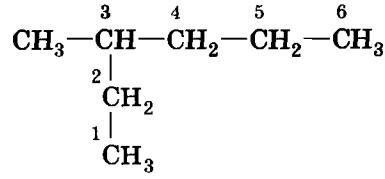
3. *Формирование названия*

В начале названия указывают цифры — номера атомов углерода, при которых находятся заместители. Если при данном атоме находится несколько заместителей, то соответствующий номер в названии повторяется дважды через запятую (2,2-). После номера через дефис указывают количество заместите-

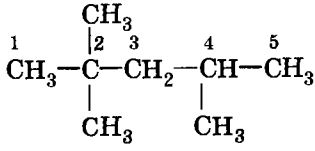
лей (*ди* — два, *три* — три, *тетра* — четыре, *пента* — пять) и название заместителя (*метил, этил, пропил*), затем без пробелов и дефисов — название главной цепи. Главная цепь называется как углеводород — член гомологического ряда метана (**метан, этан, пропан** и т. д.).



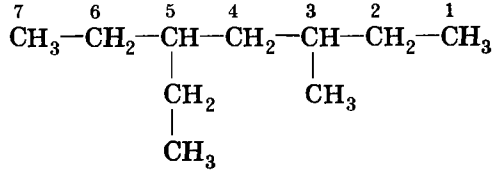
структура А



структура Б



структура В



структура Г

Названия веществ, структурные формулы которых приведены выше, следующие:

структура А **2-*метил*бутан**
структура Б **3-*метил*гексан**
структура В **2,2,4-*триметил*пентан**
структура Г **3-*метил*-5-*этил*гептан**

Получение

1. Выделение углеводородов из природного сырья. Источниками предельных углеводородов, как вы уже знаете, являются нефть и природный газ.

Основной компонент природного газа — простейший углеводород метан, который используется непосредственно или подвергается переработке.

Нефть, извлеченная из земных недр, также подвергается переработке, ректификации, крекингу.

Получение углеводородов из природных источников и их химическая переработка достаточно подробно обсуждались в § 10.

Больше всего углеводородов получают при переработке нефти и других природных источников. Но значительное количество ценных углеводородов получают искусственно, *синтетическими* способами.

2. **Изомеризация.** Наличие катализаторов изомеризации ускоряет образование углеводородов с разветвленным скелетом из линейных углеводородов:

$$\underset{\textit{н}\text{-октан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{\text{катализатор, 450 °C}}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{изооктан}}{CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3}$$

Добавление катализаторов позволяет несколько уменьшить температуру, при которой протекает реакция.

3. **Гидрирование (присоединение водорода) алкенов.** Как уже было сказано, в результате крекинга образуется большое количество непредельных углеводородов с двойной связью — алкенов. Уменьшить их количество можно, добавив в систему водород и *катализаторы гидрирования* — металлы (платина, палладий, никель):

$$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Крекинг в присутствии катализаторов гидрирования с добавлением водорода называется *восстановительным крекингом*. Основными его продуктами являются предельные углеводороды.

В заключение добавим, что повышение давления при крекинге (*крекинг высокого давления*) позволяет уменьшить количество газообразных ($CH_4{-}C_4H_{10}$) углеводородов и повысить содержание жидких углеводородов с длиной цепи 6—10 атомов углерода, которые составляют основу бензинов.

Мы рассмотрели несколько промышленных способов получения алканов, которые являются основой промышленной переработки основного углеводородного сырья — нефти.

Теперь обсудим несколько лабораторных способов получения алканов.

4. **Декарбоксилирование натриевых солей карбоновых кислот.** Нагревание натриевой соли уксусной кислоты (ацетата натрия)

с избытком щелочи приводит к отщеплению карбоксильной группы и образованию метана:

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Если вместо ацетата натрия взять пропионат натрия, то образуется этан, из бутаноата натрия — пропан и т. д.

$$RCH_2COONa + NaOH \longrightarrow RCH_3 + Na_2CO_3$$

5. Синтез Вюрца. При взаимодействии галогеналканов с щелочным металлом натрием образуются предельные углеводороды и галогенид щелочного металла, например:

$$2CH_3CH_2Br + 2Na \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + 2NaBr$$

Действие щелочного металла на смесь галогенуглеводородов (например, бромэтана и бромметана) приведет к образованию смеси алканов (этана, пропана и бутана).

Реакция, на которой основан синтез Вюрца, хорошо протекает только с галогеналканами, в молекулах которых атом галогена присоединен к первичному атому углерода.

6. Гидролиз карбидов. При обработке некоторых карбидов, содержащих углерод в степени окисления −4 (например, карбида алюминия), водой образуется метан:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

Физические свойства

Первые четыре представителя гомологического ряда метана — газы. Простейший из них — метан — газ без цвета, вкуса и запаха (запах «газа», почувствовав который надо звонить по телефону 04, определяется запахом меркаптанов — серусодержащих соединений, специально добавляемых к метану, используемому в бытовых и промышленных газовых приборах, для того чтобы люди, находящиеся рядом с ними, могли по запаху определить утечку).

Углеводороды состава от C_5H_{12} до $C_{15}H_{32}$ — жидкости, более тяжелые углеводороды — твердые вещества.

Температуры кипения и плавления алканов постепенно увеличиваются с возрастанием длины углеродной цепи. Все углеводороды плохо растворяются в воде, жидкие углеводороды являются распространенными органическими растворителями.

Химические свойства

1. Реакции замещения. Наиболее характерными для алканов являются реакции свободнорадикального замещения, в ходе которых атом водорода замещается на атом галогена или какую-либо группу.

Приведем уравнения наиболее характерных реакций.

Галогенирование:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

В случае избытка галогена хлорирование может пойти дальше, вплоть до полного замещения всех атомов водорода на хлор:

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow HCl + \underset{\text{дихлорметан хлористый метилен}}{CH_2Cl_2}$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + \underset{\text{трихлорметан хлороформ}}{CHCl_3}$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + \underset{\text{тетрахлорметан четыреххлористый углерод}}{CCl_4}$$

Полученные вещества широко используются как растворители и исходные вещества в органических синтезах.

2. Дегидрирование (отщепление водорода). При пропускании алканов над катализатором (Pt, Ni, Al_2O_3, Cr_2O_3) при высокой температуре (400—600 °С) происходит отщепление молекулы водорода и образование алкена:

$$CH_3{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2$$

3. Реакции, сопровождающиеся разрушением углеродной цепи. Все предельные углеводороды *горят* с образованием углекислого газа и воды. Газообразные углеводороды, смешанные с воздухом в определенных соотношениях, могут взрываться. Горение предельных углеводородов — это свободнорадикальная экзотермическая реакция, которая имеет очень большое значение при использовании алканов в качестве топлива.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + 880\ \text{кДж}$$

В общем виде реакцию горения алканов можно записать следующим образом:

$$C_nH_{2n+2} + \left(\frac{3n+1}{2}\right)O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

Термическое расщепление углеводородов подробно описано в § 10 «Природные источники углеводородов»:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{400—500\ ^\circ C} C_{n-k}H_{2(n-k)+2} + C_kH_{2k}$$

Процесс протекает по свободнорадикальному механизму. Повышение температуры приводит к гомолитическому разрыву углерод-углеродной связи и образованию свободных радикалов.

$$R—CH_2CH_2 : CH_2—R \longrightarrow R—CH_2CH_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2—R$$

Эти радикалы взаимодействуют между собой, обмениваясь атомом водорода, с образованием молекулы алкана и молекулы алкена:

$$R—CH_2CH_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2—R \longrightarrow R—CH{=}CH_2 + CH_3—R$$

Реакции термического расщепления лежат в основе промышленного процесса — крекинга углеводородов. Этот процесс является важнейшей стадией переработки нефти.

При нагревании метана до температуры 1000 °С начинается пиролиз метана — разложение на простые вещества:

$$CH_4 \xrightarrow{1000\ ^\circ C} C + 2H_2$$

При нагревании до температуры 1500 °С возможно образование ацетилена:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} CH{\equiv}CH + 3H_2$$

4. **Изомеризация.** При нагревании линейных углеводородов с катализатором изомеризации (хлоридом алюминия) происходит образование веществ с разветвленным углеродным скелетом:

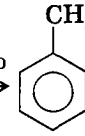
$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow{AlCl_3,\ 400\ ^\circ C} CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CH_2—CH_3$$

н-пентан 2-метилбутан

5. **Ароматизация.** Алканы с шестью или более углеродными атомами в цепи в присутствии катализатора циклизуются с образованием бензола и его производных:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{\text{катализатор}}$$ $+ 4H_2$

бензол

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{\text{катализатор}}$$  $+ 4H_2$

толуол

В чем причина того, что алканы вступают в реакции, протекающие по свободнорадикальному механизму? Все атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3-гибридизации. Молекулы этих веществ построены при помощи ковалентных неполярных С—С (углерод—углерод) связей и слабополярных С—Н (углерод—водород) связей. В них нет участков с повышенной и пониженной электронной плотностью, легко поляризуемых связей, т. е. таких связей, электронная плотность в которых может смещаться под действием внешних воздействий (электростатических полей ионов). Следовательно, алканы не будут реагировать с заряженными частицами, так как связи в молекулах алканов не разрываются по гетеролитическому механизму.

Наиболее характерными реакциями алканов являются реакции свободнорадикального замещения. В ходе этих реакций атом водорода замещается на атом галогена или какую-либо группу.

Кинетику и механизм свободнорадикальных цепных реакций, т. е. реакций, протекающих под действием *свободных радикалов* — частиц, имеющих неспаренные электроны, — изучал замечательный русский химик Н. Н. Семенов. Именно за эти исследования ему была присуждена Нобелевская премия по химии.

Обычно механизм реакции свободнорадикального замещения представляют тремя основными стадиями:

1. ***Инициирование*** (*зарождение цепи, образование свободных радикалов под действием источника энергии — ультрафиолетового света, нагревания*).

2. ***Развитие цепи*** (*цепь последовательных взаимодействий свободных радикалов и неактивных молекул, в результате которых образуются новые радикалы и новые молекулы*).

3. ***Обрыв цепи*** (*объединение свободных радикалов в неактивные молекулы (рекомбинация), «гибель» радикалов, прекращение развития цепи реакций*).

Семенов Николай Николаевич
(1896 – 1987)

Советский физик и физикохимик, академик. Лауреат Нобелевской премии (1956). Научные исследования относятся к учению о химических процессах, катализе, цепных реакциях, теории теплового взрыва и горении газовых смесей.

Рассмотрим этот механизм на примере реакции хлорирования метана:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

Инициирование цепи происходит в результате того, что под действием ультрафиолетового облучения или при нагревании происходит гомолитический разрыв связи Cl—Cl и молекула хлора распадается на атомы:

$$Cl : Cl \longrightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

Образовавшиеся свободные радикалы атакуют молекулы метана, отрывая у них атом водорода:

$$CH_4 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$$

и превращая в радикалы $CH_3^{\bullet}$, которые, в свою очередь, сталкиваясь с молекулами хлора, разрушают их с образованием новых радикалов:

$$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet} \text{ и т. д.}$$

Происходит *развитие* цепи.

Наряду с образованием радикалов происходит их «гибель» в результате процесса *рекомбинации* — образования неактивной молекулы из двух радикалов:

$$CH_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3Cl$$
$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2$$
$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow CH_3—CH_3$$

Интересно отметить, что при рекомбинации выделяется ровно столько энергии, сколько необходимо для разрушения только что

образовавшейся связи. В связи с этим рекомбинация возможна только в том случае, если в соударении двух радикалов участвует третья частица (другая молекула, стенка реакционного сосуда), которая забирает на себя избыток энергии. Это дает возможность регулировать и даже останавливать свободнорадикальные цепные реакции.

Обратите внимание на последний пример реакции рекомбинации — образование молекулы этана. Этот пример показывает, что реакция с участием органических соединений представляет собой достаточно сложный процесс, в результате которого, наряду с основным продуктом реакции, очень часто образуются побочные продукты, что приводит к необходимости разрабатывать сложные и дорогостоящие методики очистки и выделения целевых веществ.

В реакционной смеси, полученной при хлорировании метана, наряду с хлорметаном (CH_3Cl) и хлороводородом, будут содержаться: дихлорметан (CH_2Cl_2), трихлорметан ($CHCl_3$), тетрахлорметан (CCl_4), этан и продукты его хлорирования.

Теперь попытаемся рассмотреть реакцию галогенирования (например, бромирования) более сложного органического соединения — пропана.

Если в случае хлорирования метана возможно только одно монохлорпроизводное, то в этой реакции может образоваться уже два монобромпроизводных:

$CH_2Br—CH_2—CH_3$	$CH_3—CHBr—CH_3$
1-бромпропан	2-бромпропан

т. е. в системе может протекать одновременно несколько реакций (их называют параллельными):

1) $CH_3—CH_2—CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br—CH_2—CH_3 + HBr$

2) $CH_3—CH_2—CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3—CHBr—CH_3 + HBr$

Видно, что в первом случае происходит замещение атома водорода при первичном атоме углерода, а во втором — при вторичном. Одинаковы ли скорости этих реакций? Оказывается, что в конечной смеси преобладает продукт замещения атома водорода, который находится при вторичном углероде, т. е. 2-бромпропан ($CH_3—CHBr—CH_3$). Давайте попытаемся объяснить это.

Для того чтобы это сделать, нам придется воспользоваться представлением об устойчивости *промежуточных частиц*. Вы обратили внимание, что при описании механизма реакции хлорирования метана мы упомянули радикал метил — $CH_3\cdot$? Этот радикал является промежуточной частицей между метаном CH_4 и хлорметаном

CH_3Cl. Промежуточной частицей между пропаном и 1-бромпропаном является радикал с неспаренным электроном при первичном углероде, а между пропаном и 2-бромпропаном — при вторичном.

$$CH_3-CH_2-CH_3 \begin{cases} \nearrow [\dot{C}H_2-CH_2-CH_3] \ (а) \longrightarrow CH_2Br-CH_2-CH_3 \\ \searrow [CH_3-\dot{C}H-CH_3] \ (б) \longrightarrow CH_3-CHBr-CH_3 \end{cases}$$

Радикал с неспаренным электроном при вторичном атоме углерода (б) является более устойчивым по сравнению со свободным радикалом с неспаренным электроном при первичном атоме углерода (а). Он и образуется в большем количестве. По этой причине основным продуктом реакции бромирования пропана является 2-бромпропан — соединение, образование которого протекает через более устойчивую промежуточную частицу.

Приведем несколько примеров свободнорадикальных реакций:

Реакция нитрования (реакция Коновалова)

$$CH_4 + \underset{10\%\text{-ный раствор}}{HNO_3} \xrightarrow{120\ ^\circ C} CH_3NO_2 + H_2O$$

Реакция применяется для получения нитросоединений — растворителей, исходных веществ для многих синтезов.

Каталитическое окисление алканов кислородом

Эти реакции являются основой важнейших промышленных процессов получения альдегидов, кетонов, спиртов непосредственно из предельных углеводородов, например:

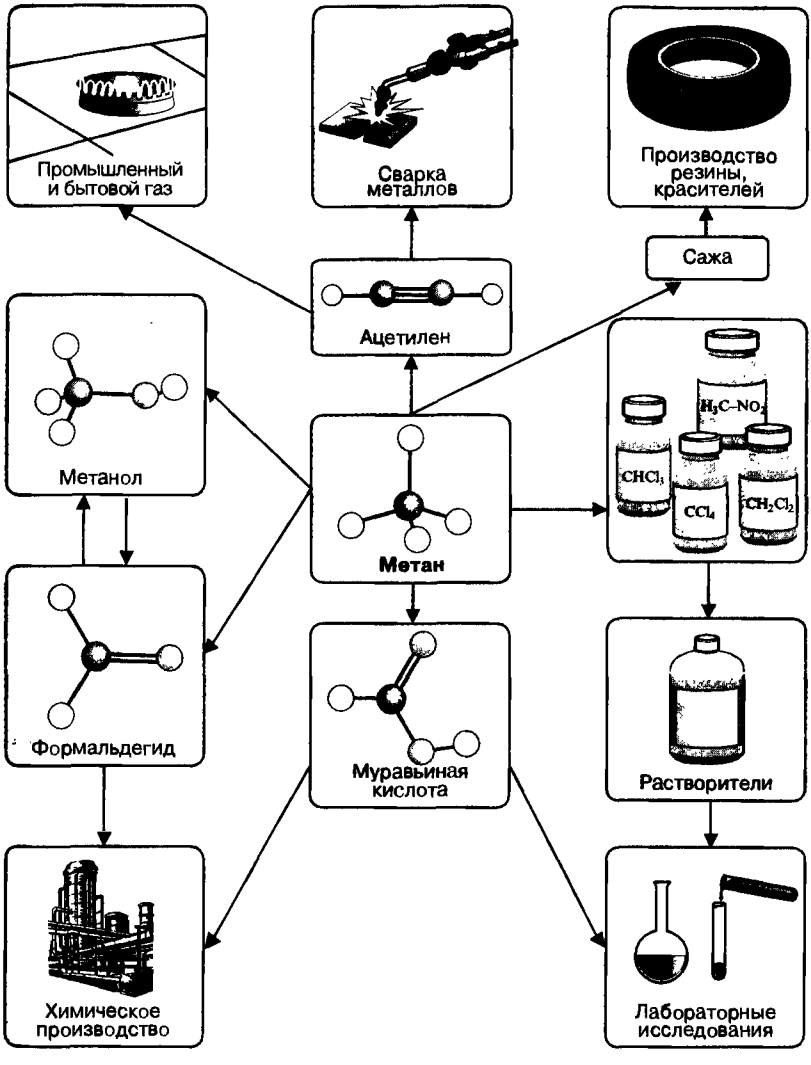
$$CH_4 + [O] \longrightarrow CH_3OH$$

Применение

Предельные углеводороды, в особенности метан, находят очень широкое применение в промышленности (схема 2). Они являются простым и достаточно дешевым топливом, сырьем для получения большого количества важнейших соединений.

Соединения, полученные из метана, самого дешевого углеводородного сырья, применяют для получения множества других веществ и материалов. Метан используют как источник водорода в синтезе аммиака, а также для получения синтез-газа (смесь CO и H_2), применяемого для промышленного синтеза углеводородов, спиртов, альдегидов и других органических соединений.

Схема 2. **Применение метана**



Углеводороды более высококипящих фракций нефти используются как горючее для дизельных, турбореактивных двигателей, как основа смазочных масел, как сырье для производства синтетических жиров и т. д.

Приведем несколько промышленно значимых реакций, протекающих с участием метана. Метан используют для получения хло-

роформа, нитрометана, кислородсодержащих производных. Спирты, альдегиды, карбоновые кислоты могут образовываться при непосредственном взаимодействии алканов с кислородом в зависимости от условий проведения реакций (катализатора, температуры, давления):

$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow{\text{катализатор, давление, 480 °C}} \underset{\text{метанол}}{2CH_3OH}$$

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} \underset{\text{формальдегид}}{H_2C{=}O} + H_2O$$

Водород получают конверсией метана с водяным паром:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Fe_2O_3,\ 450\ °C} CO + 3H_2$$

Образование ацетилена (ценного углеводородного сырья и горючего) происходит при нагревании метана до высокой температуры:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ °C} H{-}C{\equiv}C{-}H + 3H_2$$

Как вы уже знаете, углеводороды состава от C_5H_{12} до $C_{11}H_{24}$ входят в бензиновую фракцию нефти и применяются в основном как горючее для двигателей внутреннего сгорания. Известно, что наиболее ценными компонентами бензина являются изомерные углеводороды, так как они обладают максимальной *детонационной устойчивостью*.

Углеводороды при контакте с кислородом воздуха медленно образуют с ним соединения — перекиси. Это медленно протекающая свободнорадикальная реакция, инициатором которой является молекула кислорода:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{O-OH}{|}}{CH}{-}CH_3$$

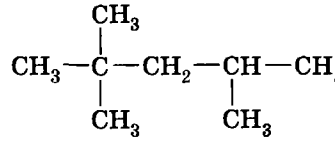
Обратите внимание на то, что гидропероксидная группа образуется при вторичных атомах углерода, которых больше всего в линейных, или нормальных, углеводородах.

При резком повышении давления и температуры, происходящем в конце такта сжатия, начинается разложение этих перекисных соединений с образованием большого числа свободных радикалов, которые «запускают» свободнорадикальную цепную реакцию горения раньше, чем это необходимо. Поршень еще идет вверх, а продукты горения бензина, которые уже успели образоваться в ре-

зультате преждевременного поджига смеси, толкают его вниз. Это приводит к резкому уменьшению мощности двигателя, его износу.

Таким образом, основной причиной детонации является наличие перекисных соединений, способность образовывать которые максимальна у линейных углеводородов.

Наименьшей детонационной устойчивостью среди углеводородов бензиновой фракции (C_5H_{14} — $C_{11}H_{24}$) обладает *н*-гептан. Наиболее устойчив (т. е. в наименьшей степени образует перекиси) так называемый изооктан (2,2,4-триметилпентан):



Общепринятой характеристикой детонационной устойчивости бензина является *октановое число*. Октановое число 92 (например, бензин А-92) означает, что данный бензин обладает теми же свойствами, что и смесь, состоящая из 92% изооктана и 8% гептана.

В заключение можно добавить, что использование высокооктанового бензина дает возможность повысить степень сжатия (давление в конце такта сжатия), что приводит к повышению мощности и КПД двигателя внутреннего сгорания.

?

1. Запишите общую формулу углеводородов гомологического ряда алканов.
2. Напишите формулы возможных изомеров гексана и назовите их по систематической номенклатуре.
3. Что такое крекинг? Какие виды крекинга вы знаете?
4. Напишите формулы возможных продуктов крекинга гексана.
5. Расшифруйте следующую цепочку превращений. Назовите соединения А, Б и В.

   а) $C_2H_6 \xrightarrow{Cl_2(1\ \text{моль}),\ \text{УФ-свет}} A \xrightarrow{Na} Б \xrightarrow{Br_2(1\ \text{моль}),\ \text{УФ-свет}} В$

   б) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{Al_2O_3,\ 450\ ^\circ C} A \xrightarrow{Br_2(1\ \text{моль}),\ \text{УФ-свет}} Б$
6. Приведите структурную формулу углеводорода C_5H_{12}, образующего при бромировании только одно монобромпроизводное.
7. На полное сгорание 0,1 моль алкана неизвестного строения израсходовано 11,2 л кислорода (при н. у.). Какова структурная формула алкана?

8. Какова структурная формула газообразного предельного углеводорода, если 11 г этого газа занимают объем 5,6 л (при н. у.)?
9. Вспомните, что вам известно о применении метана, и объясните, почему утечка бытового газа может быть обнаружена по запаху, хотя его составляющие запаха не имеют.
10*. Какие соединения могут быть получены каталитическим окислением метана в различных условиях? Напишите уравнения соответствующих реакций.
11*. Продукты полного сгорания (в избытке кислорода) 10,08 л (н. у.) смеси этана и пропана пропустили через избыток известковой воды. При этом образовалось 120 г осадка. Определите объемный состав исходной смеси.
12*. Плотность по этану смеси двух алканов равна 1,808. При бромировании этой смеси выделено только две пары изомерных монобромалканов. Суммарная масса более легких изомеров в продуктах реакции равна суммарной массе более тяжелых изомеров. Определите объемную долю более тяжелого алкана в исходной смеси.

§ 12 Алкены

К непредельным относят углеводороды, содержащие в молекулах кратные связи между атомами углерода. Непредельными являются *алкены, алкины, алкадиены* (*полиены*). Непредельным характером обладают также циклические углеводороды, содержащие двойную связь в цикле (циклоалкены), а также циклоалканы с небольшим числом атомов углерода в цикле (три или четыре атома). Свойство «непредельности» связано со способностью этих веществ вступать в реакции присоединения, прежде всего водорода, с образованием предельных, или насыщенных, углеводородов — алканов.

Строение

Алкены — ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, одну двойную связь между атомами углерода и соответствующие общей формуле C_nH_{2n}.

Свое второе название — «олефины» — алкены получили по аналогии с жирными непредельными кислотами (олеиновая, линолевая), остатки которых входят в состав жидких жиров — масел (от англ. oil — масло).

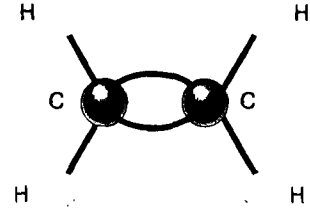


Рис. 13. *Модели молекулы этилена*

Атомы углерода, между которыми имеется двойная связь (рис. 13), как вы знаете, находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Это означает, что в гибридизации участвуют одна *s*- и две *p*-орбитали, а одна *p*-орбиталь остается негибридизованной. Перекрывание гибридных орбиталей приводит к образованию σ-связи, а за счет негибридизованных *p*-орбиталей соседних атомов углерода образуется вторая, π-связь. Таким образом, двойная связь состоит из одной σ- и одной π-связи.

Гибридные орбитали атомов, образующих двойную связь, находятся в одной плоскости, а орбитали, образующие π-связь, располагаются перпендикулярно плоскости молекулы (см. рис. 5).

Двойная связь (0,132 нм) короче одинарной, а ее энергия больше, т. е. она является более прочной. Тем не менее наличие подвижной, легко поляризуемой π-связи приводит к тому, что алкены химически более активны, чем алканы, и способны вступать в реакции присоединения.

Гомологический ряд этена

Неразветвленные алкены составляют гомологический ряд этена (этилена).

C_2H_4 — этен, C_3H_6 — пропен, C_4H_8 — бутен, C_5H_{10} — пентен, C_6H_{12} — гексен и т. д.

Изомерия и номенклатура

Для алкенов, так же как и для алканов, характерна структурная изомерия. Структурные изомеры, как вы помните, отличаются друг от друга строением углеродного скелета. Про-

стейший алкен, для которого характерны структурные изомеры, — это бутен.

$CH_3—CH_2—CH=CH_2$ бутен-1

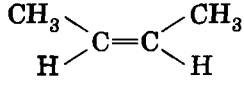
$CH_3—C(CH_3)=CH_2$ метилпропен

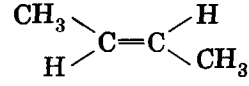
Особым видом структурной изомерии является изомерия положения двойной связи:

$CH_3—CH_2—CH=CH_2$ бутен-1

$CH_3—CH=CH—CH_3$ бутен-2

Вокруг одинарной углерод-углеродной связи возможно практически свободное вращение атомов углерода, поэтому молекулы алканов могут приобретать самую разнообразную форму. Вращение вокруг двойной связи невозможно, что приводит к появлению у алкенов еще одного вида изомерии — геометрической, или *цис-транс*-изомерии.


цис-бутен-2


транс-бутен-2

Цис-изомеры отличаются от *транс*-изомеров пространственным расположением фрагментов молекулы (в данном случае метильных групп) относительно плоскости π-связи, а следовательно, и свойствами.

Алкены изомерны циклоалканам (межклассовая изомерия), например:

$CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ гексен-1

циклогексан

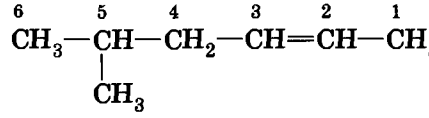
Номенклатура алкенов, разработанная ИЮПАК, схожа с номенклатурой алканов.

1. Выбор главной цепи

Образование названия углеводорода начинается с определения главной цепи — самой длинной цепочки атомов углерода в молекуле. В случае алкенов главная цепь должна содержать двойную связь.

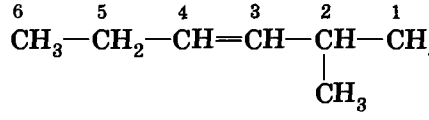
2. Нумерация атомов главной цепи

Нумерация атомов главной цепи начинается с того конца, к которому ближе находится двойная связь. Например, правильное название соединения



5-метилгексен-2, а не 2-метилгексен-**4**, как можно было бы предположить.

Если по расположению двойной связи нельзя определить начало нумерации атомов в цепи, то его определяет положение заместителей так же, как для предельных углеводородов.

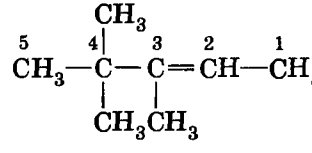


2-метилгексен-3

3. Формирование названия

Названия алкенов формируются так же, как и названия алканов. В конце названия указывают номер атома углерода, у которого начинается двойная связь, и суффикс, обозначающий принадлежность соединения к классу алкенов, **-ен**.

Например:



3,4,4-*триметил*пентен-2

Получение

1. **Крекинг нефтепродуктов.** В процессе термического крекинга предельных углеводородов наряду с образованием алканов происходит образование алкенов (см. § 11 «Алканы»), например:

$$C_{16}H_{34} \longrightarrow C_8H_{18} + C_8H_{16}$$

гексадекан октан октен

2. **Дегидрирование предельных углеводородов.** При пропускании алканов над катализатором (Pt, Ni, Al_2O_3, Cr_2O_3) при высокой температуре (400—600 °С) происходит отщепление молекулы водорода и образование алкена:

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \rightarrow \begin{cases} CH_2=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \quad \text{(бутен-1)} \\ CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2 \quad \text{(бутен-2)} \end{cases}$$

3. **Дегидратация спиртов (отщепление воды).** Воздействие водоотнимающих средств (H_2SO_4, Al_2O_3) на одноатомные спирты при высокой температуре приводит к отщеплению молекулы воды и образованию двойной связи:

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ 170-180\ ^\circ C} CH_2=CH_2 + H_2O$$

Эту реакцию называют внутримолекулярной дегидратацией (в отличие от межмолекулярной дегидратации, которая приводит к образованию простых эфиров и будет изучена в § 16 «Спирты»).

4. **Дегидрогалогенирование (отщепление галогеноводорода).** При взаимодействии галогеналкана со щелочью в спиртовом растворе образуется двойная связь в результате отщепления молекулы галогеноводорода.

$$\underset{\text{2-бромбутан}}{CH_3-\overset{\overset{Br}{|}}{CH}-CH_2-CH_3} + NaOH \xrightarrow{\text{спирт},\ t}$$

$$\rightarrow \underset{\text{бутен-2}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + NaBr + H_2O$$

Обратите внимание, что в результате этой реакции образуется преимущественно бутен-2, а не бутен-1, что соответствует *правилу Зайцева*:

При отщеплении галогеноводорода от вторичных и третичных галогеналканов атом водорода отщепляется от наименее гидрированного атома углерода.

5. **Дегалогенирование.** При действии цинка на дибромпроизводное алкана происходит отщепление атомов галогенов, нахо-

дящихся при соседних атомах углерода, и образование двойной связи:

$$\underset{\text{2,3-дибромбутан}}{CH_3-\overset{Br}{\overset{|}{C}}H-\overset{Br}{\overset{|}{C}}H-CH_3} + Zn \longrightarrow \underset{\text{бутен-2}}{CH_3-CH=CH-CH_3} + ZnBr_2$$

Физические свойства

Первые три представителя гомологического ряда алкенов — газы, вещества состава C_5H_{10}—$C_{16}H_{32}$ — жидкости, высшие алкены — твердые вещества.

Температуры кипения и плавления закономерно повышаются при увеличении молекулярной массы соединений.

Химические свойства

Реакции присоединения

Напомним, что отличительной чертой представителей непредельных углеводородов — алкенов является способность вступать в реакции присоединения. Большинство этих реакций протекает по механизму *электрофильного присоединения*.

1. **Гидрирование алкенов.** Алкены способны присоединять водород в присутствии катализаторов гидрирования — металлов — платины, палладия, никеля:

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

Эта реакция протекает и при атмосферном и при повышенном давлении и не требует высокой температуры, так как является экзотермической. При повышении температуры на тех же катализаторах может пойти обратная реакция — дегидрирование.

2. **Галогенирование (присоединение галогенов).** Взаимодействие алкена с бромной водой или раствором брома в органическом растворителе (CCl_4) приводит к быстрому обесцвечиванию этих растворов в результате присоединения молекулы галогена к алкену и образования дигалогеналканов:

$$CH_2=CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромэтан}}{CH_2Br-CH_2Br}$$

Марковников Владимир Васильевич (1837—1904)

Русский химик-органик. Сформулировал (1869) правила о направлении реакций замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации в зависимости от химического строения. Исследовал (с 1880 г.) состав нефти, заложил основы нефтехимии как самостоятельной науки. Открыл (1883) новый класс органических веществ — циклопарафины (нафтены).

3. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводорода).

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} + HBr \longrightarrow \underset{\text{2-бромпропан}}{CH_3{-}CHBr{-}CH_3}$$

Реакция присоединения галогеноводорода более подробно будет рассмотрена ниже. Эта реакция подчиняется ***правилу Марковникова***:

При присоединении галогеноводорода к алкену водород присоединяется к более гидрированному атому углерода, т. е. атому, при котором находится больше атомов водорода, а галоген — к менее гидрированному.

4. Гидратация (присоединение воды). Гидратация алкенов приводит к образованию спиртов. Например, присоединение воды к этену лежит в основе одного из промышленных способов получения этилового спирта:

$$\underset{\text{этен}}{CH_2{=}CH_2} + H_2O \xrightarrow{t,\ H_3PO_4} \underset{\text{этанол}}{CH_3{-}CH_2OH}$$

Обратите внимание на то, что первичный спирт (с гидроксигруппой при первичном углероде) образуется только при гидратации этена. При гидратации пропена или других алкенов образуются вторичные спирты.

$$\underset{\text{пропен}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{пропанол-2}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}{-}CH_3}$$

Эта реакция также протекает в соответствии с правилом Марковникова — катион водорода присоединяется к более гидрированному атому углерода, а гидроксигруппа — к менее гидрированному.

5. **Полимеризация.** Особым случаем присоединения является реакция полимеризации алкенов:

$$\underset{\text{этен}}{nCH_2{=}CH_2} \xrightarrow{\text{УФ-свет, R}^{\bullet}} \underset{\text{полиэтилен}}{(\ldots{-}CH_2{-}CH_2{-}\ldots)_n}$$

Эта реакция присоединения протекает по свободнорадикальному механизму.

Реакции окисления

Как и любые органические соединения, алкены горят в кислороде с образованием CO_2 и H_2O:

$$CH_2{=}CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

В общем виде:

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + nH_2O$$

В отличие от алканов, которые устойчивы к окислению в растворах, алкены легко окисляются под действием водных растворов перманганата калия. В нейтральных или слабощелочных растворах происходит окисление алкенов до диолов (двухатомных спиртов), причем гидроксильные группы присоединяются к тем атомам, между которыми до окисления существовала двойная связь:

$$\underset{\text{этилен}}{CH_2{=}CH_2} + [O] + H_2O \longrightarrow \underset{\text{этандиол-1,2 этиленгликоль}}{\begin{array}{c} CH_2{-}CH_2 \\ |\qquad\;\; | \\ OH\quad\;\; OH \end{array}}$$

Как вы уже знаете, непредельные углеводороды — алкены способны вступать в реакции присоединения. Большинство этих реакций протекает по механизму *электрофильного присоединения.*

Электрофильное присоединение

Электрофильные реакции — это реакции, протекающие под действием электрофилов — частиц, имеющих недостаток электронной плотности, например незаполненную орбиталь. Простейшей

электрофильной частицей является катион водорода. Известно, что атом водорода имеет один электрон на 1*s*-орбитали. Катион водорода образуется, когда атом теряет этот электрон, таким образом, у катиона водорода вообще отсутствуют электроны:

$$H\cdot - 1e^- \longrightarrow H^+$$

При этом катион имеет достаточно высокое сродство к электрону. Сочетание этих факторов делает катион водорода достаточно сильной электрофильной частицей.

Образование катиона водорода возможно при электролитической диссоциации кислот:

$$HBr \longrightarrow H^+ + Br^-$$

Именно по этой причине многие электрофильные реакции идут в присутствии и с участием кислот.

Электрофильные частицы, как уже говорилось раньше, действуют на системы, содержащие области повышенной электронной плотности. Примером такой системы может являться кратная (двойная или тройная) углерод-углеродная связь.

Вы уже знаете, что атомы углерода, между которыми образована двойная связь, находятся в состоянии sp^2-гибридизации. Негибридизованные *p*-орбитали соседних атомов углерода, находящиеся в одной плоскости, перекрываются, образуя π-связь, которая менее прочна, чем σ-связь, и, что наиболее существенно, легко поляризуется под действием внешнего электрического поля. Это означает, что при приближении положительно заряженной частицы электроны π-связи смещаются в ее сторону и образуется так называемый π-комплекс.

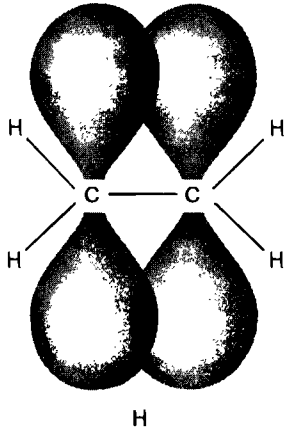
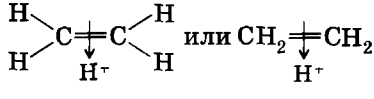


Рис. 14. *Образование π-комплекса*

Получается π-комплекс и при присоединении катиона водорода к π-связи. Катион водорода как бы натыкается на выступающую из плоскости молекулы электронную плотность π-связи и присоединяется к ней (рис. 14).



На следующей стадии происходит полное смещение электронной пары π-связи к одному из атомов углерода, что приво-

дит к появлению на нем неподеленной пары электронов. Орбиталь атома углерода, на которой находится эта пара, и незаполненная орбиталь катиона водорода перекрываются, что приводит к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. У второго атома углерода при этом остается незаполненная орбиталь, т. е. положительный заряд:

$$CH_2^{+}—CH_3$$

Образовавшаяся частица называется карбокатионом, так как она содержит положительный заряд на атоме углерода.

Эта частица может соединиться с каким-либо анионом, частицей, имеющей неподеленную электронную пару, т. е. *нуклеофилом*:

$$Nu^- + CH_2^{+}—CH_3 \longrightarrow Nu—CH_2—CH_3$$

Рассмотрим механизм реакции электрофильного присоединения на примере гидробромирования (присоединения бромоводорода) этена:

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{раствор}} CHBr—CH_3$$

Реакция начинается с образования электрофильной частицы — катиона водорода, которое происходит в результате диссоциации молекулы бромоводорода:

$$HBr \longrightarrow H^+ + Br^-$$

Катион водорода атакует π-связь, образуя π-комплекс, который быстро преобразуется в карбокатион:

$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_2^{+}—CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow H^+$$

Карбокатион реагирует с нуклеофилом — бромид-ионом, образуя молекулу бромэтана:

$$CH_2^{+}—CH_3 + Br^- \longrightarrow CH_2Br—CH_3$$

Теперь рассмотрим более сложный случай.

Реакция присоединения бромоводорода к этену протекает однозначно, а взаимодействие бромоводорода с пропеном теоретически может дать два продукта: 1-бромпропан и 2-бромпропан. Данные эксперимента показывают, что в основном получается 2-бромпропан.

$$CH_3—CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3—CHBr—CH_3$$

2-бромпропан

Для того чтобы объяснить это, нам придется рассмотреть промежуточную частицу — карбокатион.

Присоединение катиона водорода к пропену может привести к образованию двух карбокатионов: если катион водорода присоединится к первому атому углерода, к атому, который находится на конце цепи, то положительный заряд окажется у второго, т. е. в центре молекулы (1); если присоединится ко второму, то положительный заряд окажется у первого атома (2).

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3{-}CH^+{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH_2}} \qquad (1)$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2^+ \qquad (2)$$

Преимущественное направление реакции будет зависеть от того, какого карбокатиона окажется больше в реакционной среде, что, в свою очередь, определяется устойчивостью карбокатиона. Эксперимент показывает преимущественное образование 2-бромпропана. Это означает, что в большей степени происходит образование карбокатиона (1) с положительным зарядом на центральном атоме.

Большая устойчивость этого карбокатиона объясняется тем, что положительный заряд на центральном атоме углерода компенсируется положительным индуктивным ($+I$) эффектом двух метильных групп:

$$CH_3 \longrightarrow CH^+ \longleftarrow CH_3$$

суммарный эффект которых выше, чем $+I$-эффект одной этильной группы:

$$CH_3 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2^+$$

Закономерности реакций гидрогалогенирования алкенов были изучены известным русским химиком В. В. Марковниковым, учеником А. М. Бутлерова, который, как это уже было сказано выше, сформулировал правило, носящее его имя.

Это правило было установлено эмпирически, т. е. опытным путем. В настоящее время мы можем привести вполне убедительное его объяснение.

Интересно, что правилу Марковникова подчиняются и другие реакции электрофильного присоединения, поэтому будет правильно сформулировать его в более общем виде.

В реакциях электрофильного присоединения электрофил (частица с незаполненной орбиталью) присоединяется к более гидрированному атому углерода, а нуклеофил (частица с неподеленной парой электронов) — к менее гидрированному.

Полимеризация

Особым случаем реакции присоединения является ***реакция полимеризации*** алкенов и их производных. Эта реакция протекает по механизму свободнорадикального присоединения:

$$\underset{\text{этен}}{nCH_2{=}CH_2} \xrightarrow{\text{УФ-свет, R}^{\bullet}} \underset{\text{полиэтилен}}{(\ldots{-}CH_2{-}CH_2{-}\ldots)_n}$$

Полимеризацию проводят в присутствии инициаторов — перекисных соединений, которые являются источником свободных радикалов. Перекисными соединениями называют вещества, молекулы которых включают группу —O—O—. Простейшим перекисным соединением является перекись водорода HOOH.

При температуре 100 °C и давлении 100 МПа происходит гомолиз неустойчивой кислород-кислородной связи и образование радикалов — инициаторов полимеризации:

$$RO{-}OR \longrightarrow 2RO^{\bullet}$$

Под действием радикалов $RO^{\bullet}$ происходит инициирование полимеризации, которая развивается как реакция свободнорадикального присоединения:

$$RO^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow ROCH_2CH_2^{\bullet}$$

$$ROCH_2CH_2^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow ROCH_2CH_2{-}\ CH_2CH_2^{\bullet}$$

$$ROCH_2CH_2{-}CH_2CH_2^{\bullet} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow ROCH_2CH_2{-}\ CH_2CH_2{-}CH_2CH_2^{\bullet}$$

В общем виде реакцию развития цепи можно записать следующим образом:

$$ROCH_2CH_2^{\bullet} + nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow RO(CH_2CH_2)_n{-}CH_2CH_2^{\bullet}$$

Рост цепи прекращается, когда в реакционной смеси происходит рекомбинация радикалов — полимерной цепи и радикалов $RO^{\bullet}$ или $ROCH_2CH_2^{\bullet}$.

При помощи реакции свободнорадикальной полимеризации веществ, содержащих двойную связь, получают большое количество высокомолекулярных соединений:

$$\underset{\substack{\text{пропен}\\ \text{пропилен}}}{n\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{=}CH_2} \xrightarrow{\text{УФ-свет, R}^{\bullet}} \underset{\text{полипропилен}}{\left(\ldots{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\ldots\right)_n}$$

Применение алкенов с различными заместителями (R) дает возможность синтезировать богатый ассортимент полимерных материалов с широким набором свойств.

$$n\underset{\underset{R}{|}}{CH}{=}CH_2 \xrightarrow{\text{УФ-свет, R}\cdot} (\ldots{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\ldots)_n$$

$$n\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{=}CH_2 \xrightarrow{\text{УФ-свет, R}\cdot} \left(\ldots{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\ldots\right)_n$$

винилбензол
стирол

полистирол

$$n\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{=}CH_2 \xrightarrow{\text{УФ-свет, R}\cdot} \left(\ldots{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\ldots\right)_n$$

хлорэтен
винилхлорид

поливинилхлорид
(ПВХ)

$$n\underset{\underset{O-C(=O)-CH_3}{|}}{CH}{=}CH_2 \xrightarrow{\text{УФ-свет, R}\cdot} \left(\ldots{-}\underset{\underset{O-C(=O)-CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\ldots\right)_n$$

винилацетат

поливинилацетат (ПВА)

$$n\underset{\underset{C(=O)-O-CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow{\text{УФ-свет, R}\cdot} \left(\ldots{-}\underset{\underset{C(=O)-O-CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}CH_2{-}\ldots\right)_n$$

метиловый эфир
2-метилпропеновой
(метакриловой) кислоты
метилметакрилат

полиметилметакрилат
(плексиглас) —
органическое стекло

Все эти полимерные соединения находят широкое применение в самых разных областях человеческой деятельности — промышленности, медицине, используются для изготовления оборудования биохимических лабораторий, некоторые являются полупродуктами для синтеза других высокомолекулярных соединений.

Окисление

Вы уже знаете, что в нейтральных или слабощелочных растворах происходит окисление алкенов до диолов (двухатомных спиртов):

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} + 2MnO_2 + 2KOH$$

этандиол-1,2
этиленгликоль

В кислой среде (подкисленный серной кислотой раствор) происходит полное разрушение двойной связи и превращение атомов углерода, между которыми существовала двойная связь, в атомы углерода карбоксильной группы:

$$\underset{\text{бутен-2}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{уксусная кислота}}{2CH_3{-}COOH}$$

$$5CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 10CH_3{-}COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$$

Если двойная связь находится на конце молекулы (например, в случае бутена-1), то одним из продуктов окисления должна оказаться муравьиная кислота — вещество, которое легко окисляется до углекислого газа и воды:

$$\underset{\text{бутен-1}}{CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{пропионовая кислота}}{CH_3{-}CH_2{-}COOH} + [HCOOH] \xrightarrow{[O]}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}COOH + CO_2 + H_2O$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}COOH + CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

Если в молекуле алкена атом углерода при двойной связи содержит два углеводородных заместителя (например, 2-метилбутен-2), то при его окислении происходит образование кетона, так как превращение такого атома в атом карбоксильной группы невозможно без разрыва С—С связи, относительно устойчивой в этих условиях:

$$\underset{\text{2-метилбутен-2}}{(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{кетон}}{(CH_3)_2C{=}O} + \underset{\text{кислота}}{CH_3{-}COOH}$$

$$5(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5(CH_3)_2C{=}O + 5CH_3COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 9H_2O$$

Деструктивное окисление алкенов можно применять для определения их структуры. Так, например, если при окислении некоторого алкена получены уксусная и пропионовая кислоты:

$$C_nH_{2n} \xrightarrow{[O]} CH_3COOH + CH_3—CH_2—COOH,$$

это означает, что окислению подвергся пентен-2:

$$\underset{\text{пентен-2}}{CH_3—CH_2—CH{=}CH—CH_3} \xrightarrow{[O]} CH_3—CH_2—COOH + HOOC—CH_3,$$

а если получены масляная (бутановая) кислота и углекислый газ:

$$C_nH_{2n}... \xrightarrow{[O]} CH_3—CH_2—CH_2—COOH + CO_2,$$

то исходный углеводород — пентен-1:

$$\underset{\text{пентен-1}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH{=}CH_2} \xrightarrow{[O]} CH_3—CH_2—CH_2—COOH + CO_2$$

Применение

Алкены широко используются в химической промышленности как сырье для получения разнообразных органических веществ и материалов (схемы 3 и 4).

Так, например, этен является исходным веществом для производства этанола, этиленгликоля, эпоксидов, дихлорэтана.

Большое количество этена перерабатывается в полиэтилен, который используется для изготовления упаковочной пленки, посуды, труб, электроизоляционных материалов.

Из пропена получают глицерин, ацетон, изопропанол, растворители. Полимеризацией пропена получают полипропилен, который по многим показателям превосходит полиэтилен: имеет более высокую температуру плавления, химическую устойчивость.

В настоящее время из полимеров — аналогов полиэтилена производят волокна, обладающие уникальными свойствами. Так, например, волокно из полипропилена прочнее всех известных синтетических волокон.

Материалы, изготовленные из этих волокон, являются перспективными и находят все большее применение в разных областях человеческой деятельности.

Схема 3. Применение этилена

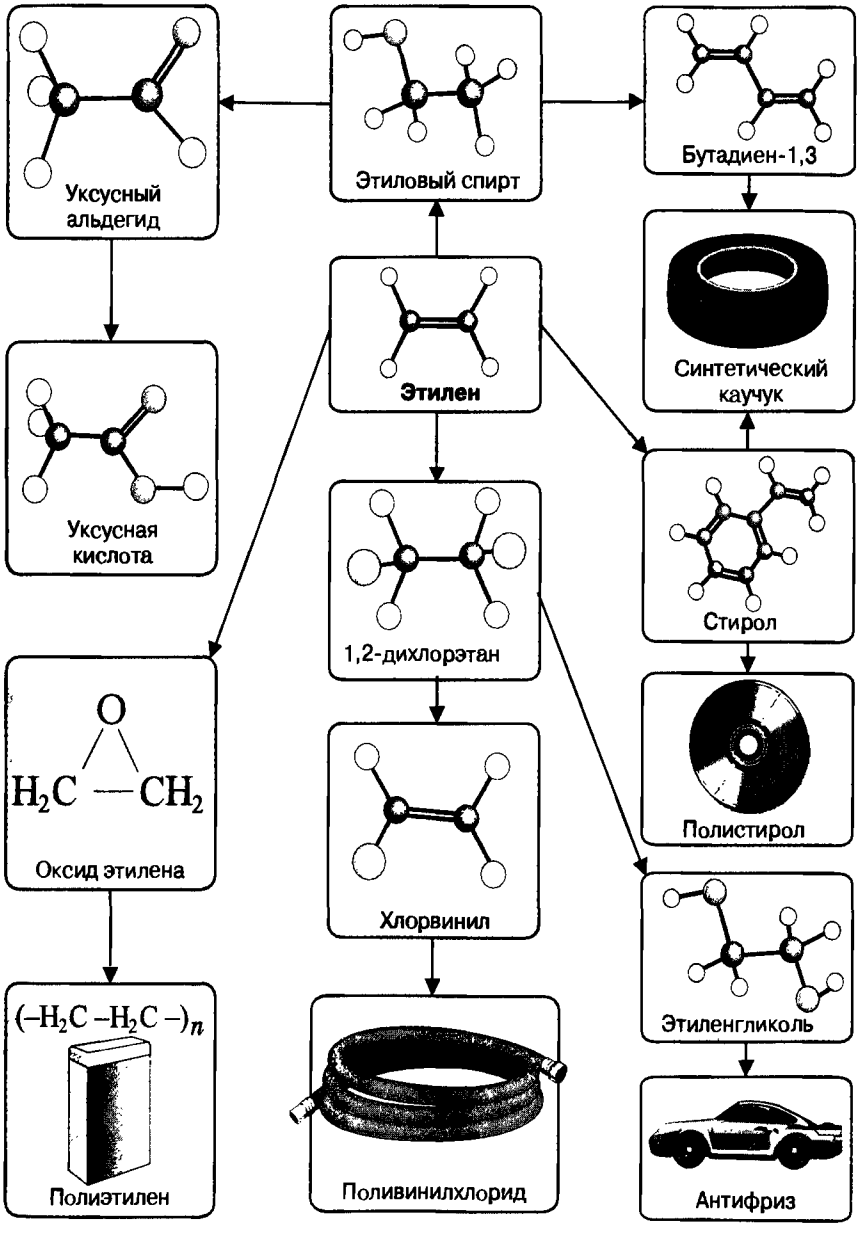
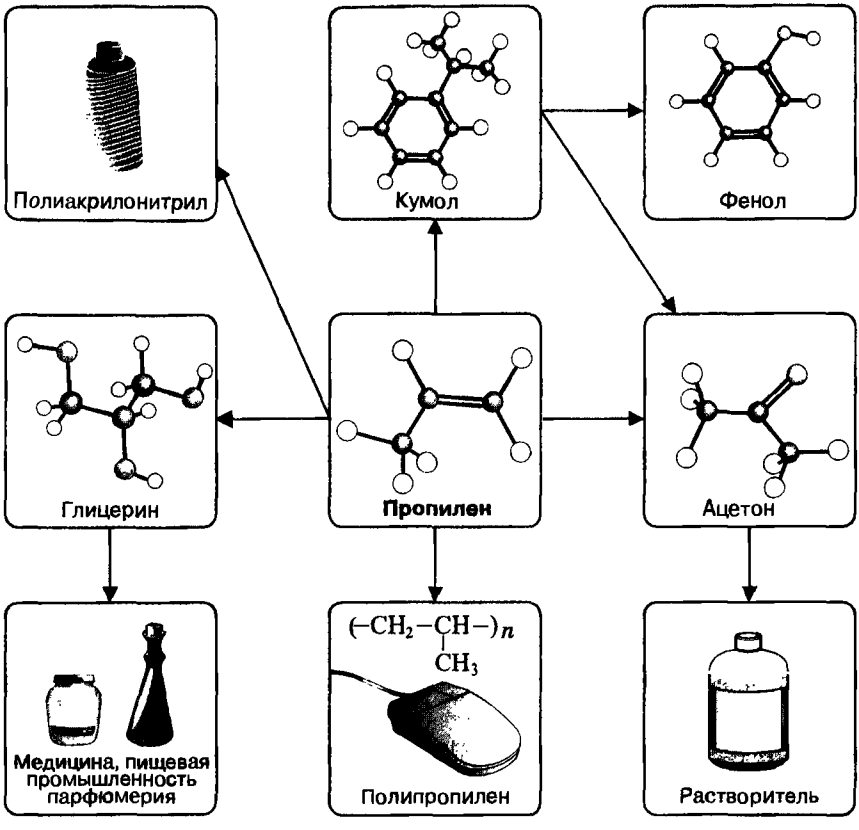


Схема 4. **Применение пропилена**



1. Какие виды изомерии характерны для алкенов? Напишите формулы возможных изомеров пентена-1.
2. Из каких соединений может быть получен: а) изобутен (2-метилпропен); б) бутен-2; в) бутен-1? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Расшифруйте следующую цепочку превращений. Назовите соединения А, Б, В.

а) $CH_3—CH_2—CH=CH_2 \xrightarrow{HCl} A \xrightarrow{KOH\ (C_2H_5OH)} Б \xrightarrow{KMnO_4,\ H_2O} В$

б) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2Br \xrightarrow{KOH\ (C_2H_5OH)} A \xrightarrow{HBr} Б$

4. Предложите способ получения 2-хлорпропана из 1-хлорпропана. Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Предложите способ очистки этана от примесей этилена. Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Приведите примеры реакций, с помощью которых можно различить предельные и непредельные углеводороды.
7. На полное гидрирование 2,8 г алкена израсходовано 0,896 л водорода (н. у.). Какова молекулярная масса и структурная формула этого соединения, имеющего нормальную цепь углеродных атомов?
8. Какой газ находится в цилиндре (этен или пропен), если известно, что на полное сгорание 20 см^3 этого газа потребовалось 90 см^3 (н. у.) кислорода?

9*. При реакции алкена с хлором в темноте образуется 25,4 г дихлорида, а при реакции этого алкена той же массы с бромом в тетрахлорметане — 43,2 г дибромида. Установите все возможные структурные формулы исходного алкена.

§ 13 Алкины

Строение

Алкины — ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, одну тройную связь между атомами углерода и соответствующие общей формуле C_nH_{2n-2}.

Атомы углерода, между которыми образована тройная связь, находятся в состоянии *sp*-гибридизации (рис. 15). Это означает, что в гибридизации участвует одна *s*- и одна *p*-орбиталь, а две *p*-орбитали остаются негибридизованными. Перекрывание гибридных орбиталей приводит к образованию σ-связи, а за счет негибридизованных *p*-орбиталей соседних атомов

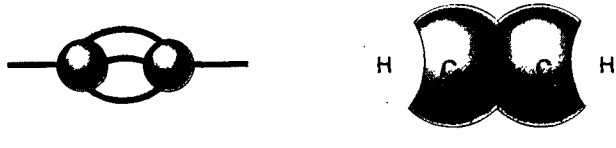


Рис. 15. *Модели молекулы этина (ацетилена)*

углерода образуются две π-связи. Таким образом, тройная связь состоит из одной σ- и двух π-связей.

Все гибридные орбитали атомов, между которыми образована двойная связь, а также заместители при них (в случае этина — атомы водорода) лежат на одной прямой, а плоскости π-связей перпендикулярны друг другу (см. рис. 6).

Тройная углерод-углеродная связь с длиной 0,120 нм короче двойной, энергия тройной связи больше, т. е. она является более прочной.

Гомологический ряд этина

Неразветвленные алкины составляют гомологический ряд этина (ацетилена):

C_2H_2 — этин, C_3H_4 — пропин, C_4H_6 — бутин, C_5H_8 — пентин, C_6H_{10} — гексин и т. д.

Изомерия и номенклатура

Для алкинов, так же как и для алкенов, характерна структурная изомерия: изомерия углеродного скелета и изомерия положения кратной связи. Простейший алкин, для которого характерны структурные изомеры положения кратной связи класса алкинов, — это бутин:

$CH_3—CH_2—C{\equiv}CH$ бутин-1

$CH_3—C{\equiv}C—CH_3$ бутин-2

Изомерия углеродного скелета у алкинов возможна, начиная с пентина:

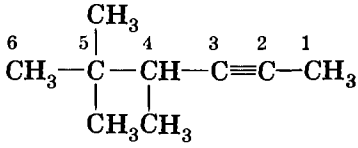
$CH_3—CH_2—CH_2—C{\equiv}CH$ пентин-1

$CH_3—CH(CH_3)—C{\equiv}CH$ 3-метилбутин-1

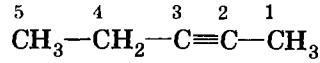
Так как тройная связь предполагает линейное строение углеродной цепи, геометрическая (*цис-транс-*) изомерия в случае алкинов невозможна.

Наличие тройной связи в молекулах углеводородов этого класса отражается суффиксом **-ин**, а ее положение в цепи — номером атома углерода.

Например:

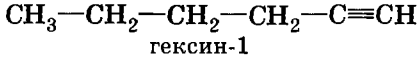


4,5,5-*триметил*гекс**ин-2**

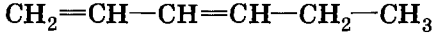


пент**ин-2**

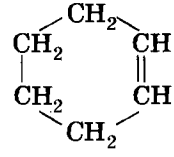
Алкинам изомерны соединения некоторых других классов. Так, химическую формулу C_6H_{10} имеют гексин (алкин), гексадиен (алкадиен) и циклогексен (циклоалкен):



гексин-1



гексадиен-1,3



циклогексен

Получение

1. **Метановый способ.** Нагревание метана до температуры 1500 °С приводит к образованию ацетилена. Эта реакция эндотермична. При высокой температуре происходит смещение равновесия в сторону образования ацетилена:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} C_2H_2 + 3H_2$$

Продукты (газовую смесь) необходимо быстро охладить, чтобы предотвратить разложение образовавшегося ацетилена.

2. **Карбидный способ.** Давно известным и достаточно удобным способом получения этина является гидролиз (обменное взаимодействие веществ с водой) некоторых карбидов, например гидролиз карбида кальция:

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

Карбид кальция получают взаимодействием оксида кальция, образовавшегося при обжиге (термическом разложении) карбоната кальция, с углем:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t} CaO + CO_2$$
$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

3. Способ дегидрогалогенирования. При воздействии на дибромпроизводное, в котором атомы галогенов находятся при соседних атомах углерода (или при одном и том же атоме), спиртового раствора щелочи происходит отщепление двух молекул галогеноводорода (дегидрогалогенирование) и образование тройной связи:

$$\underset{\text{2,3-дибромбутан}}{CH_3-\overset{Br}{\overset{|}{C}}H-\overset{Br}{\overset{|}{C}}H-CH_3} + 2KOH \xrightarrow{\text{спирт}, t}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{бутин-2}}{CH_3-C\equiv C-CH_3} + 2KBr + 2H_2O$$

$$\underset{\text{2,2-дибромпропан}}{CH_3-\overset{Br}{\overset{|}{\underset{Br}{\underset{|}{C}}}}-CH_3} + 2KOH \xrightarrow{\text{спирт}, t} \underset{\text{пропин}}{CH_3-C\equiv CH} + 2KBr + 2H_2O$$

Физические свойства

Температуры кипения и плавления алкинов, так же как и алкенов, закономерно повышаются при увеличении молекулярной массы соединений.

Алкины имеют специфический запах. Они лучше растворяются в воде, чем алканы и алкены.

Химические свойства

Реакции присоединения

Алкины относятся к непредельным соединениям и вступают в реакции присоединения. В основном это реакции *электрофильного присоединения.*

1. Галогенирование (присоединение молекулы галогена). Алкин способен присоединить две молекулы галогена (хлора, брома).

$$CH\equiv CH + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2-дибромэтен}}{CHBr=CHBr}$$

$$CHBr=CHBr + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,1,2,2-тетрабромэтан}}{CHBr_2-CHBr_2}$$

2. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводорода). Реакция присоединения галогеноводорода, протекающая по электрофильному механизму, также идет в две стадии, причем на обеих стадиях выполняется правило Марковникова:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + HBr \longrightarrow \underset{\text{2-бромпропен}}{CH_3{-}CBr{=}CH_2}$$

$$CH_3{-}CBr{=}CH_2 + HBr \longrightarrow \underset{\text{2,2-дибромпропан}}{CH_3{-}CBr_2{-}CH_3}$$

3. Гидратация (присоединение воды). Большое значение для промышленного синтеза кетонов и альдегидов имеет реакция присоединения воды (гидратация), которую называют *реакцией Кучерова*:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4,\ H_2SO_4} CH_3{-}\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O$$

4. Гидрирование алкинов. Алкины присоединяют водород в присутствии металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni):

$$R{-}C{\equiv}C{-}R + H_2 \xrightarrow{Pt} R{-}CH{=}CH{-}R$$

$$R{-}CH{=}CH{-}R + H_2 \xrightarrow{Pt} R{-}CH_2{-}CH_2{-}R$$

Так как тройная связь содержит две реакционноспособные π-связи, алкины присоединяют водород в две ступени.

Тримеризация

При пропускании этина над активированным углем образуется смесь продуктов, одним из которых является бензол:

$$3CH{\equiv}CH \xrightarrow{C_{акт},\ 400\ ^\circ C}$$

бензол

Окисление алкинов

Этин (ацетилен) горит в кислороде с выделением очень большого количества теплоты:

$$2C_2H_2 + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O + 2600\ кДж$$

На этой реакции основано действие кислород-ацетиленовой горелки, пламя которой имеет очень высокую температуру (бо-

лее 3000 °С), что позволяет использовать ее для резки и сварки металлов.

На воздухе ацетилен горит коптящим пламенем, так как содержание углерода в его молекуле выше, чем в молекулах этана и этена.

Алкины, как и алкены, обесцвечивают подкисленные растворы перманганата калия, при этом происходит разрушение кратной связи.

Механизм реакций электрофильного присоединения к алкинам

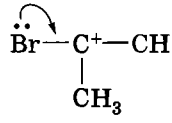
Давайте рассмотрим, почему бромоводород присоединяется к алкинам в соответствии с правилом Марковникова.

Предпочтительное присоединение катиона водорода (электрофильной частицы) к более гидрированному атому углерода определяется большей устойчивостью катиона $CH_3 \longrightarrow C^+{=}CH_2$, стабилизированного положительным индуктивным эффектом метильной группы (см. § 9), по сравнению с карбокатионом $CH_3{-}CH{=}CH^+$, в котором донорное влияние метильной группы на углерод с положительным зарядом ослаблено.

Для того чтобы определить направление присоединения второй молекулы бромоводорода, надо сравнить устойчивость следующих карбокатионов:

(а) (б)

Частица (а) оказывается более устойчивой, так как атом брома обладает положительным мезомерным эффектом (орбиталь с неподеленной электронной парой брома перекрывается с незаполненной орбиталью атома углерода), который может проявиться только в том случае, если атом брома присоединен непосредственно к атому углерода, обладающему незаполненной орбиталью, т. е. несущему положительный заряд:



Гидратация (присоединение воды). Вода присоединяется к ацетилену в присутствии солей двухвалентной ртути в кислой среде с образованием непредельного спирта — енола.

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4,\ H_2SO_4} \underset{\text{енол}}{CH_2{=}CH{-}OH}$$

Получившийся енол немедленно превращается в альдегид:

$$CH_2{=}CH{-}OH \longrightarrow CH_3{-}C\begin{matrix}{=}O\\{-}H\end{matrix}$$

альдегид

Явление взаимопревращения енолов и альдегидов (енолов и кетонов) называется *кето-енольной таутомерией* и будет более подробно рассмотрено в § 18 «Альдегиды и кетоны».

Только при гидратации этина образуется альдегид. В случае алкинов с более длинной цепью в соответствии с правилом Марковникова будет происходить образование енола с гидроксигруппой при менее гидрированном атоме углерода (водород присоединяется к крайнему атому углеродной цепи). Такие енолы превращаются в кетоны:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4,\ H_2SO_4} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}CH_2$$

енол

$$CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

кетон

Димеризация

Помимо тримеризации ацетилена, возможна его димеризация. Под действием солей одновалентной меди образуется винилацетилен.

$$2HC{\equiv}CH \longrightarrow HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

бутен-1-ин-3
винилацетилен

Это вещество используется для получения хлоропрена:

$$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + HCl \xrightarrow{CuCl} H_2C{=}CCl{-}CH{=}CH_2,$$

хлоропрен

полимеризацией которого получают хлоропреновый каучук:

$$nH_2C{=}CCl{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (\ldots{-}H_2C{-}CCl{=}CH{-}CH_2{-}\ldots)_n$$

Взаимодействие с основаниями

При взаимодействии с сильными основаниями (например, амидом натрия) алкины, содержащие тройную связь на конце молекулы (т. е. атом водорода, присоединенный к атому углерода в *sp*-гибридизации), теряют катион водорода и образуют соли — ацетилениды:

$$HC{\equiv}CH + NaNH_2 \longrightarrow HC{\equiv}CNa + NH_3$$

амид натрия — ацетиленид натрия

Таким образом, можно сказать, что алкины проявляют свойства кислоты.

Неподеленная электронная пара, находящаяся на гибридной орбитали атома углерода в состоянии *sp*-гибридизации, лучше удерживается ядром, чем в случае sp^3-гибридизации, что приводит к более высокой кислотности алкинов.

Способность атома водорода, находящегося при тройной связи, замещаться на металл применяют для отделения алкинов с тройной связью на конце молекулы от всех остальных алкинов:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow CH_3{-}C{\equiv}CAg + 2NH_3 + H_2O$$

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow \text{реакция не идет}$$

Смесь алкинов пропускают через аммиачный раствор оксида серебра. Образовавшаяся соль выпадает в осадок. Ее отфильтровывают и разлагают кислотой.

Следует отметить, что полученная соль серебра и подобные ей соединения меди взрывоопасны.

Способность ацетиленидов реагировать с галогенопроизводными используют для синтеза соединений, содержащих тройную связь:

$$CH_3C{\equiv}CH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3C{\equiv}CNa + NH_3$$

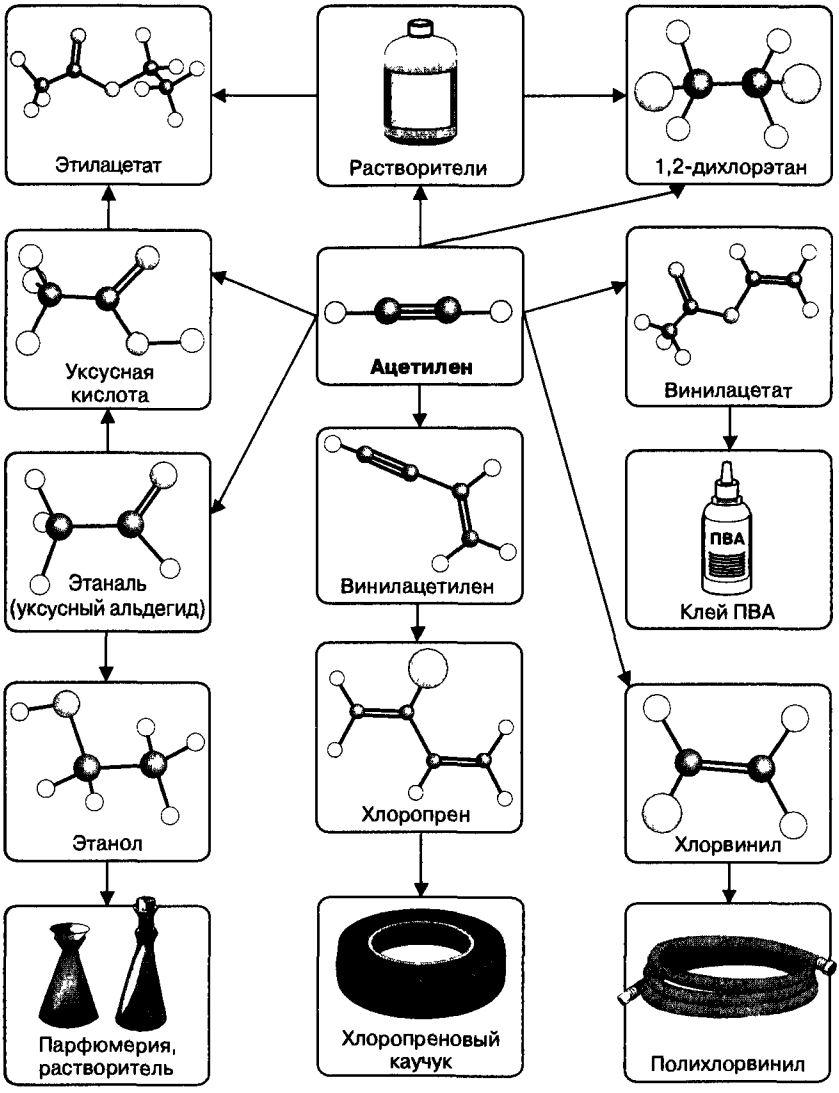
$$CH_3C{\equiv}CNa + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3C{\equiv}C{-}CH_2CH_3 + NaBr$$

Применение

Алкины являются сырьем для производства большого количества органических соединений и материалов: альдегидов, кетонов, растворителей (тетрагалогенэтанов), исходных веществ для получения синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров (схема 5).

Ацетилен является ценнейшим горючим с очень высокой теплотой горения.

Схема 5. **Применение ацетилена**



?

1. Возможна ли для алкинов *цис-транс*-изомерия?
2. Напишите все возможные формулы изомеров углеводорода состава C_5H_8, относящихся к классу алкинов.
3. Предложите способы получения ацетилена из неорганических веществ. Напишите уравнения соответствующих реакций.
4. Расшифруйте следующую цепочку превращений. Назовите соединения А, Б и В.

а) $C_3H_4 \xrightarrow{H_2\ (1\ моль),\ Pt} A \xrightarrow{Br_2} Б \xrightarrow{KOH\ (спирт)} В$

б) $C_3H_4 \xrightarrow{H_2\ (2\ моль),\ Pt} A \xrightarrow{Cl_2,\ УФ\text{-}свет} Б \xrightarrow{KOH\ (спирт)} В$

в) $CaC_2 \xrightarrow{H_2O} A \xrightarrow{C_{акт},\ 400\ °C} Б$, $A \xrightarrow{CuCl,\ нагрев} В$

5. С помощью каких реагентов и при каких условиях можно получить бутин-2 из бутена-2? Запишите уравнения реакций.

6*. Почему во всех работах, связанных с ацетиленом, категорически запрещено применять медь или ее сплавы в реакторах, инструментах, коммуникациях и т. д.?

7*. При сжигании 2,48 г смеси пропана, пропена и пропина образовалось 4,03 г углекислого газа (н. у.). Сколько граммов воды получилось при этом?

8*. 3,92 л (н. у.) смеси газообразных алкена и алкина, содержащих одинаковое число атомов углерода, могут присоединить 40 г брома. Образовавшаяся при этом смесь имеет массу 47,2 г. Определите качественный и количественный (в процентах по объему) состав исходной смеси углеродов.

§ 14 Алкадиены

Строение алкадиенов

***Алкадиены** — ациклические углеводороды, содержащие в молекуле, помимо одинарных связей, две двойные связи между атомами углерода и соответствующие общей формуле* C_nH_{2n-2}.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три вида диенов:

• алкадиены с *кумулированным* расположением двойных связей

$$CH_2{=}C{=}CH_2$$

• алкадиены с *сопряженными* двойными связями

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

• алкадиены с *изолированными* двойными связями

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

Эти три вида алкадиенов существенно отличаются друг от друга по строению и свойствам. Центральный атом углерода (атом, образующий две двойные связи) в алкадиенах с кумулированными связями находится в состоянии *sp*-гибридизации. Он образует две σ-связи, лежащие на одной прямой и направленные в противоположные стороны, и две π-связи, лежащие в перпендикулярных плоскостях. π-Связи образуются за счет негибридизованных *p*-орбиталей каждого атома углерода.

Свойства алкадиенов с изолированными двойными связями практически ничем не отличаются от свойств алкенов, разве что алкадиены вступают в соответствующие реакции в две ступени. Атомы углерода, образующие двойные связи, находятся в sp^2-гибридизации.

Свойства алкадиенов с сопряженными связями весьма специфичны, так как сопряженные π-связи существенно влияют друг на друга.

p-Орбитали, образующие сопряженные π-связи, фактически составляют единую систему (ее называют π-системой), так как *p*-орбитали соседних π-связей частично перекрываются (рис. 16).

Длины двойных связей (1 и 3) составляют 0,137 нм (двойная связь в алкенах — 0,132 нм), а одинарной (2) — 0,146 нм (0,154 нм у алканов). Таким образом, можно считать, что кратность связей 1 и 3 несколько меньше двух, а связи 2 больше единицы.

Иногда алкадиены с сопряженными связями изображают следующим образом:

$$CH_2{\cdots}CH{\cdots}CH{\cdots}CH_2$$

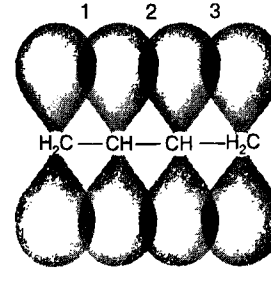


Рис. 16. *Образование системы сопряженных π-связей в бутадиене-1,3*

Изомерия и номенклатура

Для алкадиенов характерна как структурная изомерия, так и *цис-транс*-изомерия.

Структурная изомерия:

• *изомерия углеродного скелета*:

$CH_3—CH=CH—CH=CH_2$

пентадиен-1,3

$CH_2=C(CH_3)—CH=CH_2$

2-метилбутадиен-1,3
изопрен

• *изомерия положения кратных связей*:

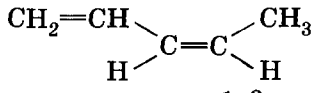
$CH_2=CH—CH=CH_2$

бутадиен-1,3

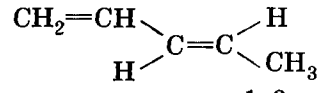
$CH_2=C=CH—CH_3$

бутадиен-1,2

***Цис-транс*-изомерия** (пространственная или геометрическая), например:



цис-пентадиен-1, 3



транс-пентадиен-1, 3

Алкадиены изомерны соединениям классов алкинов и циклоалкенов (см. § 13 «Алкины»).

При формировании названия алкадиена указывают номера двойных связей. Главная цепь должна обязательно содержать обе кратные связи.

Например:

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{C}(CH_2—CH_3)—\overset{3}{CH_2}—\overset{4}{CH}=\overset{5}{CH}—\overset{6}{CH_3}$$

2-*этил*гексадиен-1,4

Получение

1. Метод Лебедева. В 1932 г. в нашей стране было налажено производство бутадиена из этилового спирта методом, разработанным С. В. Лебедевым. В основе метода лежит реакция

$$2CH_3—CH_2—OH \xrightarrow{425\ ^\circ C,\ Al_2O_3,\ ZnO} CH_2=CH—CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$$

Советский химик, академик. Основные научные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных углеводородов. Получил (1928) синтетический каучук полимеризацией 1,3-бутадиена под действием натрия.

Этиловый спирт одновременно претерпевает и дегидратацию, и дегидрирование.

2. **Способ дегидрирования.** Одним из самых распространенных способов получения бутадиена-1,3 является двухстадийное каталитическое дегидрирование *н*-бутана:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

На первой стадии этого процесса образуется как бутен-1, так и бутен-2.

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{550\text{—}600\ ^\circ C,\ Al_2O_3,\ Cr_2O_3} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{550\text{—}600\ ^\circ C,\ Al_2O_3,\ Cr_2O_3} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2$$

Образовавшиеся изомерные бутены подвергают дальнейшей обработке:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{500\text{—}600\ ^\circ C,\ MgO,\ ZnO} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{500\text{—}600\ ^\circ C,\ MgO,\ ZnO} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

Не менее важное, чем бутадиен-1,3, другое соединение — изопрен (2-метилбутадиен-1,3) получают аналогичным способом — дегидрированием 2-метилбутана:

$$CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t,\ Al_2O_3,\ Cr_2O_3} CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

3. **Способ дегидрогалогенирования.** Для получения алкадиенов можно применять стандартный способ создания кратных связей — дегидрогалогенирование, известное вам еще по теме «Алкены».

При действии на дибромалканы спиртового раствора щелочи происходит отщепление двух молекул галогеноводорода и образование двух двойных связей:

$$\underset{\text{1,4-дибромбутан}}{Br-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Br} + 2KOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH-CH{=}CH_2} + 2KBr + 2H_2O$$

$$\underset{\text{1,3-дибромбутан}}{Br-CH_2-CH_2-CH(Br)-CH_3} + 2KOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{бутадиен-1,3}}{CH_2{=}CH-CH{=}CH_2} + 2KBr + 2H_2O$$

Существенным является расположение галогенов в молекуле дигалогенида. Так, например, в случае 2,3-дибромбутана или 2,2-дибромпропана образуются соответствующие алкины (см. § 13 «Алкины»).

Физические свойства

В обычных условиях пропадиен-1,2, бутадиен-1,3 — газы, 2-метилбутадиен-1,3 — летучая жидкость. Алкадиены с изолированными двойными связями (простейший из них — пентадиен-1,4) — жидкости. Высшие диены — твердые вещества.

Химические свойства

Напомним, что свойства алкадиенов с изолированными двойными связями мало отличаются от свойств алкенов. Алкадиены с сопряженными связями обладают некоторыми особенностями.

1. **Реакции присоединения.** Алкадиены способны присоединять водород, галогены, галогеноводороды.

Особенностью присоединения к алкадиенам с сопряженными двойными связями является способность присоединять мо-

лекулы как в положения 1 и 2 (1,2-присоединение), так и в положения 1 и 4 (1,4-присоединение):

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2{-}\overset{\overset{Br}{|}}{C}H{-}\overset{\overset{Br}{|}}{C}H{-}CH{=}CH_2$$

1,2-присоединение

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \overset{\overset{Br}{|}}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{\overset{Br}{|}}{C}H_2$$

1,4-присоединение

Соотношение продуктов зависит от условий и способа проведения соответствующих реакций.

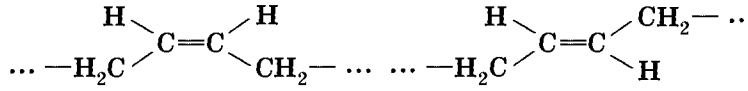
2. Реакции полимеризации. Важнейшим свойством диенов является способность полимеризоваться под воздействием катионов или свободных радикалов. Полимеризация этих соединений является основой получения синтетических каучуков.

$$nH_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (\ldots{-}H_2C{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\ldots)_n$$

бутадиен-1,3 — синтетический бутадиеновый каучук

Обратите внимание на то, что полимеризация сопряженных диенов протекает как 1,4-присоединение.

В этом случае двойная связь оказывается центральной в элементарном звене, а элементарное звено, в свою очередь, может принимать как *цис*-, так и *транс*-конфигурацию:



Рассмотрим причины, по которым в случае алкадиенов с сопряженными двойными связями возможно 1,4-присоединение на примере реакции гидробромирования (присоединения HBr).

Эта реакция протекает по механизму электрофильного присоединения и начинается с присоединения электрофильной частицы, катиона водорода, к молекуле алкадиена:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3{-}CH^+{-}CH{=}CH_2$$

Присоединение к этому карбокатиону иона Br^- приведет к продукту 1,2-присоединения:

$$CH_3{-}CH^+{-}CH{=}CH_2 + Br^- \longrightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH{=}CH_2$$

Положительный заряд на атоме углерода означает наличие незаполненной *p*-орбитали, которая может перекрываться с π-связью, перетягивая к себе электронную плотность. В результате этого происходит перемещение двойной связи в центр молекулы, а положительный заряд оказывается на крайнем атоме углерода:

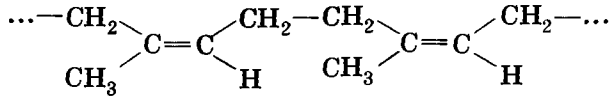
$$CH_3{-}CH^{+}{-}CH{=}CH_2 \longleftrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2^{+}$$

Обратите внимание на то, что мы встретились со случаем, когда одна и та же частица описывается двумя различными структурами, отличающимися друг от друга распределением электронной плотности. Присоединение аниона брома ко второму карбокатиону приведет к продукту 1,4-присоединения:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2^{+} + Br^{-} \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

Натуральный и синтетический каучуки. Резина

До конца 1930-х гг. в промышленности использовали натуральный каучук, выделяемый из млечного сока (латекса) некоторых растений-каучуконосов. Наиболее ценным каучуконосом является гевея, растущая в Латинской Америке. Исследования показали, что натуральный каучук представляет собой *цис*-полиизопрен, т. е. полимер, элементарные звенья которого соответствуют изопрену (2-метилбутадиену-1,3) и находятся в *цис*-конфигурации.



Каучук, в котором все элементарные звенья находятся или в цис-, или в транс-конфигурации, называется ***стереорегулярным.***

В середине прошлого века (Гудьир, 1839 г.) было обнаружено, что при нагревании каучука с серой (до 8%) образуется резина — эластичный материал, технические свойства которого гораздо лучше, чем у каучука. При нагревании с серой (вулканизации) происходит сшивание полимерных цепей за

счет сульфидных мостиков (рис. 17), что приводит к увеличению прочности, устойчивости к истиранию, к действию органических растворителей и других веществ.

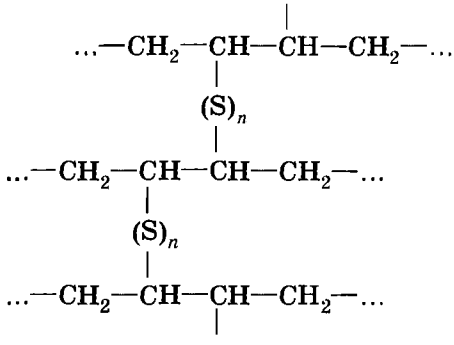


Рис. 17. *Схема строения вулканизированного каучука*

В связи с бурным ростом промышленного производства в начале XX в. возросла потребность в каучуке. И это заставило химиков искать пути получения синтетического каучука. Первые попытки были неудачными, так как при полимеризации диенов образовывались нестереорегулярные цепи (т. е. цепи, в которых элементарные звенья находились как в *цис*-, так и в *транс*-конфигурации). Получаемый каучук был похож на смолу, вулканизация его давала резину очень плохого качества.

Впервые технологически удобный способ синтеза полибутадиенового каучука был разработан русским химиком С. В. Лебедевым. В его основе лежала полимеризация бутадиена-1,3 с использованием катализатора — металлического натрия.

Это позволило получить полибутадиен с хорошими технологическими свойствами. Однако этот полимер был нестереорегулярным, и поэтому резина, полученная на его основе, была менее эластичной, чем резина природного каучука. Стереорегулярные полимеры (в том числе и изопреновые) научились получать лишь в 50-е гг. XX в.

Современная химическая промышленность вырабатывает несколько видов синтетического каучука. В качестве мономеров используют изопрен, бутадиен, хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3), стирол (винилбензол) и т. д. Большое распространение получили резины, произведенные на основе сополимеров алкадиенов с сопряженными двойными связями и производных алкенов.

Такие резины характеризуются высокой морозоустойчивостью, прочностью и эластичностью (бутадиен-стирольный), масло-бензостойкостью (бутадиен-нитрильный (нитрил — $CH_2{=}CH{-}CN$)), пониженной газопроницаемостью, устойчивостью к действию ультрафиолетового излучения, окислителей (бутилкаучук — сополимер изопрена и изобутилена).

?

1. Какие виды алкадиенов вы знаете? Приведите примеры.
2. Напишите формулы изомеров углеводорода C_6H_{10}, относящегося к классу алкадиенов.
3. Какие виды изомерии характерны для алкадиенов с сопряженными двойными связями? Приведите примеры.
4. При взаимодействии бутадиена-1,3 с бромом возможно образование разных соединений. Что это за соединения? Напишите уравнения соответствующих реакций.
5. Расшифруйте следующую цепочку превращений. Назовите соединения А, Б, В, Г.

   а) $Cl{-}CH_2CH_2CH_2CH_2{-}Cl \xrightarrow{KOH\ (спирт)} A \xrightarrow{HCl\ (1\ моль)} Б + В$

   б) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ 180\ °C} A \xrightarrow{Br_2\ (1\ моль)} Б + В \xrightarrow{Br_2} Г$

6*. При полном сжигании 0,1 моль ациклического углеводорода образуется 5,4 г воды и выделяется 8,96 л (н. у.) углекислого газа. При взаимодействии этого углеводорода с эквимолярным количеством брома при 40 °С образуется преимущественно дибромалкен симметричного строения с атомами брома на концах цепи. Определите строение исходного углеводорода.

§ 15 Циклоалканы

Циклоалканы относят к карбоциклическим углеводородам.

***Карбоциклическими углеводородами** называют вещества, молекулы которых содержат замкнутую цепь атомов углерода (цикл).*

Как вы уже знаете, карбоциклические соединения делятся на алициклические — циклы которых не содержат замкнутой системы сопряженных двойных связей, и ароматические — соединения, содержащие такую систему.

Строение

К алициклическим углеводородам относятся вещества многих классов: циклоалканы, циклоалкены, циклоалкадиены и т. д. Предметом нашего рассмотрения будут ***циклоалканы***.

Циклоалканы *— это циклические углеводороды, не содержащие в молекуле кратных связей и соответствующие общей формуле* C_nH_{2n}.

Все атомы углерода в циклоалканах находятся в sp^3-гибридизации; таким образом, можно сказать, что циклоалканы должны иметь насыщенный, предельный характер. Это справедливо не во всех случаях.

На свойства циклоалкана существенное влияние оказывает устойчивость цикла, непосредственно связанная с его размером.

Более устойчива углеродная цепь органического соединения, если валентный угол при атомах углерода близок к тетраэдрическому (109°28′). В цикле, состоящем из трех атомов углерода (равносторонний треугольник), валентный угол составляет 60°. Таким образом, отклонение каждой связи от нормального положения (угловое напряжение) составляет (109 – 60) : 2 = 24,5°! Это приводит к низкой устойчивости циклопропана (рис. 18).

Реакционная способность циклобутана несколько ниже, так как угловое напряжение (если предположить, что циклобутан — плоский квадрат) составляет (109 – 90) : 2 = 9,5°.

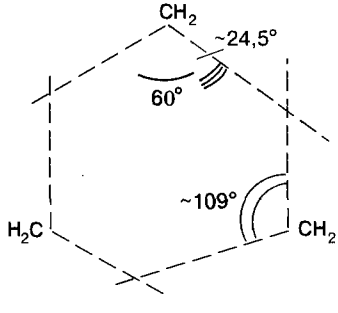
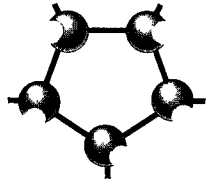


Рис. 18. *Строение молекулы циклопропана*



а

б

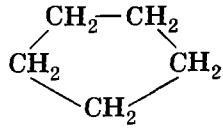
Рис. 19. *Модели молекул циклоалканов:* *а* — шаростержневая модель циклопентана; *б* — масштабная модель циклогексана (видны не все атомы водорода)

Циклоалканы с бо́льшим размером цикла (циклопентан и циклогексан) образуют нежесткие молекулы, так как угловые напряжения в них отсутствуют (рис. 19).

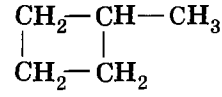
Изомерия и номенклатура циклоалканов

Для циклоалканов характерна структурная изомерия, связанная с

• *размером цикла*:

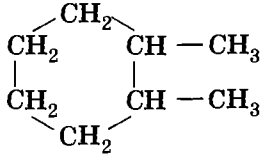


циклопентан

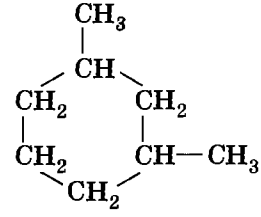


метилциклобутан

• *взаимным расположением заместителей в кольце*:

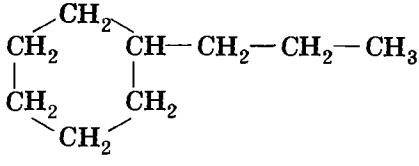


1,2-диметилциклогексан

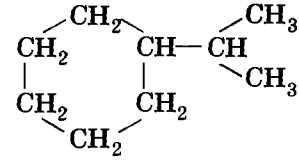


1,3-диметилциклогексан

• *строением заместителя*:

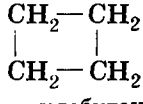


пропилциклогексан



изопропилциклогексан

Как следует из общей формулы, циклоалканы изомерны алкенам (*межклассовая изомерия*):



циклобутан

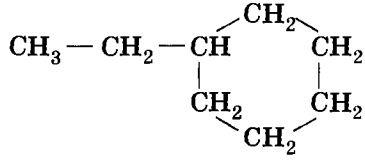
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

бутен-1

Для циклоалканов, содержащих два и более заместителя, возможна пространственная изомерия. Этот вид изомерии

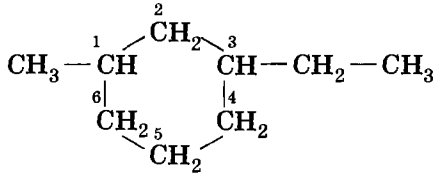
рассмотрен в разделе «Изомерия органических соединений» (см. § 7).

Названия циклоалканов образуются добавлением к названию соответствующего алкана приставки ***цикло-***. При наличии заместителей их названия перечисляются в префиксе:



этилциклогексан

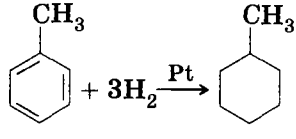
Если заместителей несколько, то они перечисляются с добавлением номера атома углерода в цикле, при котором находится соответствующий заместитель. Нумерация начинается от атома, при котором находится старший заместитель, в сторону атома, при котором находится более младший.



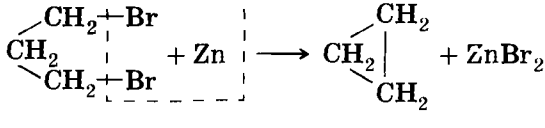
1-метил-3-этилциклогексан

Получение

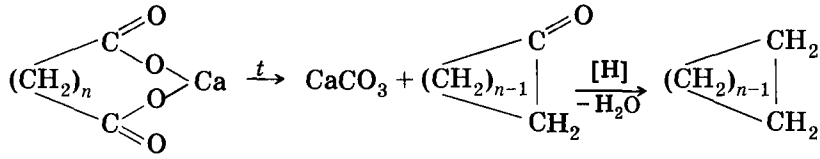
1. **Гидрирование бензола.** При каталитическом гидрировании бензола и его гомологов образуются соответственно циклогексан или его производные:



2. **Дегалогенирование дигалогенпроизводных.** Трех- и четырехчленные циклы получают действием цинка на соответствующие дигалогенпроизводные:



3. Пиролиз солей дикарбоновых кислот. Циклопентан и циклогексан образуются при пиролизе (нагревании без доступа воздуха) кальциевых солей соответственно гександикарбоновой и гептандикарбоновой кислот и восстановлении образующихся кетонов.

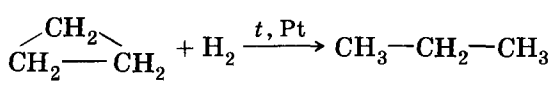


Химические свойства

Реакции присоединения

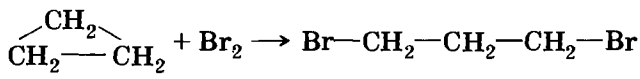
Неустойчивостью малых циклов (циклопропан, циклобутан) объясняется способность циклопропана и циклобутана к реакциям присоединения, которые сопровождаются раскрытием цикла.

1. **Гидрирование** (при повышенной температуре):



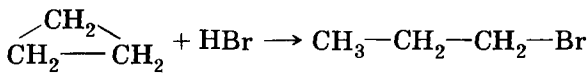
циклопропан пропан

2. **Галогенирование** (бромирование):



циклопропан 1,3-дибромпропан

3. **Гидрогалогенирование:**

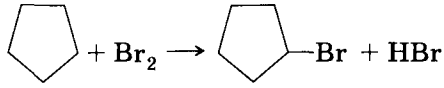


циклопропан 1-бромпропан

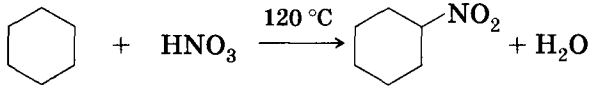
Реакции замещения

Для циклоалканов, молекулы которых содержат пять и более атомов углерода, характерны реакции замещения, которые протекают в тех же условиях, что и реакции для алканов (по свободнорадикальному механизму).

1. Галогенирование (бромирование)



2. Нитрование



(10%-ный р-р)

?

1. Напишите уравнения реакций бромирования:
   а) циклопропана; б) циклогексана.
2. Напишите структурные формулы *цис*- и *транс*-изомеров:
   а) 1-метил-3-этилциклогексана;
   б) 1,2-диметилциклобутана.
3. Напишите структурные формулы углеводородов разных классов, отвечающих формуле C_7H_{14}, и дайте им названия.

4*. Определите строение углеводорода, если известно, что он в два раза тяжелее азота, не обесцвечивает водный раствор перманганата калия, а при взаимодействии с водородом в присутствии платины образует смесь двух веществ.

§ 16 Ароматические углеводороды

Строение

Важнейшее ароматическое соединение — бензол (рис. 20).

Предметом нашего рассмотрения будут бензол и его гомологи — продукты замещения одного или более атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные остатки.

Первое ароматическое соединение — бензол — открыто в 1825 г. Фарадеем. Была установлена его молекулярная формула — C_6H_6. Если сравнить его состав с составом предельного углеводорода, содержащего такое же количество атомов углерода, — гексаном (C_6H_{14}), то можно заметить, что бензол содержит на восемь атомов водорода меньше. Как известно, к уменьшению количества атомов водорода в молекуле углеводорода приводит появление кратных

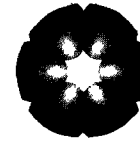


Рис. 20. *Модель молекулы бензола*

связей и циклов. В 1865 г. Кекуле предложил его структурную формулу как циклогексатриена-1,3,5.

бензол
циклогексатриен-1,3,5

Как вы видите, молекула, соответствующая формуле Кекуле, содержит двойные связи, следовательно, бензол должен иметь ненасыщенный характер, т. е. легко вступать в реакции присоединения: гидрирования, бромирования, гидратации и т. д.

Однако данные многочисленных экспериментов показали, что бензол вступает в реакции присоединения только в жестких условиях (при высоких температурах и освещении), устойчив к окислению. Наиболее характерными для него являются реакции замещения, следовательно, бензол по характеру ближе к предельным углеводородам.

Пытаясь объяснить эти несоответствия, многие ученые предлагали различные варианты структуры бензола.

В настоящее время бензол обозначают или формулой Кекуле, или шестиугольником, в котором изображают окружность:

или

Так в чем же состоит особенность структуры бензола?

На основании данных исследований и расчетов сделан вывод о том, что все шесть углеродных атомов находятся в состоянии sp^2-гибридизации и лежат в одной плоскости. Негибридизованные *p*-орбитали атомов углерода, составляющие двойные связи (формула Кекуле), перпендикулярны плоскости кольца и параллельны друг другу (рис. 21).

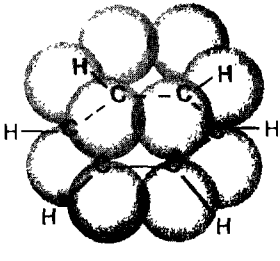


Рис. 21. *Образование π-системы в молекуле бензола*

Они перекрываются между собой, образуя единую π-систему. Таким образом, система чередующихся двойных связей, изображенных в формуле Кекуле, является циклической системой сопряженных, перекрывающихся между собой π-связей.

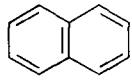
Эта система представляет собой две тороидальные (похожие на бублик) области электронной плотности, лежащие по обе стороны бензольного кольца. Из всего сказанного можно сделать вывод, что изображать бензол в виде правильного шестиугольника с окружностью в центре (π-система) более логично, чем в виде циклогексатриена-1,3,5.

Американский ученый Л. Полинг предложил представлять бензол в виде двух граничных структур, отличающихся распределением электронной плотности и постоянно переходящих друг в друга:

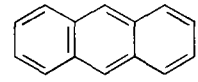
т. е. считать его промежуточным соединением, «усреднением» двух структур.

Данные измерения длин связей подтверждают эти предположения. Выяснено, что все С—С связи в бензоле имеют одинаковую длину (0,139 нм). Они несколько короче одинарных С—С связей (0,154 нм) и длиннее двойных (0,132 нм).

Существуют также соединения, молекулы которых содержат несколько циклических структур, например:



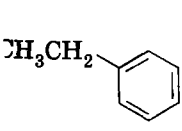
нафталин



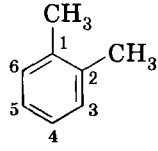
антрацен

Изомерия и номенклатура

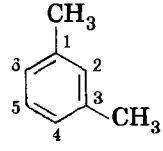
Для гомологов бензола характерна *изомерия положения нескольких заместителей*. Простейший гомолог бензола — толуол (метилбензол) не имеет таких изомеров, следующий гомолог представлен в виде четырех изомеров:



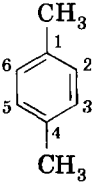
этилбензол



1,2-диметилбензол (*орто*-ксилол)

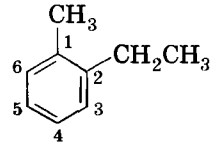


1,3-диметилбензол (*мета*-ксилол)

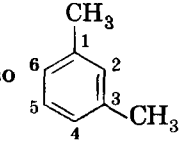


1,4-диметилбензол (*пара*-ксилол)

Основой названия ароматического углеводорода с небольшими заместителями является слово *бензол*. Атомы в ароматическом кольце нумеруют, начиная от старшего заместителя к младшему:



1-метил-2-этилбензол

Если заместители одинаковы, то нумерацию проводят по самому короткому пути: например, вещество 

называется 1,3-диметилбензол, а не 1,5-диметилбензол.

По старой, но до сих пор часто используемой номенклатуре положения 2 и 6 называют *орто*-положениями, 4 — *пара*-, а 3 и 5 — *мета*-положениями.

Физические свойства

Бензол и его простейшие гомологи в обычных условиях весьма токсичные жидкости с характерным неприятным запахом. Они плохо растворяются в воде, но хорошо — в органических растворителях.

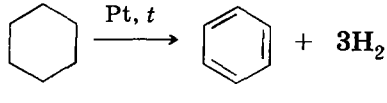
Способы получения

Основным источником промышленного получения бензола и его гомологов является нефть и каменноугольная смола — один из продуктов сухой перегонки (коксования) каменного угля.

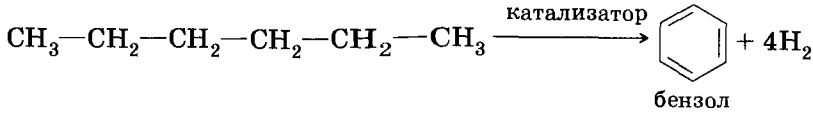
Среди синтетических способов получения аренов можно выделить две группы: получение собственно ароматического кольца и введение в кольцо углеводородного заместителя.

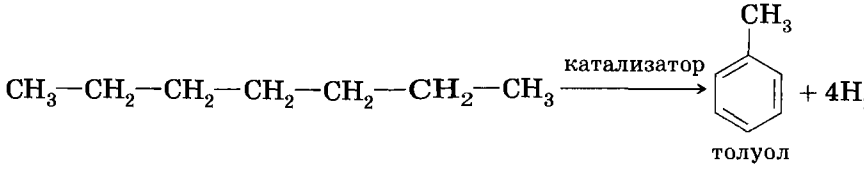
Для получения бензола и его гомологов можно использовать следующие реакции:

1. Дегидрирование циклогексана

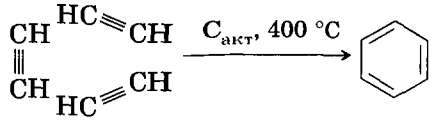


2. Ароматизация (дегидроциклизация) алканов. Алканы с шестью или более углеродными атомами в цепи в присутствии катализатора циклизуются с образованием бензола и его производных:



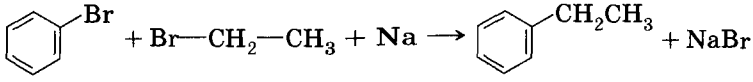


3. Тримеризация ацетилена

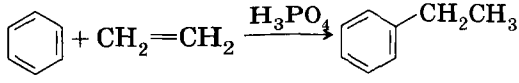


Ввести углеводородный заместитель в ароматическое кольцо (провести алкилирование) можно несколькими способами.

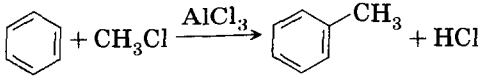
4. Синтез Вюрца. Это модификация уже известного нам способа получения алканов:



5. Алкилирование. Взаимодействие бензола и алкена в присутствии кислоты дает ароматический углеводород:



Другой способ введения заместителя — реакция бензола с галогенопроизводным в присутствии хлорида алюминия.

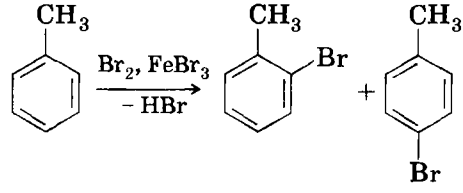


Химические свойства

Реакции замещения

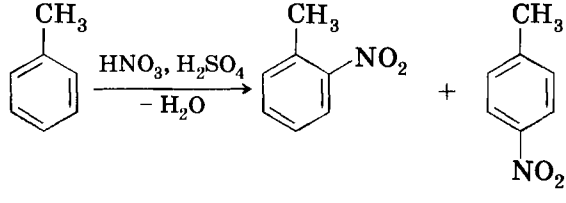
Ароматические углеводороды вступают в реакции замещения.

1. **Бромирование.** При реакции с бромом в присутствии катализатора, бромида железа(III), один из атомов водорода в бензольном кольце может замещаться на атом брома:



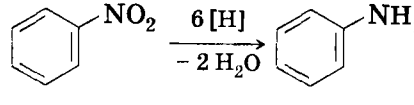
орто-бромтолуол *пара*-бромтолуол

2. **Нитрование.** Большое промышленное значение имеет реакция нитрования бензола и его гомологов. При взаимодействии ароматического углеводорода с азотной кислотой в присутствии серной (смесь серной и азотной кислот называют нитрующей смесью) происходит замещение атома водорода на нитрогруппу —NO_2:



орто-нитротолуол *пара*-нитротолуол

Восстановлением образовавшегося в этой реакции нитробензола получают анилин — вещество, которое применяется для получения анилиновых красителей:

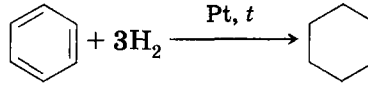


Эта реакция носит имя замечательного русского химика Зинина.

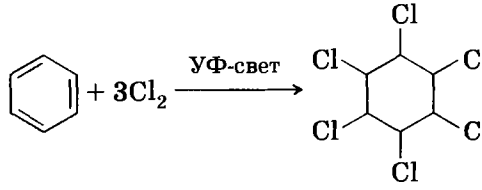
Реакции присоединения

Ароматические соединения могут вступать и в реакции присоединения к бензольному кольцу. При этом образуются циклогексан или его производные.

1. **Гидрирование.** Каталитическое гидрирование бензола протекает при более высокой температуре, чем гидрирование алкенов.



2. **Хлорирование.** Реакция идет при освещении ультрафиолетовым светом и является свободнорадикальной:



Электрофильное замещение

Реакции замещения (бромирования и нитрования), упомянутые выше, протекают под воздействием электрофильных частиц, т. е. являются реакциями электрофильного замещения. Интересно, что они только формально (по конечному результату) относятся к реакциям замещения, а на самом деле это последовательность реакций присоединения и отщепления.

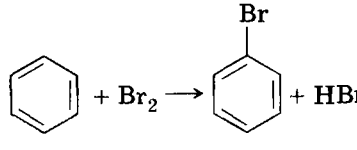
Механизм реакции электрофильного замещения.

Ароматическая структура бензола и подобных ему соединений обладает повышенной устойчивостью, и нарушение ее энергетически невыгодно. Это оказывает влияние на химические свойства ароматических соединений.

Наличие π-системы, области повышенной электронной плотности, делает структуру бензола выгодной для воздействия электрофилов, но, в отличие от непредельных соединений, эти реакции протекают не как присоединение, а как замещение.

Сравним механизмы реакций бромирования этена и бензола:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$$



Присоединение брома к этену начинается с электрофильной атаки, которую мы формально, для упрощения рассуждений, представим как взаимодействие электронов π-связи с катионом брома.

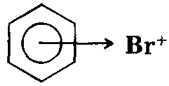
Электрофильная частица, катион брома, образуется при гетеролитическом расщеплении связи Br—Br, в результате которого появляется два иона:

$$Br_2 \longrightarrow Br^+ + Br^-$$

Катион брома взаимодействует с молекулой этена и образует π-комплекс:

$$CH_2{=}CH_2 + Br^+ \longrightarrow CH_2 \underset{Br^+}{\overset{\downarrow}{\rightleftharpoons}} CH_2$$

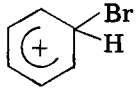
При взаимодействии катиона брома с π-системой ароматического кольца также образуется π-комплекс, который отличается от соответствующей структуры, образованной этеном, тем, что незанятая орбиталь Br^+ в случае реакции с ароматическим соединением перекрывается с несколькими *p*-орбиталями, π-системой в целом:



Следующей переходной частицей после π-комплекса, образованного этеном и катионом брома, является карбокатион:

$$CH_2 \underset{Br^+}{\overset{\downarrow}{\rightleftharpoons}} CH_2 \longrightarrow CH_2^+{-}CH_2Br$$

Реакция с участием бензола развивается аналогично, а образовавшийся карбокатион обычно называют σ-комплексом:

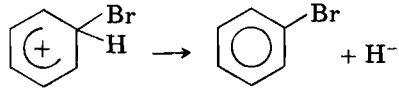


Обратите внимание, что образование этого комплекса приводит к переходу одного из атомов углерода в sp^3-гибридизацию, нарушению циклической π-системы (ароматичности), снижению устойчивости соединения.

По этой причине, в отличие от реакции бромирования алкена, которая заканчивается присоединением аниона брома к карбокатиону и образованию 1,2-дибромэтана:

$$CH_2^+{-}CH_2Br + Br^- \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$$

σ-комплекс стабилизируется в результате отщепления протона, и происходит восстановление ароматичности:



Таким образом, мы показали, что невыгодность нарушения ароматичности, которое происходит при нарушении цикличности π-системы, приводит к затруднению реакций присоединения к ароматическим системам и большей вероятности реакций замещения.

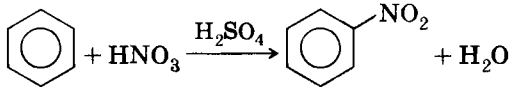
π-Система бензольного кольца является менее реакционноспособной структурой, чем π-связь в алкенах, поэтому для успешного протекания реакций необходимо применение катализаторов.

Катализатором описанной выше реакции является бромид железа(III), который, присоединяясь к молекуле брома, способствует образованию частицы Br^+ — активного электрофила:

$$:\overset{\delta+}{Br}—\overset{\delta-}{Br}: \ldots FeBr_3 \longrightarrow Br^+ + [FeBr_4]^-$$

По электрофильному механизму идут многие реакции, в которых принимает участие бензол и другие ароматические соединения.

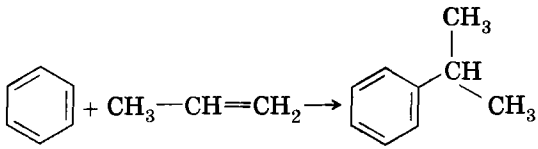
Нитрование



Образование электрофила протекает при взаимодействии азотной и серной кислот:

$$H_2SO_4 + HNO_3 \longrightarrow HSO_4^- + NO_2^+ + H_2O$$

Алкилирование (введение алкильного заместителя) с участием алкена:



Реакция протекает при участии электрофила — карбокатиона:

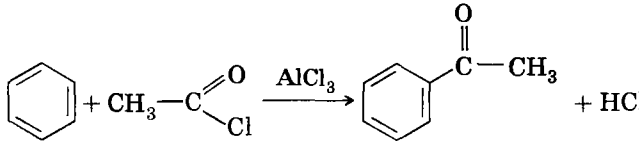
$$CH_3—CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3—CH^+—CH_3$$

Электрофил — карбокатион может быть получен и другим способом:

$$CH_3—CH_2Cl + AlCl_3 \longrightarrow CH_3—CH_2^+ + [AlCl_4]^-$$

В данном случае карбокатион образуется при отщеплении хлора от хлорэтана под воздействием катализатора — $AlCl_3$.

Ацилирование (введение ацильной группы)



Ориентирующее действие заместителей

В молекуле бензола все атомы углерода эквивалентны. Электрофил может с равной вероятностью заместить катион водорода при любом из них. Но в случае наличия хотя бы одного заместителя реакция становится неоднозначной.

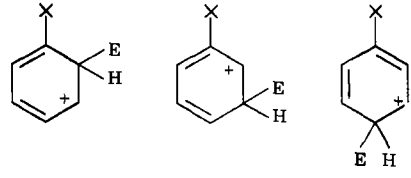
Влияние заместителей при бензольном кольце на направление реакции электрофильного замещения называют ориентирующим действием заместителей.

Можно однозначно сформулировать правило:

• *донорные, подающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения во 2, 4, 6 (орто-, пара-) положения, как правило, повышают скорость реакции и называются заместителями (ориентантами)* ***первого*** **(I)** ***рода;***

• *акцепторные, принимающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения в 3, 5 (мета-) положения, снижают скорость реакции и называются заместителями второго* **(II)** ***рода.***

Для того чтобы объяснить это, надо рассмотреть устойчивость промежуточной частицы — σ-комплекса, который образуется на одной из стадий реакции. Электрофил может присоединиться к разным атомам углерода. При этом образуется три варианта частиц:

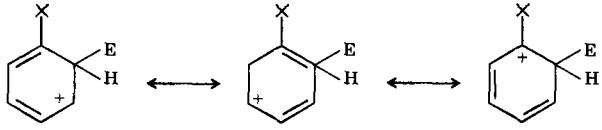


Наиболее устойчивый σ-комплекс и определит направление реакции.

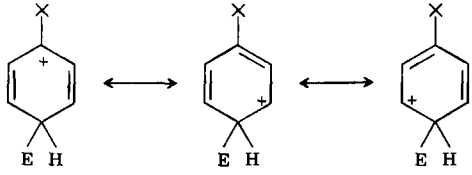
Для оценки устойчивости переходного состояния воспользуемся теорией резонанса. По этой теории каждая переходная частица будет описываться набором граничных (канонических) структур, об-

разующихся при «перетекании» электронной плотности по системе сопряженных кратных связей:

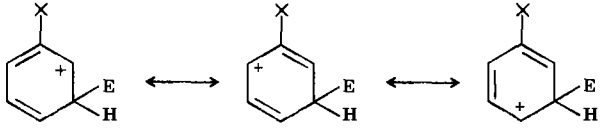
Атака по атомам 2 и 6 (*орто*-положения)



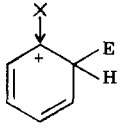
Атака по атому 4 (*пара*-положение)

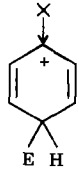


Атака по атомам 3 и 5 (*мета*-положения)

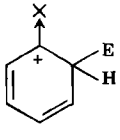


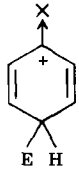
Видно, что при направлении атаки электрофила в сторону атомов 2, 4 и 6 образуется σ-комплекс, причем одна из граничных структур содержит положительный заряд на атоме углерода, при котором находится заместитель. *Если заместитель донорный, обладает положительным индуктивным или мезомерным эффектом, то именно эти структуры будут стабилизированы за счет частичной скомпенсированности положительного заряда*:





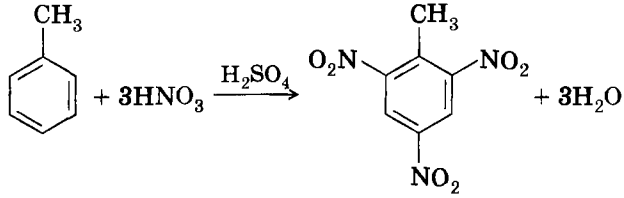
Наличие акцепторного, обладающего отрицательным индуктивным или мезомерным эффектом заместителя приведет к уменьшению стабильности таких граничных структур и σ-комплекса в целом.





В случае атаки по направлению атомов 3 и 5 не образуется ни одной структуры с положительным зарядом на атоме углерода при заместителе. В связи с этим наличие акцепторного заместителя не приведет к существенному снижению устойчивости переходного состояния именно в этом случае.

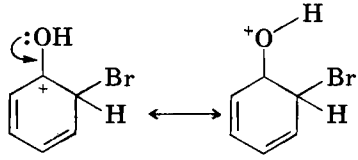
Характер электронных эффектов групп атомов мы обсуждали в § 9. Одним из заместителей с положительным индуктивным эффектом мы назвали метильную группу $—CH_3$. Эта группа является ориентантом первого рода. Поэтому метилбензол (толуол) будет нитроваться в положения 2, 4, 6:



Образовавшееся соединение 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил) применяется как взрывчатое вещество.

В те же положения будет происходить бромирование гидроксибензола (фенола). Гидроксильная группа является ориентантом первого рода, так как обладает неподеленной парой электронов и проявляется $+M$-эффект.

Стабилизация промежуточной частицы, σ-комплекса, происходит за счет перекрывания орбитали кислорода, на которой находится неподеленная пара электронов, и незаполненной орбитали углерода. При этом происходит образование дополнительной связи по донорно-акцепторному механизму:



Таким образом, неподеленная электронная пара кислорода гидроксильной группы и сопрягается с π-системой бензольного кольца (p — π-сопряжение).

Акцепторная, обладающая $-I$-эффектом группа $—CF_3$ в молекуле трифторметилбензола направляет реакции электрофильного замещения в 3 или 5 положение:

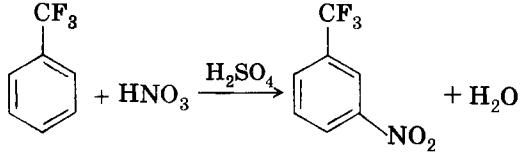


Таблица 4. **Влияние заместителей на ароматическое кольцо**

Соединение	Заместитель	Электронный эффект	Род заместителя	Направление реакции замещения
Толуол	—CH_3, метил	$+I$	I	2-, 4-, 6-
Фенол	—OH, гидроксил	$-I$, $+M$	I	2-, 4-, 6-
Анилин	—NH_2, аминогруппа	$-I$, $+M$	I	2-, 4-, 6-
Хлорбензол	—Cl, хлор	$-I$, $+M$	I	2-, 4-, 6-
Трифторметилбензол	—CF_3, трифторметил	$-I$	II	3-, 5-
Бензойная кислота	—COOH, карбоксил	$-I$, $-M$	II	3-, 5-
Нитробензол	—NO_2, нитрогруппа	$-I$, $-M$	II	3-, 5-
Бензальдегид	—C(=O)H карбонильная группа	$-I$, $-M$	II	3-, 5-

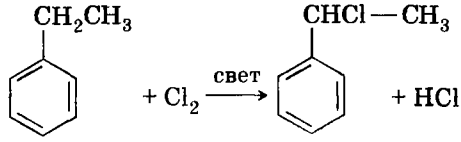
Заместители, обладающие различными ориентирующими свойствами, представлены в таблице 4.

Реакции по алкильному заместителю

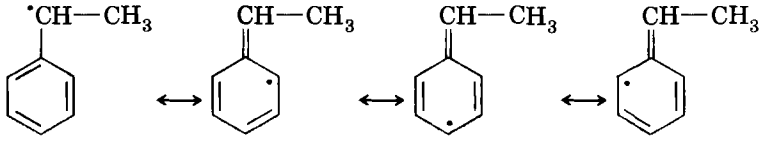
Рассмотрим эти реакции на примере гомолога бензола — толуола.

Как уже было показано выше, метильная группа проявляет положительный индуктивный эффект по отношению к бензольному кольцу. Соответственно бензольное кольцо обладает отрицательным индуктивным эффектом по отношению к метильной группе. В результате этого она становится значительно более активной по сравнению с метильной группой в алифатических соединениях. Алкильные производные бензола гораздо охотнее и при более мягких условиях вступают в реакции свободнорадикального замещения

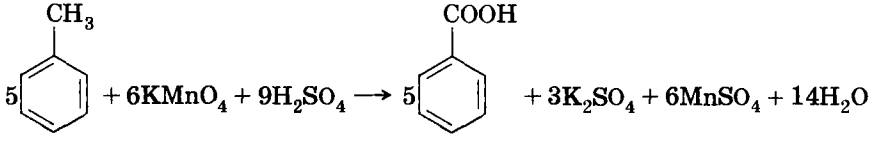
(например, хлорирования) на свету, причем замещается водород в основном при атоме, который непосредственно присоединен к бензольному кольцу:



Дело в том, что свободный радикал с неспаренным электроном у этого атома стабилизируется за счет распределения электрона по атомам ароматической системы (делокализации).



Кроме того, толуол можно окислить водным раствором перманганата калия, подкисленного серной кислотой, с образованием бензойной кислоты. Подобная реакция совершенно нехарактерна для алканов:

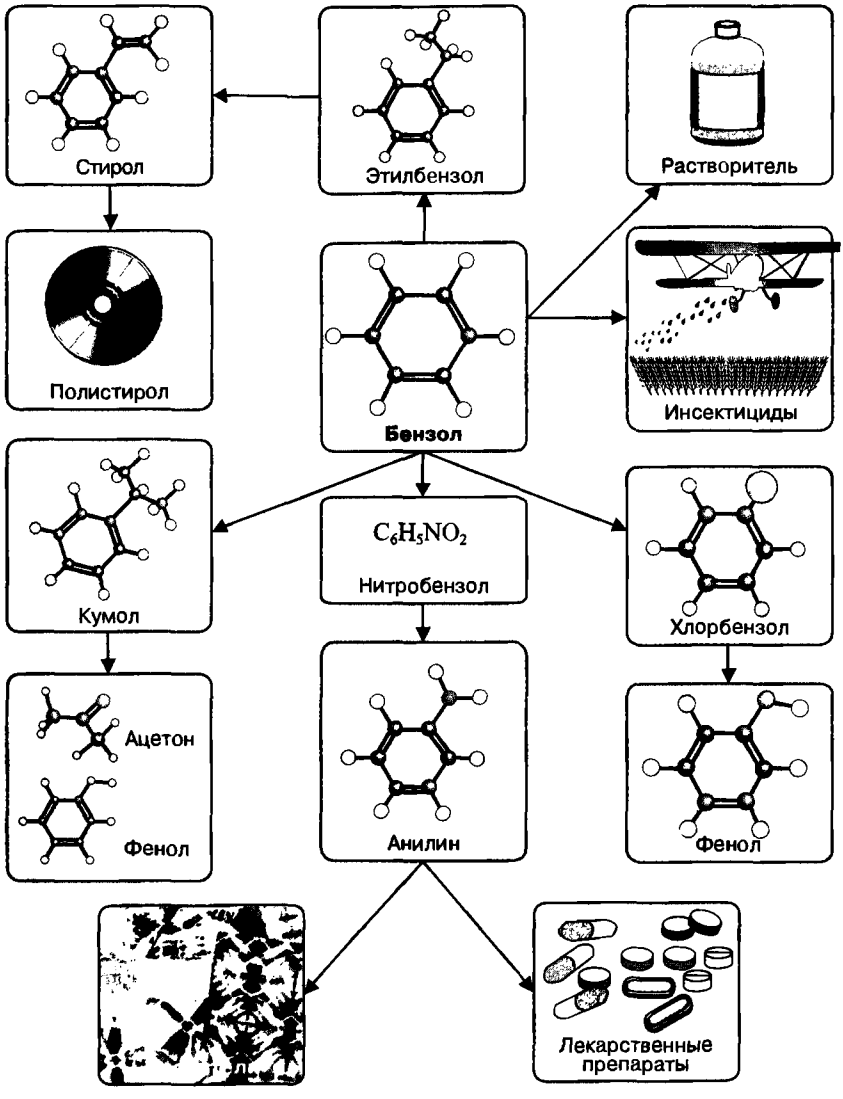


Применение бензола и его гомологов

Бензол применяется как растворитель и сырье для получения многочисленных и очень важных ароматических соединений, которые используются для производства красителей (анилин), полимеров (стирол, фенол, анилин), лекарственных препаратов (схема 6). Нитрованием толуола получают 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил) — мощное взрывчатое вещество.

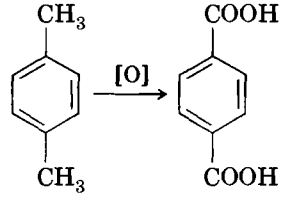
Окисление толуола, как уже было показано выше, дает бензойную кислоту, которая также является полупродуктом для получения многих важных органических соединений, применяется как сильный консервант (именно благодаря наличию большого

Схема 6. **Применение бензола**



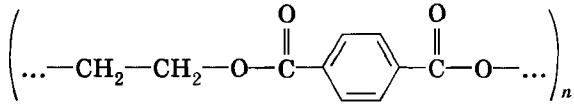
количества бензойной кислоты долго не портятся некоторые ягоды — брусника, клюква).

Продукт окисления 1,4-диметилбензола (*пара*-ксилола) — терефталевая кислота:



терефталевая кислота

применяется для получения полимерного материала — полиэфирного волокна лавсана:



1. Напишите формулы возможных изомеров углеводорода состава C_9H_{12}, относящегося к ароматическому ряду.
2. Какие ароматические углеводороды могут образоваться при дегидроциклизации *н*-октана?
3. При хлорировании толуола в присутствии хлорида железа(III) получено два соединения с молекулярной формулой C_7H_7Cl. Хлорирование толуола на свету приводит также к соединению с молекулярной формулой C_7H_7Cl. Что это за соединения? Напишите уравнения соответствующих реакций.
4. Соединение А состава C_7H_8 нитруется азотной кислотой в присутствии серной кислоты с образованием смеси соединений Б и В, имеющих общую формулу $C_7H_7NO_2$. Окисление соединения А перманганатом калия в кислой среде приводит к соединению Г формулы $C_7H_6O_2$. Назовите соединения А, Б, В и Г, напишите уравнения соответствующих реакций.
5. Сколько граммов бензола прореагировало с бромом в присутствии бромида железа(III), если выделилось 224 мл бромистого водорода (н. у.)?
6. Сколько литров водорода (н. у.) могут присоединить в присутствии катализатора 100 г смеси, состоящей из 25% бензола, 15% толуола, 25% гексена и 35% гексана?

7. При нитровании 15,6 г бензола смесью концентрированных азотной и серной кислот выход мононитропроизводного составил 70%. Сколько граммов продукта получено?

8*. Углеводород состава C_9H_8 обесцвечивает бромную воду, при окислении образует бензойную кислоту, с аммиачным раствором оксида серебра дает осадок. Установите строение углеводорода, приведите уравнения соответствующих реакций.

9*. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить стирол, используя только неорганические соединения.

Глава четвертая

Кислородсодержащие соединения

§ 17 Спирты

Строение

***Спиртами** (или **алканолами**) называются органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксильных групп (групп —OH), соединенных с углеводородным радикалом.*

По числу гидроксильных групп (атомности) спирты делятся на:

- *одноатомные*, например:

$CH_3—OH$
метанол
метиловый спирт

$CH_3—CH_2—OH$
этанол
этиловый спирт

- *двухатомные* (*гликоли*), например:

$HO—CH_2—CH_2—OH$
этандиол-1,2
этиленгликоль

$HO—CH_2—CH_2—CH_2—OH$
пропандиол-1,3

- *трехатомные*, например:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & — & CH & — & CH_2 \\ | & & | & & | \\ OH & & OH & & OH \end{array}$$

пропантриол-1,2,3
глицерин

По характеру углеводородного радикала выделяют следующие спирты:

• *предельные, содержащие в молекуле лишь предельные углеводородные радикалы*, например:

$$CH_3—CH_2—OH$$

этанол

$$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}—OH$$

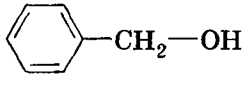
2-метилпропанол-2

• *непредельные*, содержащие в молекуле кратные (двойные и тройные) связи между атомами углерода, например:

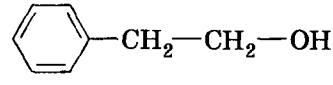
$$CH_2{=}CH—CH_2—OH$$

пропен-2-ол-1
аллиловый спирт

• *ароматические*, т. е. спирты, содержащие в молекуле бензольное кольцо и гидроксильную группу, связанные друг с другом не непосредственно, а через атомы углерода, например:

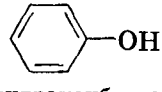


фенилметанол
бензиловый спирт



2-фенилэтанол

Органические вещества, содержащие в молекуле гидроксильные группы, связанные непосредственно с атомом углерода бензольного кольца, существенно отличаются по химическим свойствам от спиртов и поэтому выделяются в самостоятельный класс органических соединений — *фенолы*. Например,



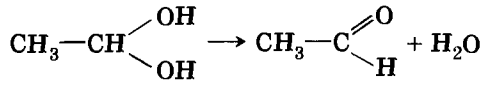
гидроксибензол
фенол

Подробнее со строением, свойствами и применением фенолов мы познакомимся позже.

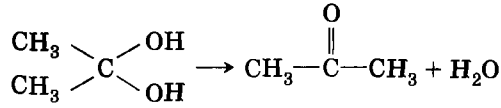
Существуют и полиатомные (многоатомные) спирты, содержащие более трех гидроксильных групп в молекуле. Например, простейший шестиатомный спирт гексаол (сорбит):

$$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

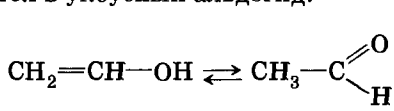
Следует заметить, что спирты, содержащие две гидроксильные группы при одном атоме углерода, неустойчивы и самопроизвольно разлагаются (подвергаются перегруппировке атомов) с образованием альдегидов и кетонов:



или

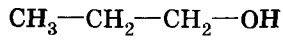


Непредельные спирты, содержащие гидроксильную группу у атома углерода, связанного двойной связью, называются *енолами*. Нетрудно догадаться, что название этого класса соединений образовано из суффиксов -ен и -ол, указывающих на присутствие в молекулах двойной связи и гидроксильной группы. Енолы, как правило, неустойчивы и самопроизвольно превращаются (изомеризуются) в карбонильные соединения — альдегиды и кетоны. Эта реакция обратима, сам процесс называют *кето-енольной таутомерией*. Так, простейший енол — виниловый спирт чрезвычайно быстро изомеризуется в уксусный альдегид:



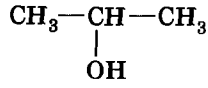
По характеру атома углерода, с которым связана гидроксильная группа, спирты делятся на:

• *первичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с первичным атомом углерода, например:



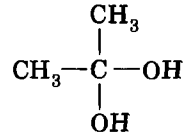
пропанол-1
н-пропиловый спирт

• *вторичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с вторичным атомом углерода, например:



пропанол-2
изопропиловый спирт

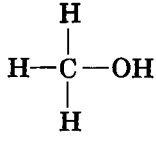
• *третичные*, в молекулах которых гидроксильная группа связана с третичным атомом углерода, например:



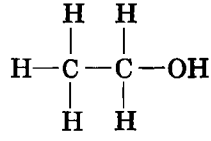
2-метилпропанол-2
трет-бутиловый спирт

Номенклатура и изомерия

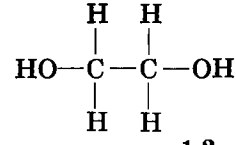
При образовании названий спиртов к названию углеводорода, соответствующего спирту, добавляют (родовой) суффикс **-ол**. Цифрами после суффикса указывают положение гидроксильной группы в главной цепи, а префиксами *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д. — их число:



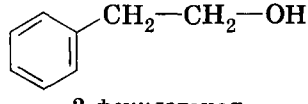
метанол
метиловый спирт



этанол
этиловый спирт

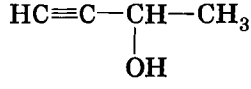


этандиол-1,2



2-*фенил*этанол

В нумерации атомов углерода в главной цепи положение гидроксильной группы приоритетно перед положением кратных связей:



бутин-3-ол-2

Начиная с третьего члена гомологического ряда, у спиртов появляется изомерия положения функциональной группы (пропанол-1 и пропанол-2), а с четвертого — изомерия углеродного скелета (бутанол-1; 2-метилпропанол-1). Для них характерна и межклассовая изомерия — спирты изомерны простым эфирам:

$CH_3—CH_2—OH$ и $CH_3—O—CH_3$
этанол диметиловый эфир

Физические свойства спиртов

Атом кислорода, входящий в гидроксильную группу молекул спиртов, резко отличается от атомов водорода и углерода по способности притягивать и удерживать электронные пары. Благодаря этому в молекулах спиртов имеются полярные связи С—О и О—Н.

$$R—\overset{\delta+}{C}H_2 \longrightarrow \overset{\delta-}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}} \longleftarrow \overset{\delta+}{H}$$

Учитывая полярность связи О—Н и значительный частичный положительный заряд, локализованный (сосредоточенный) на атоме водорода, говорят, что водород гидроксильной группы имеет «кислотный» характер. Этим он резко отличается от атомов водорода, входящих в углеводородный радикал.

Необходимо отметить, что атом кислорода гидроксильной группы имеет частичный отрицательный заряд и две неподеленные электронные пары, что дает возможность спиртам образовывать особые, так называемые водородные связи между молекулами (рис. 22). Водородные связи возникают при взаимодействии частично положительно заряженного атома водорода одной молекулы спирта и частично отрицательно заряженного атома кислорода другой молекулы. Именно благодаря водо-

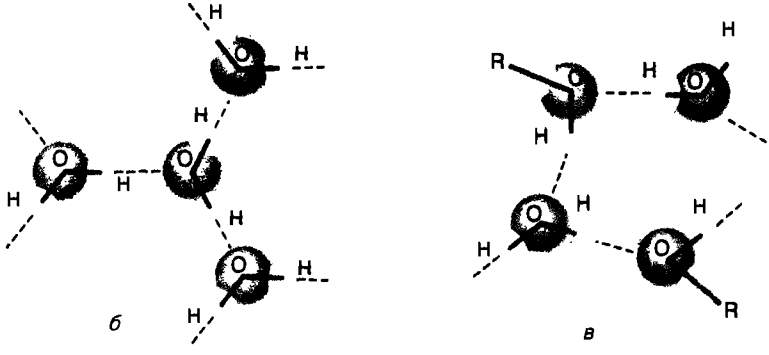
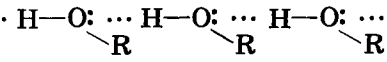


Рис. 22. *Образование водородных связей между молекулами:* *а* — спирта; *б* — воды; *в* — воды и спирта

родным связям между молекулами спирты имеют аномально высокие для своей молекулярной массы температуры кипения. Так, пропан с относительной молекулярной массой 44 при обычных условиях является газом, а простейший из спиртов — метанол, имея относительную молекулярную массу 32, в обычных условиях жидкость.



Низшие и средние члены ряда предельных одноатомных спиртов, содержащие от одного до одиннадцати атомов углерода, — жидкости. Высшие спирты (начиная с $C_{12}H_{25}OH$) при комнатной температуре — твердые вещества. Низшие спирты имеют характерный алкогольный запах и жгучий вкус, они хорошо растворимы в воде. По мере увеличения углеводородного радикала растворимость спиртов в воде понижается, и октанол уже не смешивается с водой.

Химические свойства

Свойства органических веществ определяются их составом и строением. Спирты подтверждают общее правило. Их молекулы включают в себя углеводородные и гидроксильные радикалы, поэтому химические свойства спиртов определяются взаимодействием и влиянием друг на друга этих групп. Характерные для данного класса соединений свойства обусловлены наличием гидроксильной группы.

1. **Взаимодействие спиртов со щелочными и щелочноземельными металлами.** Для выявления влияния углеводородного радикала на гидроксильную группу необходимо сравнить свойства вещества, содержащего гидроксильную группу и углеводородный радикал, с одной стороны, и вещества, содержащего гидроксильную группу и не содержащего углеводородный радикал, — с другой. Такими веществами могут быть, например, этанол (или другой спирт) и вода. Водород гидроксильной группы молекул спиртов и молекул воды способен восстанавливаться щелочными и щелочноземельными металлами (замещаться на них):

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

$$2Na + 2C_2H_5OH = 2C_2H_5ONa + H_2$$

$$2Na + 2ROH = 2RONa + H_2$$

С водой это взаимодействие идет значительно активнее, чем со спиртом, сопровождается большим выделением тепла, может приводить к взрыву. Это различие объясняется электронодонорными свойствами ближайшего к гидроксильной группе радикала. Обладая свойствами донора электронов (+*I*-эффектом), радикал несколько повышает электронную плотность на атоме кислорода, «насыщает» его за свой счет, уменьшая тем самым полярность O—H-связи и «кислотный» характер атома водорода гидроксильной группы в молекулах спиртов по сравнению с молекулами воды.

2. **Взаимодействие спиртов с галогеноводородами.** Замещение гидроксильной группы на галоген приводит к образованию галогеналканов.

Например:

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

Данная реакция обратима.

3. **Межмолекулярная дегидратация спиртов** — отщепление молекулы воды от двух молекул спирта при нагревании в присутствии водоотнимающих средств:

$$R{-}OH + H{-}O{-}R \xrightarrow{H_2SO_4\ (конц.)} \underset{простой\ эфир}{R{-}O{-}R} + H_2O$$

В результате межмолекулярной дегидратации спиртов образуются *простые эфиры*. Так, при нагревании этилового спирта с серной кислотой до температуры от 100 до 140 °C образуется диэтиловый (серный) эфир.

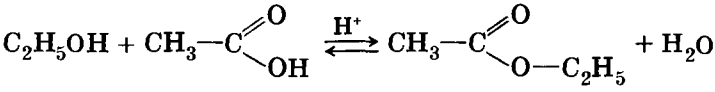
$$C_2H_5OH + HOC_2H_5 \xrightarrow{H_2SO_4(конц.),\ t < 140\ ^\circ C} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

4. **Взаимодействие спиртов с органическими и неорганическими кислотами** с образованием сложных эфиров (*реакция этерификации*):

$$\underset{спирт}{R^1{-}OH} + \underset{карбоновая\ кислота}{HO{-}C(=O){-}R^2} \rightleftarrows \underset{сложный\ эфир}{R^2{-}C(=O){-}O{-}R^1} + H_2O$$

Реакция этерификации катализируется сильными неорганическими кислотами.

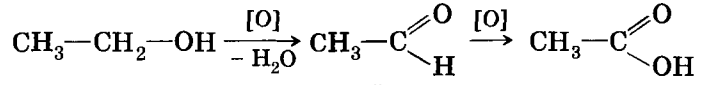
Например, при взаимодействии этилового спирта и уксусной кислоты образуется уксусноэтиловый эфир — этилацетат:



этиловый спирт — уксусная кислота — этилацетат, этиловый эфир уксусной кислоты, уксусноэтиловый эфир

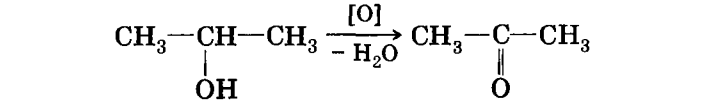
5. **Внутримолекулярная дегидратация спиртов** происходит при нагревании спиртов в присутствии водоотнимающих средств до более высокой температуры, чем температура межмолекулярной дегидратации. В результате ее образуются алкены. Эта реакция обусловлена наличием атома водорода и гидроксильной группы при соседних атомах углерода. В качестве примера можно привести реакцию получения этена (этилена) при нагревании этанола выше 140 °С в присутствии концентрированной серной кислоты:

6. **Окисление спиртов** обычно проводят сильными окислителями, например дихроматом калия или перманганатом калия в кислой среде. При этом действие окислителя направляется на тот атом углерода, который уже связан с гидроксильной группой. В зависимости от природы спирта и условий проведения реакции могут образовываться различные продукты. Так, первичные спирты окисляются сначала в альдегиды, а затем в карбоновые кислоты:



этиловый спирт — уксусный альдегид — уксусная кислота

При окислении вторичных спиртов образуются кетоны:



пропанол-2 — ацетон

Третичные спирты достаточно устойчивы к окислению. Однако в жестких условиях (сильный окислитель, высокая тем-

пература) возможно окисление третичных спиртов, которое происходит с разрывом углерод-углеродных связей, ближайших к гидроксильной группе.

7. **Дегидрирование спиртов.** При пропускании паров спирта при 200—300 °С над металлическим катализатором, например медью, серебром или платиной, первичные спирты превращаются в альдегиды, а вторичные — в кетоны:

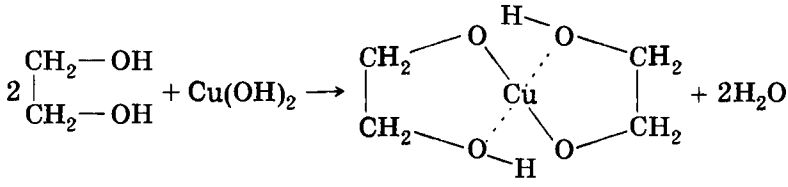
$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{Cu,\ t} R{-}C{\overset{O}{\diagup\!\!\!\!=}}{\underset{H}{\diagdown}} + H_2$$

альдегид

$$R{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}R \xrightarrow{Cu,\ t} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R + H_2$$

кетон

Присутствием в молекуле спирта одновременно нескольких гидроксильных групп обусловлены специфические свойства *многоатомных спиртов*, которые способны образовывать растворимые в воде ярко-синие комплексные соединения при взаимодействии со свежеполученным осадком гидроксида меди(II). Для этиленгликоля можно записать:



Одноатомные спирты не способны вступать в эту реакцию. Поэтому она является качественной реакцией на многоатомные спирты.

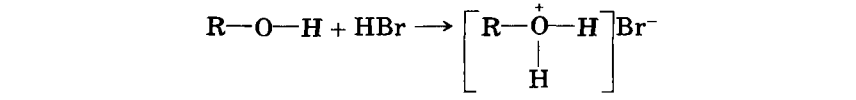
Алкоголяты щелочных и щелочноземельных металлов подвергаются гидролизу при взаимодействии с водой. Например, при растворении этилата натрия в воде протекает обратимая реакция

$$C_2H_5ONa + HOH \rightleftarrows C_2H_5OH + NaOH,$$

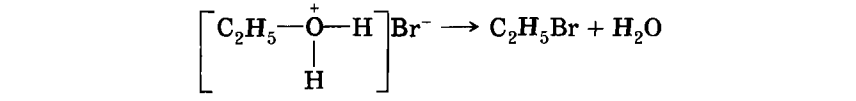
равновесие которой практически полностью смещено вправо. Это также подтверждает, что вода по своим кислотным свойствам («кислотному» характеру водорода в гидроксильной группе) превосходит спирты. Таким образом, взаимодействие алкоголятов

с водой можно рассматривать как взаимодействие соли очень слабой кислоты (в данном случае в этом качестве выступает спирт, образовавший алкоголят) с кислотой более сильной (эту роль здесь играет вода).

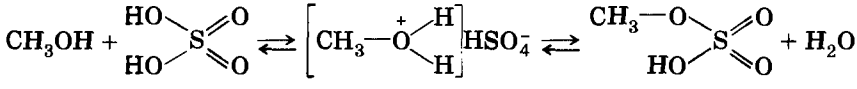
Спирты могут проявлять основные свойства при взаимодействии с сильными кислотами, образуя соли алкилоксония благодаря наличию неподеленной электронной пары на атоме кислорода гидроксильной группы:



При нагревании соли алкилоксония отщепляют воду, образуя галогеналканы. Так, при разложении бромида этилоксония образуется бромэтан:



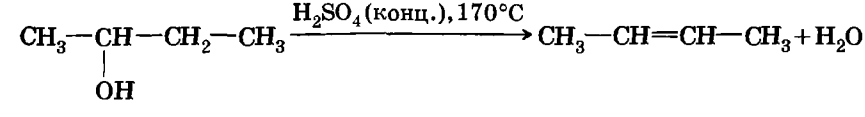
В реакциях с кислородсодержащими неорганическими кислотами спирты образуют сложные эфиры этих кислот. Так, при взаимодействии метанола с серной кислотой получается метиловый эфир серной кислоты (метилсульфат):



метилсульфат

Реакция этерификации обратима (обратная реакция — гидролиз сложного эфира), равновесие смещается вправо в присутствии водоотнимающих средств.

Внутримолекулярная дегидратация спиртов протекает в соответствии с *правилом Зайцева*: при отщеплении воды от вторичного или третичного спирта атом водорода отрывается от наименее гидрированного атома углерода. Так, дегидратация бутанола-2 приводит к бутену-2, а не бутену-1.



Наличие в молекулах спиртов углеводородных радикалов не может не сказаться на химических свойствах спиртов.

Химические свойства спиртов, обусловленные углеводородным радикалом, различны и зависят от его характера. Так, все спирты горят; непредельные спирты, содержащие в молекуле двойную C=C связь, вступают в реакции присоединения, подвергаются гидрированию, присоединяют водород, реагируют с галогенами, например, обесцвечивают бромную воду, и т. д.

Способы получения

1. **Гидролиз галогеналканов.** Вы уже знаете, что образование галогеналканов при взаимодействии спиртов с галогеноводородами — обратимая реакция. Поэтому понятно, что спирты могут быть получены при *гидролизе галогеналканов* — реакции этих соединений с водой:

$$R{-}Cl + NaOH \xrightarrow{H_2O} R{-}OH + NaCl + H_2O$$

Многоатомные спирты можно получить при гидролизе галогеналканов, содержащих более одного атома галогена в молекуле. Например:

$$\underset{\text{1,2-дихлорэтан}}{H_2C(Cl){-}CH_2(Cl)} + 2NaOH \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{этиленгликоль}}{H_2C(OH){-}CH_2(OH)} + 2NaCl + 2H_2O$$

2. **Гидратация алкенов** — присоединение воды по π-связи молекулы алкена — уже знакома вам, например:

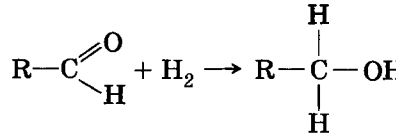
$$\underset{\text{этен}}{CH_2{=}CH_2} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{этанол}}{C_2H_5OH}$$

Гидратация пропена приводит в соответствии с правилом Марковникова к образованию вторичного спирта — пропанола-2:

$$\underset{\text{пропен}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + H_2O \xrightarrow{H^-} \underset{\text{пропанол-2}}{CH_3{-}CH(OH){-}CH_3}$$

3. **Гидрирование альдегидов и кетонов.** Вы уже знаете, что окисление спиртов в мягких условиях приводит к образованию альдегидов или кетонов. Очевидно, что спирты могут

быть получены при *гидрировании* (восстановлении водородом, присоединении водорода) *альдегидов* и *кетонов*:



альдегид спирт

4. **Окисление алкенов.** Гликоли, как уже отмечалось (см. § 12), могут быть получены при *окислении алкенов водным раствором* перманганата калия. Например, этиленгликоль (этандиол-1,2) образуется при окислении этилена (этена):

$$CH_2{=}CH_2 + [O] + H_2O \xrightarrow{KMnO_4} HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

5. **Специфические способы получения спиртов.** Некоторые спирты получают характерными только для них способами. Так, метанол в промышленности получают при взаимодействии водорода с оксидом углерода(II) (угарным газом) при повышенном давлении и высокой температуре на поверхности катализатора (оксида цинка):

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{t,\,p,\,ZnO} CH_3{-}OH$$

Необходимую для этой реакции смесь угарного газа и водорода, называемую также (подумайте почему!) «синтез-газ», получают при пропускании паров воды над раскаленным углем:

$$C + H_2O \xrightarrow{t} CO + H_2$$

6. **Брожение глюкозы.** Этот способ получения этилового (винного) спирта известен человеку с древнейших времен:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Рассмотрим реакцию получения спиртов из галогеналканов — реакцию гидролиза галогенпроизводных углеводородов. Ее обычно проводят в щелочной среде. Выделяющаяся бромоводородная кислота нейтрализуется, и реакция протекает практически до конца.

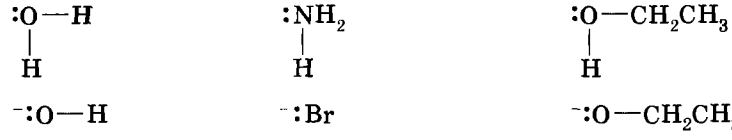
$$CH_3CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2OH + NaBr$$

Эта реакция, как и многие другие, протекает по механизму ***нуклеофильного замещения.***

Это реакции, основной стадией которых является замещение, протекающее под воздействием *нуклеофильной частицы.*

Напомним, что нуклеофильной частицей является молекула или ион, имеющая неподеленную электронную пару и способная притягиваться к «положительному заряду» — участкам молекулы с пониженной электронной плотностью.

Наиболее распространенными нуклеофильными частицами являются молекулы аммиака, воды, спирта или анионы (гидроксил, галогенид, алкоксид-ион):



Частицу (атом или группу атомов), замещаемую в результате реакции на нуклеофил, называют *уходящей группой.*

Замещение гидроксильной группы спирта на галогенид-ион также протекает по механизму нуклеофильного замещения:

$$CH_3CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

Интересно, что эта реакция начинается с присоединения катиона водорода к атому кислорода, содержащегося в гидроксильной группе:

$$CH_3CH_2{-}OH + H^+ \longrightarrow CH_3CH_2{-}OH_2^+$$

Под действием присоединившегося положительно заряженного иона связь С—О еще больше смещается в сторону кислорода, эффективный положительный заряд на атоме углерода увеличивается.

Это приводит к тому, что нуклеофильное замещение на галогенид-ион происходит гораздо легче, а отщепляется под действием нуклеофила молекула воды.

$$CH_3CH_2{-}OH_2^+ + Br^- \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

Получение простых эфиров

При действии алкоголята натрия на бромэтан происходит замещение атома брома на алкоголят-ион и образуется простой эфир:

$$CH_3CH_2Br + CH_3CH_2{-}O^-Na^+ \longrightarrow CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3 + NaBr$$

Реакцию нуклеофильного замещения в общем виде можно записать следующим образом:

$$R{-}X + HNu \longrightarrow R{-}Nu + HX,$$

если нуклеофильной частицей является молекула (HBr, H_2O, CH_3CH_2OH, NH_3, $CH_3CH_2NH_2$), или

$$R—X + Nu^- \longrightarrow R—Nu + X^-,$$

если нуклеофилом является анион (OH^-, Br^-, $CH_3CH_2O^-$), где X — галоген, Nu — нуклеофильная частица.

Отдельные представители спиртов и их значение

Метанол **(метиловый спирт CH_3OH)** — бесцветная жидкость с характерным запахом и температурой кипения 64,7 °С. Горит чуть голубоватым пламенем. Историческое название метанола — древесный спирт — объясняется одним из способов его получения — перегонкой твердых пород дерева (греч. methy — вино, опьянеть; hule — вещество, древесина).

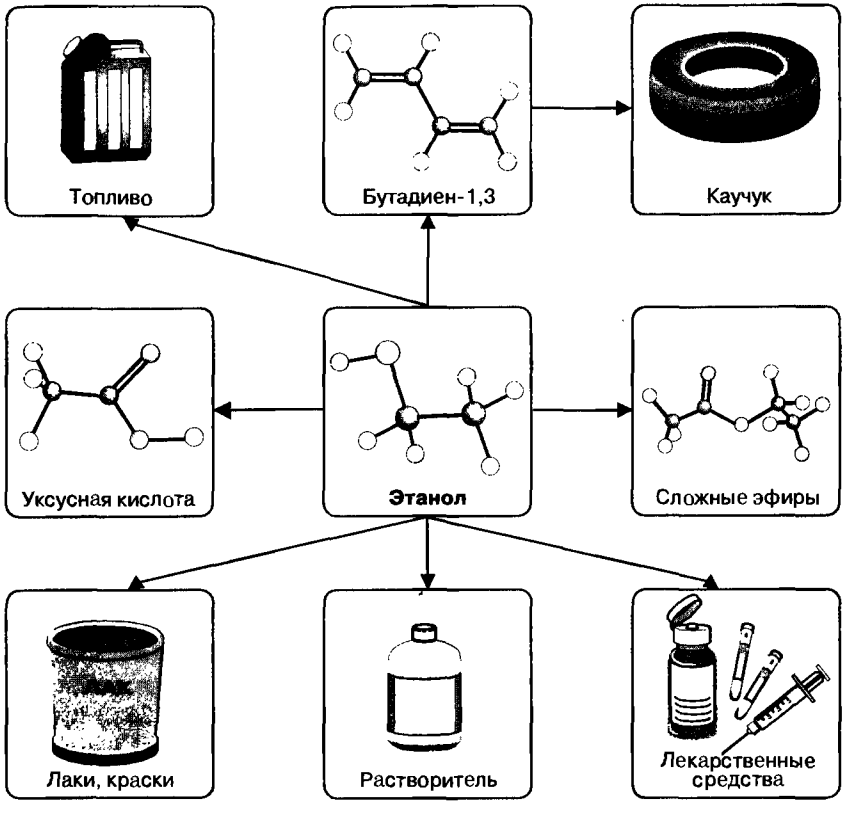
Метанол очень ядовит! Он требует осторожного обращения при работе с ним. Под действием фермента алкогольдегидрогеназы он превращается в организме в формальдегид и муравьиную кислоту, которые повреждают сетчатку глаза, вызывают гибель зрительного нерва и полную потерю зрения. Попадание в организм более 50 мл метанола вызывает смерть.

Этанол **(этиловый спирт C_2H_5OH)** — бесцветная жидкость с характерным запахом и температурой кипения 78,3 °С. Горюч. Смешивается с водой в любых соотношениях. Концентрацию (крепость) спирта обычно выражают в объемных процентах. «Чистым» (медицинским) спиртом называют продукт, полученный из пищевого сырья и содержащий 96% (по объему) этанола и 4% (по объему) воды. Для получения безводного этанола — «абсолютного спирта» этот продукт обрабатывают веществами, химически связывающими воду (оксид кальция, безводный сульфат меди(II) и др.).

Для того чтобы сделать спирт, используемый в технических целях, непригодным для питья, в него добавляют небольшие количества трудноотделимых ядовитых, плохо пахнущих и имеющих отвратительный вкус веществ и подкрашивают. Содержащий такие добавки спирт называют денатурированным или денатуратом.

Этанол широко используется в промышленности (схема 7) для производства синтетического каучука, лекарственных препаратов, применяется как растворитель, входит в состав ла-

Схема 7. **Применение этанола**



ков и красок, парфюмерных средств. В медицине этиловый спирт — важнейшее дезинфицирующее средство. Используется для приготовления алкогольных напитков.

Небольшие количества этилового спирта при попадании в организм человека снижают болевую чувствительность и блокируют процессы торможения в коре головного мозга, вызывая состояние опьянения. На этой стадии действия этанола увеличивается водоотделение в клетках и, следовательно, ускоряется мочеобразование, в результате чего происходит обезвоживание организма.

Кроме того, этанол вызывает расширение кровеносных сосудов. Усиление потока крови в кожных капиллярах приводит к покраснению кожи и ощущению теплоты.

В больших количествах этанол угнетает деятельность головного мозга (стадия торможения), вызывает нарушение координации движений. Промежуточный продукт окисления этанола в организме — ацетальдегид — крайне ядовит и вызывает тяжелое отравление.

Систематическое употребление этилового спирта и содержащих его напитков приводит к стойкому снижению продуктивности работы головного мозга, гибели клеток печени и замене их соединительной тканью — циррозу печени.

***Этандиол*-1,2 (этиленгликоль)** — бесцветная вязкая жидкость. Ядовит. Неограниченно растворим в воде. Водные растворы не кристаллизуются при температурах, значительно ниже 0 °С, что позволяет применять его как компонент незамерзающих охлаждающих жидкостей — антифризов для двигателей внутреннего сгорания.

***Пропантриол*-1,2,3 (глицерин)** — вязкая, сиропообразная жидкость, сладкая на вкус. Неограниченно растворим в воде. Нелетуч. В качестве составной части сложных эфиров входит в состав жиров и масел. Широко используется в косметике, фармацевтической и пищевой промышленности. В косметических средствах глицерин играет роль смягчающего и успокаивающего средства. Его добавляют к зубной пасте, чтобы предотвратить ее высыхание. К кондитерским изделиям глицерин добавляют для предотвращения их кристаллизации. Им опрыскивают табак, в этом случае он действует как увлажнитель, предотвращающий высыхание табачных листьев и их раскрошивание до переработки. Его добавляют к клеям, чтобы предохранить их от слишком быстрого высыхания, и к пластикам, особенно к целлофану. В последнем случае глицерин выполняет функции пластификатора, действуя наподобие смазки между полимерными молекулами и таким образом придавая пластмассам необходимую гибкость и эластичность.

?

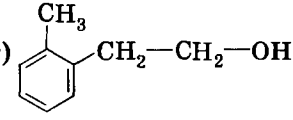
1. Какие вещества называются спиртами? По каким признакам классифицируют спирты? К каким спиртам следует отнести бутанол-2? бутен-3-ол-1? пентен-4-диол-1,2?
2. Составьте структурные формулы спиртов, перечисленных в упражнении 1.

3. Существуют ли четвертичные спирты? Объясните ответ.
4. Сколько спиртов имеют молекулярную формулу $C_5H_{12}O$? Составьте структурные формулы этих веществ и назовите их. Только ли спиртам может соответствовать эта формула? Составьте структурные формулы двух веществ, имеющих формулу $C_5H_{12}O$ и не относящихся к спиртам.
5. Назовите вещества, структурные формулы которых приведены ниже:

а) $CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_3$

б) $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$

в) $CH_3-CH=CH-CH_2-OH$

г) 

д) $CH_3-CH(OH)-CH(C_2H_5)-CH_3$

6. Напишите структурную и эмпирическую формулы вещества, название которого 5-метил-4-гексен-1-инол-3. Сравните число атомов водорода в молекуле этого спирта с числом атомов водорода в молекуле алкана с таким же числом атомов углерода. Чем объясняется это различие?
7. Сравнив электроотрицательности углерода и водорода, объясните, почему ковалентная связь О—Н более полярна, чем связь С—О.
8. Как вы думаете, какой из спиртов — метанол или 2-метилпропанол-2 — будет активнее реагировать с натрием? Объясните свой ответ. Составьте уравнения соответствующих реакций.
9. Составьте уравнения реакций взаимодействия пропанола-2 (изопропилового спирта) с натрием и бромоводородом. Назовите продукты реакций и укажите условия их осуществления.
10. Смесь паров пропанола-1 и пропанола-2 пропустили над нагретым оксидом меди(II). Какие реакции могли произойти при этом? Составьте уравнения этих реакций. К каким классам органических соединений относятся их продукты?
11. Какие продукты могут образоваться при гидролизе 1,2-дихлорпропанола? Составьте уравнения соответствующих реакций. Назовите продукты этих реакций.

12. Составьте уравнения реакций гидрирования, гидратации, галогенирования и гидрогалогенирования 2-пропенола-1. Назовите продукты всех реакций.
13. Составьте уравнения взаимодействия глицерина с одним, двумя и тремя молями уксусной кислоты. Напишите уравнение гидролиза сложного эфира — продукта этерификации одного моля глицерина и трех молей уксусной кислоты.
14*. При взаимодействии первичного предельного одноатомного спирта с натрием выделилось 8,96 л газа (н. у.). При дегидратации той же массы спирта образуется алкен массой 56 г. Установите все возможные структурные формулы спирта.
15*. Объем углекислого газа, выделившегося при сжигании предельного одноатомного спирта, в 8 раз превосходит объем водорода, выделившегося при действии избытка натрия на то же количество спирта. Установите строение спирта, если известно, что при его окислении образуется кетон.

§ 18 Фенолы

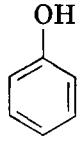
Строение

Гидроксильная группа в молекулах органических соединений может быть связана с ароматическим ядром непосредственно, а может быть отделена от него одним или несколькими атомами углерода. Можно ожидать, что в зависимости от этого свойства веществ будут существенно отличаться друг от друга из-за взаимного влияния групп атомов (вспомните одно из положений теории Бутлерова). И действительно, органические соединения, содержащие ароматический радикал фенил C_6H_5—, непосредственно связанный с гидроксильной группой, проявляют особые свойства, отличные от свойств спиртов. Такие соединения называют фенолами.

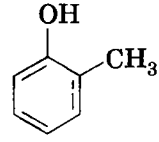
***Фенолы** — органические вещества, молекулы которых содержат радикал фенил, связанный с одной или несколькими гидроксигруппами.*

Так же как и спирты, *фенолы классифицируют* по атомности, т. е. по количеству гидроксильных групп.

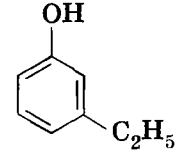
Одноатомные фенолы содержат в молекуле одну гидроксильную группу:



фенол
гидроксибензол

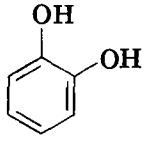


2-метилфенол
орто-крезол

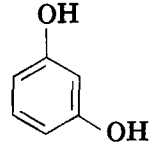


3-этилфенол

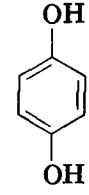
Многоатомные фенолы содержат в молекулах более одной гидроксильной группы:



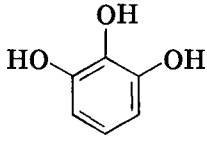
1,2-дигидроксибензол
орто-дигидроксибензол, пирокатехин



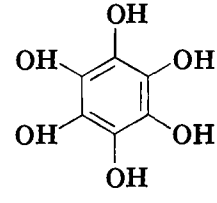
1,3-дигидроксибензол
мета-дигидроксибензол, резорцин



1,4-дигидроксибензол
пара-дигидроксибензол, гидрохинон



1,2,3-тригидроксибензол
пирогаллол



гексагидроксибензол

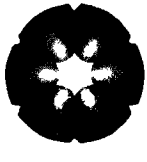


Рис. 23. *Модель молекулы фенола*

Существуют и другие многоатомные фенолы, содержащие три и более гидроксильные группы в бензольном кольце.

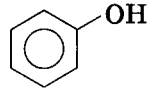
Познакомимся подробнее со строением и свойствами простейшего представителя этого класса — фенолом C_6H_5OH (рис. 23). Название этого вещества и легло в основу названия всего класса — фенолы.

Физические свойства

Твердое бесцветное кристаллическое вещество, $t_{пл}$ = 43 °С, $t_{кип}$ = 181 °С, с резким характерным запахом. Ядовит. Фенол при комнатной температуре незначительно растворяется в воде. Водный раствор фенола называют карболовой кислотой. *При попадании на кожу он вызывает ожоги, поэтому с фенолом необходимо обращаться осторожно.*

Строение молекулы фенола

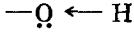
В молекуле фенола гидроксил непосредственно связан с атомом углерода бензольного ароматического ядра.



Вспомним строение групп атомов, образующих молекулу фенола.

Ароматическое кольцо состоит из шести атомов углерода, образующих правильный шестиугольник, вследствие sp^2-гибридизации электронных орбиталей шести атомов углерода. Эти атомы связаны σ-связями. Не участвующие в образовании σ-связей *p*-электроны каждого атома углерода, перекрывающиеся по разные стороны плоскости σ-связей, образуют две части единого шестиэлектронного π-облака, охватывающего все бензольное кольцо (ароматическое ядро). В молекуле бензола C_6H_6 ароматическое ядро абсолютно симметрично, единое электронное π-облако равномерно охватывает кольцо атомов углерода под и над плоскостью молекулы (рис. 24).

Ковалентная связь между атомами кислорода и водорода гидроксильного радикала сильно полярна, общее электронное облако связи О—Н смещено в сторону атома кислорода, на котором возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме водорода — частичный положительный заряд. Кроме того, атом кислорода в гидроксильной группе имеет две неподеленные, принадлежащие только ему электронные пары:



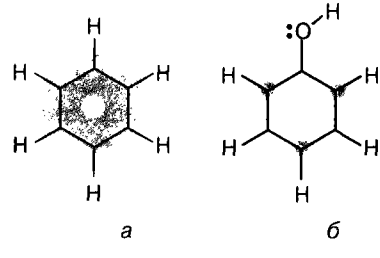
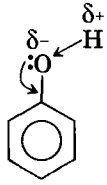


Рис. 24. *Сравнительная схема распределения электронной плотности в молекулах:* *а* — бензола; *б* — фенола

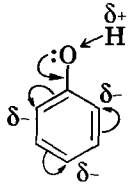
В молекуле фенола гидроксильный радикал взаимодействует с ароматическим ядром, при этом неподеленные электронные пары атома кислорода взаимодействуют с единым π-облаком бензольного кольца, образуя единую электронную систему. Такое взаимодействие неподеленных электронных пар и облаков π-связей называют *сопряжением*. В результате сопряжения неподеленной электронной пары атома кислорода гидроксигруппы с электронной системой бензольного кольца уменьшается электронная плотность на атоме кислорода. Это снижение компенсируется за счет большей поляризации связи О—Н, что, в свою очередь, приводит к увеличению положительного заряда на атоме водорода:



Следовательно, водород гидроксильной группы в молекуле фенола имеет «кислотный» характер.

Логично предположить, что сопряжение электронов бензольного кольца и гидроксильной группы сказывается не только на ее свойствах, но и на реакционной способности бензольного кольца.

В самом деле, как вы помните, сопряжение неподеленных пар атома кислорода с π-облаком бензольного кольца приводит к перераспределению электронной плотности в нем. Она понижается у атома углерода, связанного с ОН-группой (сказывается влияние электронных пар атома кислорода) и повышается у соседних с ним атомов углерода (т. е. положения 2 и 6, или *орто*-положения). Очевидно, что повышение электронной плотности у этих атомов углерода бензольного кольца приводит к локализации (сосредоточению) отрицательного заряда на них. Под влиянием этого заряда происходит дальнейшее перераспределение электронной плотности в ароматическом ядре — смещение ее от 3-го и 5-го атомов (*мета*-положение) к 4-му (*орто*-положение). Эти процессы можно выразить схемой:



Таким образом, наличие гидроксильного радикала в молекуле фенола приводит к изменению π-облака бензольного кольца, увеличению электронной плотности у 2, 4 и 6-го атомов углерода (*орто*-, *пара*-положения) и уменьшению электронной плотности у 3-го и 5-го атомов углерода (*мета*-положения).

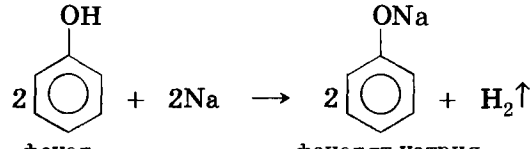
Локализация электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях делает их наиболее вероятными для атак электрофильных частиц при взаимодействии с другими веществами.

Следовательно, влияние радикалов, составляющих молекулу фенола, взаимно, и оно определяет его характерные свойства.

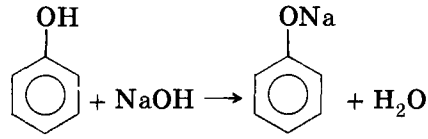
Химические свойства фенола

Кислотные свойства

Как уже было сказано, атом водорода гидроксильной группы фенола обладает кислотным характером. Кислотные свойства у фенола выражены сильнее, чем у воды и спиртов. В отличие от спиртов и воды фенол реагирует не только с щелочными металлами, но и с щелочами с образованием фенолятов:

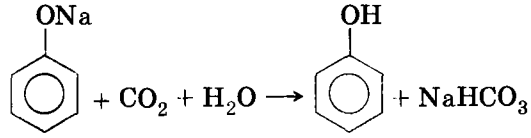


фенол фенолят натрия

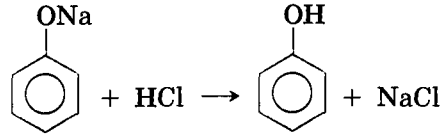


фенолят натрия

Однако кислотные свойства у фенолов выражены слабее, чем у неорганических и карбоновых кислот. Так, например, кислотные свойства фенола примерно в 3000 раз меньше, чем у угольной кислоты. Поэтому, пропуская через водный раствор фенолята натрия углекислый газ, можно выделить свободный фенол:



Добавление к водному раствору фенолята натрия соляной или серной кислоты также приводит к образованию фенола:



Качественная реакция на фенол

Фенол реагирует с хлоридом железа(III) с образованием интенсивно окрашенного в фиолетовый цвет комплексного соединения.

Эта реакция позволяет обнаруживать его даже в очень незначительных количествах. Другие фенолы, содержащие одну или несколько гидроксильных групп в бензольном кольце, также дают яркое окрашивание сине-фиолетовых оттенков в реакции с хлоридом железа(III).

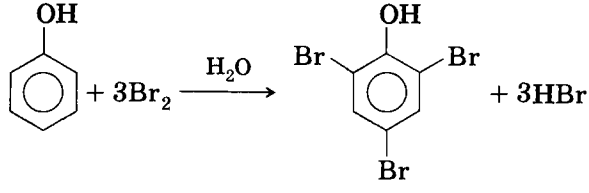
Реакции бензольного кольца

Наличие гидроксильного заместителя значительно облегчает протекание реакций электрофильного замещения в бензольном кольце.

1. **Бромирование фенола.** В отличие от бензола для бромирования фенола не требуется добавления катализатора (бромида железа(III)).

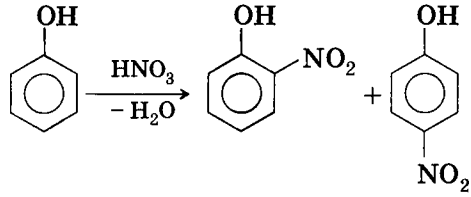
Кроме того, взаимодействие с фенолом протекает селективно (избирательно): атомы брома направляются в *орто*- и *пара*-положения, замещая находящиеся там атомы водорода. Селективность замещения объясняется рассмотренными выше особенностями электронного строения молекулы фенола.

Так, при взаимодействии фенола с бромной водой образуется белый осадок 2,4,6-тribромфенола:

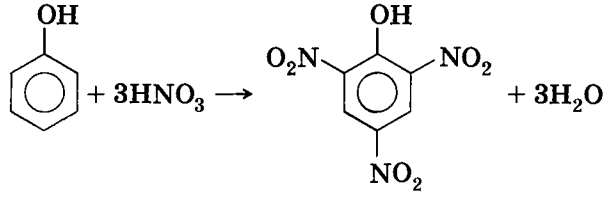


Эта реакция, так же как и реакция с хлоридом железа(III), служит для качественного обнаружения фенола.

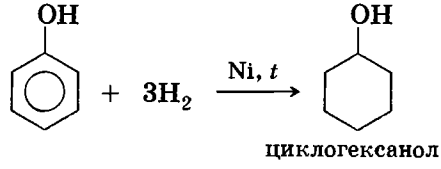
2. **Нитрование фенола** также происходит легче, чем нитрование бензола. Реакция с разбавленной азотной кислотой идет при комнатной температуре. В результате образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров нитрофенола:



При использовании концентрированной азотной кислоты образуется 2,4,6-тринитрофенол — пикриновая кислота, взрывчатое вещество:

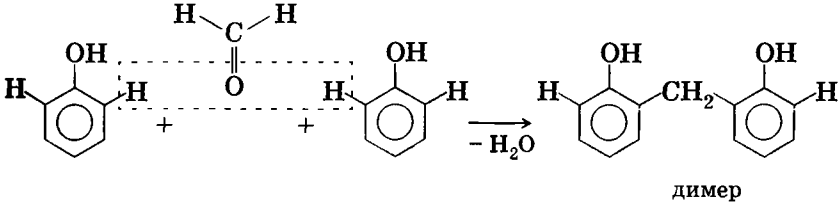


3. **Гидрирование ароматического ядра фенола** в присутствии катализатора происходит легко:

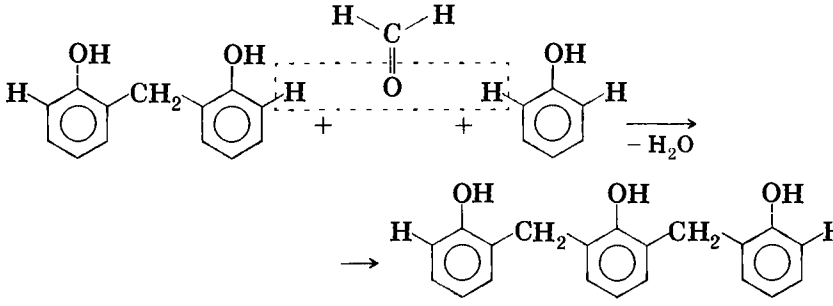


4. **Поликонденсация фенола с альдегидами**, в частности, с формальдегидом, происходит с образованием продуктов реакции — фенолформальдегидных смол и твердых полимеров.

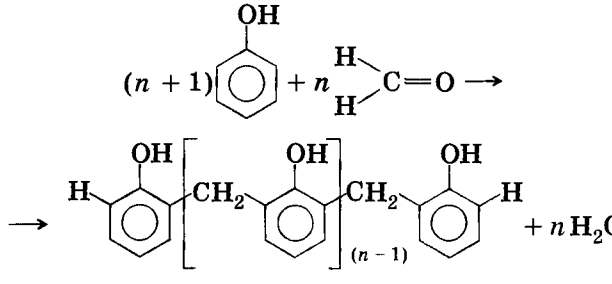
Взаимодействие фенола с формальдегидом можно описать схемой:



Вы, наверное, заметили, что в молекуле димера сохраняются «подвижные» атомы водорода, а значит, возможно дальнейшее продолжение реакции при достаточном количестве реагентов:



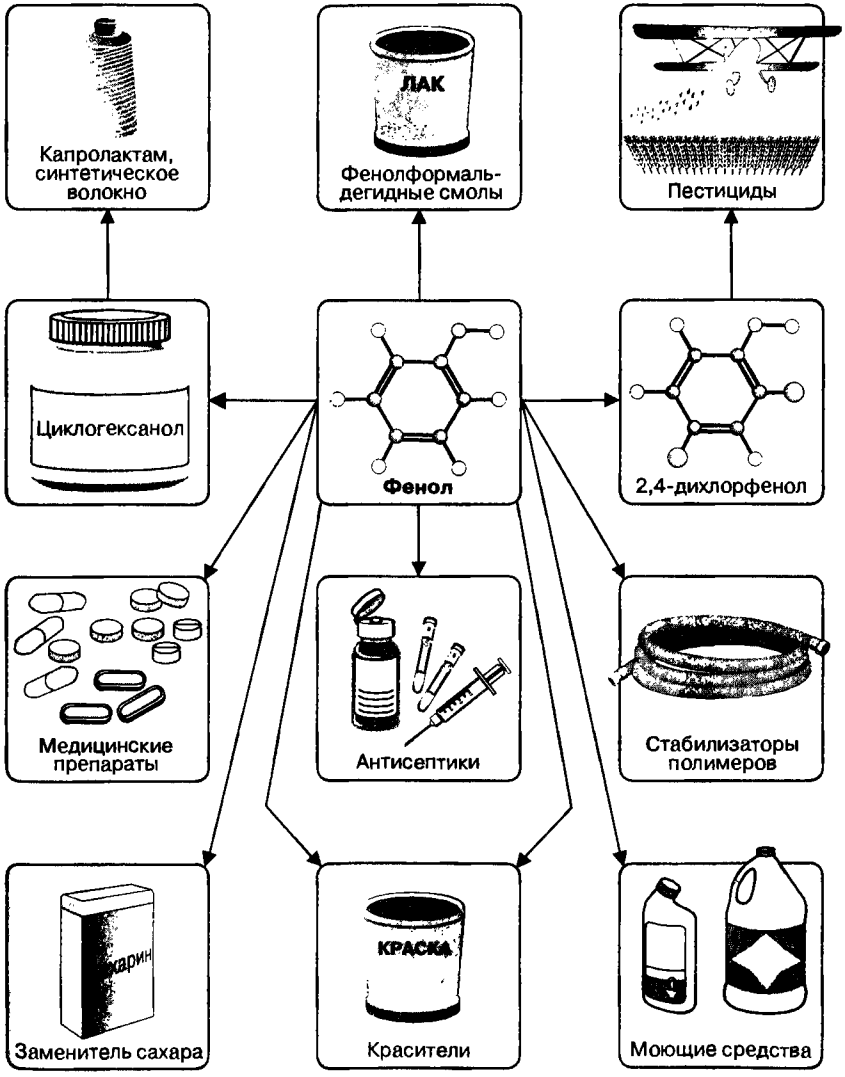
Реакция ***поликонденсации***, *т. е. реакция получения полимера, протекающая с выделением побочного низкомолекулярного продукта (воды)*, может продолжаться и далее (до полного израсходования одного из реагентов) с образованием огромных макромолекул. Процесс можно описать суммарным уравнением:



Образование линейных молекул происходит при обычной температуре. Проведение же этой реакции при нагревании приводит к тому, что образующийся продукт имеет разветвленное строение, он твердый и нерастворимый в воде. В результате нагревания феноло-формальдегидной смолы линейного строения с избытком альдегида получаются твердые пластические массы с уникальными свойствами. Полимеры на основе феноло-формальдегидных смол применяют для изготовления лаков и красок, пластмассовых изделий, устойчивых к нагреванию, охлаждению, действию воды, щелочей и кислот, они обладают высокими диэлектрическими свойствами. Из полимеров на основе фенолформальдегидных смол из-

готавливают наиболее ответственные и важные детали электроприборов, корпуса силовых агрегатов и детали машин, полимерную основу печатных плат для радиоприборов. Клеи на основе феноло-формальдегидных смол способны надежно соединять детали самой различной природы, сохраняя высочай-

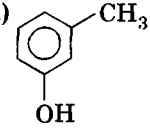
Схема 8. **Применение фенола**

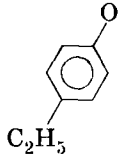


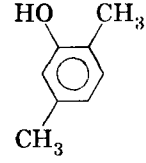
шую прочность соединения в очень широком диапазоне температур. Такой клей применяется для крепления металлического цоколя ламп освещения к стеклянной колбе. Теперь вам стало понятно, почему фенол и продукты на его основе находят широкое применение (схема 8).

?

1. Назовите вещества по их структурным формулам:

а) 

б) 

в) 

2. Объясните, почему кислотные свойства фенола выражены сильнее, чем кислотные свойства воды и спиртов.
3. При пропускании углекислого газа через водный раствор фенолята натрия реакционная смесь помутнела и приобрела характерный запах. Объясните изменения и приведите уравнения реакций в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде.
4. Составьте уравнения реакций, соответствующих нескольким стадиям образования фенолформальдегидного полимера из тримера.

5*. Смесь непредельного спирта и гомолога фенола массой 1,37 г реагирует с 160 г 2%-ной бромной воды. Такая же смесь в реакции с избытком натрия выделяет 168 мл газа (н. у.). Определите молекулярные формулы веществ и их массовые доли в смеси.

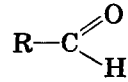
§ 19 Альдегиды и кетоны

Строение

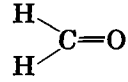
Впервые с альдегидами вы познакомились еще в 9 классе, упоминали их и при изучении спиртов. Пришло время подробнее познакомиться с этим классом органических соединений.

Альдегиды — органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу $>C=O$, *соединенную с атомом водорода и углеводородным радикалом.*

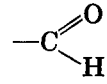
Общая формула альдегидов имеет вид



В простейшем альдегиде — формальдегиде — роль углеводородного радикала играет другой атом водорода:

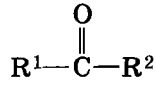


Карбонильную группу, связанную с атомом водорода, часто называют *альдегидной*:



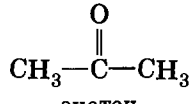
> *Органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами, называют* ***кетонами.***

Очевидно, общая формула кетонов имеет вид



Карбонильную группу кетонов называют кетогруппой.

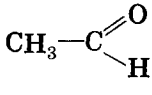
В простейшем кетоне — ацетоне — карбонильная группа связана с двумя метильными радикалами:



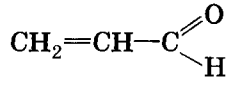
ацетон

Номенклатура и изомерия

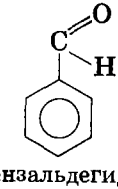
В зависимости от строения углеводородного радикала, связанного с альдегидной группой, различают предельные, непредельные, ароматические, гетероциклические и другие альдегиды:



уксусный альдегид
этаналь



акролеин
пропеналь



бензальдегид
бензойный альдегид

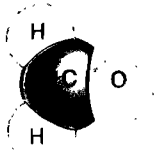
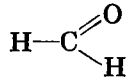
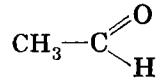


Рис. 25. *Модель молекулы формальдегида*

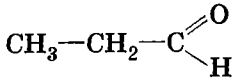
В соответствии с номенклатурой ИЮПАК названия предельных альдегидов образуются из названия алкана с тем же числом атомов углерода в молекуле с помощью суффикса **-аль**. Например:



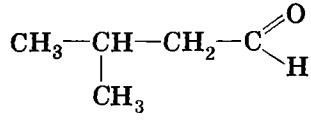
метаналь
(формальдегид, рис. 25)



этаналь



пропаналь

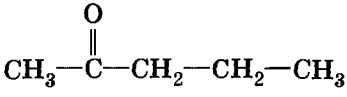


3-*метил*бутаналь

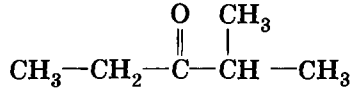
Нумерацию атомов углерода главной цепи начинают с атома углерода альдегидной группы. Поэтому альдегидная группа всегда располагается при первом атоме углерода, и указывать ее положение цифрой нет необходимости.

Наряду с систематической номенклатурой используют и тривиальные названия широко применяемых альдегидов (табл. 5). Эти названия, как правило, образованы от названий карбоновых кислот, соответствующих альдегидам.

Для названия кетонов по систематической номенклатуре кетогруппу обозначают суффиксом **-он** и цифрой, которая указывает номер атома углерода карбонильной группы (нумерацию следует начинать от ближайшего к кетогруппе конца цепи). Например:



пентанон-2



2-*метил*пентанон-3

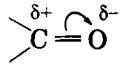
Для альдегидов характерен только один вид структурной изомерии — изомерия углеродного скелета, которая возможна с бутаналя, а для кетонов также и изомерия положения карбонильной группы (запишите структурные формулы изомеров бутанона и назовите их). Кроме этого, для них характерна и межклассовая изомерия (пропаналь и пропанон).

Таблица 5. **Тривиальные названия и температуры кипения некоторых альдегидов**

Альдегид	Систематическое название (ИЮПАК)	Тривиальное название	$t_{кип}$, °C
HCHO	Метаналь	Муравьиный альдегид, формальдегид	−21
CH_3CHO	Этаналь	Уксусный альдегид	21
CH_3CH_2CHO	Пропаналь	Пропионовый альдегид	48
$CH_2{=}CHCHO$	2-Пропеналь	Акролеин	53
$CH_3CH_2CH_2CHO$	Бутаналь	Масляный альдегид	74
$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$	Пентаналь	Валериановый альдегид	103
C_6H_5CHO	Бензальдегид	Бензойный альдегид	179

Физические свойства

В молекуле альдегида или кетона вследствие большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с углеродным атомом связь C=O сильно поляризована за счет смещения электронной плотности π-связи к кислороду:



Альдегиды и кетоны — полярные вещества с избыточной электронной плотностью на атоме кислорода. Низшие члены ряда альдегидов и кетонов (формальдегид, уксусный альдегид, ацетон) растворимы в воде неограниченно. Их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов (см. табл. 5). Это связано с тем, что в молекулах альдегидов и кетонов в отличие от спиртов нет подвижных атомов водорода и они не

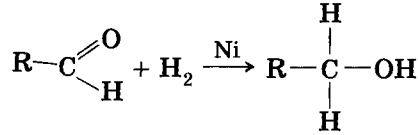
образуют ассоциатов за счет водородных связей. Низшие альдегиды имеют резкий запах, у альдегидов, содержащих от четырех до шести атомов углерода в цепи, неприятный запах, высшие альдегиды и кетоны обладают цветочными запахами и применяются в парфюмерии.

Химические свойства предельных альдегидов и кетонов

Наличие альдегидной группы в молекуле определяет характерные свойства альдегидов.

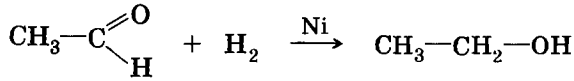
Реакции восстановления

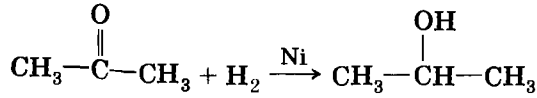
Присоединение водорода к молекулам альдегидов происходит по двойной связи в карбонильной группе:



Продуктом гидрирования альдегидов являются первичные спирты, кетонов — вторичные спирты.

Так, при гидрировании уксусного альдегида на никелевом катализаторе образуется этиловый спирт, при гидрировании ацетона — пропанол-2.

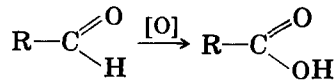




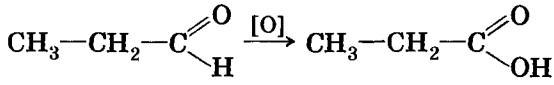
Гидрирование альдегидов — *реакция восстановления*, при которой понижается степень окисления атома углерода, входящего в карбонильную группу.

Реакции окисления

Альдегиды способны не только восстанавливаться, но и *окисляться*. При окислении альдегиды образуют карбоновые кислоты. Схематично этот процесс можно представить так:

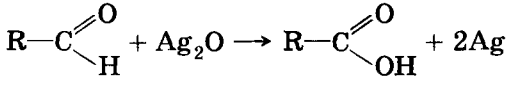


Из пропионового альдегида (пропаналя), например, образуется пропионовая кислота:

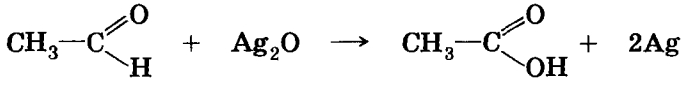


пропионовый альдегид, пропаналь — пропионовая кислота, пропановая кислота

Альдегиды окисляются даже кислородом воздуха и такими слабыми окислителями, как аммиачный раствор оксида серебра. В упрощенном виде этот процесс можно выразить уравнением реакции:

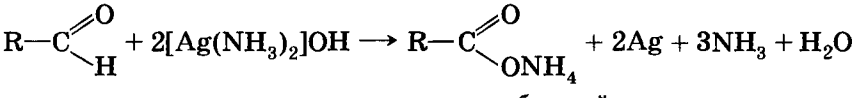


Например:



уксусный альдегид, этаналь — уксусная кислота, этановая кислота

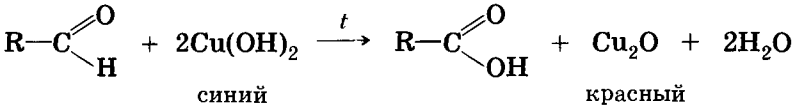
Более точно этот процесс отражают уравнения:



альдегид — соль карбоновой кислоты

Если поверхность сосуда, в котором проводится реакция, была предварительно обезжирена, то образующееся в ходе реакции серебро покрывает ее тонкой ровной пленкой. Получается замечательное серебряное зеркало. Поэтому эту реакцию называют *реакцией «серебряного зеркала»*. Ее широко используют для изготовления зеркал, серебрения украшений и елочных игрушек.

Окислителем альдегидов может выступать и свежеосажденный гидроксид меди(II). Окисляя альдегид, Cu^{2+} восстанавливается до Cu^{+}. Образующийся в ходе реакции гидроксид меди(I) CuOH сразу разлагается на оксид меди(I) красного цвета и воду:



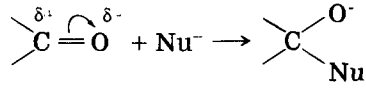
синий творожистый — красный мелкокристаллический

Эта реакция, так же как реакция «серебряного зеркала», используется для обнаружения альдегидов.

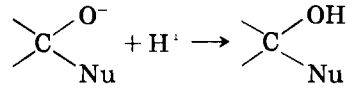
Кетоны не окисляются ни кислородом воздуха, ни таким слабым окислителем, как аммиачный раствор оксида серебра.

Реакции присоединения

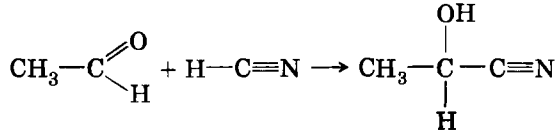
Так как в состав карбонильной группы входит двойная связь, альдегиды и кетоны способны вступать в реакции присоединения. Связь C=O полярна, на атоме углерода сосредоточен частичный положительный заряд. Альдегиды и кетоны вступают в реакции нуклеофильного присоединения. Такие реакции начинаются с взаимодействия атома углерода карбонильной группы с свободной электронной парой нуклеофильного реагента (Nu):



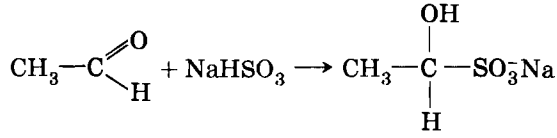
Затем образовавшийся анион присоединяет протон или другой катион:



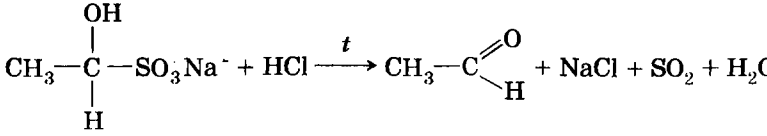
При нуклеофильном присоединении синильной кислоты в присутствии следов щелочей к альдегидам и кетонам образуются оксинитрилы (циангидрины):



Альдегиды и метилкетоны вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с гидросульфитом натрия:



Образующиеся при этом гидросульфитные производные альдегидов и кетонов при нагревании с минеральными кислотами или содой разлагаются с образованием первоначальных карбонильных соединений.



Альдегиды и кетоны способны присоединять магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра). Эти соединения получают взаимодействием металлического магния с галогеналканом в абсолютном (обезвоженном) диэтиловом эфире:

$$RBr + Mg \xrightarrow{\text{эфир}} R{-}Mg{-}Br$$

Углеводородный радикал R магнийорганического соединения, на котором сосредоточен частичный отрицательный заряд, нуклеофильно присоединяется к атому углерода карбонильной группы, а остаток MgX — к атому кислорода:

$$>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} + \overset{\delta-}{R}{-}\overset{\delta-}{Mg}X \longrightarrow R{-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}O{-}MgX \xrightarrow[-Mg(OH)X]{H_2O,\ H^+} R{-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}OH$$

После разложения водным раствором кислоты полученного продукта образуется спирт.

Используя эту реакцию, из формальдегида можно получить первичный спирт, из любого другого альдегида — вторичный спирт, а из кетона — третичный спирт. Например, из уксусного альдегида и этилмагнийбромида может быть получен бутанол-2:

$$CH_3{-}C{\overset{O}{\diagup}}_{H} + CH_3{-}CH_2{-}MgBr \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}{-}O{-}MgBr \xrightarrow{H_2O,\ H^+}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{CH_3}{CH}{-}OH + Mg(OH)Br$$

Альдегиды и кетоны реагируют с галогенами, вступая в *реакцию замещения*, даже в отсутствие освещения. При этом на галоген замещаются только атомы водорода при соседнем с карбонильной группой атоме углерода.

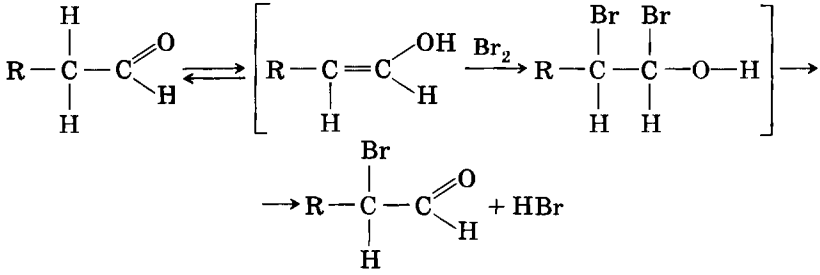
Не рассматривая механизм реакции, можно записать:

$$R{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}C{\overset{O}{\diagup}}_{H} + Br_2 \longrightarrow R{-}\underset{H}{\overset{Br}{C}}{-}C{\overset{O}{\diagup}}_{H} + HBr$$

или

$$R^1{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}C{\overset{O}{\diagup}}_{R^2} + Cl_2 \longrightarrow R^1{-}\underset{H}{\overset{Cl}{C}}{-}C{\overset{O}{\diagup}}_{R^2} + HCl$$

Чем же вызвана селективность галогенирования карбонильных соединений? Можно предположить, что причиной такой избирательности замещения является взаимное влияние групп атомов друг на друга. Действительно, альдегиды и кетоны, содержащие атомы водорода при соседнем с карбонильной группой атоме углерода, способны изомеризоваться в непредельные спирты — енолы. Реакция замещения по ионному механизму включает промежуточную стадию — образование енольной формы альдегида или кетона:



Альдегиды вступают в реакцию *поликонденсации*. Изучая фенолы, мы подробно рассмотрели взаимодействие метаналя (формальдегида) с фенолом (§ 18), приводящее к образованию фенолформальдегидных смол.

Способы получения

Альдегиды и кетоны могут быть получены *окислением* или *дегидрированием спиртов*. Эти реакции подробно рассмотрены в § 17. Еще раз отметим, что при окислении или дегидрировании первичных спиртов могут быть получены альдегиды, а вторичных спиртов — кетоны:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{Cu,\ t} CH_3{-}CH_2{-}C{<}^{O}_{H} + H_2$$

пропанол-1 пропионовый альдегид

$$CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 \xrightarrow{Cu,\ t} CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + H_2$$

пропанол-2 ацетон

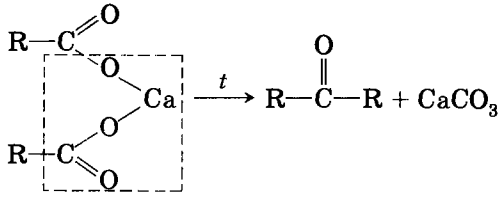
Реакция Кучерова (гидратация алкинов) рассмотрена в § 13. Напомним, что из ацетилена в результате реакции

получается уксусный альдегид, из гомологов ацетилена — кетоны:

$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4,\ H_2SO_4,\ t} CH_3{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\diagdown\!\!\diagup}}}$$

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4,\ H_2SO_4,\ t} CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$$

При *нагревании кальциевых* или *бариевых солей карбоновых кислот* образуются кетон и карбонат металла:



Отдельные представители альдегидов и их значение

Формальдегид (метаналь, муравьиный альдегид) HCHO — бесцветный газ с резким запахом и температурой кипения −21 °C, хорошо растворим в воде. ***Формальдегид ядовит!*** Раствор формальдегида в воде (40%) называют формалином и применяют для дезинфекции. В сельском хозяйстве формалин используют для протравливания семян, в кожевенной промышленности — для обработки кож. Формальдегид используют для получения уротропина — лекарственного вещества. Иногда спрессованный в виде брикетов уротропин применяют в качестве горючего (сухой спирт). Большое количество формальдегида расходуется при получении фенолформальдегидных смол и некоторых других веществ (см. схему 8).

Уксусный альдегид (этаналь, ацетальдегид) CH_3CHO — жидкость с резким, неприятным запахом и температурой кипения 21 °C, хорошо растворим в воде. Из уксусного альдегида в промышленных масштабах получают уксусную кислоту и ряд других веществ, он используется для производства различных пластмасс и ацетатного волокна. ***Уксусный альдегид ядовит!***

?

1. Сколько атомов углерода содержится в молекуле простейшего альдегида? в молекуле простейшего кетона? Назовите эти вещества. Приведите синонимы их названий.
2. Назовите вещества, структурные формулы которых следующие:

а) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C\begin{matrix}/\!/O\\ \backslash H\end{matrix}$

б) $Br-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}/\!/O\\ \backslash H\end{matrix}$

в) $CH_2=CH-CH_2-C\begin{matrix}/\!/O\\ \backslash H\end{matrix}$

3. Составьте структурные формулы изомеров бутаналя. К каким классам относятся эти вещества? Назовите их. Составьте уравнения реакций гидрирования этих соединений и укажите названия продуктов реакций.
4. Какой объем формальдегида (н. у.) необходимо подвергнуть гидрированию для получения 16 г метилового спирта?
5. Составьте уравнение реакции гидрирования диметилкетона (ацетона). Какова молярная масса продукта реакции?
6. Запишите уравнение реакции «серебряного зеркала» с участием метаналя. Какие функциональные группы содержит молекула карбоновой кислоты — продукта этой реакции? Может ли она окисляться аммиачным раствором оксида серебра? Что может образовываться при этом? Проиллюстрируйте свой ответ уравнениями реакций.
7. В ходе реакции «серебряного зеркала» образовалась карбоновая кислота, имеющая относительную молекулярную массу, равную 88. Какие органические вещества могли быть реагентами в этой реакции? Используя структурные формулы, составьте возможные уравнения этой реакции.
8. Какая масса ацетальдегида необходима для восстановления 0,54 г серебра из его оксида? Какое количество гидроксида калия необходимо для нейтрализации образующейся при этом уксусной кислоты?
9. В одном из сосудов находится раствор ацетона, в другом — ацетальдегида. Предложите способы определения содержимого каждого сосуда.
10. Какие вещества образуются при нагревании гидроксида меди(II) с пропаналем? Подтвердите ответ уравнением реакции. Каковы признаки этой реакции?

11. При сгорании 4,5 г органического вещества образовалось 3,36 л (н. у.) углекислого газа и 2,7 мл воды. Определите простейшую и истинную формулу вещества, если его плотность по воздуху равна 1,035. Объясните этимологию названий этого вещества. Каковы области его применения?

12*. Составьте уравнения реакций, которые могут протекать при бромировании пропаналя на свету. Какие продукты могут образовываться при этом? Назовите их. Какие продукты образуются при взаимодействии пропаналя с подкисленной бромной водой? Назовите их.

13*. При окислении 11,6 г кислородсодержащего органического соединения образовалось 14,8 г одноосновной карбоновой кислоты, при взаимодействии которой с избытком гидрокарбоната натрия выделилось 4,48 л (н. у.) газа. Определите строение исходного соединения.

14*. При окислении 1,18 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 8,64 г осадка. Определите массовые доли альдегидов в смеси.

§ 20 Карбоновые кислоты

Строение

Вещества, содержащие в молекуле одну или несколько карбоксильных групп, называются ***карбоновыми кислотами.***

Группа атомов $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ называется *карбоксильной группой* или *карбоксилом.*

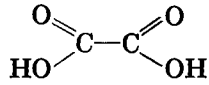
Органические кислоты, содержащие в молекуле одну карбоксильную группу, являются *одноосновными.*

Общая формула этих кислот RCOOH, например:

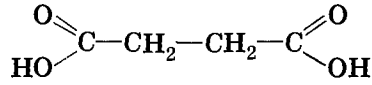
$$CH_3-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

уксусная кислота

Карбоновые кислоты, содержащие две карбоксильные группы, называются *двухосновными*. К ним относятся, например, щавелевая и янтарная кислоты:

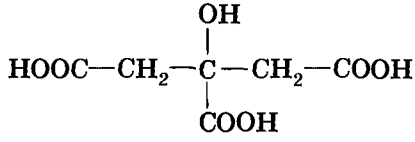


щавелевая кислота



янтарная кислота

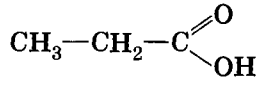
Существуют и *многоосновные* карбоновые кислоты, содержащие более двух карбоксильных групп. К ним относится, например, трехосновная лимонная кислота:



лимонная кислота

В зависимости от природы углеводородного радикала карбоновые кислоты делятся на *предельные, непредельные, ароматические*.

Предельными, или насыщенными, карбоновыми кислотами являются, например, пропановая (пропионовая) кислота

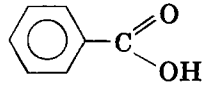


или уже знакомая нам янтарная кислота.

Очевидно, что предельные карбоновые кислоты не содержат π-связей в углеводородном радикале.

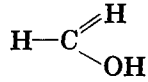
В молекулах непредельных карбоновых кислот карбоксильная группа связана с ненасыщенным, непредельным углеводородным радикалом, например в молекулах акриловой (пропеновой) $CH_2{=}CH{-}COOH$ или олеиновой $CH_3{-}(CH_2)_7{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COOH$ и других кислот.

Как видно из формулы бензойной кислоты, она является ароматической, так как содержит в молекуле ароматическое (бензольное) кольцо:

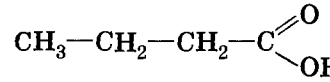


Номенклатура и изомерия

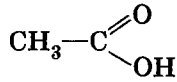
Общие принципы образования названий карбоновых кислот, как и других органических соединений, мы уже рассматривали. Остановимся подробнее на номенклатуре одно- и двухосновных карбоновых кислот. Название карбоновой кислоты образуется от названия соответствующего алкана (алкана с тем же числом атомов углерода в молекуле) с добавлением суффикса -ов, окончания -ая и слова кислота. Нумерация атомов углерода начинается с карбоксильной группы. Например:



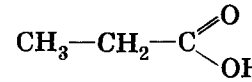
метан**овая** (муравьиная) **кислота**



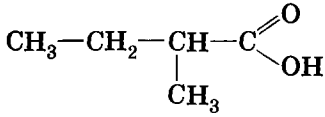
бутан**овая** (масляная) **кислота**



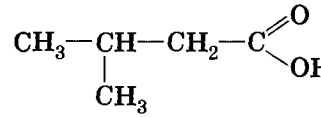
этан**овая** (уксусная) **кислота**



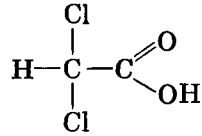
пропан**овая** (пропионовая) **кислота**



2-*метил*бутан**овая** **кислота**

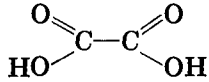


3-*метил*бутан**овая** **кислота**

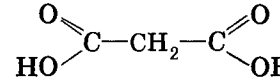


дихлорэтан**овая** (**дих**лоруксусная) **кислота**

Количество карбоксильных групп указывается в названии префиксами ***ди-***, ***три-***, ***тетра-***:



этан***ди***овая (щавелевая) кислота



пропан***ди***овая (малоновая) кислота

Многие кислоты имеют и исторически сложившиеся, или тривиальные, названия (табл. 6).

Таблица 6. **Названия карбоновых кислот**

Химическая формула	Систематическое название кислоты	Тривиальное название кислоты
$HCOOH$	Метановая	Муравьиная
CH_3COOH	Этановая	Уксусная
CH_3CH_2COOH	Пропановая	Пропионовая
$CH_3CH_2CH_2COOH$	Бутановая	Масляная
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	Пентановая	Валериановая
$CH_3—(CH_2)_4—COOH$	Гексановая	Капроновая
$CH_3—(CH_2)_5—COOH$	Гептановая	Энантовая
$HOOC—COOH$	Этандиовая	Щавелевая
$HOOC—CH_2—COOH$	Пропандиовая	Малоновая
$HOOC—CH_2—CH_2—COOH$	Бутандиовая	Янтарная

После первого знакомства с многообразным и интересным миром органических кислот рассмотрим более подробно предельные одноосновные карбоновые кислоты.

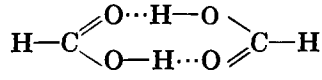
Понятно, что состав этих кислот будет отражаться общей формулой $C_nH_{2n}O_2$, или $C_nH_{2n+1}COOH$, или $RCOOH$.

Физические свойства предельных одноосновных карбоновых кислот

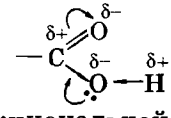
Низшие кислоты, т. е. кислоты с относительно небольшой молекулярной массой, содержащие в молекуле до четырех атомов углерода, — жидкости с характерным резким запахом (вспомните запах уксусной кислоты). Кислоты, содержащие от 4 до 9 атомов углерода, — вязкие маслянистые жидкости с неприятным запахом; содержащие более 9 атомов углерода в

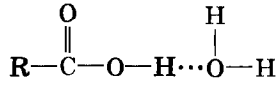
молекуле — твердые вещества, которые не растворяются в воде. Температуры кипения предельных одноосновных карбоновых кислот увеличиваются с ростом числа атомов углерода в молекуле и, следовательно, с ростом относительной молекулярной массы. Так, например, температура кипения муравьиной кислоты равна 101 °С, уксусной — 118 °С, пропионовой — 141 °С.

Простейшая карбоновая кислота — муравьиная HCOOH, имея небольшую относительную молекулярную массу (M_r(HCOOH) = 46), при обычных условиях является жидкостью с температурой кипения 100,8 °С. В то же время бутан ($M_r(C_4H_{10})$ = 58) в тех же условиях газообразен и имеет температуру кипения −0,5 °С. Это несоответствие температур кипения и относительных молекулярных масс объясняется образованием димеров карбоновых кислот, в которых две молекулы кислоты связаны двумя водородными связями:



Возникновение водородных связей становится понятным при рассмотрении строения молекул карбоновых кислот.

Молекулы предельных одноосновных карбоновых кислот содержат полярную группу атомов — карбоксил  (подумайте, чем вызвана полярность этой функциональной группы) и практически неполярный углеводородный радикал. Карбоксильная группа притягивается молекулами воды, образуя с ними водородные связи:



Муравьиная и уксусная кислоты растворимы в воде неограниченно. Очевидно, что с увеличением числа атомов в углеводородном радикале растворимость карбоновых кислот снижается.

Зная состав и строение молекул карбоновых кислот, нам будет нетрудно понять и объяснить химические свойства этих веществ.

Химические свойства

Общие свойства, характерные для класса кислот (как органических, так и неорганических), обусловлены наличием в молекулах гидроксильной группы, содержащей сильно полярную связь между атомами водорода и кислорода. Эти свойства вам хорошо известны. Рассмотрим их еще раз на примере растворимых в воде органических кислот.

1. **Диссоциация** с образованием катионов водорода и анионов кислотного остатка:

$$CH_3—COOH \rightleftarrows CH_3—COO^- + H^+$$

Более точно этот процесс описывает уравнение, учитывающее участие в нем молекул воды:

$$CH_3—COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3—COO^- + H_3O^+$$

Равновесие диссоциации карбоновых кислот смещено влево, подавляющее большинство их — слабые электролиты. Тем не менее кислый вкус, например, муравьиной и уксусной кислот объясняется диссоциацией на катионы водорода и анионы кислотных остатков.

Очевидно, что присутствием в молекулах карбоновых кислот «кислого» водорода, т. е. водорода карбоксильной группы, обусловлены и другие характерные свойства.

2. **Взаимодействие с металлами**, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода:

$$nR—COOH + M \longrightarrow (R—COO)_nM + \frac{n}{2}H_2\uparrow$$

Так, железо восстанавливает водород из уксусной кислоты:

$$2CH_3—COOH + Fe \longrightarrow (CH_3COO)_2Fe + H_2\uparrow$$

3. **Взаимодействие с основными оксидами** с образованием соли и воды:

$$2R—COOH + CaO \longrightarrow (R—COO)_2Ca + H_2O$$

4. **Взаимодействие с гидроксидами металлов** с образованием соли и воды (*реакция нейтрализации*):

$$R—COOH + NaOH \longrightarrow R—COONa + H_2O$$
$$3R—COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow (R—COO)_2Ca + 2H_2O$$

5. **Взаимодействие с солями более слабых кислот**, с образованием последних. Так, уксусная кислота вытесняет стеариновую из стеарата натрия и угольную из карбоната калия:

$$CH_3COOH + C_{17}H_{35}COONa \longrightarrow CH_3COONa + C_{17}H_{35}COOH\downarrow$$
$$2CH_3COOH + K_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COOK + H_2O + CO_2\uparrow$$

6. **Взаимодействие карбоновых кислот со спиртами** с образованием сложных эфиров — уже известная вам *реакция этерификации* (одна из наиболее важных реакций, характерных для карбоновых кислот):

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + R^1-OH \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR^1 + H_2O$$

Взаимодействие карбоновых кислот со спиртами катализируется катионами водорода.

Реакция этерификации обратима. Равновесие смещается в сторону образования сложного эфира в присутствии водоотнимающих средств и удалении эфира из реакционной смеси.

В реакции, обратной этерификации, которая называется гидролизом сложного эфира (взаимодействие сложного эфира с водой), образуются кислота и спирт:

$$\underset{\text{этиловый эфир уксусной кислоты}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_3} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{этиловый спирт}}{CH_3-CH_2-OH}$$

Очевидно, что реагировать с карбоновыми кислотами, т. е. вступать в реакцию этерификации, могут и многоатомные спирты, например глицерин:

$$\underset{\text{глицерин}}{\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}} + \underset{\text{карбоновая кислота}}{3RCOOH} \xrightarrow{H^+,\ t} \underset{\text{сложный эфир}}{\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \\ | \\ CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \\ | \\ CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \end{array}} + 3H_2O$$

Все карбоновые кислоты (кроме муравьиной) наряду с карбоксильной группой содержат в молекулах углеводородный остаток. Безусловно, это не может не сказаться на свойствах кислот, которые определяются характером углеводородного остатка.

7. **Реакции присоединения по кратной связи** — в них вступают непредельные карбоновые кислоты; например, реакция присоединения водорода — *гидрирование*. Для кислоты, содержащей в радикале одну π-связь, можно записать уравнение в общем виде:

$$C_nH_{2n-1}COOH + H_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} C_nH_{2n+1}COOH$$

Так, при гидрировании олеиновой кислоты образуется предельная стеариновая кислота:

$$\underset{\text{олеиновая кислота}}{C_{17}H_{33}COOH} + H_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} \underset{\text{стеариновая кислота}}{C_{17}H_{35}COOH}$$

Непредельные карбоновые кислоты, как и другие ненасыщенные соединения, присоединяют галогены по двойной связи. Так, например, акриловая кислота обесцвечивает бромную воду:

$$\underset{\text{акриловая пропеновая кислота}}{CH_2{=}CH{-}COOH} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{2,3-дибромпропановая кислота}}{CH_2Br{-}CHBr{-}COOH}$$

8. **Реакции замещения** (с галогенами) — в нее способны вступать предельные карбоновые кислоты; например, при взаимодействии уксусной кислоты с хлором могут быть получены различные хлорпроизводные кислоты:

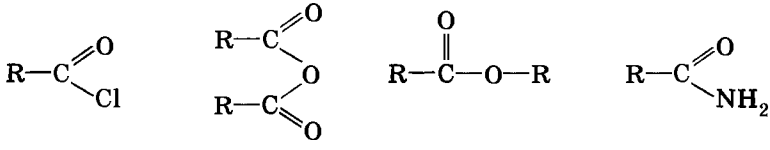
$$CH_3{-}COOH + Cl_2 \xrightarrow{\text{P (красный)}} \underset{\text{хлоруксусная кислота}}{CH_2Cl{-}COOH} + HCl$$

$$CH_2Cl{-}COOH + Cl_2 \xrightarrow{\text{P (красный)}} \underset{\text{дихлоруксусная кислота}}{CHCl_2{-}COOH} + HCl$$

$$CHCl_2{-}COOH + Cl_2 \xrightarrow{\text{P (красный)}} \underset{\text{трихлоруксусная кислота}}{CCl_3{-}COOH} + HCl$$

При галогенировании карбоновых кислот, содержащих более одного атома углерода в углеводородном остатке, возможно образование продуктов с различным положением галогена в молекуле. При протекании реакции по свободнорадикальному механизму могут замещаться любые атомы водорода в углеводородном остатке. Если же реакцию проводить в присутствии небольших количеств красного фосфора, то она идет селективно — водород замещается лишь в α-положении (у ближайшего к функциональной группе атома углерода) в молекуле кислоты. Причины такой селективности вы узнаете при изучении химии в высшем учебном заведении.

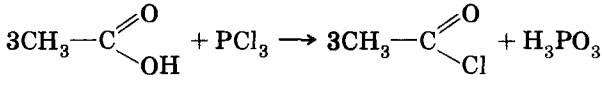
Карбоновые кислоты образуют различные функциональные производные при замещении гидроксильной группы:



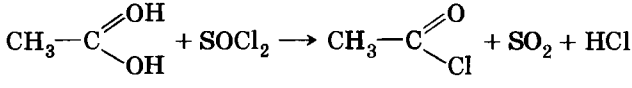
хлорангидрид ангидрид сложный эфир амид

При гидролизе этих производных из них вновь образуется карбоновая кислота.

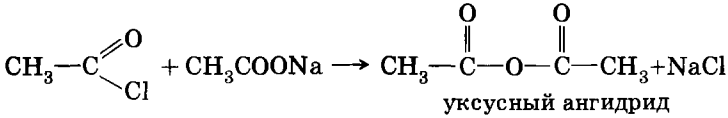
Хлорангидрид карбоновой кислоты можно получить действием на кислоту хлорида фосфора(III) или тионилхлорида ($SOCl_2$):



ацетилхлорид
хлорангидрид уксусной кислоты

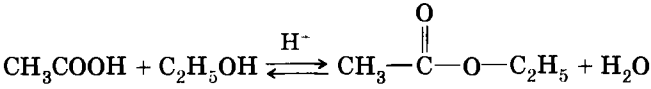


Ангидриды карбоновых кислот получают взаимодействием хлорангидридов с солями карбоновых кислот:

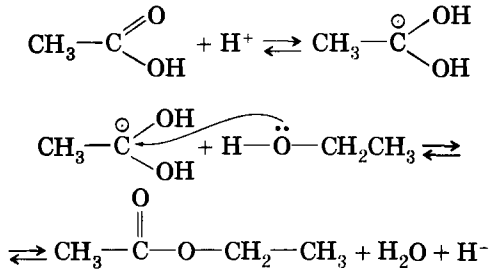


уксусный ангидрид

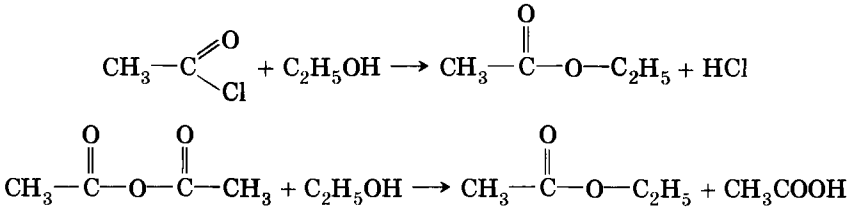
Сложные эфиры образуются в результате этерификации карбоновых кислот спиртами. Этерификация катализируется неорганическими кислотами:



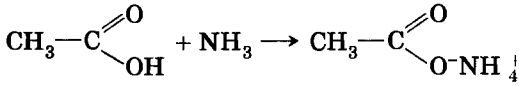
Эту реакцию инициирует протонирование карбоксильной группы — взаимодействие катиона водорода (протона) с неподеленной электронной парой атома кислорода. Протонирование карбоксильной группы влечет за собой увеличение положительного заряда на атоме углерода в ней:



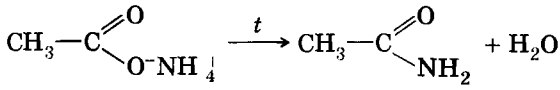
Сложные эфиры могут быть получены также из хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот:



При взаимодействии карбоновых кислот с аммиаком образуются аммониевые соли карбоновых кислот:

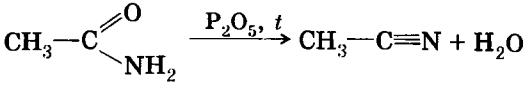


Эти соли при нагревании отщепляют воду, превращаясь в амиды:



ацетамид

При нагревании амидов кислот с водоотнимающими средствами, например, с фосфорным ангидридом, образуются нитрилы:



ацетонитрил

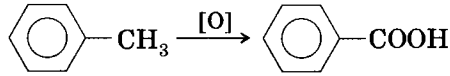
Способы получения

Карбоновые кислоты могут быть получены *окислением первичных спиртов и альдегидов* (§ 17 и 19):

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{[O]} R{-}C{<}^{O}_{OH}$$

$$R{-}C{<}^{O}_{H} \xrightarrow{[O]} R{-}C{<}^{O}_{OH}$$

Ароматические карбоновые кислоты образуются при *окислении гомологов бензола* (§ 16):



бензойная кислота

Гидролиз различных производных карбоновых кислот также приводит к получению кислот. Так, при гидролизе сложного эфира образуются спирт и карбоновая кислота. Как уже говорилось выше, реакции этерификации и гидролиза, катарилизируемые кислотой, обратимы:

$$CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}C_2H_5 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3{-}COOH + C_2H_5OH$$

Гидролиз сложного эфира под действием водного раствора щелочи протекает необратимо, в этом случае из сложного эфира образуется не кислота, а ее соль:

$$CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}C_2H_5 + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}C{<}^{O}_{ONa} + C_2H_5OH$$

При гидролизе нитрилов сначала образуются амиды, которые затем превращаются в кислоты:

$$CH_3{-}C{\equiv}N \xrightarrow{H_2O,\ H^+} CH_3{-}C{<}^{O}_{NH_2} \xrightarrow{H_2O,\ H^+} CH_3{-}C{<}^{O}_{OH}$$

Карбоновые кислоты образуются при взаимодействии магнийорганических соединений с оксидом углерода(IV):

$$R{-}MgX + CO_2 \longrightarrow R{-}C\begin{matrix}{\diagup\!\!\diagup}O \\ \diagdown O{-}MgX\end{matrix} \xrightarrow{H_2O,\ H^+} R{-}C\begin{matrix}{\diagup\!\!\diagup}O \\ \diagdown OH\end{matrix} + Mg(OH)X$$

Отдельные представители карбоновых кислот и их значение

Муравьиная (метановая) ***кислота*** HCOOH (рис. 26) — жидкость с резким запахом и температурой кипения 100,8 °С, хорошо растворима в воде. ***Муравьиная кислота ядовита, при попадании на кожу вызывает ожоги!*** Жалящая жидкость, выделяемая муравьями, содержит эту кислоту. Муравьиная кислота обладает дезинфицирующим свойством и поэтому находит свое применение в пищевой, кожевенной и фармацевтической промышленности, медицине. Она также используется при крашении тканей и бумаги.

Уксусная (этановая) ***кислота*** CH_3COOH (рис. 27) — бесцветная жидкость с характерным резким запахом, смешивается с водой в любых отношениях. Водные растворы уксусной кислоты поступают в продажу под названием уксуса (3—5%-ный раствор) и уксусной эссенции (70—80%-ный раствор) и широко используются в пищевой промышленности. Уксусная кислота — хороший растворитель многих органических веществ и поэтому используется при крашении, в кожевенном производстве, в лакокрасочной промышленности. Кроме этого, уксусная кислота является сырьем для получения многих важных в техническом отношении органических соединений: например, на ее основе получают вещества, используемые для борьбы с сорняками, — гербициды (схема 9).

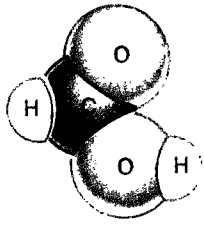


Рис. 26. *Модель молекулы муравьиной кислоты*

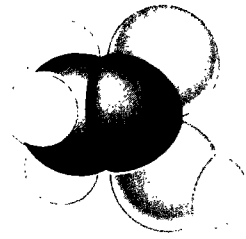
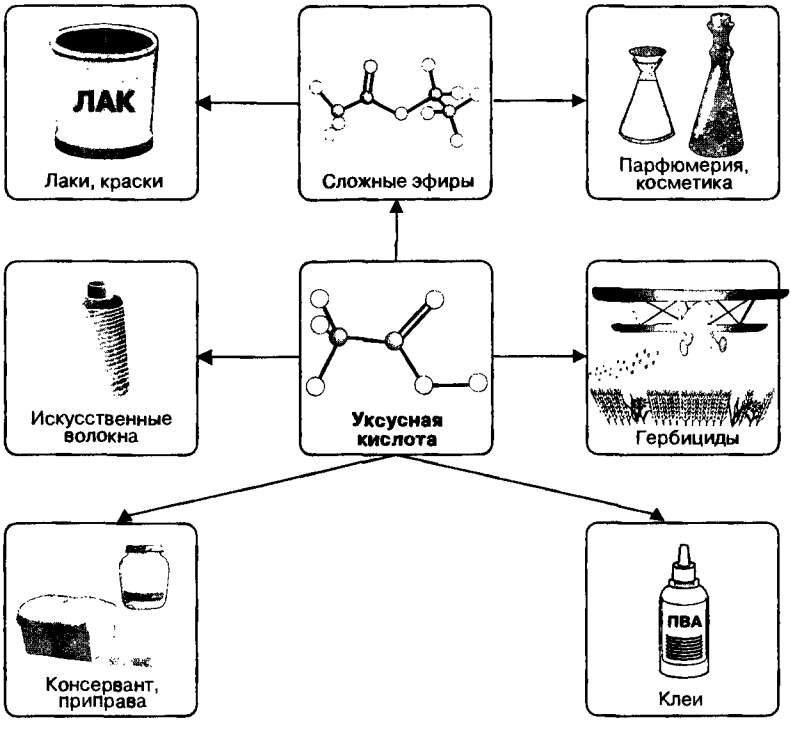


Рис. 27. *Модель молекулы уксусной кислоты*

Схема 9. **Применение уксусной кислоты**



Уксусная кислота является основным компонентом *винного уксуса*, характерный запах которого обусловлен именно ей. Она продукт окисления этанола и образуется из него при хранении вина на воздухе.

Важнейшими представителями высших предельных одноосновных кислот являются **пальмитиновая** $C_{15}H_{31}COOH$ и **стеариновая** $C_{17}H_{35}COOH$ **кислоты** (рис. 28). В отличие от низших кислот эти вещества твердые, плохо растворимые в воде.

Однако их соли — стеараты и пальмитаты — хорошо растворимы и обладают моющим действием, поэтому их еще на-

Рис. 28. *Модели молекулы стеариновой кислоты*

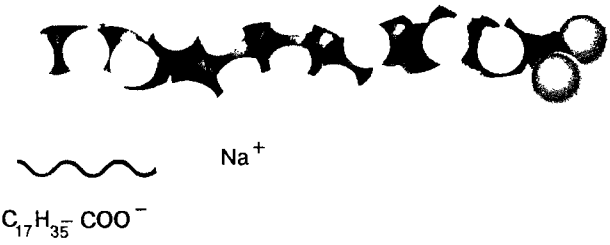


Рис. 29. *Модель молекулы стеарата натрия в водной среде*

зывают мыла́ми (рис. 29). Понятно, что эти вещества производят в больших масштабах.

Из непредельных высших карбоновых кислот наибольшее значение имеет **олеиновая кислота** $C_{17}H_{33}COOH$, или $CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7COOH$ (рис. 30). Это маслоподобная жидкость без вкуса и запаха. Широкое применение в технике находят ее соли.

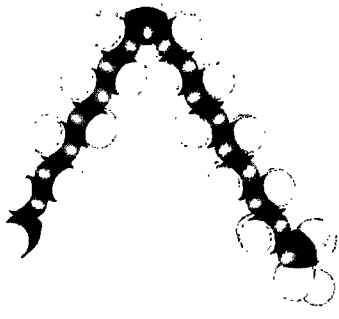


Рис. 30. *Модель молекулы олеиновой кислоты*

Простейшим представителем двухосновных карбоновых кислот является **щавелевая** (этандиовая) **кислота** HOOC—COOH, соли которой встречаются во многих растениях, например в щавеле и кислице. Щавелевая кислота — это бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде. Она применяется при полировке металлов, в деревообрабатывающей и кожевенной промышленности.

?

1. Непредельная элаидиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ является *транс*-изомером олеиновой кислоты. Составьте структурную формулу этого вещества.
2. Составьте уравнение реакции гидрирования олеиновой кислоты. Назовите продукт этой реакции.
3. Составьте уравнение реакции горения стеариновой кислоты. Какой объем кислорода и воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 568 г стеариновой кислоты?
4. Смесь твердых жирных кислот — пальмитиновой и стеариновой — называют стеарином (именно из него изготавливают стеариновые свечи).

Какой объем воздуха (н. у.) потребуется для сжигания двухсотграммовой стеариновой свечи, если стеарин содержит равные массы пальмитиновой и стеариновой кислот? Какой объем углекислого газа (н. у.) и масса воды образуются при этом?

5. Решите предыдущую задачу при условии, что свеча содержит равные количества (одинаковое число молей) стеариновой и пальмитиновой кислот.
6. Для удаления пятен ржавчины их обрабатывают раствором уксусной кислоты. Составьте молекулярные и ионные уравнения происходящих при этом реакций, учитывая, что ржавчина содержит оксид и гидроксид железа(III) — Fe_2O_3 и $Fe(OH)_3$.
   Почему такие пятна не удаляются водой? Почему они исчезают при обработке раствором кислоты?
7. Добавляемую в бездрожжевое тесто пищевую (питьевую) соду $NaHCO_3$ предварительно «гасят» уксусной кислотой. Проделайте дома эту реакцию и составьте ее уравнение, зная, что угольная кислота слабее уксусной. Объясните образование пены.
8. Зная, что хлор более электроотрицателен, чем углерод, расположите следующие кислоты: уксусную, пропионовую, хлоруксусную, дихлоруксусную и трихлоруксусную кислоты в порядке усиления кислотных свойств. Обоснуйте свой результат.
9. Чем можно объяснить, что муравьиная кислота вступает в реакцию «серебряного зеркала»? Составьте уравнение этой реакции. Какой газ может выделяться при этом?
10. При взаимодействии 3 г предельной одноосновной карбоновой кислоты с избытком магния выделилось 560 мл (н. у.) водорода. Определите формулу кислоты.
11. Приведите уравнения реакции, с помощью которых можно описать химические свойства уксусной кислоты. Назовите продукты этих реакций.
12. Предложите несложный лабораторный способ, с помощью которого можно распознать пропановую и акриловую кислоты.
13. Составьте уравнение реакции получения метилформиата — сложного эфира метанола и муравьиной кислоты. В каких условиях следует проводить эту реакцию?
14. Составьте структурные формулы веществ, имеющих состав $C_3H_6O_2$. К каким классам веществ их можно отнести? Приведите уравнения реакций, характерных для каждого из них.

15. Вещество А — изомер уксусной кислоты — не растворяется в воде, однако может подвергаться гидролизу. Какова структурная формула вещества А? Назовите продукты его гидролиза.

16. Составьте структурные формулы следующих веществ:

а) метилацетат; б) щавелевая кислота;
в) муравьиная кислота; г) дихлоруксусная кислота;
д) ацетат магния; е) этилацетат;
ж) этилформиат; з) акриловая кислота.

17. Назовите вещества, структурные формулы которых приведены ниже. Дайте возможные синонимы их названий.

а) $H-O-C(=O)-H$ б) $CH_3-C(=O)-O-C_2H_5$

в) $H_2C=CH-C(=O)-OH$ г) $CH_3-C(=O)-O-CH_3$

д) $(CH_3-C(=O)-O)_2Mg$ е) $H-CCl_2-C(=O)-OH$

ж) $H-C(=O)-O-C_2H_5$ з) $HO-C(=O)-C(=O)-OH$

18*. Образец предельной одноосновной органической кислоты массой 3,7 г нейтрализовали водным раствором гидрокарбоната натрия. При пропускании выделившегося газа через известковую воду было получено 5,0 г осадка. Какая кислота была взята и каков объем выделившегося газа?

§ 21 Сложные эфиры. Жиры

Строение

При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами (реакция этерификации) образуются *сложные эфиры*:

$$R^1-C(=O)-O-H + R^2-OH \rightleftarrows R^1-C(=O)-O-R^2 + H_2O$$

кислота спирт общая формула сложных эфиров

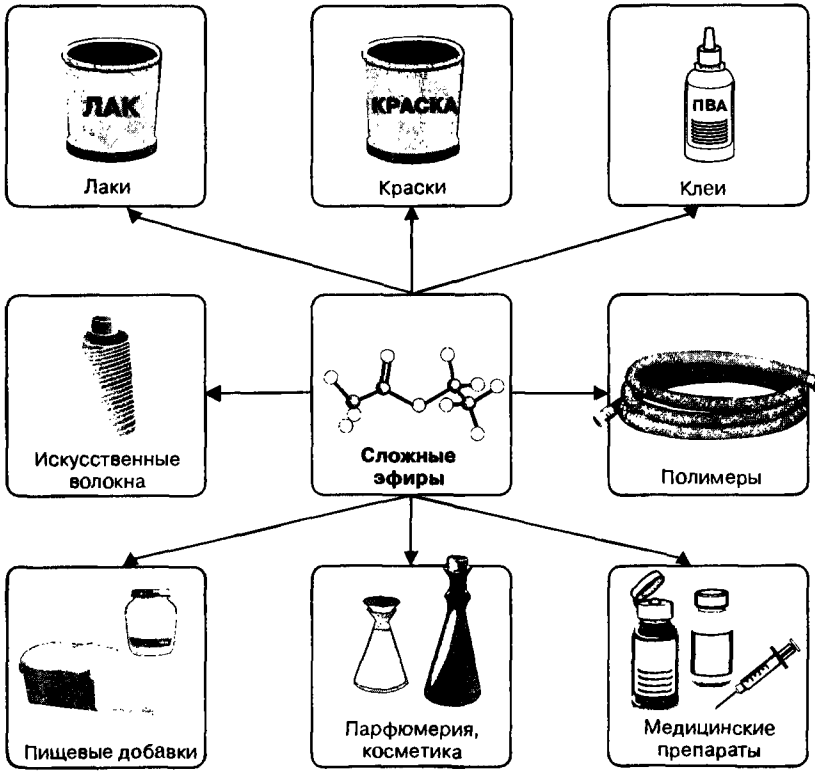
Эта реакция обратима. Продукты реакции могут взаимодействовать друг с другом с образованием исходных веществ —

спирта и кислоты. Таким образом, реакция сложных эфиров с водой — гидролиз сложного эфира — обратна реакции этерификации. Химическое равновесие, устанавливающееся при равенстве скоростей прямой (этерификация) и обратной (гидролиз) реакций, может быть смещено в сторону образования эфира присутствием водоотнимающих средств.

Сложные эфиры в природе и технике

Сложные эфиры широко распространены в природе, находят применение в технике и различных отраслях промышленности (схема 10). Они являются хорошими растворителями органических веществ, их плотность меньше плотности воды, и они практически не растворяются в ней. Так, сложные эфиры с относительно небольшой молекулярной массой представ-

Схема 10. **Применение сложных эфиров**



ляют собой легковоспламеняющиеся жидкости с невысокими температурами кипения, имеют запахи различных фруктов. Их применяют как растворители лаков и красок, ароматизаторы изделий пищевой промышленности. Например, метиловый эфир масляной кислоты имеет запах яблок, этиловый эфир этой кислоты — запах ананасов, изобутиловый эфир уксусной кислоты — запах бананов:

$$C_3H_7-C(=O)-O-CH_3$$

метиловый эфир масляной кислоты

$$C_3H_7-C(=O)-O-C_2H_5$$

этиловый эфир масляной кислоты

$$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH(CH_3)_2$$

изобутиловый эфир уксусной кислоты

Сложные эфиры высших карбоновых кислот и высших одноосновных спиртов называют *восками*. Так, пчелиный воск состоит, главным образом, из эфира пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$, кашалотовый воск — спермацет — сложный эфир той же пальмитиновой кислоты и цетилового спирта $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$.

Важнейшими представителями сложных эфиров являются жиры.

***Жиры** — природные соединения, которые представляют собой сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот.*

Состав и строение жиров могут быть отражены общей формулой:

$$\begin{array}{l} H_2C-O-C(=O)-R^1 \\ | \\ HC-O-C(=O)-R^2 \\ | \\ H_2C-O-C(=O)-R^3 \end{array}$$

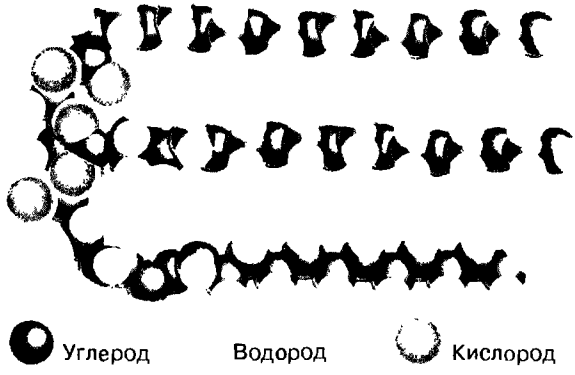


Рис. 31. *Модель молекулы тристеарата*

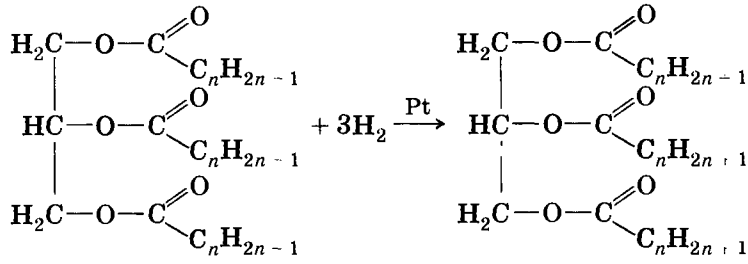
В качестве примера, иллюстрирующего сложное строение жиров, на рисунке 31 приведена модель молекулы *тристеарата*.

Большинство жиров образовано тремя карбоновыми кислотами — олеиновой, пальмитиновой и стеариновой. Очевидно, две из них — предельные (насыщенные), а олеиновая кислота содержит двойную связь между атомами углерода в молекуле. Таким образом, в состав жиров могут входить остатки как предельных, так и непредельных карбоновых кислот в различных сочетаниях.

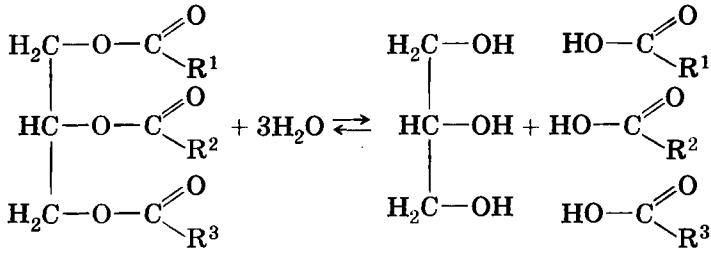
В обычных условиях жиры, содержащие в своем составе остатки непредельных кислот, чаще всего бывают жидкими. Их называют *маслáми*. В основном это жиры растительного происхождения — льняное, конопляное, подсолнечное и другие маслá. Реже встречаются жидкие жиры животного происхождения, например рыбий жир. Большинство природных жиров животного происхождения при обычных условиях — твердые (легкоплавкие) вещества и содержат в основном остатки предельных карбоновых кислот, например бараний жир. Известны исключения и из этого правила. Так, пальмовое масло — твердый в обычных условиях жир.

Состав жиров определяет их физические и химические свойства. Понятно, что для жиров, содержащих остатки ненасыщенных карбоновых кислот, характерны все реакции непредельных соединений. Они обесцвечивают бромную воду, вступают в другие реакции присоединения. Наиболее важная в практическом плане реакция — гидрирование жиров. Гидрированием

жидких жиров получают твердые сложные эфиры. Именно эта реакция лежит в основе получения маргарина — твердого жира из растительных масел. Условно (подумайте, почему условно) этот процесс можно описать уравнением реакции:

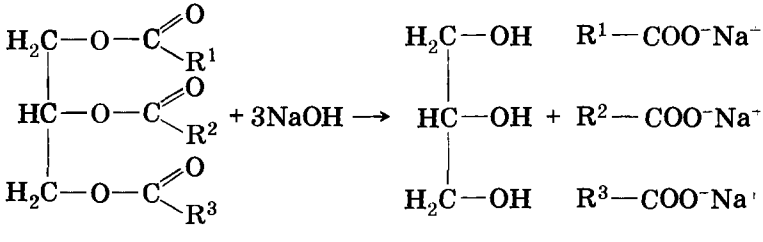


Все жиры, как и другие сложные эфиры, подвергаются гидролизу:



Напомним, что гидролиз сложных эфиров — обратимая реакция. Для смещения равновесия в сторону образования продуктов гидролиза его проводят в щелочной среде (в присутствии щелочей или карбонатов щелочных металлов, например кальцинированной соды Na_2CO_3). В этих условиях гидролиз жиров протекает необратимо и приводит в результате к образованию не карбоновых кислот, а их солей, которые называются *мылáми*. Поэтому гидролиз жиров в щелочной среде называют *омылением* жиров.

При омылении жиров образуются глицерин и мылá — натриевые или калиевые соли высших карбоновых кислот:



?

1. Сравните общие формулы простых и сложных эфиров. Что общего в их строении и что отличает их друг от друга?
2. Как называется реакция, обратная реакции этерификации? К каким классам веществ относятся реагенты и продукты этой реакции?
3. Каково минимальное количество атомов углерода в молекуле сложного эфира? Составьте структурную формулу этого эфира и назовите его. Определите массовые доли химических элементов в нем. При взаимодействии каких веществ может быть получен этот эфир? Приведите уравнение соответствующей реакции и реакций горения и гидролиза этого эфира.
4. Натуральное сливочное масло содержит жиры смешанного характера, содержащие остатки как предельных, так и непредельных карбоновых кислот. Как, используя раствор перманганата калия (марганцовки), отличить маргарин от сливочного масла? (Для ускорения реакции и повышения контраста изменения окраски раствор перманганата калия можно подкислить, например, несколькими каплями уксусной кислоты.) Можно ли этим способом отличить растительное масло от машинного (минерального)? Как?
5. Как, не используя раствор перманганата калия, отличить маргарин от сливочного масла?
6. Сколько изомеров жиров образуют при омылении глицерин и смесь стеарата и пальмитата натрия? Составьте структурные формулы, отвечающие возможным вариантам состава и строения жира. Составьте уравнение реакции омыления одного из них. Могли ли образоваться равные количества пальмитата и стеарата, если жир представлял собой чистое (индивидуальное) вещество, а не смесь?
7. Неприятный запах горелого масла и любых перегретых жиров объясняется образованием акролеина (пропеналя), который является продуктом дегидратации глицерина. Какие реакции, протекающие при жарке пищи, приводят к образованию акролеина из жиров?
8. Какой объем воздуха (н. у.) потребуется для полного окисления 1 моль спермацета? Какие массы углекислого газа и воды образуются при этом?
9. При сгорании одного моля сложного эфира образуется три моля углекислого газа, а один из продуктов гидролиза этого эфира восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. Назовите эфир и составьте уравнения упомянутых реакций. Как называют последнюю из них?

10. Какие массы кислоты и спирта необходимо взять для получения 1 г изобутилацетата при выходе эфира 60% от теоретически возможного?

11*. По данным анализа, вещество содержит 48,649% углерода, 43,243% кислорода и 8,108% водорода. Сколько сложных эфиров имеют такой состав? Составьте структурные формулы этих эфиров и назовите их. Составьте уравнения реакций получения и гидролиза этих соединений. Как называется карбоновая кислота, имеющая такой же состав? Составьте уравнения двух реакций этерификации с участием этой кислоты и этиленгликоля.

12*. Для полного гидролиза 22,2 г смеси двух сложных эфиров потребовалось 168 г 10%-ного раствора гидроксида калия. При добавлении к такому же количеству смеси избытка аммиачного раствора оксида серебра выделилось 21,6 г осадка. Определите строение сложных эфиров и их содержание в исходной смеси в % (по массе).

Глава пятая

Углеводы

§ 22 Углеводы, их классификация и значение

***Углеводы** — органические вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода, водорода и кислорода, причем водород и кислород находятся в них, как правило, в таком же соотношении, как и в молекуле воды* (2 : 1).

Общая формула углеводов — $C_n(H_2O)_m$, т. е. они как бы состоят из углерода и воды, отсюда и название класса, которое имеет исторические корни. Оно появилось на основе анализа первых известных углеводов. В дальнейшем было установлено, что имеются углеводы, в молекулах которых не соблюдается указанное соотношение (2 : 1), например дезоксирибоза — $C_5H_{10}O_4$. Известны также органические соединения, состав которых соответствует приведенной общей формуле, но которые не принадлежат к классу углеводов. К ним относятся, например, уже известные вам формальдегид CH_2O и уксусная кислота CH_3COOH.

Однако название «углеводы» укоренилось и в настоящее время является общепризнанным для этих веществ.

Углеводы по их способности гидролизоваться можно разделить на три основные группы: моно-, ди- и полисахариды.

Моносахариды — углеводы, которые не гидролизуются (не разлагаются водой). В свою очередь, в зависимости от числа атомов углерода моносахариды подразделяются на *триозы* (молекулы которых содержат три углеродных атома), *тетрозы* (четыре углеродных атома), *пентозы* (пять), *гексозы* (шесть) и т. д.

В природе моносахариды представлены преимущественно пентозами и гексозами.

К пентозам относятся, например, *рибоза* — $C_5H_{10}O_5$ и *дезоксирибоза* (рибоза, у которой «отняли» атом кислорода) — $C_5H_{10}O_4$. Они входят в состав РНК и ДНК и определяют первую часть названий нуклеиновых кислот.

К гексозам, имеющим общую молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$, относятся, например, *глюкоза, фруктоза, галактоза.*

Дисахариды — углеводы, которые гидролизуются с образованием двух молекул моносахаридов, например гексоз. Общую формулу подавляющего большинства дисахаридов вывести несложно: нужно «сложить» две формулы гексоз и «вычесть» из получившейся формулы молекулу воды — $C_{12}H_{22}O_{11}$. Соответственно можно записать и общее уравнение гидролиза:

$$\underset{\text{дисахарид}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{гексоза}}{2C_6H_{12}O_6}$$

К дисахаридам относятся:

• *сахароза* (обычный пищевой сахар), которая при гидролизе образует одну молекулу глюкозы и молекулу фруктозы. Она содержится в большом количестве в сахарной свекле, сахарном тростнике (отсюда и названия — свекловичный или тростниковый сахар), клене (канадские первопроходцы добывали кленовый сахар), сахарной пальме, кукурузе и т. д.;

• *мальтоза* (солодовый сахар), которая гидролизуется с образованием двух молекул глюкозы. Мальтозу можно получить при гидролизе крахмала под действием ферментов, содержащихся в солоде, — пророщенных, высушенных и размолотых зернах ячменя;

• *лактоза* (молочный сахар), которая гидролизуется с образованием молекулы глюкозы и галактозы. Она содержится в молоке млекопитающих (до 4—6%), обладает невысокой сладостью и используется как наполнитель в драже и аптечных таблетках.

Сладкий вкус разных моно- и дисахаридов различен. Так самый сладкий моносахарид — фруктоза — в полтора раза слаще глюкозы, которую принимают за эталон. Сахароза (дисахарид), в свою очередь, в 2 раза слаще глюкозы и в 4—5 раз — лактозы, которая почти безвкусна.

Полисахариды — *крахмал, гликоген, декстрины, целлюлоза...* — углеводы, которые гидролизуются с образованием множества молекул моносахаридов, чаще всего глюкозы.

Чтобы вывести формулу полисахаридов, нужно от молекулы глюкозы «отнять» молекулу воды и записать выражение с индексом n: $(C_6H_{10}O_5)_n$ — ведь именно за счет отщепления молекул воды в природе образуются ди- и полисахариды.

Роль углеводов в природе и их значение для жизни человека чрезвычайно велики. Образуясь в клетках растений в результате фотосинтеза, они выступают источником энергии для клеток животных. В первую очередь это относится к глюкозе.

Многие углеводы (крахмал, гликоген, сахароза) выполняют запасающую функцию, роль резерва питательных веществ.

Кислоты РНК и ДНК, в состав которых входят некоторые углеводы (пентозы — рибоза и дезоксирибоза), выполняют функцию передачи наследственной информации.

Целлюлоза — строительный материал растительных клеток — играет роль каркаса для оболочек этих клеток. Другой полисахарид — хитин — выполняет аналогичную роль в клетках некоторых животных — образует наружный скелет членистоногих (ракообразных), насекомых, паукообразных.

Углеводы служат в конечном итоге источником нашего питания: мы потребляем зерно, содержащее крахмал, или скармливаем его животным, в организме которых крахмал превращается в белки и жиры. Самая гигиеничная наша одежда сделана из целлюлозы или продуктов на ее основе: хлопка и льна, вискозного волокна, ацетатного шелка. Деревянные дома и мебель построены из той же целлюлозы, образующей древесину. В основе производства фото- и кинопленки все та же целлюлоза. Книги, газеты, письма, денежные банкноты — все это продукция целлюлозно-бумажной промышленности. Значит, углеводы обеспечивают нас всем необходимым для жизни: пищей, одеждой, кровом.

Кроме того, углеводы участвуют в построении сложных белков, ферментов, гормонов. Углеводами являются и такие жизненно необходимые вещества, как гепарин (он играет важнейшую роль — предотвращает свертывание крови), агар-агар (его получают из морских водорослей и применяют в микробиологической и кондитерской промышленности — вспомните знаменитый торт «Птичье молоко»).

Необходимо подчеркнуть, что единственным источником энергии на Земле (помимо ядерной, разумеется) является энергия Солнца, а единственным способом его аккумулирования для обеспечения жизнедеятельности всех живых организ-

мов является процесс фотосинтеза, протекающий в клетках живых растений и приводящий к синтезу углеводов из воды и углекислого газа. Кстати, именно при этом превращении образуется кислород, без которого жизнь на нашей планете была бы невозможна.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{фотосинтез}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

?

1. Дайте определение углеводов. Объясните этимологию этого слова.
2. Какие углеводы называют моносахаридами? полисахаридами? Почему их так называют?
3. Какова роль углеводов в природе и жизни человека?
4. С какими веществами класса углеводов вы сталкивались в своей жизни?
5. Какую массу сахарозы можно получить из 1,5 т сахарной свеклы, если массовая доля сахарозы в ней составляет 20%?

6*. Сахарный песок первого сорта содержит (по массе) 99,7% сахарозы, 0,15% воды, 0,03% минеральных солей и 0,12% других веществ. Какую массу такого пищевого продукта можно получить из сахарной свеклы, выращенной на поле в 100 га, если урожайность его равна 500 ц с гектара, а массовая доля сахарозы в свекле составляет 20%?

§ 23 Моносахариды. Гексозы. Глюкоза

Физические свойства и нахождение в природе

Глюкоза и *фруктоза* — твердые бесцветные кристаллические вещества. Глюкоза содержится в соке винограда (отсюда название «виноградный сахар») вместе с фруктозой, которая содержится в некоторых фруктах и плодах (отсюда название «фруктовый сахар»), составляет значительную часть меда. В крови человека и животных постоянно содержится около 0,1% глюкозы (80—120 мг в 100 мл крови). Большая ее часть (около 70%) подвергается в тканях медленному окислению с выделением энергии и образованием конечных продуктов — углекислого газа и воды (процесс гликолиза):

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \xrightarrow{\text{гликолиз}} 6CO_2 + 6H_2O + 2920\ \text{кДж}$$

Энергия, выделяемая при гликолизе, в значительной степени обеспечивает энергетические потребности живых организмов.

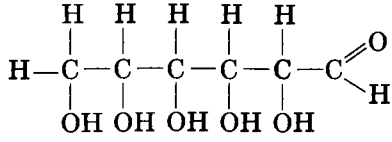
Превышение содержания глюкозы в крови уровня 180 мг в 100 мл крови свидетельствует о нарушении углеводного обмена и развитии опасного заболевания — сахарного диабета.

Строение молекулы глюкозы

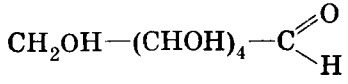
О строении молекулы глюкозы можно судить на основании опытных данных. Она реагирует с карбоновыми кислотами, образуя сложные эфиры, содержащие от 1 до 5 остатков кислоты. Если раствор глюкозы прилить к свежеполученному гидроксиду меди(II), то осадок растворяется и образуется ярко-синий раствор соединения меди, т. е. происходит качественная реакция на многоатомные спирты. Следовательно, глюкоза является *многоатомным спиртом*. Если же подогреть полученный раствор, то вновь выпадет осадок, но уже красноватого цвета, т. е. произойдет качественная реакция на *альдегиды*. Аналогично если раствор глюкозы нагреть с аммиачным раствором оксида серебра, то произойдет реакция «серебряного зеркала». Следовательно, глюкоза является одновременно многоатомным спиртом и альдегидом — *альдегидо-спиртом*. Попробуем вывести структурную формулу глюкозы. Всего атомов углерода в молекуле $C_6H_{12}O_6$ шесть. Один атом входит в состав альдегидной группы: $-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$.

Остальные пять атомов связываются с пятью гидроксигруппами.

И наконец, атомы водорода в молекуле распределим с учетом того, что углерод четырехвалентен:

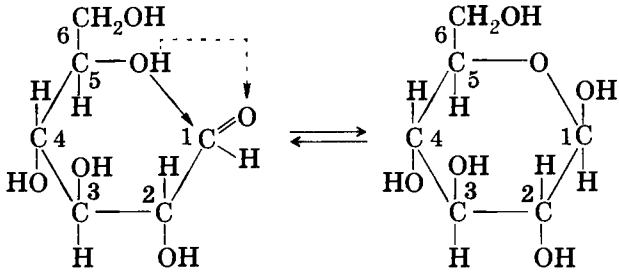


или

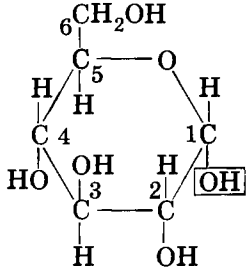


Однако установлено, что в растворе глюкозы, помимо линейных (альдегидных) молекул, существуют молекулы цик-

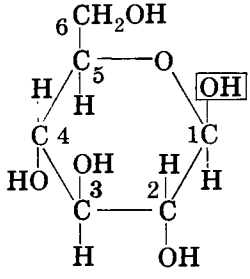
лического строения, из которых состоит кристаллическая глюкоза. Превращение молекул линейной формы в циклическую можно объяснить, если вспомнить, что атомы углерода могут свободно вращаться вокруг σ-связей, расположенных под углом 109°28′. При этом альдегидная группа (1-й атом углерода) может приблизиться к гидроксильной группе пятого атома углерода. В первой под влиянием гидроксигруппы разрывается π-связь: к атому кислорода присоединяется атом водорода и «потерявший» этот атом кислород гидроксигруппы замыкает цикл:



В результате такой перегруппировки атомов образуется циклическая молекула. Циклическая формула показывает не только порядок связи атомов, но и их пространственное расположение. В результате взаимодействия первого и пятого атомов углерода появляется новая гидроксигруппа у первого атома, которая может занять в пространстве два положения: над и под плоскостью цикла, а потому возможны две циклические формы глюкозы: а) α-форма глюкозы — гидроксильные группы при первом и втором атомах углерода расположены по одну сторону кольца молекулы и б) β-форма глюкозы — гидроксильные группы находятся по разные стороны кольца молекулы:



α-форма глюкозы



β-форма глюкозы

В водном растворе глюкозы в динамическом равновесии находятся три ее изомерные формы — циклическая α-форма, линейная (альдегидная) форма и циклическая β-форма:

$$\text{циклическая } \alpha\text{-форма} \rightleftarrows \text{линейная (альдегидная)} \rightleftarrows \text{циклическая } \beta\text{-форма}$$

В установившемся динамическом равновесии преобладает β-форма (около 63%), так как она энергетически предпочтительнее — у нее ОН-группы у первого и второго углеродных атомов по разные стороны цикла. У α-формы (около 37%) ОН-группы у тех же углеродных атомов расположены по одну сторону плоскости, поэтому она энергетически менее устойчива, чем β-форма. Доля же линейной формы в равновесии очень мала (всего около 0,0026%).

Динамическое равновесие можно сместить. Например, при действии на глюкозу аммиачного раствора оксида серебра количество ее линейной (альдегидной) формы, которой в растворе очень мало, пополняется все время за счет циклических форм, и глюкоза полностью подвергается окислению до глюконовой кислоты.

Изомером альдегидоспирта глюкозы является кетоноспирт — фруктоза:

$$CH_2OH-(CHOH)_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2OH$$

Химические свойства глюкозы

Химические свойства глюкозы, как и любого другого органического вещества, определяются ее строением. Глюкоза обладает двойственной функцией, являясь и альдегидом, и многоатомным спиртом, поэтому для нее характерны свойства и многоатомных спиртов, и альдегидов.

Реакции глюкозы как многоатомного спирта

Глюкоза дает качественную реакцию многоатомных спиртов (вспомните глицерин) — со свежеполученным гидроксидом меди(II), образуя ярко-синий раствор соединения меди(II).

Глюкоза, подобно спиртам, может образовывать сложные эфиры.

Реакции глюкозы как альдегида

1. Окисление альдегидной группы

Глюкоза как альдегид способна окисляться в соответствующую (глюконовую) кислоту и давать качественные реакции альдегидов:

Реакция «серебряного зеркала»:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + Ag_2O \xrightarrow{t}$$

$$\longrightarrow CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2Ag\downarrow$$

глюконовая кислота

Реакция со свежеполученным $Cu(OH)_2$ при нагревании:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t}$$

$$\longrightarrow CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} + Cu_2O\downarrow + H_2O$$

2. Восстановление альдегидной группы

Глюкоза может восстанавливаться в соответствующий спирт (сорбит):

$$CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2 \xrightarrow{Ni}$$

$$\longrightarrow CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$$

Реакции брожения

Эти реакции протекают под действием особых биологических катализаторов белковой природы — ферментов. Из различных видов брожения отметим:

1. Спиртовое брожение

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2C_2H_5OH + 2CO_2,$$

издавна применяемое человеком для получения этилового спирта и алкогольных напитков.

2. **Молочнокислое брожение**

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH,$$

молочная кислота

которое составляет основу жизнедеятельности молочнокислых бактерий и происходит при скисании молока, квашении капусты и огурцов, силосовании зеленых кормов.

Применение глюкозы

Глюкоза является основным источником энергии в живой клетке, поэтому она широко применяется в медицине при лечении самых различных заболеваний, особенно при общем истощении организма. Полученный восстановлением глюкозы сорбит используется при диабете в качестве заменителя сахара.

В микробиологической промышленности растворы глюкозы применяют как питательную среду для размножения кормовых дрожжей. Спиртовым брожением глюкозы получают пищевой этиловый спирт.

В кондитерской промышленности глюкоза в составе патоки используется при изготовлении мармелада, карамели, пряников и т. п.

Реакция «серебряного зеркала» глюкозы применяется при изготовлении зеркал и елочных украшений.

В текстильной промышленности глюкоза используется для отделки тканей.

Для всех этих целей глюкозу получают из крахмала, подвергая его гидролизу в присутствии минеральных кислот.

?

1. Какие свойства глюкозы позволяют делать выводы о строении ее молекулы?
2. Используя структурную формулу глюкозы (в линейной форме), составьте уравнения реакций ее взаимодействия с аммиачным раствором оксида серебра, гидроксидом меди(II), гидроксидом меди(II) при нагревании и с избытком уксусной кислоты.
3. Составьте уравнение реакции гидрирования глюкозы. В какой форме молекула глюкозы может принимать участие в

этой реакции? Назовите продукт присоединения и класс органических веществ, к которому он относится.

4. Можно ли считать линейную и циклическую формы глюкозы изомерами? Объясните ответ.
5. Какие особенности строения молекулы фруктозы позволяют назвать ее кетоноспиртом?
6. Характерна ли для фруктозы реакция «серебряного зеркала»? Почему?
7. Составьте уравнения реакций спиртового и молочнокислого брожения глюкозы с использованием структурных формул. Назовите продукты реакций.
8. Расскажите о биологической роли глюкозы. На чем основано ее применение в медицине и промышленности?
9. При молочнокислом брожении 144 кг глюкозы получили 120 кг молочной кислоты. Какова массовая доля выхода молочной кислоты от теоретически возможного?
10. В процессе фотосинтеза зеленые растения нашей планеты ежегодно поглощают 200 млрд т углекислого газа. Какой объем кислорода выделяется в атмосферу при этом?
11. Сколько глюкозы (в мг) можно окислить аммиачным раствором оксида серебра, если он содержит: а) 20,88 мг Ag_2O; б) 1,5 ммоль Ag_2O?

§ 24 Полисахариды. Крахмал и целлюлоза

Физические свойства и нахождение в природе

Крахмал — белый аморфный порошок, не растворяется в холодной воде. В горячей воде он разбухает и образует коллоидный раствор — крахмальный клейстер.

Крахмал содержится в цитоплазме растительных клеток в виде зерен запасного питательного вещества. В картофельных клубнях содержится около 20% крахмала, в пшеничных и кукурузных зернах — около 70%, а в рисовых — почти 80%.

Целлюлоза (от лат. cellula — клетка), выделенная из природных материалов (например, вата или фильтровальная бумага), представляет собой твердое волокнистое вещество, нерастворимое в воде.

Оба полисахарида имеют растительное происхождение, однако играют в клетке растений разную роль: целлюлоза — строительную, конструкционную функцию, а крахмал — запасающую. Поэтому целлюлоза является обязательным элементом клеточной оболочки растений. Волокна хлопка содержат до 95% целлюлозы, волокна льна и конопли — до 80%, а в древесине ее содержится около 50%.

Строение крахмала и целлюлозы

Состав этих полисахаридов, как вы уже знаете, можно выразить общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Число повторяющихся звеньев в макромолекуле крахмала может колебаться от нескольких сотен до нескольких тысяч. Целлюлоза же отличается значительно большим числом звеньев и, следовательно, молекулярной массой, которая достигает нескольких миллионов.

Различаются углеводы не только молекулярной массой, но и структурой. Для крахмала характерны два вида структур макромолекул: линейная и разветвленная. Линейную структуру имеют более мелкие макромолекулы той части крахмала, которую называют *амилозой*, а разветвленную структуру имеют молекулы другой составной части крахмала — *амилопектина* (рис. 32).

В крахмале на долю амилозы приходится 10—20%, а на долю амилопектина — 80—90%. Амилоза крахмала растворяется в горячей воде, а амилопектин только набухает.

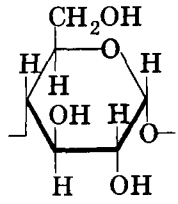
а

б

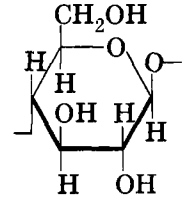
Рис. 32. *Строение молекул крахмала:*
а — амилоза; *б* — амилопектин

Рис. 33. *Ориентированное расположение макромолекул целлюлозы в природных волокнах*

Структурные звенья крахмала и целлюлозы построены поразному. Если звено крахмала включает остатки α-глюкозы, то целлюлоза (рис. 33) — остатки β-глюкозы, ориентированные в природные волокна:



структурное звено крахмала



структурное звено целлюлозы

Химические свойства

1. **Образование глюкозы.** Крахмал и целлюлоза подвергаются гидролизу с образованием глюкозы в присутствии минеральных кислот, например серной:

$$\underset{\text{полисахарид}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + (n-1)H_2O \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

В пищеварительном тракте животных крахмал подвергается сложному ступенчатому гидролизу:

крахмал ⟶ декстрины ⟶ мальтоза ⟶ глюкоза

Организм человека не приспособлен к перевариванию целлюлозы, так как не имеет ферментов, необходимых для разрыва связей между остатками β-глюкозы в макромолекуле целлюлозы.

Лишь у термитов и жвачных животных (например, коров) в пищеварительной системе живут микроорганизмы, вырабатывающие необходимые для этого ферменты.

2. **Образование сложных эфиров.** Крахмал может образовывать эфиры за счет гидроксигрупп, однако эти эфиры не нашли практического применения.

Другое дело целлюлоза. Проанализируйте состав структурного звена целлюлозы, и вы увидите, что каждое звено содержит три свободные спиртовые гидроксигруппы. Поэтому общую формулу целлюлозы можно записать и таким образом:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$$

За счет этих спиртовых гидроксигрупп целлюлоза и может образовывать сложные эфиры, которые широко применяются.

При обработке целлюлозы смесью азотной и серной кислот получают в зависимости от условий моно-, ди- и тринитроцеллюлозу:

$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\right]_n + nHNO_3 \longrightarrow \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown ONO_2\end{matrix}\right]_n + nH_2O$$

мононитроцеллюлоза

$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\right]_n + 2nHNO_3 \longrightarrow \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}\diagup OH\\ -ONO_2\\ \diagdown ONO_2\end{matrix}\right]_n + 2nH_2O$$

динитроцеллюлоза

$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}\right]_n + 3nHNO_3 \longrightarrow \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}\diagup ONO_2\\ -ONO_2\\ \diagdown ONO_2\end{matrix}\right]_n + 3nH_2O$$

тринитроцеллюлоза

Применение

Смесь моно- и динитроцеллюлозы называют *коллоксилином*. Раствор коллоксилина в смеси спирта и диэтилового эфира — *коллодий* — применяют в медицине для заклеивания небольших ран и для приклеивания повязок к коже.

При высыхании раствора коллоксилина и камфары в спирте получается *целлулоид* — одна из пластмасс, которая впервые стала широко использоваться в повседневной жизни человека (из нее делают фото- и кинопленку, а также различные предметы широкого потребления). Растворы коллоксилина в органических растворителях применяются в качестве нитролаков. А при добавлении к ним красителей получаются прочные и эстетичные нитрокраски, широко используемые в быту и технике.

Как и другие органические вещества, содержащие в составе молекул нитрогруппы, все виды нитроцеллюлозы огнеопасны. Особенно опасна в этом отношении тринитроцеллюлоза — сильнейшее взрывчатое вещество. Под названием «пироксилин» она широко применяется для производства оружейных снарядов и проведения взрывных работ, а также для получения бездымного пороха.

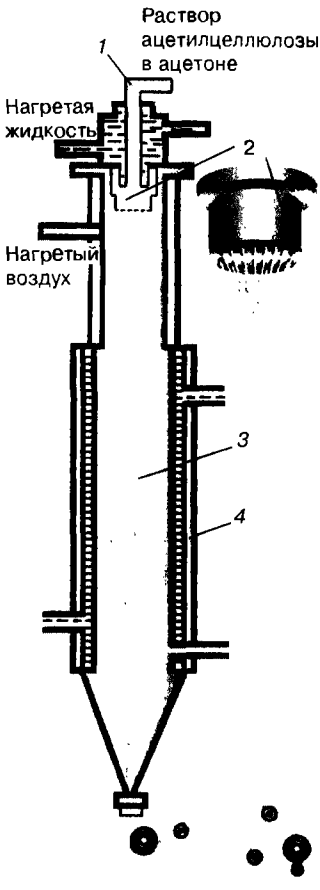


Рис. 34. *Схема формирования ацетатного волокна:* *1* — прядильная головка; *2* — фильера; *3* — образующиеся волокна; *4* — шахта

С уксусной кислотой (в промышленности для этих целей используют более мощное этерифицирующее вещество — уксусный ангидрид) получают аналогичные (ди- и три-) сложные эфиры целлюлозы и уксусной кислоты, которые называются ацетилцеллюлозой:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nCH_3COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nH_2O$$

триацетилцеллюлоза

Ацетилцеллюлозу используют для получения лаков и красок, она служит также сырьем для изготовления искусственного шелка. Для этого ее растворяют в ацетоне, а затем этот раствор продавливают через тонкие отверстия фильер (металлических колпачков с многочисленными отверстиями). Вытекающие струйки раствора обдувают теплым воздухом. При этом ацетон быстро испаряется, а высыхающая ацетилцеллюлоза образует тонкие блестящие нити, которые идут на изготовление пряжи (рис. 34). Ткани из такой пряжи называют ацетатным шелком. Из ацетилцеллюлозы изготовляют также негорючие рентгеновскую и кинопленку.

Крахмал, в отличие от целлюлозы, дает синее окрашивание при взаимодействии с иодом. Эта реакция является качественной на крахмал или иод в зависимости от того, наличие какого вещества требуется доказать.

? 1. Из 200 кг древесных опилок, массовая доля целлюлозы в которых равна 60%, было получено 72 кг глюкозы в результате гидролиза. Сколько это составляет процентов от теоретически возможного?

2. Сколько целлюлозы и азотной кислоты (в кг) нужно для производства 8 т тринитроцеллюлозы, если выход ее составляет 88% от теоретически возможного?
3. Какую массу целлюлозы за сутки подвергли гидролизу, если при этом на гидролизном заводе из древесных опилок получили 150 т 96%-ного гидролизного этилового спирта?
4*. Каков выход этилового спирта в процентах от теоретически возможного, если из 5 т картофеля, содержащего 0,2% крахмала, было получено 450 л 95%-ного этилового спирта с плотностью 0,8 кг/л?
5*. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) крахмал $\longrightarrow$ мальтоза $\longrightarrow$ глюкоза $\longrightarrow$ этиловый спирт $\longrightarrow$ уксусноэтиловый эфир $\longrightarrow$ ацетат натрия;

б) целлюлоза $\longrightarrow$ глюкоза $\longrightarrow$ этиловый спирт $\longrightarrow$ бутадиен-1,3 $\longrightarrow$ бутадиеновый каучук;

в) углекислый газ $\longrightarrow$ крахмал $\longrightarrow$ глюкоза $\longrightarrow$ этиловый спирт $\longrightarrow$ уксусный альдегид $\longrightarrow$ уксусная кислота $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ триацетилцеллюлоза.

Глава шестая

Азотсодержащие соединения

§ 25 Амины

Строение

***Амины** — органические производные аммиака, в молекуле которого один, два или все три атома водорода замещены углеводородным остатком.*

Соответственно обычно выделяют три типа аминов:

Рис. 35. *Модель молекулы метиламина*

$$CH_3—NH_2$$

первичный амин метиламин

$$CH_3CH_2—NH—CH_2CH_3$$

вторичный амин диэтиламин

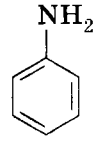
$$H_3CH_2—\underset{\underset{CH_2CH_3}{|}}{N}—CH_2CH_3$$

третичный амин триэтиламин

Можно также считать, что первичные амины являются производными углеводородов, в молекулах которых атом водорода замещен на функциональную группу NH_2 — аминогруппу (рис. 35).

Амины, в которых аминогруппа связана непосредственно с ароматическим кольцом, называются ароматическими аминами.

Простейшим представителем этих соединений является аминобензол, или анилин:



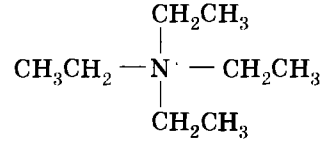
анилин
фениламин

Основной отличительной чертой электронного строения аминов является наличие у атома азота, входящего в функциональную группу, неподеленной электронной пары. Это приводит к тому, что амины проявляют свойства оснований.

Существуют ионы, которые являются продуктом формального замещения на углеводородный радикал всех атомов водорода в ионе аммония:

NH_4^+

ион аммония



ион тетраэтиламмония

Эти ионы входят в состав солей, похожих на соли аммония. Они называются четвертичными аммонийными солями.

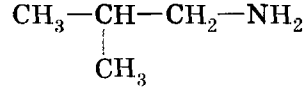
Изомерия и номенклатура

Для аминов характерна структурная изомерия:

• *изомерия углеродного скелета*

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$

бутиламин

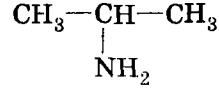


изобутиламин

• *изомерия положения функциональной группы*

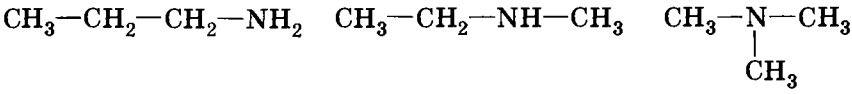
$CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$

пропиламин



изопропиламин

Первичные, вторичные и третичные амины изомерны друг другу (*межклассовая изомерия*):



первичный амин пропиламин	вторичный амин метилэтиламин	третичный амин триметиламин

Как видно из приведенных примеров, для того чтобы назвать амин, перечисляют заместители, связанные с атомом азота (по порядку старшинства), и добавляют суффикс **-амин**.

Получение

1. Получение аминов из галогенопроизводных

$$CH_3CH_2Br + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{N}H_3Br^-$$

В результате этой реакции образуется соль амина (гидробромид этиламмония), из которой действием щелочи можно выделить первичный амин (этиламин):

$$CH_3CH_2\overset{+}{N}H_3Br^- + NaOH \longrightarrow NaBr + \underset{\text{этиламин}}{CH_3CH_2NH_2} + H_2O$$

При взаимодействии полученного первичного амина и галогенопроизводного и последующей обработке щелочью получают вторичный амин (диэтиламин):

$$CH_3CH_2Br + CH_3CH_2NH_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_2\overset{+}{N}H_2Br^-$$

$$(CH_3CH_2)_2\overset{+}{N}H_2Br^- + NaOH \longrightarrow NaBr + \underset{\text{диэтиламин}}{CH_3CH_2NHCH_2CH_3} + H_2O$$

Повторение процедуры приводит к образованию третичного амина:

$$CH_3CH_2Br + CH_3CH_2NHCH_2CH_3 \longrightarrow (CH_3CH_2)_3NH^+Br^-$$

$$(CH_3CH_2)_3NH^+Br^- + NaOH \longrightarrow NaBr + (CH_3CH_2)_3N + H_2O$$

Третичный амин может еще раз вступить в реакцию с бромэтаном. При этом образуется четвертичная аммонийная соль, образованная бромид-ионом и катионом тетраэтиламмония:

$$(CH_3CH_2)_3N + CH_3CH_2Br \longrightarrow [(CH_3CH_2)_4N]^+Br^-$$

Зинин Николай Николаевич
(1812—1880)

Русский химик-органик, академик. Открыл (1842) реакцию восстановления ароматических нитросоединений и получил анилин. Доказал, что амины — основания, способные образовывать соли с различными кислотами. Синтезировал и изучал многие другие органические вещества.

2. **Получение первичных аминов восстановлением нитросоединений** — алифатических и ароматических. Восстановителем является водород «в момент выделения», который образуется при взаимодействии, например, цинка со щелочью или железа с соляной кислотой:

$$CH_3CH_2NO_2 + 6[H] \xrightarrow{Zn + KOH} CH_3CH_2NH_2 + 2H_2O$$

$$CH_3CH_2NO_2 + 6[H] \xrightarrow{Fe + HCl} CH_3CH_2\overset{+}{N}H_3Cl^- + 2H_2O$$

$$C_6H_5NO_2 + 6[H] \xrightarrow{Fe + HCl} C_6H_5\overset{+}{N}H_3Cl^- + 2H_2O$$

В промышленности анилин (аминобензол), важнейшее соединение, которое применяют для получения красителей, лекарств, пластических масс, также получают восстановлением нитробензола, нагревая в присутствии железа с водяным паром:

$$C_6H_5NO_2 + 6[H] \xrightarrow{Fe + H_2O,\ t} C_6H_5NH_2 + H_2O$$

Способ получения анилина из нитробензола был предложен русским химиком Н. Н. Зининым.

Физические свойства аминов

Простейшие амины (метиламин, диметиламин, триметиламин) — газообразные вещества. Остальные низшие амины — жидкости, которые хорошо растворяются в воде. Имеют характерный запах, напоминающий запах аммиака.

Первичные и вторичные амины способны образовывать водородные связи. Это приводит к заметному повышению их температур кипения по сравнению с соединениями, имеющими ту же молекулярную массу, но неспособными образовывать водородные связи.

Анилин — маслянистая жидкость, ограниченно растворимая в воде, кипящая при температуре 184 °С.

Химические свойства

Химические свойства аминов определяются в основном наличием у атома азота неподеленной электронной пары.

1. **Амины** как основания. Атом азота аминогруппы, подобно атому азота в молекуле аммиака, за счет неподеленной пары электронов может образовывать ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора. В связи с этим амины, как и аммиак, способны присоединять катион водорода, т. е. выступать в роли основания:

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow \underset{\text{ион аммония}}{NH_4^+}$$

$$CH_3{-}CH_2{-}NH_2 + H^+ \longrightarrow \underset{\text{ион этиламмония}}{CH_3{-}CH_2{-}NH_3^+}$$

Как вы уже знаете из курса неорганической химии, реакция аммиака с водой приводит к образованию гидроксид-ионов:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Раствор аммиака в воде имеет щелочную реакцию.

Растворы аминов в воде также дают щелочную реакцию:

$$CH_3{-}CH_2{-}NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3{-}CH_2{-}NH_3^+ + OH^-$$

Аммиак, реагируя с кислотами, образует соли аммония. Амины также способны вступать в реакцию с кислотами:

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{сульфат аммония}}{(NH_4)_2SO_4}$$

$$2CH_3{-}CH_2{-}NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{сульфат этиламмония}}{(CH_3{-}CH_2{-}NH_3)_2SO_4}$$

Осно́вные свойства алифатических аминов выражены сильнее, чем у аммиака. Это связано с наличием одного и более донорных алкильных заместителей, положительный индуктивный эффект которых повышает электронную плотность на атоме азота. Повышение электронной плотности превращает азот в более сильного донора пары электронов, что повышает его осно́вные свойства.

2. **Амины горят** на воздухе с образованием углекислого газа, воды и азота:

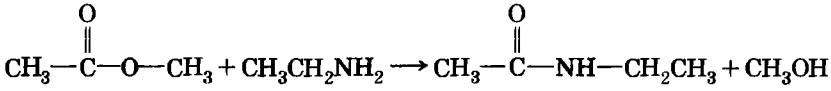
$$4CH_3NH_2 + 9O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 10H_2O + 2N_2$$

3. **Амины вступают в реакции нуклеофильного замещения**, выступая в роли нуклеофилов:

$$CH_3CH_2Br + CH_3CH_2NH_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_2NH_2^+Br^-$$

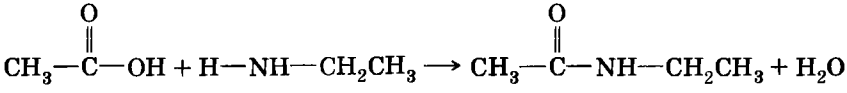
Эту реакцию мы уже встречали в разделе «Получение аминов».

4. **Амины взаимодействуют с производными карбоновых кислот** (сложными эфирами, хлорангидридами, ангидридами), образуя ***амиды*** — важнейший класс органических соединений:

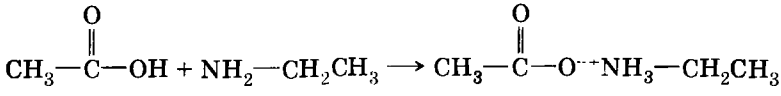


сложный эфир N-этиламид уксусной кислоты

Амид является продуктом замещения гидроксила карбоксильной группы на остаток амина. Можно написать формальную реакцию между карбоновой кислотой и амином, которая в результате потери этими веществами воды дает амид:



Реально при взаимодействии карбоновой кислоты с амином образуется соль алкиламмония (т. е. эта реакция является примером осно́вных свойств амина):

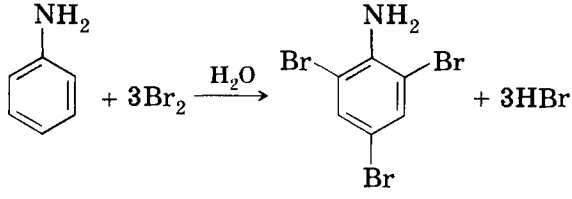


При нагревании аммониевой соли карбоновой кислоты происходит дегидратация и образуется амид:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^- \cdot NH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{t} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NHCH_2CH_3 + H_2O$$

В случае *ароматических аминов* аминогруппа и бензольное кольцо оказывают существенное влияние друг на друга.

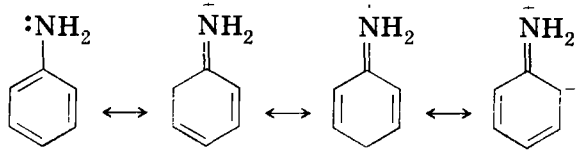
Аминогруппа является ориентантом первого рода. Аминогруппа обладает отрицательным индуктивным эффектом и выраженным положительным мезомерным эффектом (см. § 9 и 15). Таким образом, реакции электрофильного замещения (бромирование, нитрование) будут приводить к *орто*- и *пара*-замещенным продуктам:



анилин 2,4,6-трибромоанилин

Обратим внимание, что в отличие от бензола, который бромируется только в присутствии катализатора — хлорида железа(III), анилин способен реагировать с бромной водой. Это объясняется тем, что аминогруппа, повышая электронную плотность в бензольном кольце (вспомните аналогичное влияние заместителей в молекулах толуола и фенола), активизирует ароматическую систему в реакциях электрофильного замещения. Кроме того, анилин, в отличие от бензола, немного растворим в воде.

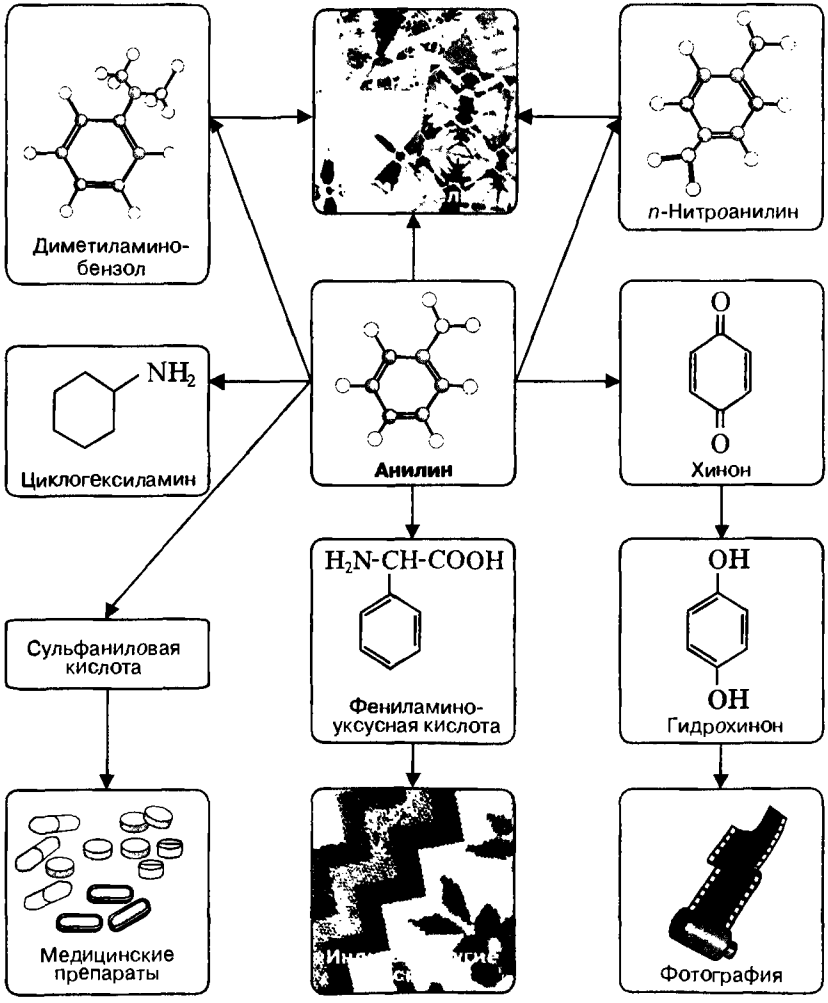
Сопряжение π-системы бензольного кольца с неподеленной электронной парой аминогруппы приводит к тому, что анилин является существенно более слабым основанием, чем алифатические амины.



Применение аминов

Амины широко применяются для получения лекарств, полимерных материалов. Анилин — важнейшее соединение данного класса (схема 11), которое используют для производства анилиновых красителей, лекарств (сульфаниламидных препаратов), полимерных материалов (анилиноформальдегидных смол).

Схема 11. **Применение анилина**



?

1. Приведите по три структурные формулы первичных, вторичных и третичных аминов. Назовите их.
2. Составьте структурные формулы изомеров пропилэтиламина. К каким типам органических соединений относятся эти вещества? Дайте их названия.
3. Как влияет способность образовывать водородные связи на физические свойства аминов?
4. Найдите массу 19,6%-ного раствора серной кислоты, способного прореагировать с 11,2 л метиламина (н. у.) с образованием средней соли.
5. Составьте схему получения диэтиламина из этена и неорганических веществ. Запишите уравнения реакций.
6. Объясните, почему основные свойства анилина выражены слабее, чем у аммиака и алифатических аминов.
7. При добавлении к бромной воде анилина она обесцвечивается. Объясните изменения и приведите уравнения реакций.

8*. Через смесь анилина, бензола и фенола массой 100 г пропустили сухой хлороводород. При этом образовалось 51,8 г осадка, который отфильтровали. Фильтрат обработали бромной водой, при этом получили 19,9 г осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

9*. К смеси объемом 7 л, состоящей из углекислого газа и метиламина, добавили 5 л бромоводорода, после чего плотность газовой смеси по воздуху стала 1,942. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси.

10*. Приведите пример реакции нуклеофильного замещения с участием первичного и вторичного аминов.

§ 26 Аминокислоты

Аминокислоты — гетерофункциональные соединения, которые обязательно содержат две функциональные группы: аминогруппу $-NH_2$ *и карбоксильную группу* —COOH, *связанные с углеводородным радикалом.*

Общую формулу простейших аминокислот можно записать так:

$$H_2N-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-COOH$$

Так как аминокислоты содержат две различные функциональные группы, которые оказывают влияние друг на друга, их реакции отличаются от характерных свойств карбоновых кислот и аминов.

Получение

Аминокислоты можно получить из карбоновых кислот, заместив в их радикале атом водорода на галоген, а затем на аминогруппу при взаимодействии с аммиаком, например:

$$\underset{\text{уксусная кислота}}{CH_3C(=O)OH} + Cl_2 \xrightarrow{\text{P (красный)}} \underset{\text{хлоруксусная кислота}}{ClCH_2-C(=O)OH} + HCl$$

$$ClCH_2-C(=O)OH + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{аминоуксусная кислота}}{H_2N-CH_2-C(=O)OH} + NH_4Cl$$

Смесь аминокислот обычно получают кислотным гидролизом белков.

Свойства

Аминогруппа $-NH_2$ определяет основные свойства аминокислот, так как способна присоединять к себе катион водорода по донорно-акцепторному механизму за счет наличия свободной электронной пары у атома азота.

Группа $-COOH$ (карбоксильная группа) определяет кислотные свойства этих соединений. Следовательно, аминокислоты — это амфотерные органические соединения.

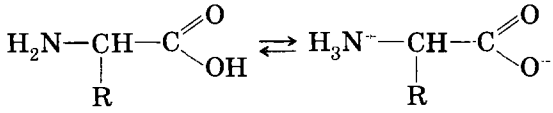
Со щелочами они реагируют как кислоты:

$$H_2N-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-C(=O)OH + NaOH \longrightarrow H_2N-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-C(=O)O^-Na^+ + H_2O$$

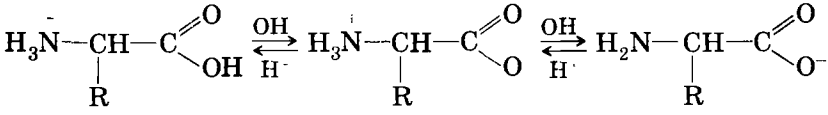
С сильными кислотами — как основания-амины:

$$H_2N-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-C(=O)OH + HCl \longrightarrow \left[H_3N^+-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-COOH\right]^+Cl^-$$

Кроме того, аминогруппа в молекуле аминокислоты вступает во взаимодействие с входящей в ее состав карбоксильной группой, образуя внутреннюю соль:



Ионизация молекул аминокислот зависит от кислотного или щелочного характера среды:



кислотная среда (pH 1,0) | нейтральная среда (pH 7,0) | щелочная среда (pH 11,0)

Так как аминокислоты в водных растворах ведут себя как типичные амфотерные соединения, то в живых организмах они играют роль буферных веществ, поддерживающих определенную концентрацию ионов водорода.

Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при температуре выше 200 °С. Они растворимы в воде и нерастворимы в эфире. В зависимости от состава радикала R— они могут быть сладкими, горькими или безвкусными.

Аминокислоты обладают оптической активностью, так как содержат атомы углерода (асимметрические атомы), связанные с четырьмя различными заместителями (исключение составляет аминоуксусная кислота — глицин). Асимметрический атом углерода обозначают звездочкой:

L(+)-аланин | D(−)-аланин

Как вы уже знаете, оптически активные вещества встречаются в виде пар антиподов-изомеров, физические и химические свойства которых одинаковы, за исключением одного — способности вращать плоскость поляризованного луча в противоположные стороны. Направление вращения плоскости поляризации обозначается знаком (+) — правое вращение, (−) — левое вращение.

Различают D-аминокислоты и L-аминокислоты. Расположение аминогруппы NH_2 в проекционной формуле слева соответствует L-конфигурации, а справа — D-конфигурации. Знак вращения не связан с принадлежностью соединения к L- или D-ряду. Так, L-серин имеет знак вращения (–), а L-аланин — (+).

Аминокислоты подразделяют на природные (обнаруженные в живых организмах) и синтетические. Среди природных аминокислот (около 150) выделяют протеиногенные аминокислоты (около 20), которые входят в состав белков. Они представляют собой L-формы. Примерно половина из этих аминокислот относятся к *незаменимым*, так как они не синтезируются в организме человека. Незаменимыми являются такие аминокислоты, как валин, лейцин, изолейцин, фенилалалин, лизин, треонин, цистеин, метионин, гистидин, триптофан. В организм человека данные вещества поступают с пищей (табл. 7). Если их количество в пище будет недостаточным, нормальное развитие и функционирование организма человека нарушаются. При отдельных заболеваниях организм не в состоянии синтезировать и некоторые другие аминокислоты. Так, при фенилкетонурии не синтезируется тирозин.

Важнейшим свойством аминокислот является способность вступать в молекулярную конденсацию с выделением воды и образованием амидной группировки —NH—CO—, например:

$$\underset{\text{аминокапроновая кислота}}{H_2N{-}(CH_2)_5{-}COOH} + H{-}NH{-}(CH_2)_5{-}COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{димер}}{H_2N{-}(CH_2)_5{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_5{-}COOH} + H_2O$$

$$nNH_2{-}(CH_2)_5{-}COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (\ldots{-}NH{-}(CH_2)_5{-}COO{-}\ldots)_n + (n-1)H_2O$$

Получаемые в результате такой реакции высокомолекулярные соединения содержат большое число амидных фрагментов и поэтому получили название полиамидов.

К ним, кроме названного выше синтетического волокна капрон, относят, например, и энант, образующийся при поликонденсации аминоэнантовой кислоты. Для получения синтетических волокон пригодны аминокислоты с расположением амино- и карбоксильной групп на концах молекул (подумайте почему).

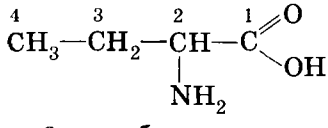
Таблица 7. **Суточная потребность организма человека в аминокислотах**

Аминокислота	Потребность, г	Аминокислота	Потребность, г
Глицин	3	Серин	3
Аланин	3	Треонин	3
Валин	4	Цистеин	3
Лейцин	5	Метионин	3
Изолейцин	4	Тирозин	4
Фенилаланин	3	Пролин	5
Аспарагиновая	6	Триптофан	1
Глутаминовая	5	Гистидин	2
Лизин	4	Аргинин	6

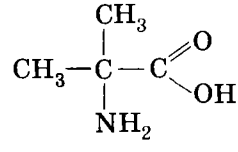
Полиамиды α-аминокислот называются *пептидами*. В зависимости от числа остатков аминокислот различают *дипептиды*, *трипептиды*, *полипептиды*. В таких соединениях группы —NH—CO— называют *пептидными*.

Изомерия и номенклатура

Изомерия аминокислот определяется различным строением углеродной цепи и положением аминогруппы, например:

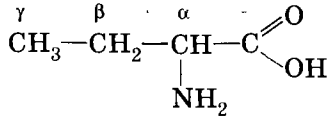


2-аминобутановая кислота



2-амино-2-*метил*пропановая кислота

Широко распространены также названия аминокислот, в которых положения аминогруппы обозначаются буквами греческого алфавита: α, β, γ и т. д. Так, 2-аминобутановую кислоту можно назвать также α-аминомасляной кислотой:



В биосинтезе белка в живых организмах участвуют 20 аминокислот, для которых применяют чаще исторические назва-

Таблица 8. **Названия и обозначения природных аминокислот**

Аминокислота	Обозначения		
	русское	латинское	
		трехбуквенное	однобуквенное
Аланин	Ала	Ala	A
Аргинин	Арг	Arg	R
Аспарагиновая кислота	Асп	Asp	D
Аспарагин	Асн	Asn	N
Валин	Вал	Val	V
Гистидин	Гис	His	H
Глицин	Гли	Gly	G
Глутаминовая кислота	Глу	Glu	E
Глутамин	Глн	Gln	Q
Изолейцин	Иле	Ile	I
Лейцин	Лей	Leu	L
Лизин	Лиз	Lys	K
Метионин	Мет	Met	M
Пролин	Про	Pro	P
Серин	Сер	Ser	S
Тирозин	Тир	Tyr	Y
Треонин	Тре	Thr	T
Триптофан	Три	Trp	W
Фенилаланин	Фен	Phr	F
Цистеин	Цис	Cys	C

ния. Эти названия и принятые для них русские и латинские буквенные обозначения приведены в таблице 8.

?

1. Запишите уравнения реакций аминопропионовой кислоты с серной кислотой и гидроксидом натрия, а также с метиловым спиртом. Всем веществам дайте названия по международной номенклатуре.
2. Почему аминокислоты являются гетерофункциональными соединениями?
3. Какими особенностями строения должны обладать аминокислоты, используемые для синтеза волокон, и аминокислоты, участвующие в биосинтезе белков в клетках живых организмов?
4. Чем отличаются реакции поликонденсации от реакций полимеризации? В чем их сходство?

5. Как получают аминокислоты? Запишите уравнения реакций получения аминопропионовой кислоты из пропана.
6. Определите строение α-аминокислоты, если известно, что она содержит 15,73% азота.
7*. Смесь массой 30 г, содержащая аминоуксусную кислоту и уксусный альдегид, для солеобразования требует 5,38 л хлороводорода (н. у.) или 10,08 г оксида кальция. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

§ 27 Белки

***Белками, или белковыми веществами,** называют высокомолекулярные (молекулярная масса варьирует от 5—10 тыс. до 1 млн и более) природные полимеры, молекулы которых построены из остатков аминокислот, соединенных амидной (пептидной) связью.*

Белки также называют *протеинами* (от греч. «протос» — первый, важный). Число остатков аминокислот в молекуле белка очень сильно колеблется и иногда достигает нескольких тысяч. Каждый белок обладает своей, присущей ему последовательностью расположения аминокислотных остатков.

Белки выполняют разнообразные биологические функции: каталитические (ферменты), регуляторные (гормоны), структурные (коллаген, фиброин), двигательные (миозин), транспортные (гемоглобин, миоглобин), защитные (иммуноглобулины, интерферон), запасные (казеин, альбумин, глиадин) и другие. Среди белков встречаются антибиотики и вещества, оказывающие токсическое действие.

Белки — основа биомембран, важнейшей составной части клетки и клеточных компонентов. Они играют ключевую роль в жизни клетки, составляя как бы материальную основу ее химической деятельности.

Исключительное свойство белка — *самоорганизация структуры*, т. е. его способность *самопроизвольно* создавать определенную, свойственную только данному белку пространственную структуру. По существу, вся деятельность организма (развитие, движение, выполнение им различных функций и

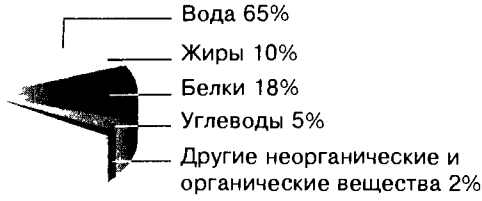


Рис. 36. *Химический состав организма человека*

многое другое) связана с белковыми веществами (рис. 36). Без белков невозможно представить себе жизнь.

Белки — важнейшая составная часть пищи человека и животных, поставщик необходимых им аминокислот

Строение

В пространственном строении белков большое значение имеет характер радикалов (остатков) R— в молекулах аминокислот. Неполярные радикалы аминокислот обычно располагаются внутри макромолекулы белка и обусловливают гидрофобные (см. ниже) взаимодействия; полярные радикалы, содержащие ионогенные (образующие ионы) группы, обычно находятся на поверхности макромолекулы белка и характеризуют электростатические (ионные) взаимодействия. Полярные неионогенные радикалы (например, содержащие спиртовые OH-группы, амидные группы) могут располагаться как на поверхности, так и внутри белковой молекулы. Они участвуют в образовании водородных связей.

В молекулах белка α-аминокислоты связаны между собой пептидными (—CO—NH—) связями:

$$\ldots-\underset{H}{N}-\underset{R}{CH}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{R^1}{CH}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{R^2}{CH}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{R^3}{CH}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\ldots$$

Построенные таким образом полипептидные цепи или отдельные участки внутри полипептидной цепи могут быть в отдельных случаях дополнительно связаны между собой дисульфидными (—S—S—) связями, или, как их часто называют, дисульфидными мостиками.

Большую роль в создании структуры белков играют ионные (солевые) и водородные связи, а также гидрофобное взаи-

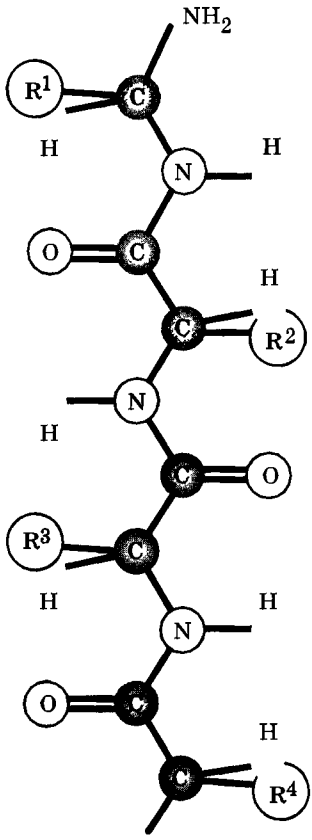


Рис. 37. *Первичная структура белков*

модействие — особый вид контактов между гидрофобными компонентами молекул белков в водной среде. Все эти связи имеют различную прочность и обеспечивают образование сложной, большой молекулы белка.

Несмотря на различие в строении и функциях белковых веществ, их элементный состав колеблется незначительно (в % на сухую массу): углерода — 51—53; кислорода — 21,5—23,5; азота — 16,8—18,4; водорода — 6,5—7,3; серы — 0,3—2,5. Некоторые белки содержат в небольших количествах фосфор, селен и другие элементы.

Последовательность соединения аминокислотных остатков в полипептидной цепи получила название *первичной структурой белка* (рис. 37).

Белковая молекула может состоять из одной или нескольких полипептидных цепей, каждая из которых содержит различное число аминокислотных остатков. Учитывая число их возможных комбинаций, можно сказать, что разнообразие белков почти безгранично, но не все из них существуют в природе. Общее число различных типов белков у всех видов живых организмов составляет 10^{10}—10^{12}. Для белков, строение которых отличается исключительной сложностью, кроме первичной, различают и более высокие уровни структурной организации: вторичную, третичную, а иногда и четвертичную структуры (табл. 9). *Вторичной структурой* обладает большая часть белков, правда, не всегда на всем протяжении полипептидной цепи (рис. 38). Полипептидные цепочки с определенной вторичной структурой могут быть по-разному расположены в пространстве.

Это пространственное расположение получило название *третичной структуры* (рис. 39).

В формировании третичной структуры, кроме водородных связей, большую роль играет ионное и гидрофобное взаимодействие. По характеру «упаковки» белковой молекулы различают *глобулярные*, или шаровидные, и *фибриллярные*, или нитевидные, белки.

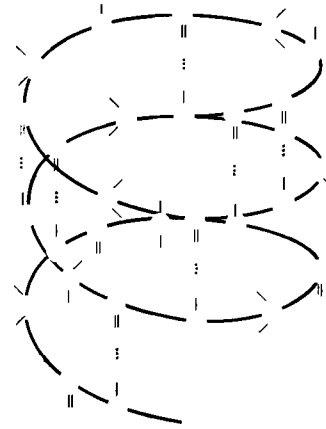


Рис. 38. *Вторичная структура белков*

Для глобулярных белков более характерна α-спиральная структура, спирали изогнуты, «свернуты». Макромолекула имеет сферическую форму. Они растворяются в воде и солевых растворах с образованием коллоидных систем. Большинство белков животных, растений и микроорганизмов относится к глобулярным белкам.

Для фибриллярных белков более характерна нитевидная структура. Они, как правило, не растворяются в воде. Фибриллярные белки обычно выполняют структурообразующие функции. Их свойства (прочность, способность растягиваться) зависят от способа упаковки полипептидных цепочек. Примером фибриллярных белков служат белки мускульной ткани (миозин), кератин (роговая ткань). В ряде случаев отдельные субъединицы белка с помощью водородных связей, электростатического и других взаимодействий образуют сложные ан-

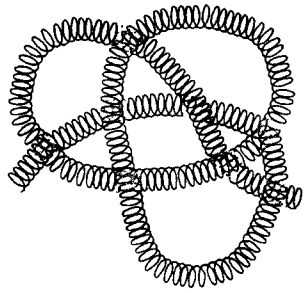


Рис. 39. *Третичная структура белков*

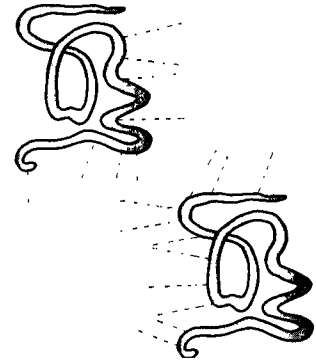


Рис. 40. *Четвертичная структура белков*

Таблица 9. **Характеристика трех структур белковых молекул**

Структура белковой молекулы	Характеристика структуры	Тип связи, определяющий структуру	Графическое изображение
Первичная — линейная	Порядок чередования аминокислот в полипептидной цепи — линейная структура	Пептидная связь —NH—CO—	
Вторичная — спиралевидная	Закручивание полипептидной линейной цепи в спираль — спиралевидная структура	Внутримолекулярные водородные связи	CO...HN CO...HN
Третичная — глобулярная	Упаковка вторичной спирали в клубок — клубочковидная структура	Дисульфидные и ионные связи	

самбли. В этом случае образуется *четвертичная структура белков* (рис. 40).

Однако следует еще раз отметить, что в организации более высоких структур белка исключительная роль принадлежит первичной структуре.

Классификация

Существует несколько классификаций белков. В их основе лежат разные признаки:

- степень сложности (простые и сложные);
- форма молекул (глобулярные и фибриллярные белки);
- растворимость в отдельных растворителях (водорастворимые, растворимые в разбавленных солевых растворах — альбумины, спирторастворимые — проламины, растворимые в разбавленных щелочах и кислотах — глутелины);
- выполняемая функция (например, запасные белки, скелетные и т. п.).

Свойства

Белки — амфотерные электролиты. При определенном значении pH среды (она называется изоэлектрической точкой) число положительных и отрицательных зарядов в молекуле белка одинаково. Это одно из основных свойств белка. Белки в этой точке электронейтральны, а их растворимость в воде наименьшая. Способность белков снижать растворимость при достижении электронейтральности их молекул используется для выделения их из растворов, например, в технологии получения белковых продуктов.

Гидратация

Процесс гидратации означает связывание белками воды, при этом они проявляют гидрофильные свойства: набухают, их масса и объем увеличиваются. Набухание белка сопровождается его частичным растворением. Гидрофильность отдельных белков зависит от их строения. Имеющиеся в составе и расположенные на поверхности белковой макромолекулы гидрофильные амидные (—CO—NH—, пептидная связь), аминные (NH_2) и карбоксильные (COOH) группы притягивают к себе молекулы воды, строго ориентируя их на поверхности молекулы. Окружающая белковые глобулы гидратная (водная) оболочка препятствует агрегации и осаждению, а следовательно, способствует устойчивости растворов белка. В изоэлектрической точке белки обладают наименьшей способностью связывать воду, происходит разрушение гидратной оболочки вокруг белковых молекул, поэтому они соединяются, образуя крупные агрегаты. Агрегация белковых молекул происходит и при их обезвоживании с помощью некоторых органических растворителей, например этилового спирта. Это приводит к выпадению белков в осадок. При изменении pH среды макромолекула белка становится заряженной, и его гидратационная способность меняется.

При ограниченном набухании концентрированные белковые растворы образуют сложные системы, называемые *студнями*. Студни не текучи, упруги, обладают пластичностью, определенной механической прочностью, способны сохранять свою форму. Глобулярные белки могут полностью гидратироваться, растворяясь в воде (например, белки молока), образуя растворы с невысокой концентрацией. Гидрофильные свойства бел-

ков, т. е. их способность набухать, образовывать студни, стабилизировать суспензии, эмульсии и пены, имеют большое значение в биологии и пищевой промышленности. Очень подвижным студнем, построенным в основном из молекул белка, является цитоплазма — полужидкое содержимое клетки. Сильно гидратированный студень — сырая клейковина, выделенная из пшеничного теста, она содержит до 65% воды. Различная гидрофильность клейковинных белков — один из признаков, характеризующих качество зерна пшеницы и получаемой из него муки (так называемые сильные и слабые пшеницы). Гидрофильность белков зерна и муки играет большую роль при хранении и переработке зерна, в хлебопечении. Тесто, которое получают в хлебопекарном производстве, представляет собой набухший в воде белок, концентрированный студень, содержащий зерна крахмала.

Денатурация белков

При денатурации под влиянием внешних факторов (температуры, механического воздействия, действия химических агентов и ряда других факторов) происходит изменение вторичной, третичной и четвертичной структур белковой макромолекулы, т. е. ее нативной пространственной структуры. Первичная структура, а следовательно, и химический состав белка не меняются. Изменяются физические свойства: снижается растворимость, способность к гидратации, теряется биологическая активность. Меняется форма белковой макромолекулы, происходит агрегирование. В то же время увеличивается активность некоторых химических групп, облегчается воздействие на белки протеолитических ферментов, а следовательно, он легче гидролизуется.

В пищевой технологии особое практическое значение имеет тепловая денатурация белков, степень которой зависит от температуры, продолжительности нагрева и влажности. Это необходимо помнить при разработке режимов термообработки пищевого сырья, полуфабрикатов, а иногда и готовых продуктов. Особую роль процессы тепловой денатурации играют при бланшировании растительного сырья, сушке зерна, выпечке хлеба, получении макаронных изделий. Денатурация белков может вызываться и механическим воздействием (давлением, растиранием, встряхиванием, ультразвуком). Наконец, к денатурации белков приводит действие химических реагентов

(кислот, щелочей, спирта, ацетона). Все эти приемы широко используют в пищевой и биотехнологии.

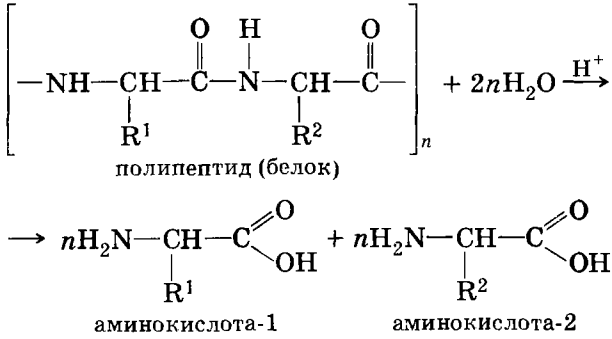
Пенообразование

Под процессом пенообразования понимают способность белков образовывать высококонцентрированные системы «жидкость — газ», называемые пенами. Устойчивость пены, в которой белок является пенообразователем, зависит не только от его природы и от концентрации, но и от температуры. Белки в качестве пенообразователей широко используются в кондитерской промышленности (пастила, зефир, суфле). Структуру пены имеет хлеб, а это влияет на его вкусовые свойства.

Молекулы белков под влиянием ряда факторов могут разрушаться или вступать во взаимодействие с другими веществами с образованием новых продуктов. Для пищевой промышленности можно выделить два очень важных процесса: 1) гидролиз белков под действием ферментов и 2) взаимодействие аминогрупп белков или аминокислот с карбонильными группами восстанавливающих сахаров. Под влиянием протеаз — ферментов, катализирующих гидролитическое расщепление белков, последние распадаются на более простые продукты (поли- и дипептиды) и в конечном итоге на аминокислоты. Скорость гидролиза белка зависит от его состава, молекулярной структуры, активности фермента и условий.

Гидролиз белков

Реакцию гидролиза с образованием аминокислот в общем виде можно записать так:



Горение

Белки горят с образованием азота, углекислого газа и воды, а также некоторых других веществ. Горение сопровождается характерным запахом жженых перьев.

Цветные реакции

Используют следующие реакции:

• *ксантопротеиновую*, при которой происходит взаимодействие ароматических и гетероатомных циклов в молекуле белка с концентрированной азотной кислотой, сопровождающееся появлением желтой окраски;

• *биуретовую*, при которой происходит взаимодействие слабощелочных растворов белков с раствором сульфата меди(II) с образованием комплексных соединений между ионами Cu^{2+} и полипептидами. Реакция сопровождается появлением фиолетово-синей окраски.

?

1. Охарактеризуйте строение белков. Какую роль играют различные виды химических связей в формировании различных структур белковых молекул?
2. Как соотносятся между собой понятия «пептид», «полипептид», «полиамид» и «белок»?
3. Охарактеризуйте важнейшие физические и химические свойства белков.
4. С помощью каких реакций можно распознать белки?
5. Какую роль играют белки в жизни организмов?
6. Вспомните из курса общей биологии, какие белки определяют иммунные свойства организмов.
7. Расскажите о СПИДе и профилактике этого страшного заболевания.
8. Как распознать изделие из натуральной шерсти и искусственного волокна?
9. Напишите уравнение реакции гидролиза белков, имеющих общую формулу $(-NH-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CO-)_n$.
   Какое значение имеет этот процесс в биологии и как он используется в промышленности?
10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие переходы:
    этан $\longrightarrow$ этиловый спирт $\longrightarrow$ уксусный альдегид $\longrightarrow$ уксусная кислота $\longrightarrow$ хлоруксусная кислота $\longrightarrow$ аминоуксусная кислота $\longrightarrow$ полипептид.

§ 28 Нуклеиновые кислоты

Название этих веществ происходит от латинского слова nuleus — ядро и указывает, что нуклеиновые кислоты являются составной частью клеточных ядер.

Нуклеиновые кислоты — высокомолекулярные соединения с молекулярными массами от 200 до нескольких миллионов. Они были открыты в 1869 г. швейцарским химиком Ф. Мишером в ядрах лейкоцитов, входящих в состав гноя. Впоследствии нуклеиновые кислоты были обнаружены во всех растительных и животных клетках, вирусах, бактериях и грибах.

Различают два вида нуклеиновых кислот — дезоксирибонуклеиновые (сокращенно ДНК) и рибонуклеиновые (РНК). Различие в названиях объясняется тем, что молекула ДНК содержит моносахарид дезоксирибозу, а РНК — рибозу. В настоящее время известно большое число разновидностей ДНК и РНК, отличающихся друг от друга по строению и значению в обмене веществ. Они являются исключительно важными элементами клетки, обеспечивающими хранение и передачу генетической (наследственной) информации в живых организмах. ДНК находится преимущественно в хромосомах клеточного ядра (99% всей ДНК клетки), а также в митохондриях и хлоропластах. РНК входит в состав ядрышек, рибосом, митохондрий, пластид и цитоплазмы.

Молекула ДНК состоит из двух полинуклеотидных цепочек, спирально закрученных одна относительно другой (рис. 41).

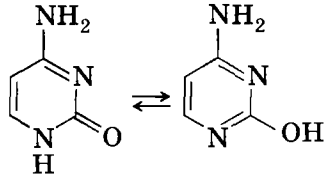
Структурными компонентами (мономерами) каждой такой цепочки служат ***нуклеотиды***, количество которых в молекулах нуклеиновых кислот бывает разным — от 80 в молекулах РНК до нескольких десятков тысяч в ДНК. В состав любого нуклеотида входит одно из азо-

Рис. 41. *Структура молекулы ДНК*

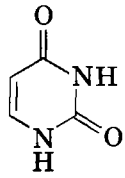
тистых оснований — аденин, гуанин, цитозин и тимин (у РНК вместо последнего — урацил), углевод пентоза (у ДНК, как уже говорилось, — дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$, а у РНК — рибоза $C_5H_{10}O_5$) и остаток фосфорной кислоты. Азотистые основания цитозин и тимин (урацил) называются *пиримидиновыми*, а аденин и гуанин — *пуриновыми*. Поэтому вполне логично предположить, что при полном гидролизе нуклеиновых кислот образуются смесь пиримидиновых и пуриновых оснований, моносахарид — пентоза (рибоза или дезоксирибоза) и фосфорная кислота.

При мягком гидролизе нуклеиновых кислот образуются нуклеотиды, каждый из которых, как мы уже рассмотрели, состоит из трех частей. Строение каждой составляющей нуклеотида можно отразить с помощью формул:

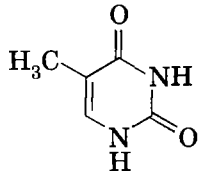
Пиримидиновые основания



цитозин (Ц)



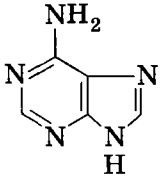
урацил (У)



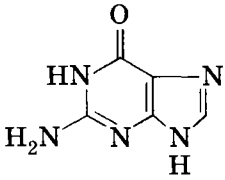
тимин (Т)

Пиримидиновые основания способны к таутомерии, которая показана выше на примере цитозина.

Пуриновые основания

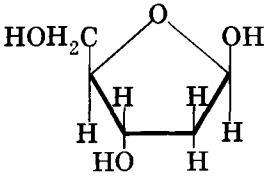


аденин (А)

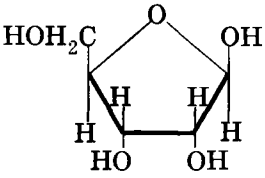


гуанин (Г)

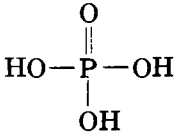
Пентозы



2-дезоксирибоза

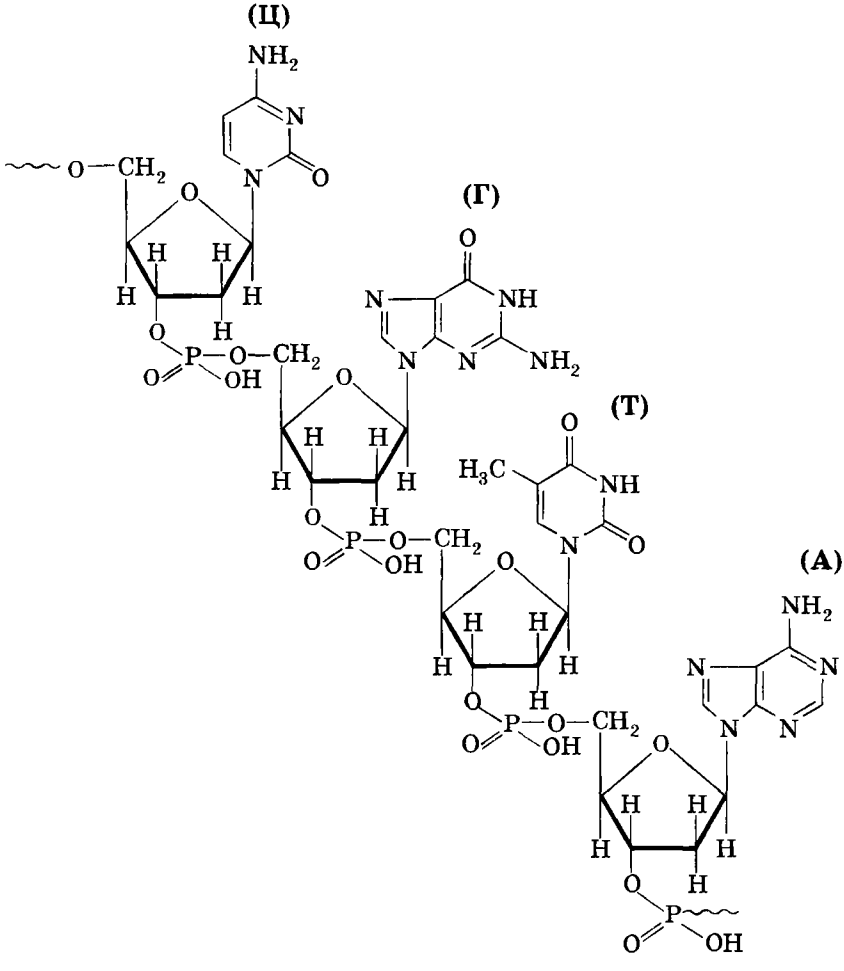


β-рибоза



фосфорная кислота

Нуклеиновые кислоты (НК), как и простые белки, имеют *первичную, вторичную* и *третичную структуру.* Чередование мононуклеотидов в полинуклеотидной цепи образует первичную структуру нуклеиновой кислоты точно так, как из аминокислот образуется белок. Ниже показан фрагмент ДНК как пример первичной структуры нуклеиновой кислоты:



Вторичная структура ДНК представляет собой двойную спираль, состоящую из двух переплетенных полинуклеотидных цепей. Одна цепь изогнута в виде спирали и удерживает около себя вторую полинуклеотидную цепь. Образовавшаяся двой-

ная спираль закручена вокруг общей оси, и азотистые основания обеих цепей обращены внутрь спирали. Здесь адениновые остатки одной цепи за счет водородных связей связаны с тиминовыми остатками второй цепи, а гуаниновые — с цитозиновыми (рис. 42).

Благодаря такому взаимодействию оснований обеспечивается достаточная прочность двойной спирали ДНК.

Па́ры азотистых оснований, между которыми формируются водородные связи (А...Т; Г...Ц), называются комплементарными, т. е. взаимодополняющими друг друга.

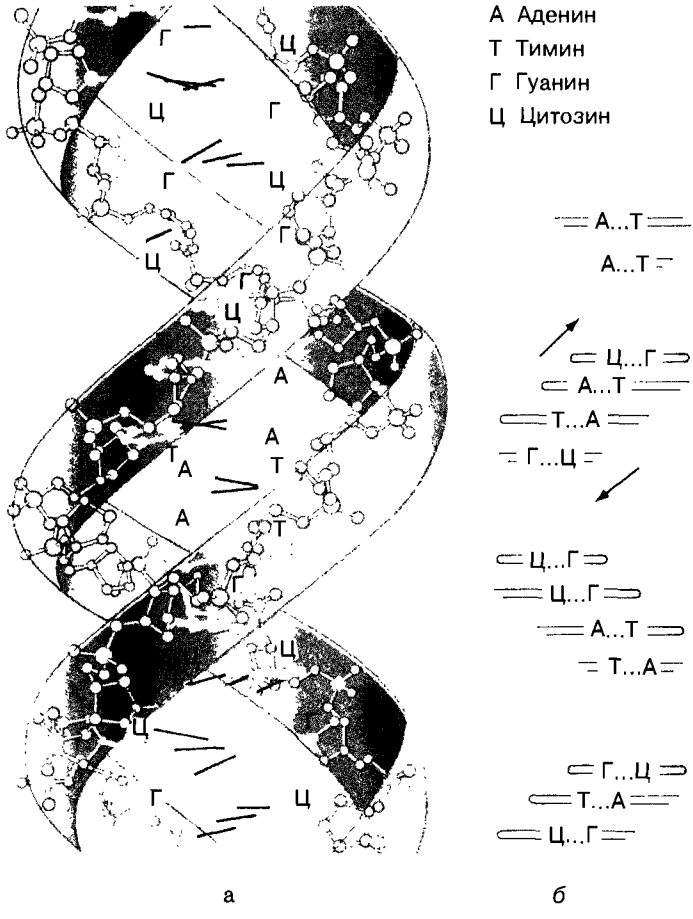


Рис. 42. *Вторичная структура ДНК (а) и комплементарность между двумя цепями ДНК (б)*

Третичная структура нуклеиновых кислот — это пространственное расположение ДНК и РНК (в виде компактной палочки, клубка и т. д.).

ДНК и РНК локализуются в различных частях клетки, с этим и связаны их функциональные особенности.

ДНК является основным строительным материалом генов, в которых хранится наследственная информация организма. РНК выполняет различные функции, так как существует в виде трех разновидностей: рибосомальная (р-РНК), транспортная (т-РНК) и информационная (и-РНК). Последняя копирует наследственную информацию с участка молекулы ДНК-гена и переносит ее к месту сборки белковой молекулы, т-РНК присоединяет аминокислоты, р-РНК входит в состав рибосом.

Биологическая роль нуклеиновых кислот начала выясняться еще в 1940-х — начале 1950-х гг., когда впервые было установлено, что ДНК, взятая у одной разновидности бактерий и введенная в другую разновидность, заставляет последнюю производить потомство с признаками, имеющимися у первой разновидности. Отсюда вытекало, что вместе с ДНК была перенесена наследственная информация — приказ строить белковые молекулы определенного типа. Эти работы стали исходной точкой быстрого прогресса в области молекулярной генетики.

В общих чертах роль ДНК и РНК выглядит следующим образом. Молекулы ДНК, находящиеся в клеточных ядрах, хранят наследственную информацию, «записанную» в виде различной последовательности нуклеотидов. ДНК играет роль «матрицы», с которой «отпечатываются копии» молекул РНК, непосредственно участвующих в синтезе белка.

Роль РНК в процессе синтеза белка была подтверждена опытами, выполненными в начале 1960-х гг. Из клеток бактерий получили бесклеточную жидкость, содержащую все необходимые для синтеза белка ферменты, ранее находившиеся в клетке. Эта система была способна в течение некоторого времени осуществлять синтез белка, однако затем он замедлялся. В этот момент добавляли РНК и наблюдали возобновление синтеза белка. Можно было добавить и не природную, а синтетическую РНК: синтез белка продолжался и в этом случае. Когда добавка состояла из синтетической РНК, содержащей только один нуклеотид — урацил, образовывался полипептид, состоящий исключительно из фенилаланина. Даль-

нейшее развитие подобных опытов позволило расшифровать «генетический код»: установить, что каждая аминокислота имеет свои «шифры», записанные в виде последовательности трех нуклеотидов.

?

1. Сравните РНК и ДНК:
   а) по строению нуклеотидов;
   б) по строению полинуклеотидной цепи;
   в) по локализации в клетке;
   г) по выполняемой функции в процессе биосинтеза белка.
2. Используя принцип комплементарности, запишите буквенное обозначение второй половинки фрагмента двойной спирали ДНК:

А	А	Г	Ц	Г	Т	Т	А	Ц	Ц

3. Сравните три структуры белковых молекул с соответствующими структурами молекул ДНК. Какую роль играют водородные связи в строении этих биополимеров?
4. Какие вещества образуются при мягком гидролизе нуклеиновых кислот? А какие при полном гидролизе?
5. Почему в молекуле ДНК число пуриновых и пиримидиновых звеньев одинаково?
6. Какие виды РНК вы знаете? Какова их роль в жизнедеятельности клетки?

Глава седьмая

Биологически активные соединения

§ 29 Витамины

***Витамины** — низкомолекулярные органические соединения различной химической природы, необходимые для осуществления важнейших процессов, протекающих в живом организме.*

Для нормальной жизнедеятельности человека витамины необходимы в небольших количествах, но так как в организме они не синтезируются в достаточном количестве, то должны поступать с пищей в качестве необходимого ее компонента (рис. 43). Их отсутствие или недостаток в организме вызывает гиповитаминозы (болезни в результате длительного недостатка) и авитаминозы (болезни в результате отсутствия витаминов). При приеме витаминов в количествах, значительно превышающих физиологические нормы, могут развиваться гипервитаминозы.

Людям еще в глубокой древности было известно, что отсутствие некоторых продуктов в пищевом рационе может быть причиной тяжелых заболеваний (бери-бери, «куриной слепоты», цинги, рахита), но только в 1880 г. русским ученым Н. И. Луниным была экспериментально доказана необходимость неизвестных в то время компонентов пищи для нормального функционирования организма. Свое название (витамины) они получили по предложению польского биохимика К. Функа (от лат. vita — жизнь). В настоящее время известно свыше тридцати соединений, относящихся к витаминам.

Так как химическая природа витаминов была открыта после установления их биологической роли, их условно обозначили буквами латинского алфавита (A, B, C, D и т. д.), что сохранилось и до настоящего времени.

В качестве единицы измерения витаминов пользуются миллиграммами (1 мг = 10^{-3} г), микрограммами (1 мкг = 0,001 мг = 10^{-6} г) на 1 г продукта или мг% (миллиграммы витаминов на 100 г про-

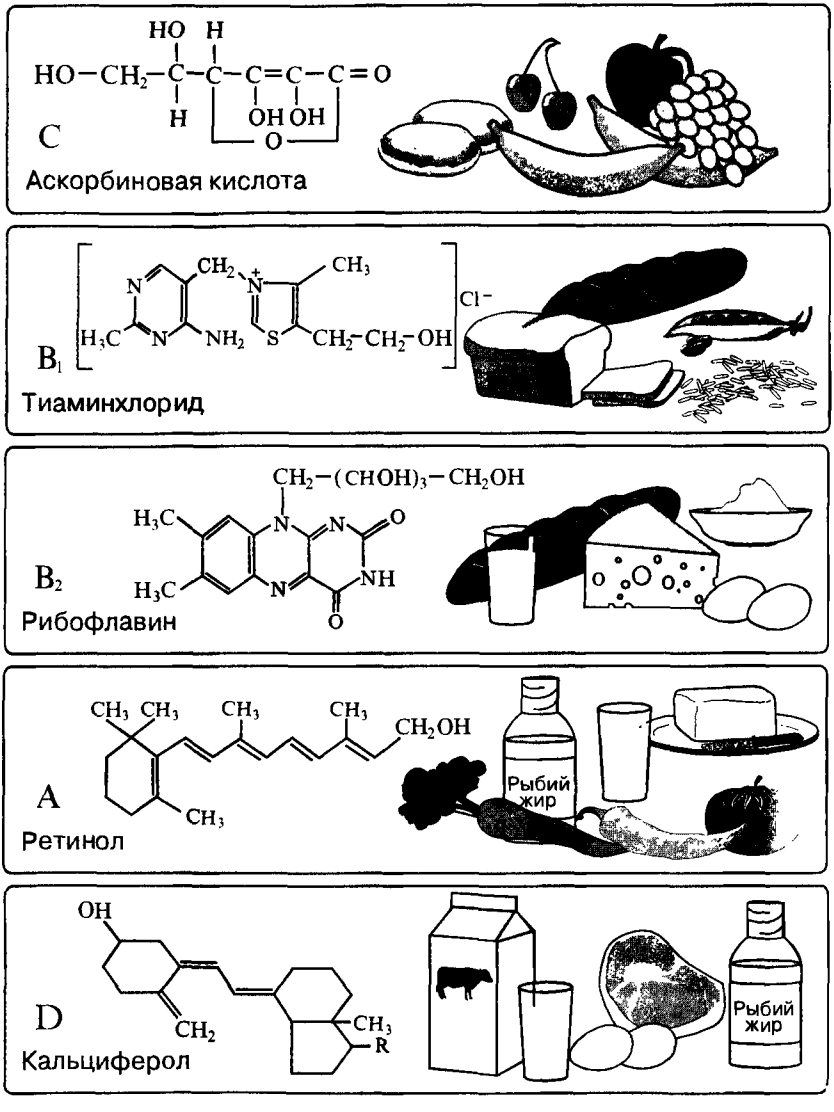


Рис. 43. *Витамины в продуктах питания*

дукта). Потребность человека в витаминах зависит от его возраста, состояния здоровья, условий жизни, характера его деятельности, времени года, содержания в пище основных компонентов питания. Сведения о потребности взрослого человека в витаминах приведены в таблице 10.

Таблица 10. **Суточная потребность человека в витаминах и их основные функции**

Витамин	Суточная потребность	Функции
Аскорбиновая кислота (витамин С)	50—100 мг (в среднем 70)	Участвует в окислительно-восстановительных реакциях, повышает сопротивляемость организма экстремальным воздействиям
Тиамин (аневрин, витамин B_1)	1,4—2,4 мг (в среднем 1,7)	Необходим для нормальной деятельности центральной и периферической нервной системы. Регулятор жирового и углеводного обмена
Рибофлавин (витамин B_2)	1,5—3,0 мг (в среднем 2,0)	Участвует в окислительно-восстановительных реакциях
Пиридоксин (витамин B_6)	2,0—2,2 мг (в среднем 2,0)	Участвует в синтезе и метаболизме аминокислот, метаболизме жирных кислот и ненасыщенных липидов
Ниацин (витамин PP)	15,0—25,0 мг (в среднем 19,0)	Участвует в окислительно-восстановительных реакциях в клетках. Недостаток вызывает пеллагру
Фолиевая кислота (фолацин) (витамин B_9)	200 мкг	Кроветворный фактор, переносчик одноуглеродных радикалов, участвует в синтезе аминокислот, нуклеиновых кислот, холина
Цианокобаламин (витамин B_{12})	2—5 мкг (в среднем 3)	Участвует в биосинтезе нуклеиновых кислот, холина, лецитина. Фактор кроветворения и жирового обмена
Биотин (витамин Н)	50—300 мкг (в среднем 150)	Участвует в реакциях карбоксилирования, обмена аминокислот, липидов, углеводов, нуклеиновых кислот

Окончание табл. 10

Витамин	Суточная потребность	Функции
Пантотеновая кислота (витамин B_3)	5—10 мг	Участвует в реакциях биохимического ацилирования, обмена белков, липидов, углеводов
Холин (холинхлорид)	250—600 мкг	Участвует в синтезе биологически важных соединений
Ретинол (витамин А)	0,5—2,5 мг (в среднем 1,0)	Участвует в деятельности мембран клеток. Необходим для роста и развития организма, для функционирования слизистых оболочек. Участвует в процессе фоторецепции (в восприятии света)
Кальциферол (витамин D)	2,5—10 мкг	Регуляция содержания кальция и фосфора в крови, минерализация костей, зубов
Токоферол (витамин Е)	8—15 мг (в среднем 10)	Предотвращает окисление липидов, влияет на синтез ферментов. Активный антиокислитель

По растворимости в воде или жирах все витамины делят на две группы:

- *водорастворимые* (B_1, B_2, B_6, PP, C и др.);
- *жирорастворимые* (A, E, D, K).

Водорастворимые витамины

Все витамины жизненно важны.

Не умаляя значения других витаминов, остановимся особо на профилактике двух авитаминозов, причиняющих наибольший ущерб здоровью миллионов людей. Это авитаминозы С и B_1.

Витамин С, аскорбиновая кислота, — это витамин над витаминами. Он единственный связан напрямую с белковым обменом. Мало аскорбиновой кислоты — нужно много белка. Напротив, при хорошей обеспеченности аскорбиновой кислотой можно обойтись минимальным количеством белка.

Для предупреждения С-авитаминоза не требуется больших доз аскорбиновой кислоты, достаточно 20 мг в сутки. Это количество аскорбиновой кислоты вводилось для профилактики в солдатский рацион уже в начале Великой Отечественной войны, в 1941 г. Во всех прошлых войнах пострадавших от цинги было больше, чем раненых...

Уже после войны комиссия экспертов рекомендовала для предохранения от цинги 10—30 мг аскорбиновой кислоты. Однако нормы, принятые сейчас во многих странах, превышают эту дозу в 3—5 раз, поскольку витамин С служит и для других целей. Чтобы создать в организме оптимальную внутреннюю среду, способную противостоять многочисленным неблагоприятным воздействиям, его необходимо устойчиво обеспечивать витамином С; это, кстати, способствует и высокой работоспособности.

Заметим попутно, что в профилактическое питание рабочих на вредных химических производствах обязательно входит витамин С как защитное средство от токсикозов — он блокирует образование опасных продуктов обмена.

Что же можно рекомендовать сейчас как главную и действенную меру профилактики С-витаминной недостаточности? Нет, не просто аскорбиновую кислоту, даже в большой дозе, а комплекс, состоящий из витамина С, витамина Р и каротина. Лишая организм этой тройки, мы выводим обмен на невыгодное направление — в сторону большей массы тела и повышенной нервозности. В то же время этот комплекс благотворно влияет на сосудистую систему и служит несомненным профилактическим средством.

Витамин С, витамин Р и каротин наиболее полно представлены в овощах, ягодах, зелени и пряных травах, во многих дикорастущих растениях. По-видимому, они действуют синергически, т. е. их биологическое воздействие взаимоусиливается. Кроме того, витамин Р во многом подобен витамину С, но потребность в нем примерно вдвое меньше. Заботясь о С-витаминной полноценности питания, необходимо учитывать и содержание витамина Р.

Приведем несколько примеров: в черной смородине (100 г) содержится 200 мг витамина С и 1000 мг витамина Р, в шиповнике — 1200 мг витамина С и 680 мг витамина Р, в клубнике соответственно 60 мг и 150 мг, в яблоках — 13 мг и 10—70 мг, в апельсинах — 60 мг и 500 мг.

Чтобы бороться с витаминной недостаточностью, необходимо повысить содержание свежих овощей и фруктов в пищевом рационе.

Именно овощи и фрукты — единственные и монопольные поставщики витаминов С, Р и каротина. Овощи и фрукты — непревзойденное средство для нормализации жизнедеятельности полезной кишечной микрофлоры, особенно ее синтетической функции —

некоторые витамины синтезируются микроорганизмами кишечника, но без овощей и фруктов этот процесс затормаживается. Овощи и фрукты нормализуют также обмен веществ, особенно жировой и углеводный, и предупреждают развитие ожирения.

Технический прогресс, возрастающий объем информации, резкое снижение мышечной нагрузки — все это и многое другое способствует развитию таких болезней, как неврозы, тучность и ожирение, ранний атеросклероз, гипертоническая болезнь, ишемическая болезнь сердца. Их часто называют болезнями цивилизации. Причины в том или ином случае могут быть разными, но часто возникновению этих болезней существенно способствует недостаток витаминов группы В, а особенно B_1.

Совершенствование технологических процессов, все более высокая очистка пищевого сырья привели к тому, что в конечном продукте остается все меньше (а иногда и вовсе не остается) витамина B_1. Как правило, он находится именно в тех частях продукта, которые по нынешней технологии удаляются. Мы едим все больше хлеба и булок из муки высших сортов, тортов, пирожных, печенья, наше питание становится более рафинированным, и все реже мы имеем дело с природными продуктами, не подвергавшимися никакой технологической обработке.

Увеличить поступление витаминов группы В с пищей можно, в частности, потребляя больше хлеба грубых сортов (или хлеба, выпеченного из витаминизированной муки). Для сопоставления рассмотрим данные таблицы 11.

Видно, что в хлебе, выпеченном из бедной витаминами, но затем витаминизированной муки высшего сорта содержание витамина B_1 достаточно велико.

Витамин PP (ниацин, витамин B_5). Под этим названием понимают два вещества, обладающие витаминной активностью: никотиновую кислоту и ее амид (никотинамид). Ниацин активизирует «работу» большой группы ферментов (дегидрогеназ), участвую-

Таблица 11. **Содержание витаминов в пшеничном хлебе**

Хлеб	Содержание витамина, мг%		
	B_1	B_2	PP
Пшеничный из муки 1-го сорта	0,16	0,08	1,54
То же из витаминизированной муки	0,41	0,34	2,89
Пшеничный из муки высшего сорта	0,11	0,06	0,92
То же из витаминизированной муки	0,37	0,33	2,31

щих в окислительно-восстановительных реакциях, которые протекают в клетках. Никотинамидные коферменты играют важную роль в тканевом дыхании. При недостатке в организме витамина PP наблюдается вялость, быстрая утомляемость, бессонница, сердцебиение, пониженная сопротивляемость инфекционным заболеваниям.

Источники витамина PP (мг%) — мясные продукты, особенно печень и почки: говядина — 4,7; свинина — 2,6; баранина — 3,8; субпродукты — 3,0—12,0. Богата ниацином и рыба: 0,7—4,0 мг%. Молоко и молочные продукты, яйца бедны витамином PP. Содержание ниацина в овощах и бобовых невелико.

Витамин PP хорошо сохраняется в продуктах питания, не разрушается под действием света, кислорода воздуха, в щелочных растворах. Кулинарная обработка не приводит к значительным потерям ниацина, однако часть его (до 25%) может переходить при варке мяса и овощей в воду.

Фолиевая кислота (витамин B_9, фолацин, от лат. folium — лист) участвует в процессах кроветворения — переносит одноуглеродные радикалы, — а также в синтезе амино- и нуклеиновых кислот, холина, пуриновых и пиримидиновых оснований. Много фолиевой кислоты содержится в зелени и овощах (мкг%): петрушке — 110, салате — 48, фасоли — 36, шпинате — 80, а также в печени — 240, почках — 56, твороге — 35—40, хлебе — 16—27. Мало в молоке — 5 мкг%. Витамин B_9 вырабатывается микрофлорой кишечника. При недостатке фолиевой кислоты наблюдаются нарушения кроветворения, пищеварительной системы, снижение сопротивляемости организма заболеваниям.

Жирорастворимые витамины

Витамин А (ретинол) участвует в биохимических процессах, связанных с деятельностью мембран клеток. При его недостатке ухудшается зрение (ксерофтальмия — сухость роговых оболочек; «куриная слепота»), замедляется рост молодого организма, особенно костей, наблюдается повреждение слизистых оболочек дыхательных путей, пищеварительной системы. Обнаружен только в продуктах животного происхождения, особенно много его в печени морских животных и рыб. В рыбьем жире — 15 мг%, печени трески — 4; сливочном масле — 0,5; молоке — 0,025. Потребность человека в витамине А может быть удовлетворена и за счет растительной пищи, в которой содержатся его провитамины — каротины. Из молекулы β-каротина образуются две молекулы витамина А. β-Каротина больше всего в моркови — 9,0 мг%, красном перце — 2, помидорах — 1, сливочном масле — 0,2—0,4 мг%. Витамин

А разрушается под действием света, кислорода воздуха, при термической обработке (до 30%).

Кальциферол (витамин D) — под этим термином понимают два соединения: эргокальциферол (D_2) и холекальциферол (D_3). Регулирует содержание кальция и фосфора в крови, участвует в минерализации костей. Отсутствие приводит к развитию рахита у детей и размягчению костей (остеопороз) у взрослых. Следствие последнего — переломы костей. Кальциферол содержится в продуктах животного происхождения (мкг%): рыбьем жире — 125; печени трески — 100; говяжьей печени — 2,5; яйцах — 2,2; молоке — 0,05; сливочном масле — 1,3—1,5. Потребность частично удовлетворяется за счет его образования в коже под влиянием ультрафиолетовых лучей из провитамина 7-дигидрохолестерина. Витамин D почти не разрушается при кулинарной обработке.

Токоферолы (витамин Е) влияют на биосинтез ферментов. При авитаминозе нарушаются функции размножения, сосудистая и нервная системы. Распространены в растительных объектах, в первую очередь в маслах: в соевом — 115, хлопковом — 99, подсолнечном — 42 мг%; в хлебе — 2—4, крупах — 2—15 мг%.

Витамин Е относительно устойчив к нагреванию, разрушается под влиянием ультрафиолетовых лучей.

?

1. Как соотносится термин «витамины» с функциями веществ, которые он обозначает?
2. Что такое гиповитаминозы, авитаминозы, гипервитаминозы?
3. Как классифицируют витамины?
4. Охарактеризуйте авитаминозы витаминов А, В, С, D и предложите способы их лечения.
5. Расскажите о роли витамина С и его взаимосвязи с витамином Р и каротином (витамином А).
6. Как взаимосвязаны кулинарная обработка плодов и овощей и сохранность витаминов в них?
7. Какие витаминные препараты вы знаете и как их применять (проконсультируйтесь с медицинскими работниками при подготовке ответа на этот вопрос)?

§ 30 Ферменты

С этим классом биологически активных веществ вы встречались не раз: и в курсе химии 8 класса, когда знакомились с ферментативным катализом, и в курсе биологии 9 класса, изучая пи-

щеварительные ферменты. Поэтому их определение вам уже известно. Итак, повторим.

***Ферменты**, или **энзимы**, — это органические катализаторы белковой природы, которые ускоряют реакции, необходимые для функционирования живых организмов.*

Так как реакции обмена веществ, протекающие в организмах, можно разделить на два типа процессов: ***синтеза*** (*анаболические*) и ***распада*** (*катаболические*), то соответственно можно выделить и два типа ферментов. Примером анаболического фермента может служить *глутаминсинтетаза*:

$$\text{Глутаминовая кислота} + NH_3 + \text{АТФ} \xrightarrow{\text{глутаминсинтетаза}}$$
$$\longrightarrow \text{Глутамин} + H_2O + \text{АДФ} + H_3PO_4$$

Примером катаболического фермента может служить мальтаза:

$$\text{Мальтоза} + \text{вода} \xrightarrow{\text{мальтаза}} \text{Глюкоза}$$

Сейчас химикам известно более 2000 ферментов. Все они обладают рядом специфических свойств, отличающих их от неорганических катализаторов.

Размер молекул. Понятно, что, будучи по своей природе белками, ферменты должны иметь большие значения молекулярной массы. Действительно, она может колебаться в пределах от 10^5 до 10^7, а это значит, что по своему размеру молекулы ферментов попадают в разряд коллоидных частиц. Это не позволяет отнести их ни к гомогенным, ни к гетерогенным катализаторам. Остается отнести их к особому классу катализаторов.

Селективность. Каждый фермент ускоряет только одну какую-либо реакцию или группу однотипных реакций. Эту их особенность называют ***селективностью*** (*избирательностью*) действия. Она позволяет организму быстро и точно выполнить четкую программу синтеза нужных ему соединений на основе молекул пищевых веществ или продуктов их превращения. Располагая богатым набором ферментов, клетка разлагает молекулы белков, жиров и углеводов до небольших фрагментов-мономеров (аминокислот, глицерина и жирных кислот, моносахаридов соответственно) и из них заново строит белковые и иные молекулы, которые будут точно соответствовать потребностям данного организма. Недаром великий русский физиолог, нобелевский лауреат И. П. Павлов назвал ферменты носителями жизни.

Эффективность. Большинство ферментов обладает очень высокой эффективностью. Скорость некоторых ферментативных реакций может быть в 10^{15} раз больше скорости реакций, протекающих в их отсутствие. Такая высокая эффективность ферментов объясняется тем, что их молекулы в процессе «работы» очень быстро восстанавливаются (регенерируют). Типичная молекула фермента может регенерировать миллионы раз за минуту, например, широко используемый в сыроделии фермент *реннин* способен вызывать коагуляцию (свертывание) белков молока в количествах, в миллионы раз превышающих его собственную массу. Этот фермент вырабатывается слизистой оболочкой особого отдела желудка жвачных животных — сычуга.

А вот еще один пример высокой эффективности «работы» фермента, хорошо знакомого вам из курса химии 8 класса, — *катализы*. За одну секунду при температуре, близкой к точке замерзания воды, одна молекула этого вещества разлагает около 50 000 молекул пероксида водорода:

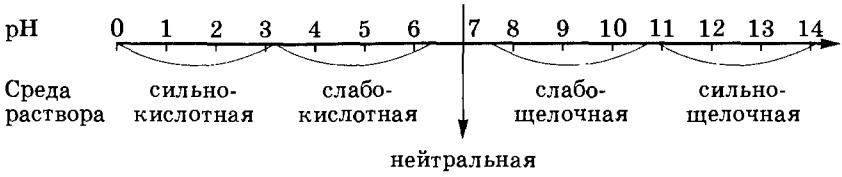
$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{каталаза}} 2H_2O + O_2$$

Этот катализатор снижает энергию активации от 75 кДж/моль до 21 кДж/моль. Для сравнения укажем, что если для ускорения этой реакции применяется платина, находящаяся в коллоидном состоянии, то энергия активации понижается только до 50 кДж/моль. Что же такое *энергия активации*? Представим себе смесь бензина и кислорода. Реакция между этими двумя веществами возможна, но она не пойдет без затраты некоторого количества энергии, поступившей, например, в форме простой искры. Вот такая энергия, которая необходима для того, чтобы вещества начали взаимодействовать между собой, и называется энергией активации. Чем больше требуемая энергия активации, тем ниже скорость реакции при данной температуре. Ферменты, действуя как катализаторы, снижают энергию активации, которая требуется для того, чтобы могла произойти реакция. Они повышают общую скорость реакции, не изменяя в какой-нибудь значительной степени температуру, при которой эта реакция протекает. Аналогично «работают» и неорганические катализаторы, но они уступают в эффективности ферментам.

Зависимость от температуры. Многие ферменты обладают наибольшей эффективностью при температуре человеческого тела, т. е. приблизительно при 37 °С. Человек погибает при более низких и более высоких температурах не столько из-за того, что его убила болезнь, а в первую очередь из-за того, что перестают действовать

ферменты, а следовательно, прекращаются обменные процессы, которые и определяют сам процесс жизни. Неорганические катализаторы сохраняют активность в более широком интервале температур. Вспомните, например, синтез аммиака, который проводят при температуре 450—500 °С (катализатор — железо).

Зависимость от среды раствора. Ферменты наиболее эффективно действуют на субстрат при строго определенной среде раствора, при определенных значениях так называемого pH. Величина pH, как показано на схеме, характеризует кислотность и основность растворов и может принимать значения от 1 до 14.



Фермент желудочного сока пепсин наиболее активен при pH 1,5—2 (сильнокислая среда), каталаза крови — при pH 7 (нейтральная среда) и т. д.

Кислотность или основность среды физиологических жидкостей определяет биологическую активность клеток организма, которая, в свою очередь, определяется «работой» действующих в них ферментов (табл. 12). Каждая из физиологических жидкостей имеет определенное значение pH, и отклонение от нормы может быть причиной тяжелых заболеваний.

Таблица 12. **Значения pH физиологических жидкостей**

Среда	Значение pH	Возможные отклонения
Желудочный сок	1,7	0,9—2,0
Желчь печеночная	7,4	6,2—8,5
Желчь пузырная	6,8	5,6—8,0
Кровь (плазма)	7,4	7,25—7,44
Моча	5,8	5,0—6,5
Пот	7,4	4,2—7,8
Слезная жидкость	7,7	7,6—7,8
Слюна	6,8	5,6—7,9
Спинномозговая жидкость	7,6	7,4—7,8
Сок верхнего отдела толстого кишечника	6,1	—
Сок поджелудочной железы	8,8	8,6—9
Сок тонкого кишечника	6,5	5,1—7,1

Более подробно с водородным показателем pH вы будете знакомиться в курсе химии следующего года обучения. Пока же вспомните многочисленные телевизионные ролики, в которых вовсю эксплуатируется понятие pH (в них его называют pH-фактор) в рекламных целях.

В контакт с субстратом вступает лишь очень небольшая часть молекулы фермента, так называемый *активный центр*. Он включает обычно от 3 до 15 аминокислотных остатков полипептидной молекулы фермента. Высокая специфичность фермента обусловлена особой формой его активного центра, которая точно соответствует форме молекулы вещества катализируемой реакции. Их можно сравнить с «ключом и замком»: катализируемое вещество выступает в роли «ключа», который точно подходит к «замку», т. е. к ферменту.

Многие ферменты для проявления активности нуждаются в веществах небелковой природы — так называемых *кофакторах*. В роли последних могут выступать ионы металлов (цинка, марганца, кальция и др.) или молекулы органических соединений; в последнем случае их называют *коферментами*. Иногда для действия фермента бывает необходимо присутствие как ионов металла, так и коферментов.

В некоторых случаях кофермент очень прочно соединен с белком, например у каталазы, где кофермент представляет собой комплексное соединение железа с белком — гемоглобин.

В других ферментах коферменты представляют собой вещества, близкие к витаминам, которые являются предшественниками коферментов. Например, из витамина B_1 (*тиамина*) в клетках образуется тиаминпирофосфат — кофермент важного фермента, входящего в группу *декарбоксилаз*; из витамина B_{12} образуются коферменты, необходимые для усвоения жирных кислот с нечетным числом атомов углерода.

Как же *классифицируют ферменты*?

В 1961 г. специальной комиссией Международного биохимического союза была предложена систематическая номенклатура ферментов. Согласно этой номенклатуре ферменты были поделены на шесть групп в соответствии с общим типом реакции, которую они катализируют. Каждый фермент при этом получил систематическое название, точно описывающее катализируемую им реакцию. Однако, поскольку многие из этих систематических названий оказались очень длинными и сложными, каждому ферменту было также присвоено и тривиальное, рабочее название, предназначенное для повседневного употребления. В большинстве случаев оно состоит из названия вещества, на которое действует фермент, указания на тип катализируемой реакции и окончания -аза (табл. 13).

Таблица 13. **Классификация ферментов**

Классы ферментов	Катализируемая реакция	Примеры ферментов или их групп (даны тривиальные названия)
Оксидоредуктазы	Перенос атомов водорода или электронов от одного вещества к другому	Дегидрогеназа, оксидаза
Трансферазы	Перенос определенной группы атомов — метильной, ацильной, фосфатной или аминогруппы — от одного вещества к другому	Трансаминаза, киназа
Гидролазы	Реакции гидролиза	Липаза, амилаза, пептидаза
Лиазы	Негидролитическое присоединение к субстрату или отщепление от него группы атомов. При этом могут разрываться связи C—C, C—N, C—O или C—S	Декарбоксилаза, фумараза, альдолаза
Изомеразы	Внутримолекулярная перестройка	Изомераза, мутаза
Лигазы	Соединение двух молекул в результате образования новых связей C—C, C—N, C—O или C—S, сопряженное с распадом АТФ	Синтетаза

Значение ферментов невозможно переоценить. Только в человеческом организме ежесекундно происходят тысячи и тысячи ферментативных химических реакций. Вспомним хотя бы те, с которыми вы знакомились на уроках биологии в теме «Пищеварение». Например, фермент *амилаза*, который содержится в слюне (его еще называют птиалином) и в соке тонкого кишечника, помогает превращению крахмала в мальтозу. Затем мальтоза превращается в глюкозу в тонком кишечнике с помощью другого фермента — *мальтазы*. В желудке и тонком кишечнике такие ферменты, как *пепсин* и *трипсин*, превращают белки в более простые соединения — пептиды. Затем эти пептиды превращаются в тонком кишечнике

в аминокислоты под действием ферментов, которые, понятно, называются *пептидазами*. А вот на жиры (липиды) в тонком кишечнике действует фермент *липаза*, расщепляющий их до глицерина и жирных кислот.

Ферменты играют немаловажную роль и в проведении многих технологических процессов. Они используются, например, в процессах приготовления пищи, в производстве пищевых продуктов и напитков, фармацевтических препаратов, моющих средств, текстиля, кожи и бумаги (табл. 14).

Таблица 14. **Некоторые примеры использования ферментов в промышлеиности**

Фермент		Промышленность	Использование
Амилазы (расщепляют крахмал)		Пивоваренная	Осахаривание содержащегося в солоде крахмала
		Текстильная	Удаление крахмала, наносимого на нити во время шлихтования
		Хлебопекарная	Крахмал ⟶ Глюкоза. Дрожжевые клетки, сбраживая глюкозу, образуют углекислый газ, пузырьки которого разрыхляют тесто и придают хлебу пористую структуру. Хлеб лучше подрумянивается и дольше не черствеет
Протеазы (расщепляют белки)	Папаин	Пивоваренная	Этапы процесса пивоварения, регулирующие качество пены
		Мясная	Умягчение мяса. Этот фермент довольно устойчив к повышению температуры и при нагревании мяса какое-то время продолжает действовать. Потом он, конечно, инактивируется
		Фармацевтическая	Добавки к зубным пастам для удаления зубного налета

Фермент		Промышленность	Использование
	Фицин	Фотография	Смывание желатина с использованной пленки для того, чтобы извлечь находящееся в нем серебро
	Пепсин	Пищевая	Производство «готовых» каш
		Фармацевтическая	Препараты, способствующие пищеварению (в дополнение к обычному действию пепсина в желудке)
	Трипсин	Пищевая	Производство продуктов для детского питания
	Реннин	Сыроделие	Свертывание молока (получение сгустка казеина)
	Бактериальные протеазы	Стирка белья	Стиральные порошки с ферментными добавками
		Кожевенная	Отделение волоса — способ, при котором не повреждаются ни волос, ни шкура
		Текстильная	Извлечение шерсти из обрывков овечьих шкур
		Пищевая	Получение белковых гидролизатов (в частности, для производства кормов)
Глюкозооксидаза		Пищевая	Удаление глюкозы или кислорода
Каталаза		Пищевая	Удаление пероксида водорода
		Резиновая	Получение (из пероксида водорода) кислорода, необходимого для превращения латекса в губчатую резину
Целлюлазы		Пищевая	Осветление фруктовых соков
Пектиназы			

?

1. Что такое ферменты? Какова их химическая природа?
2. Чем отличается действие ферментов от действия неорганических катализаторов?
3. Перечислите факторы, которые влияют на скорость ферментативной реакции.
4. При какой температуре ферменты проявляют наибольшую активность: 26 °С, 36 °С, 56 °С?
5. Укажите оптимальное значение pH для действия амилазы и пепсина.
6. Как классифицируют ферменты и как образуются их тривиальные названия?
7. Назовите области применения ферментов в промышленности.
8. Лимонную кислоту в промышленности получают при микробиологическом (ферментативном) брожении раствора глюкозы согласно уравнению

$$2C_6H_{12}O_6 + 3O_2 \longrightarrow \underset{\text{лимонная кислота}}{2C_6H_8O_7} + 4H_2O$$

Сколько килограммов лимонной кислоты при выходе 62% от теоретически возможного можно получить из 520 кг 15%-ного раствора глюкозы?

9. Для производства молочной кислоты путем микробиологического (ферментативного) брожения в промышленности используют крахмал и кормовую патоку. Сколько килограммов молочной кислоты при выходе 75% от теоретически возможного можно получить из 640 кг кормовой патоки, если массовая доля сухих веществ в ней составляет 80%, из которых на долю сахарозы приходится 45%?

10*. Скорость реакции ферментативного гидролиза сахарозы не зависит от ее концентрации и прямо пропорциональна концентрации ферментов. Для экспериментального определения этой скорости 5 мл раствора сахарозы смешали с равным объемом раствора фермента и выдерживали при 25 °С в течение 30 мин, затем туда добавили избыток аммиачного раствора оксида серебра и нагрели. Выпало 0,27 г осадка. Определите время, необходимое для гидролиза при той же температуре 50% сахарозы, содержащейся в 4,68 кг ее раствора с плотностью 1,04 г/мл и массовой долей 17,1% после добавления 500 мл такого же раствора фермента.

§ 30 Гормоны

Познакомившись с ферментами и витаминами, мы готовы рассмотреть не менее важную группу органических веществ, имеющих огромное биологическое значение. Эти вещества — гормоны. У людей, знакомых с биологией, функция гормонов в живых организмах ассоциируется с ролью дирижера-виртуоза в большом симфоническом оркестре. Дирижер координирует работу оркестровых групп, всего большого коллектива музыкантов, каждый из которых хорошо знает свою партию, мастерски владеет инструментом. Однако очевидно, что без дирижера исполнение музыкального произведения очень быстро превратится в бессмысленное чередование звуков, а гениальная музыка — в ужасную какофонию. Любой живой организм — сложнейшая и уникальная система органов и тканей, каждая из которых выполняет свою неотъемлемую и специфическую функцию. Как же осуществляется координация и согласование работы всех органов и систем живого организма? Что выполняет роль той самой дирижерской палочки, которая подчиняет единой цели и синхронизирует ювелирную биологическую работу каждого органа и их систем? Эту важнейшую функцию и выполняют вещества, вырабатываемые железами внутренней секреции (или эндокринными, как их называют врачи), они называются ***гормонами*** (от греч. hormáo — приводить в движение, побуждать).

Гормоны *— биологически активные органические вещества, которые вырабатываются железами внутренней секреции и регулируют деятельность органов и тканей живого организма.*

Как вы уже знаете из курса анатомии и физиологии, гормоны осуществляют гуморальную регуляцию деятельности органов, систем органов и всего организма в целом. Это не менее важный вид регуляции, чем хорошо известная вам нервная регуляция.

Понятно, что, выполняя столь многочисленные и разнообразные функции, гормоны обладают и соответствующим набором характерных свойств, среди которых важнейшими являются:

• *чрезвычайно высокая физиологическая активность* — очень малые количества гормонов вызывают весьма значительные изменения в работе органов и тканей;

• *дистанционное действие* — способность регулировать работу органов, удаленных от железы, вырабатывающей гормон; это становится возможным, потому что гормоны — продукты желез внутренней секреции, доставляются к этим органам с током крови;

• *быстрое разрушение в тканях*, так как, оказывая очень сильное влияние на работу органов и тканей, гормоны не должны накапливаться в них;

• *непрерывное продуцирование* (секреция) соответствующей железой вызвано необходимостью постоянного регулирования, более или менее сильного воздействия на работу соответствующего органа в каждый момент времени.

Из анализа характерных свойств гормонов, как мощного средства гуморальной регуляции, ясно, что их образование эндокринными железами должно в каждый момент времени точно соответствовать состоянию организма. Обеспечение этого соответствия осуществляется по *принципу обратной связи:* не только гормон влияет на контролируемую систему органов и процессы в ней, но и состояние самой системы определяет производительность соответствующей железы, скорость образования и количество вырабатываемого гормона. Например, снижение концентрации глюкозы в крови тормозит секрецию инсулина (гормона, вызывающего уменьшение содержания глюкозы) и ускоряет секрецию глюкагона (гормона, стимулирующего рост концентрации глюкозы в крови). Таким образом, благодаря принципу обратной связи именно гормоны обеспечивают ***гомеостаз*** — постоянство состава внутренней среды организма, контроль и регулирование содержания воды, углеводов, электролитов и т. п. в нем.

Очевидно, что, оказывая влияние на работу многочисленных и различных органов и тканей, регулируя производство ими различных по составу химических соединений, гормоны и сами должны быть разнообразны по своему строению и представлять разные классы органических веществ. По химическому строению *гормоны делят на*:

• ***стероидные*** (***стероиды***);

• ***гормоны — производные аминокислот***;

• ***пептидные***;

• ***белковые***.

Классификация гормонов отражена в таблице 15.

Познакомившись с функцией гормонов в организме, остановимся подробнее на их химическом строении. Рассматривая формулы гормонов, не старайтесь их запомнить, а просто получите общее представление о химической природе этой группы биологически активных веществ.

Стероидные гормоны (стероиды) формально можно рассматривать как производные гипотетического углеводорода стерана:

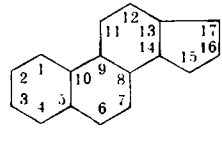
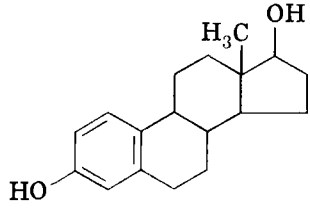


Таблица 15. **Классификация гормонов**

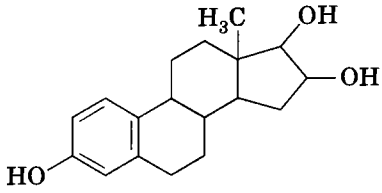
Группы гормонов	Представители гормонов	Эндокринные железы, вырабатывающие гормон
1. Стероидные гормоны (стероиды)	Кортикостерон Гидрокортизон Кортизол Альдостерон	Кора надпочечников
	Андростандиол Тестостерон	Семенники
	Эстрадиол Прогестерон	Яичники
2. Производные аминокислот	Тироксин Трийодтиронин	Щитовидная железа
	Адреналин Норадреналин	Мозговое вещество надпочечников
3. Пептидные гормоны	Окситоцин Вазопрессин	Гипофиз
	Глюкагон	Поджелудочная железа
	Тиреокальцитонин	Щитовидная железа
4. Белковые гормоны	Инсулин	Поджелудочная железа
	Соматотропный гормон (гормон роста, соматотропин)	Гипофиз

Стероиды можно разделить на две группы: стероидные половые гормоны и гормоны коры надпочечников. Половые гормоны, в свою очередь, делят на:

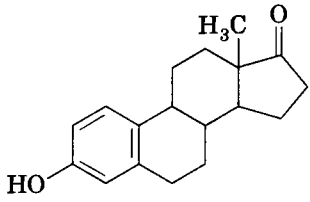
• *эстрогены* — женские половые гормоны, или стероиды, содержащие в молекуле 18 атомов углерода (так называемые C_{18}-соединения). К ним относится, например, эстрадиол $C_{18}H_{24}O_2$:



Название этого гормона отражает наличие в молекуле двух гидроксильных групп. Очевидно, что строение молекулы эстрадиола позволяет отнести его и к спиртам, и к фенолам. К эстрогенам относятся также:



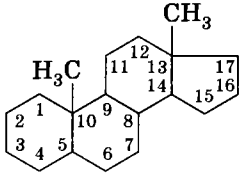
эстриол $C_{18}H_{24}O_3$



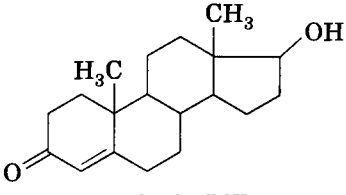
эстрон $C_{18}H_{22}O_2$

Наличие карбонильной группы отражается в названии эстрона суффиксом **-он**, название эстриола явно подчеркивает присутствие трех гидроксильных групп в его молекуле;

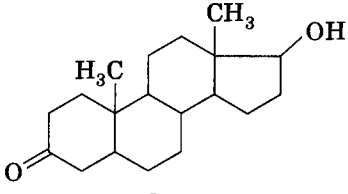
• *андрогены* — мужские половые гормоны, или C_{19}-стероиды, в основе молекулы которых лежит скелет молекулы углеводорода сложного строения — андростана:



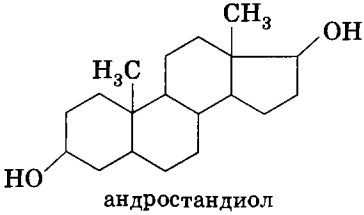
Наиболее важными андрогенами являются тестостерон, дигидротестостерон и андростандиол:



тестостерон



дигидротестостерон

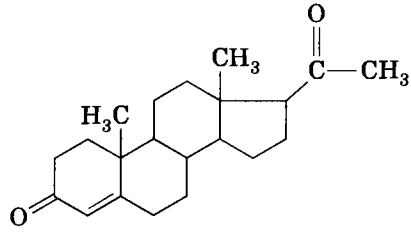


андростандиол

(химическое название тестостерона — 17-гидрокси-4-андростен-3-он, дигидротестостерона — 17-гидроксиандростан-3-он).

Очевидно, что тестостерон является ненасыщенным кетоноспиртом, дигидротестостерон и андростандиол можно рассматривать как продукты его гидрирования, а принадлежность андростандиола к многоатомным спиртам и его насыщенный характер отражаются в названии;

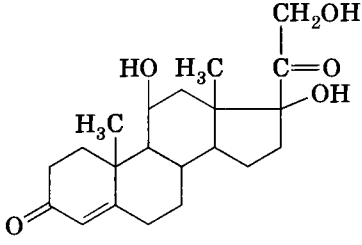
• *прогестерон* и его производные, как и эстрогены, являются женскими половыми гормонами и относятся к C_{21}-стероидам:



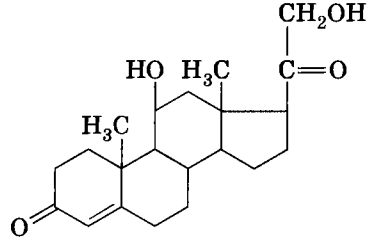
прогестерон

Из анализа строения молекулы прогестерона понятно, что он является кетоном и содержит в молекуле две карбонильные группы.

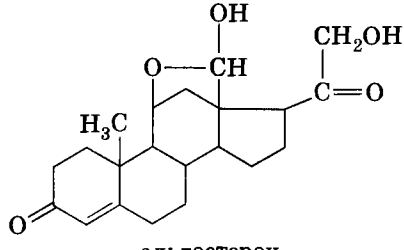
Помимо половых гормонов, к стероидам относятся и гормоны коры надпочечников, такие, например, как кортизол, кортикостерон и альдостерон:



кортизол



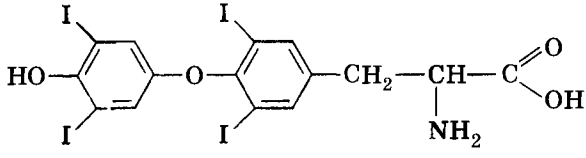
кортикостерон



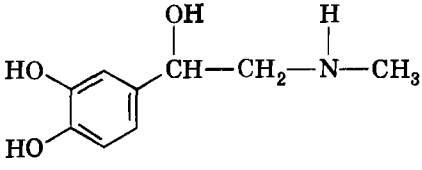
альдостерон

Сравнив структурные формулы всех этих гормонов, нетрудно заметить, что они имеют много общего, и конечно же в первую очередь «стероидное ядро» молекулы — четыре сочлененных карбоцикла: три шестиатомных и один пятиатомный.

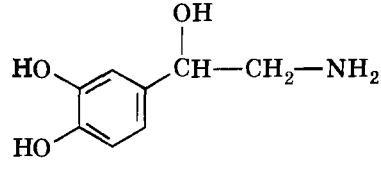
Теперь, имея представление о стероидах, познакомимся с гормонами — ***производными аминокислот***. К ним относятся известные вам тироксин, адреналин и норадреналин:



тироксин



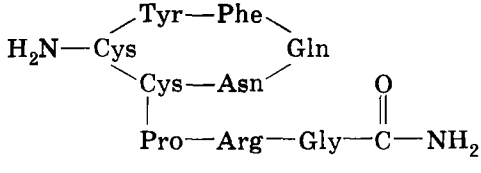
адреналин



норадреналин

Молекулы этих гормонов содержат аминогруппу или ее производные, а молекула тироксина также содержит и карбоксильную группу, т. е. является α-аминокислотой и проявляет все характерные для аминокислот свойства.

Более сложное строение имеют *пептидные гормоны*, например вазопрессин (условные обозначения аминокислот приведены в таблице 7):



Вазопрессин — пептидный гормон гипофиза, имеющий относительную молекулярную массу $M_r = 1084$ и содержащий в молекуле девять аминокислотных остатков. Еще большую относительную молекулярную массу (около 3485) имеет пептидный гормон поджелудочной железы глюкагон. Это и понятно, ведь его молекула содержит 29 аминокислотных звеньев. Обозначив остаток аминокислоты символом Am, формулу глюкагона можно записать так: $H_2N—(Am)_{29}—COOH$.

Очевидно, что молекула глюкагона содержит 28 пептидных групп $-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$.

Заметим, что структуры глюкагона у всех позвоночных близки или идентичны. Это позволяет получать медицинские препараты глюкагона из поджелудочных желез животных. А расшифровка структуры глюкагона человека позволила наладить его синтез в лабораторных условиях.

Белковые гормоны содержат в молекулах еще большее количество аминокислотных звеньев, объединенных в одну или несколько полипептидных цепей. Так, молекула инсулина содержит в двух полипептидных цепях 51 аминокислотный остаток, а сами цепи соединены двумя дисульфидными мостиками. Относительная молекулярная масса инсулина человека составляет 5807. Установление химической структуры этого белка позволило осуществить полный его синтез в лабораторных условиях, разработать способы трансформации инсулина животных в инсулин человека и осуществить получение этого важного гормона методами генной инженерии.

Другой белковый гормон — соматотропин имеет относительную молекулярную массу около 21 500, полипептидная цепь его молекулы содержит 191 аминокислотный остаток и два дисульфидных мостика. В настоящее время уже установлена первичная структура соматотропина человека, овцы, быка.

Необходимо отметить, что молекулы инсулина крупных млекопитающих отличаются аминокислотными остатками всего в четырех положениях из 51, в то время как строение соматотропина в ходе эволюции животных и человека претерпевало значительные изменения и этот гормон приобрел видовую специфичность.

Теперь, зная состав и химическое строение важнейших гормонов, рассмотрим их специфическое влияние на различные физиологические процессы. При этом логично будет сгруппировать гормоны по эндокринным железам, их производящим.

Гормоны поджелудочной железы. Инсулин уже знакомый вам гормон полипептидной природы (первый гормон, который удалось синтезировать химическим путем).

Инсулин резко увеличивает проницаемость стенок мышечных и жировых клеток для глюкозы и не влияет на проницаемость стенок нервных клеток — нейронов. Все процессы усвоения глюкозы происходят внутри клеток, а инсулин способствует транспорту глюкозы в них, следовательно, он обеспечивает усвоение глюкозы организмом, синтез гликогена и накопление его в мышечных волокнах.

При недостаточном образовании инсулина в организме развивается одно из тяжелейших эндокринных заболеваний — сахарный диабет, при котором печень и мышцы резко снижают способность усваивать углеводы, в первую очередь глюкозу.

Недостаток углеводов (медики говорят — «сахара») в клетках вызывает острый клеточный голод, сопровождается избыточным количеством глюкозы в крови (гипергликемия) и ее выделением с мочой. Клетки гибнут от энергетического голода, а ценнейший источник энергии — глюкоза безвозвратно теряется организмом.

Сахарный диабет может приводить к отказу работы конечностей из-за поражения периферийных нервных узлов, нарушению зрения в результате поражения сосудов сетчатки, нарушению функций почек, а также развитию атеросклероза — поражению артерий и нарушению кровообращения.

Основным средством лечения сахарного диабета является строго контролируемый лечащим врачом прием препаратов инсулина.

Увеличивая поступление глюкозы в клетки жировой ткани, инсулин способствует образованию жира в организме.

Этот гормон увеличивает проницаемость клеточных стенок и для аминокислот, а значит, стимулирует синтез белка в клетке.

Другим гормоном поджелудочной железы является глюкагон, который стимулирует расщепление, гидролиз гликогена в клетках до глюкозы и, таким образом, повышает ее содержание в крови. Кроме того, он стимулирует и расщепление жиров в клетках жировой ткани. Очевидно, что по своему действию глюкагон является антагонистом инсулина, т. е. веществом с противоположным действием на организм.

Гормоны щитовидной железы. Щитовидная железа вырабатывает такие важные гормоны, как трииодтиронин, тетраиодтиронин (тироксин) и тиреокальцитонин. Первые два из них регулируют энергетический обмен в организме. Так, при введении в кровь всего лишь 1 мг тироксина суточный расход энергии человеком увеличивается более чем на 1000 ккал. Трииодтиронин физиологически еще более активен, поэтому его среднее содержание в крови в 20—25 раз меньше, он значительно быстрее разрушается в тканях. Стимулируя резкое увеличение производства энергии, эти гормоны ускоряют расходование клетками всех питательных веществ — жиров, углеводов, белков, увеличивают потребление тканями глюкозы из крови, что, в свою очередь, компенсируется ростом скорости гидролиза гликогена в печени. Трииодтиронин и тироксин регулируют не только энергетические процессы в организме, но и пластические, т. е. ускоряют рост организма. Кроме того, эти гормоны стимулируют и центральную нервную систему, ускоряют и делают более выраженными рефлексы, в том числе сухо-

жильный. Понятно поэтому, почему гиперфункция щитовидной железы — избыточное производство гормонов — приводит к непроизвольному дрожанию (тремору) конечностей, а недостаток в пище иода, необходимого для синтеза трииодтиронина и тироксина, вызывает разрастание ткани щитовидной железы и образование зоба.

Кроме иодсодержащих гормонов, щитовидная железа синтезирует и еще один важный гормон — *тиреокальцитонин*. Этот гормон регулирует и контролирует усвоение и обмен кальция в организме. Таким образом, именно тиреокальцитонин «отвечает» за формирование и прочность скелета, а также зубов.

Гормоны надпочечников. Мозговое вещество надпочечников вырабатывает *адреналин*, который регулирует многие функции организма, в том числе и важнейшую — обмен веществ. Присутствие этого гормона ускоряет расщепление гликогена в печени и мышцах, повышая количество глюкозы в крови, что увеличивает работоспособность скелетных мышц при их утомлении, активизирует возбудимость зрительных и слуховых рецепторов. Следовательно, адреналин способен стимулировать быстрое повышение работоспособности и сопротивляемости организма в чрезвычайных условиях.

Кора надпочечников вырабатывает несколько видов гормонов: *минералокортикоиды*, такие, как альдостерон и кортикостерон, регулирующие минеральный (солевой) обмен; *глюкокортикоиды* (кортизон, гидрокортизон), регулирующие белковый, углеводный и жировой обмен; *гормоны половые* (андрогены, эстрогены, прогестерон), которые регулируют развитие половых органов в детском возрасте, когда секреция половых желез еще незначительна (до периода полового созревания).

Из *минералокортикоидов* наиболее активен альдостерон. Этот гормон регулирует количество и баланс ионов Na^+ и K^+ в крови. Недостаток альдостерона снижает концентрацию хлорида натрия в крови и тканевых жидкостях, приводя к резкому снижению кровяного давления, обезвоживанию и гибели организма. Поэтому минералокортикоиды часто называют гормонами жизни. Очевидно, их избыток вызывает задержку жидкости в организме и устойчивое повышение артериального давления — гипертонию (более правильный с медицинской точки зрения термин — артериальная гипертензия).

Наиболее активный из глюкокортикоидов — гормон гидрокортизон стимулирует синтез глюкозы в печени и тем самым повышает ее содержание в крови. Содержание гликогена в печени при этом не снижается, а может даже расти. Этим действие гидрокортизона принципиально отличается от действия адреналина. Кроме того, глюкокортикоиды ускоряют извлечение жиров из жировой

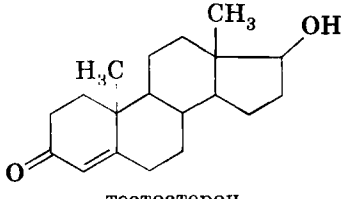
клетчатки и их окисление (иногда используют метафору «сгорание») с выделением необходимой организму энергии. Недостаток этих гормонов истощает силы организма, его сопротивляемость неблагоприятным внешним воздействиям и болезням. Поэтому врачи нередко называют глюкокортикоиды противовоспалительными гормонами.

Неудивительно, что под влиянием неблагоприятных факторов, вызывающих состояние нервного и физического напряжения, требующее мобилизации защитных сил (канадский исследователь Селье назвал это состояние «стресс»), организм увеличивает секрецию глюкокортикоидов. Как уже отмечалось выше, «запускает» ускорение синтеза этих гормонов адреналин (теперь понятно, почему его иногда называют гормоном двойного действия: одни процессы он регулирует сам, а для влияния на другие мобилизует минералокортикоиды). Таким образом, понятно, что значение адреналина трудно переоценить.

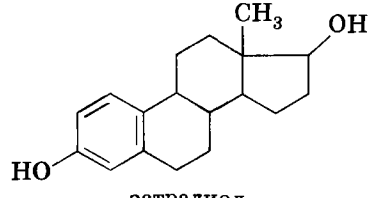
С гормонами половых желез мы уже немного знакомы. До достижения половой зрелости в необходимых количествах они синтезируются корой надпочечников. В зрелом возрасте, когда половая функция организма приобретает большее значение, синтез *андрогенов* и эстрогенов начинают осуществлять специальные мужские и женские половые железы внутренней секреции.

Андрогены, например *тестостерон*, регулируют формирование и развитие мужских вторичных половых признаков — особенностей скелета, голоса, распределение волосяного покрова на теле, поведение и конечно же развитие и работу мужских половых органов. Тестостерон, кроме того, стимулирует связывание азота в организме, тем самым ускоряя синтез белков и развитие мускулатуры. Поэтому тестостерон, его препараты и родственные соединения — анаболические стероиды (анаболики; от греч. anabole — подъем) — применяются, например, для ускорения развития мышц у спортсменов.

При сравнении строения молекул тестостерона и *эстрадиола* — знакомых вам основных половых гормонов:



тестостерон



эстрадиол

можно отметить, что они отличаются лишь незначительно — на одну метильную группу и несколько атомов водорода. Но как от-

ромны последствия этих различий! Эстрадиол, как и другие эстрогены, — женские половые гормоны, направляет развитие организма по женскому типу — отвечает за формирование женских вторичных половых признаков, особенностей строения скелета тела, поведения и характера.

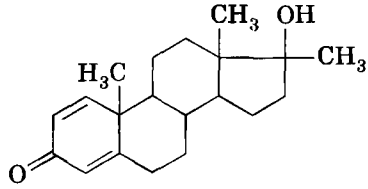
Помимо поджелудочной железы, надпочечников и половых желез, гормоны вырабатывает также еще одна не менее важная железа — гипофиз.

?

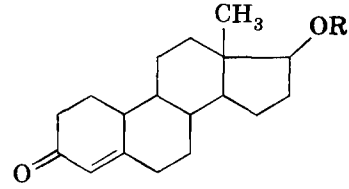
1. Подготовьте, предварительно проконсультировавшись у своего учителя биологии и школьного врача, небольшое сообщение об основных средствах и методах профилактики сахарного диабета.
   Расскажите основные идеи своего сообщения родным и близким.
2. Каким физиологическим процессам соответствует возникновение адреналиновой гипергликемии? В каких органах и тканях протекают эти процессы? Составьте уравнение реакции гидролиза гликогена и объясните связь этой реакции с адреналиновой гипергликемией.
3. Опишите процессы, на которые оказывают влияние инсулин и адреналин. Можно ли считать эти гормоны антагонистами?
4. Что называют эндокринной системой? Назовите железы внутренней секреции и вырабатываемые ими гормоны.
5. Какие процессы регулирует гидрокортизон? Что общего в физиологическом действии этого гормона и адреналина? Что отличает их влияние на организм? Приведите уравнения реакций, соответствующих биохимическим процессам, на которые влияют эти гормоны.
6. К каким негативным последствиям может привести непрерывное продолжительное повышенное содержание адреналина в крови?
7. При диабетической коме — тяжелом осложнении сахарного диабета — человек теряет сознание, возникает угроза жизни. Симптомами приближения комы является вялость, сонливость, упадок сил, резкое ухудшение самочувствия. Предложите меры первой доврачебной помощи больному при приближении комы. Проконсультируйтесь у врача или медсестры о верности ваших предложений.
8. К каким классам веществ можно отнести тестостерон и эстрадиол? Почему отличаются суффиксы их названий?
9. Анаболики — синтетические лекарственные препараты, которые стимулируют синтез белка и кальцификацию ко-

стной ткани. Их действие проявляется в увеличении массы скелета и скелетной мускулатуры. Сравните состав и строение метандростенолона — дианабола (формула I), феноболина — дураболина (II, R=C(O)CH_2CH_2Ph), ретаболила (II, R=CO$(CH_2)_8(CH_3)$ и трианабола (III):

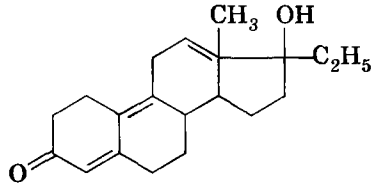
I



II



III



К каким классам органических соединений их можно отнести? Почему? Какой характер (предельный, непредельный, ароматический) имеет каждое из них? Составьте эмпирические формулы этих соединений.

10. Адреналин образует ярко окрашенное (зеленое) соединение с раствором хлорида железа(III) $FeCl_3$. Какими особенностями строения молекулы адреналина это можно объяснить?

11. Адреналин плохо растворим в холодной воде и значительно лучше — в соляной кислоте. Чем это вызвано?

§ 30 Лекарства

Лекарства известны человеку с глубокой древности. В одном из египетских папирусов (XVII в. до н. э.) описываются лекарственные средства растительного происхождения, некоторые из них (например, касторовое масло) используются и в наши дни.

Великий древнегреческий врач Гиппократ (460—377 до н. э.) искал причины болезней уже не в злых духах, а в окружающей среде, климате, образе жизни и питания. Именно он «приземлил» медицину, призывая лечить не болезнь, а больного. Он создал учение

о четырех жизненных жидкостях — крови, слизи, черной и желтой желчи, преобладание одной из которых в организме и определяет, по Гиппократу, темперамент человека. Так, *сангвиник* (от лат. sanguinis — кровь) — человек общительный, быстрый, легко меняющийся, подвижный, «текучий», с богатой мимикой и жестами; *флегматик* (от лат. phlegma — слизь) — медлительный, «вязкий», невозмутимый, спокойный, не проявляющий чувств; *холерик* (от лат. chole — желчь) — неуравновешенный, вспыльчивый, несдержанный; *меланхолик* (от лат. melanos — черные, сгоревшие и chole — желчь) — сдержанный и медлительный, быстро утомляющийся и ранимый, замкнутый в себе.

Кроме профилактических мер, причин болезней и их диагностики, Гиппократ описал более двухсот лекарственных растений и способов их употребления. Недаром его называют отцом медицины.

Кроме Гиппократа, огромное влияние на развитие медицины оказал римский врач Клавдий Гален (129—201), положивший основу «аптекарской науке» — фармакологии. Он широко применял различные извлечения (вытяжки) из лекарственных растений, настаивая их на воде, вине или уксусе. Спиртовые вытяжки — экстракты и настойки находят широкое применение и в современной медицине. До сих пор фармацевты называют их «галеновыми препаратами».

Большое количество лекарственных препаратов растительного и минерального происхождения и способов их приготовления описано в сочинениях великого среднеазиатского медика эпохи средневековья Абу Али Ибн Сины — Авиценны (980—1037). Многие из этих средств: камфора, препараты белены, ревеня и др. — с успехом используются до сих пор.

Труды Авиценны заложили основу возникновения иатрохимии (от греч. iatros — врач) — врачебной, медицинской химии, основоположником которой является швейцарский естествоиспытатель Теофраст Парацельс (1493—1541), удивительным образом сочетавший в себе талантливого врача и алхимика.

Всецело полагаясь на свои знания химии, Парацельс резко отказался от классических взглядов на медицину Галена и Авиценны. Он считал, что в основе жизни лежат химические процессы, а заболевания — это результат нарушения их в организме, который Парацельс сравнивал с большой ретортой. Считая организм химическим «реактором», он начал использовать для лечения болезней минеральные воды и многочисленные химические препараты: соединения сурьмы, мышьяка, меди, свинца, ртути и других элементов.

Парацельс заложил основы медицинской химии, открыл новое направление в науке. Актуально до сих пор утверждение Парацельса об огромной важности количества применяемого препарата: «Все есть яд, ничто не лишено ядовитости, и все есть лекарство. Лишь только доза делает вещество ядом или лекарством».

А что у нас, в России? Из древних рукописей известно, что в 1547 г. царь Иван Грозный направляет посла в «немецкую землю» для привоза «мастера для изготовления квасцов», применявшихся для лечения огнестрельных ран, различных болезней и опухолей. При царе Михаиле Федоровиче (1613—1645) врачебный персонал царского двора составлял семь докторов, 13 лекарей, 4 аптекаря и 3 алхимиста. Доктора и лекари определяли болезнь и способ ее лечения, аптекари продавали простые лекарства и по указанию лекарей изготовляли сложные. Алхимисты готовили обычные лекарства в химической лаборатории по указанию аптекарей, принимали участие в «надкушивании» — своеобразной экспертизе и проверке новых лекарств. Через 100 лет название «алхимист» заменили на «химик».

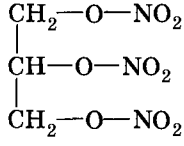
К XIX в. значительно усовершенствовались методы получения, очистки и анализа химических веществ. Все новыми фактами подтверждались идеи Парацельса о химической природе биологических процессов. Так, Гэмфри Дэви, изучая оксид азота(I) N_2O, обнаружил, что вдыхание небольших количеств этого газообразного вещества вызывает опьянение, беспричинное веселье и судорожный смех, вдыхание больших количеств (вспомните идеи Парацельса о важности дозы!) снимает зубную боль. Еще большие количества оксида азота(I) вводят человека в состояние ***наркоза*** — *полной потери чувствительности и сознания.* Открытие Дэви ***анестезирующих***, *т. е. обезболивающих*, свойств этого вещества позволило применить его в хирургической практике. Химики же до сих пор называют оксид азота(I) «веселящим газом». Развитие идей Галена и поиск «действующих начал» — активных компонентов лекарственных растений, отвечающих за их целебные свойства, увенчались успехом. В начале XIX в. были открыты первые ***алкалоиды*** — *биологически активные азотсодержащие органические соединения растительного происхождения.*

Алкалоиды являются органическими основаниями, что и определило название этой группы веществ (от лат. alkali — щелочь и греч. eidos — вид). В 1803 г. были открыты алкалоиды опия (лат. opium, греч. opion — маковый сок) — высохшего млечного сока опийного мака. Из этой смеси алкалоидов в 1806 г. был выделен в чистом виде один из них — морфин, названный так по имени бога сна Морфея. По своему болеутоляющему и снотворному действию

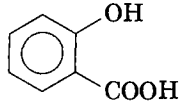
на организм он сходен с опием. Немногим позднее из листьев чайного дерева был выделен алкалоид, обладающий стимулирующим действием, — *кофеин*, который содержится также в плодах (бобах) кофейного дерева и в семенах дерева кола, а в 1820 г. из коры хинного дерева был выделен алкалоид *хинин* — эффективное средство для борьбы с малярией. Из листьев дерева (куста) кока был получен *кокаин*, проявляющий анестезирующие свойства, а из корня красавки — *атропин*, ***купирующий*** (т. е. *прекращающий*) приступы бронхиальной астмы.

Выделенные алкалоиды стали все шире применяться в качестве лекарственных, в основном обезболивающих средств. Работы химиков-органиков позволили установить строение алкалоидов и разработать способы их получения.

Были синтезированы и применены для врачебной практики хлороформ (трихлорметан) $CHCl_3$, серный (диэтиловый) эфир $C_2H_5OC_2H_5$, нитроглицерин (тринитрат глицерина), облегчающий страдания при «грудной жабе» — стенокардии, и салициловая (о-гидроксибензойная) кислота, обладающая противовоспалительным действием.



нитроглицерин



салициловая кислота

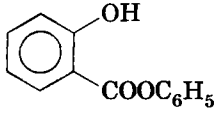
Во второй половине XIX в. в работах выдающегося французского ученого Луи Пастера (1822—1895) нашли блестящее подтверждение идеи Авиценны о «мельчайших животных», вызывающих и переносящих заболевания. В наши дни даже ребенку знакомы слова «бактерия», «микроб», «вирус».

Учитель химии и физики по образованию, Пастер существенно продвинул вперед науку — он изучал симметрию молекул органических веществ (мы бы сказали, пространственную изомерию и стереохимию) и брожение, открыл анаэробные (не нуждающиеся в кислороде) бактерии и способ обеззараживания и сохранения пищевых продуктов, названный в его честь пастеризацией, разработал пути формирования *иммунитета*, создал необходимые для этого лекарственные средства — *вакцины*.

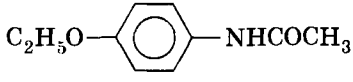
Французские врачи пренебрежительно относились к открытиям «какого-то химика Пастера», пока он на практике не доказал, что заражение неизлечимой в то время сибирской язвой и смерть от нее могут быть предотвращены с помощью созданной человеком

вакцины. Триумфом лекарственных препаратов — вакцин и вакцинации как способа предупреждения заболеваний и их последствий стало спасение в марте 1885 г. мальчика, искусанного бешеной собакой. Других способов избежать смерти при заражении бешенством медицина не знает до сих пор. Вакцинация позволяет избежать кори, оспы, полиомиелита, других болезней и их осложнений. Однако, к сожалению, далеко не всегда организм способен самостоятельно справиться с заболеванием или инфекцией даже с помощью вакцин. Медицина нуждалась не только в средствах, мобилизующих защитные силы организма, но и в препаратах, способных самостоятельно справиться с болезнью.

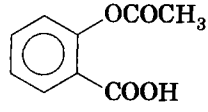
Руководствуясь теорией химического строения и знаниями о целительном действии известных препаратов, химики приступили к «конструированию» лекарств с заданными лечебными свойствами. В 1886 г. химики синтезировали «гибрид» салициловой кислоты и фенола (сложный эфир — фенилсалицилат) — *салол*, который, проходя через желудок и распадаясь в щелочной среде кишечника (гидролиз сложного эфира), оказывает ***антисептическое*** — обеззараживающее противомикробное (фенол) и противовоспалительное (салициловая кислота) действие. Параллельно с «конструированием» новых лекарственных препаратов химики разрабатывали лабораторные и промышленные способы получения создаваемых лекарств. Так, уже в 1888 г. одна из немецких фирм наладила выпуск *обезболивающего* (такие вещества называются *анальгетиками*) и жаропонижающего средства — фенацетина, а в 1899 г. — аспирина (ацетилсалициловой кислоты) — анальгетика с противовоспалительным и жаропонижающим действием.



салол



фенацетин



ацетилсалициловая кислота (аспирин)

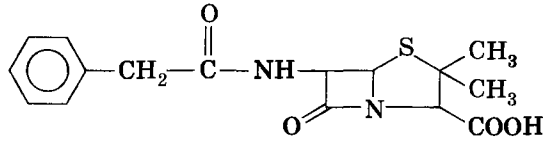
В 1909 г. немецкий ученый Пауль Эрлих получил соединение мышьяка — сальварсан, первое эффективное средство против сифилиса. Работы Эрлиха заложили основы ***химиотерапии*** (хемотерапии, от греч. therapeia — забота, уход, лечение) — *лечения инфекционных, паразитарных заболеваний и опухолей лекарствами, подавляющими жизнедеятельность возбудителя болезни или опухолевых клеток*. В отличие от ***фармакотерапии*** — *лечения препаратами, влияющими на функции организма* или симптомы болезней, химиотерапия является *причинной терапией*, т. е. ее воздействие направлено на причину, возбудителя болезни. Поэтому хи-

миотерапевтические препараты характеризуются направленностью, специфичностью и избирательностью своего действия.

Идеи Эрлиха получили развитие в работах крупного химика-органика Алексея Евгеньевича Чичибабина (1871—1945) и английского бактериолога Александера Флеминга (1881—1955).

А. Е. Чичибабин в годы Первой мировой войны, когда в госпиталях тысячи людей страдали от отсутствия или нехватки болеутоляющих, антисептических и противовоспалительных препаратов, разработал методы получения атропина, кодеина, кофеина, опия и морфина из отечественного сырья, создал в России технологии производства аспирина, фенацетина и салола.

Открытие А. Флемингом в 1928 г. *пенициллина* — группы антибиотиков грибка Penicillium стало триумфом учения об ***антибиозе*** — *явлении антагонизма и смертельной борьбы микроорганизмов друг с другом*: одни виды бактерий, грибков подавляют (в прямом смысле слова — травят!) жизнедеятельность других с помощью *выделяемых микроорганизмами в окружающую среду специфических веществ* — ***антибиотиков***. Наиболее активным антибиотиком этой группы является бензилпенициллин:



противомикробное действие препаратов которого (чаще всего натриевая и калиевая соли) до сих пор эффективно используется для борьбы с возбудителями опасных заболеваний — газовой гангрены и столбняка (клостридии), пневмонии (пневмококки), менингита (менингококки), гонореи (гонококки), сифилиса (бледная спирохета), дифтерии и сибирской язвы (дифтерийная и сибиреязвенная палочки), септических (гнойных) инфекций (стрепто- и стафилококки)...

В настоящее время наряду с препаратами бензилпенициллина широко применяются не менее эффективные полусинтетические пенициллины — оксациллин и ампициллин.

В 1960 г. появились первые представители новой группы антибиотиков — цефалоспорины. В основе структуры молекул этих антибиотиков лежит 7-аминоцефалоспориновая кислота:

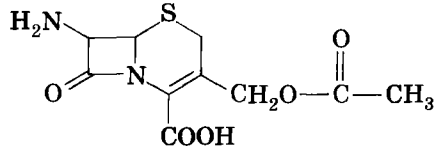


Таблица 16. **Бактерицидные и бактериостатические действия антибиотиков**

Бактерицидное	Бактериостатическое
Пенициллины	Тетрациклин
Цефаллоспорины	Левомицетин
Полимиксины	Эритромицин
Неомицин	Олеандомицин
Стрептомицин	
Нистатин	
Амфотерицин В	

Широкое применение в лечении инфекционных заболеваний нашли не только пенициллины и цефалоспорины, но и другие антибиотики: тетрациклины, полимиксины, препараты групп эритромицина, левомицетина, стрептомицина, неомицина.

По характеру противомикробного действия антибиотики делятся на бактерицидные (вызывающие уничтожение микроорганизмов) и бактериостатические (задерживающие их рост и размножение) (табл. 16).

Из анализа схемы 12 видно, что проблема борьбы с болезнетворными патогенными микроорганизмами как будто решена, ибо для борьбы с каждой группой бактерий найден или создан свой препарат, порой не один. Но не все так просто! Антибиотики — мощное оружие, и порой, попадая в организм, они уничтожают не только патогенные, но и полезные микроорганизмы, например микрофлору кишечника. Кроме того, болезнетворные микробы, в свою очередь, приобретают устойчивость к «знакомым» им антибиотикам, а они, активно помогая организму бороться с болезнью, позволяют ему «расслабиться», постепенно снижая уровень иммунитета, ослабляя его собственные защитные реакции.

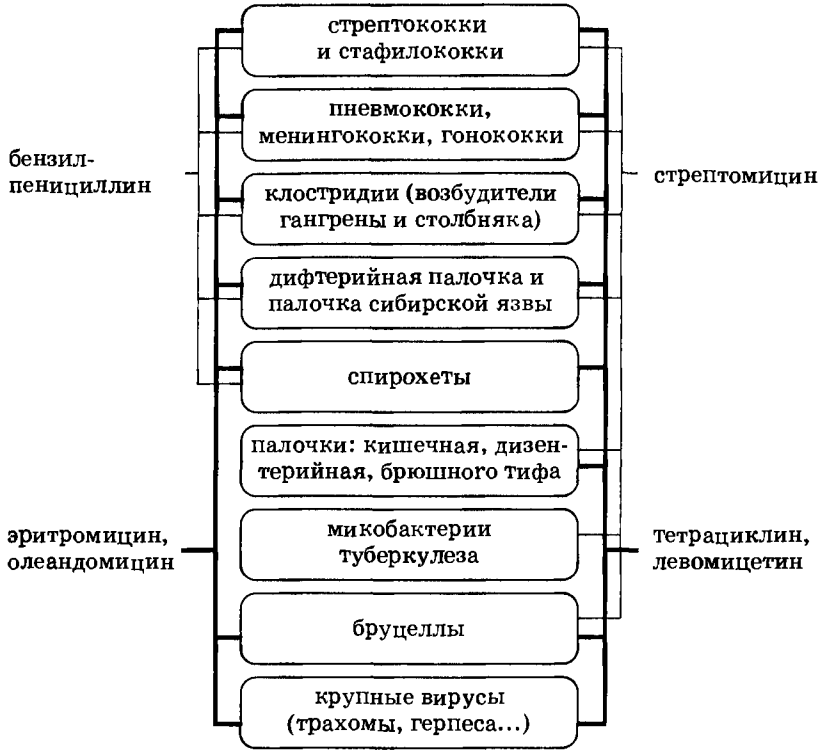
Очевидно, что **нельзя заниматься самолечением антибиотиками.**

Тем не менее антибиотики — большая группа высокоэффективных химиотерапевтических препаратов, совершивших революцию в лечении самых различных инфекционных заболеваний. Помимо антибиотиков, существуют и создаются новые противомикробные средства, общее представление о которых дано в таблице 17.

Очевидно, что лекарственные препараты не ограничиваются противомикробными средствами. Вам уже знакомы некоторые обезболивающие препараты, облегчающие страдания людей. Познакомимся подробнее с этой группой лекарственных средств.

Избавиться от боли или снизить ее можно несколькими способами: уменьшить чувствительность нервных окончаний — рецеп-

Схема 12. **Спектр действия антибиотиков**



торов; повлиять на передачу нервных импульсов от рецепторов в мозг или воздействовать непосредственно на центральную нервную систему (ЦНС) и ее отделы — головной, спинной или продолговатый мозг.

Анестезирующие (an — отрицание, aisthesis — чувство, ощущение) вещества временно блокируют нервные окончания — рецепторы и поэтому *применяются для местной* ***анестезии*** — *обезболивания*. К ним относятся такие, наверняка известные вам вещества, как *новокаин*, *дикаин* и *лидокаин* (последний превосходит новокаин как по активности, так и по длительности действия). Лидокаин широко применяется для всех видов анестезии, так как он хорошо всасывается через слизистые оболочки. Чаще всего именно ему мы благодарны за безболезненный визит к стоматологу. Новокаин — непременный компонент внутримышечных инъекций (уколов). Его назначение в этом случае вам наверняка понятно.

Таблица 17. **Противомикробные средства**

Дезинфицирующие (фр. dés — отрицание, лат. inficere — заражать) — обеззараживание окружающей среды (помещений, одежды, предметов ухода...)	Антисептические (греч. anti — отрицание, septikos — гниение) — обеззараживание кожи, слизистых, ожогов, ран	Химиотерапевтические — избирательное воздействие на микроорганизмы в органах и тканях, менее токсичны для организма
1. Известь хлорная, хлорамин Б 2. Фенол 3. Этанол, раствор формальдегида 4. Раствор аммиака 5. Сулема $HgCl_2$	1. «Галогены» — раствор иода спиртовой, раствор Люголя, иодоформ 2. Ароматические соединения — ихтиол, деготь березовый (фенол + ксилол), бальзам Вишневского 3. Алифатические соединения — этанол, раствор формальдегида 4. Красители — метиленовый синий, бриллиантовый зеленый 5. Окислители — перекись водорода, перманганат калия 6. Производные нитрофурана — фурацилин 7. Кислоты и щелочи — кислота борная, раствор аммиака 8. Соли тяжелых металлов — $AgNO_3$, протаргол $ZnSO_4$	1. Антибиотики 2. Синтетические противобактериальные средства: сульфаниламидные препараты (стрептоцид, сульфадимезин, этазол, уросульфан, сульфазин, сульфадиметоксин, фталазол, сульгин), энтеросептол и его аналоги 3. Противотуберкулезные средства: стрептомицин, ПАСК (натриевая соль парааминосалициловой кислоты) 4. Противомалярийные средства (хинин, акрихин, хиноцид, хингамин) 5. Противоамебные средства (метронидазол) 6. Противотрихомонадные средства (метронидазол — трихопол, фуразолидон) 7. Противовирусные средства (медантан — амантадин, ремантадин, оксолин, интерферон)

Если анестезирующие вещества блокируют рецепторы, то *вяжущие* и *обволакивающие* средства (танин, отвары коры дуба и семени льна) снижают их чувствительность.

В некоторых случаях необходимо не блокировать, а, наоборот, стимулировать, раздражать определенные группы рецепторов. Так, *горечи* стимулируют вкусовые рецепторы, а *рвотные* и *слабительные* средства соответственно рецепторы желудка и кишечника.

Аммиак рефлекторно возбуждает ЦНС и особенно дыхательный центр, *ментол* раздражает рецепторы слизистой оболочки рта и вызывает рефлекторное расширение сосудов сердца, купируя приступы стенокардии. Именно поэтому ментол входит в состав такого известного лекарства, как *валидол*. Кроме аммиака, дыхательный центр возбуждают такие препараты, как цититон и лобелин, которые снимают *тяжелые «явления лишения»* — ***абстинентный синдром***, облегчая отказ от курения.

Рецепторы в органах и тканях блокируются небольшими количествами *атропина* — уже знакомого вам алкалоида красавки (белладонны). В больших количествах он стимулирует и возбуждает ЦНС. В качестве лекарств могут использоваться и гормоны.

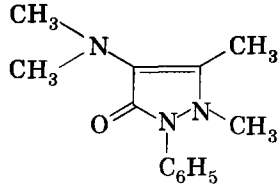
На передачу нервных импульсов большое влияние оказывает известный вам гормон *норадреналин*, применение которого в качестве лекарственного средства вызывает резкое сужение сосудов и, следовательно, повышение кровяного давления.

Как лекарственный препарат используют и другой, также хорошо известный вам гормон *адреналин*. В отличие от предшественника, он вызывает сужение лишь периферийных сосудов — кожи и слизистых оболочек (человек бледнеет), но расширяет сосуды сердца и мышц, усиливает и учащает сердечные сокращения (пульс). При остановке сердца адреналин длинной иглой вводят непосредственно в саму сердечную мышцу. Его влияние на гликогенолиз и содержание глюкозы в крови известно вам из параграфа «Гормоны».

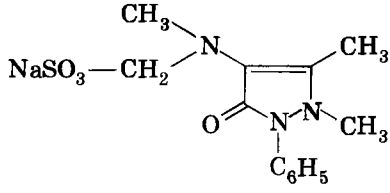
По своему действию на организм с адреналином сходен алкалоид эфедры — *эфедрин*, стимулирующий дыхательный и сосудодвигательный центры, расслабляющий мускулатуру бронхов и поэтому снимающий приступы астмы, облегчающий аллергические реакции.

Нафтизин и *галазолин* сужают сосуды слизистой оболочки носа, уменьшая отечность и воспалительные реакции при *рините* (насморке). *Однако нафтизин и галазолин* обладают побочным действием: их долгое применение может привести к всасыванию, накоплению в организме и угнетению ЦНС. Не злоупотребляйте этими средствами, потратьте время на устранение причин насморка, а не его следствий (отечности и затруднения дыхания).

Как уже отмечалось, снять боль можно не только блокируя нервные окончания — болевые рецепторы или передачу нервных импульсов в мозг. *Некоторые лекарственные препараты устраняют болевые ощущения, воздействуя непосредственно на ЦНС. Они называются* ***анальгетическими*** (греч. analges — обезболенный) средствами или ***анальгетиками***. Анальгетики делятся на две группы. К первой из них относятся известная вам салициловая кислота и ее производные (в том числе *аспирин*), производные пиразолона: *амидопирин* (пирамидон), обладающий бóльшими, чем салициловая кислота, анальгетическими и противовоспалительными свойствами, и *анальгин*, близкий по действию к амидопирину, превосходящий его по активности и быстроте действия, проявляющий также жаропонижающее действие, но уступающий амидопирину по длительности лечебного эффекта:

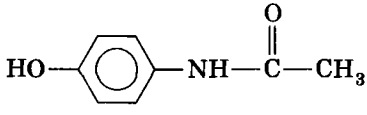


амидопирин



анальгин

и производные анилина — эффективные жаропонижающие анальгетики:



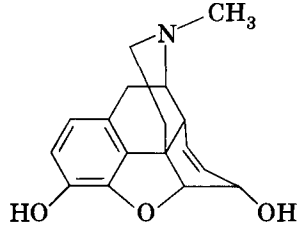
парацетамол

и уже знакомый вам *фенацетин*.

Эти анальгетики ослабляют или снимают чувство боли, не оказывая влияния на работу отделов ЦНС (дыхательного, кашлевого центров и т. п.). Их называют ***ненаркотическими анальгетиками***. Понятно, что имеются и ***наркотические анальгетики***, которые, в отличие от первых, не только ослабляют или снимают чувство боли, но и вызывают приятное чувство *эйфории* (греч. eu — хорошо, pherō — приносить) — отсутствие неприятных ощущений и переживаний, боли, недомогания, страха, тревоги, голода и жажды и состояние ***наркоза*** (греч. narkōsis — оцепенение, оглушение) — *утрату чувствительности и потерю сознания*. Вызывая состояние наркоза, наркотические анальгетики создают уникальные условия для хирургических операций, снимают болевые шоки, облег-

чают страдания безнадежных больных. О некоторых лекарственных препаратах этой группы вы уже знаете: это оксид азота(I) — «веселящий газ» (вспомните опыты Г. Дэви) и серный (диэтиловый) эфир. Эти анальгетики вводятся в организм *ингаляционно — через дыхательные пути и легкие*. Для ингаляционного наркоза применяют также и *фторотан* (1,1,1-трифтор-2-бром-2-хлорэтан) CF_3—CHBrCl. К слабодействующим наркотическим анальгетикам относится и известный вам этиловый спирт — этанол.

Как вы уже знаете, выделенный из опия в 1806 г. алкалоид морфин обладает анальгетическим действием. Но, кроме того, он обладает и наркотическим действием. Вызывая эйфорию, он уносит сознание человека в виртуальный мир галлюцинаций, снимая чувство боли, тревоги и страха. Субъективное ощущение иллюзорного благополучия захватывает больной мозг. Уводя человека в несуществующий мир, наркотик вызывает формирование ***лекарственной зависимости*** — *болезненного пристрастия к препарату*, делающего невозможным существование человека без приема все больших доз наркотика.



морфин

Знакомство человека с морфином подробно описал Михаил Булгаков в рассказе «Морфий». Он не нуждается в комментариях. Попадая в организм, наркотик быстро разрушает все установившиеся связи органов и систем, блокируя своим мощным анальгетическим действием болевые сигналы «SOS!» каждого органа и каждой отдельной клетки. Прекращение употребления наркотика или снижение дозы вызывает *абстинентный синдром* (ломку) — болевой шок, сопровождающийся тяжелыми психическими нарушениями и патологическими явлениями со стороны различных органов и тканей. Изменяется артериальное давление, появляется потливость и тошнота, дикие боли в суставах и мышцах, *тремор* конечностей. Человек полностью теряет контроль над собой и своими действиями, единственной целью существования становится добыча новой порции наркотика любым путем, любой ценой и любыми средствами. А добытая доза оказывается лишь следующим шагом на пути превращения человека в существо, тело которого посте-

пенно вырождается в совокупность независимых органов и клеток, разрывающихся от боли.

Наркотики отличаются друг от друга соотношением наркотического и анальгетического действия — «силой» галлюцинаций и темпами формирования зависимости. Однако механизм их действия на человека типичен, разница лишь в отпущенном времени. Один «доводит» человека до состояния развалины и затем смерти в страшных мучениях за год-два, другому хватает всего нескольких месяцев...

В последнее время все чаще внедряют в сознание заблуждение, «легенду» о существовании «легких» наркотиков. **Любой (!) наркотик формирует** физиологическую и психическую **зависимость от него.** «Легкие» наркотики лишь более коварны, они медленнее и незаметнее (но также необратимо!) подчиняют себе сознание человека.

Познакомившись с историей развития науки о лекарственных средствах, некоторыми антибиотиками, наркотическими и ненаркотическими анальгетиками, противовоспалительными, антисептическими и жаропонижающими средствами, вы уже знаете, что способы применения, а значит, и лечебный эффект лекарственного средства зависят от многих факторов. К ним относится *доза*, терапевтический диапазон которой индивидуален для каждого лечебного средства. Меньшая доза не вызывает лечебного действия, слишком большая повлечет побочные эффекты и отравление организма (вспомните идеи Парацельса). Обычно дети и пожилые люди более чувствительны к лекарствам — им назначают меньшие терапевтические дозы. Крайне важны *режим приема* и *способы применения* лекарственных препаратов. Режим (частота) приема определяется длительностью действия и особенностями циркуляции, накопления и выведения лекарства из организма. Кроме того, необходимо учитывать возможное *взаимное влияние* назначаемых *препаратов* друг на друга и их действие. Немаловажную роль при приеме лекарств играет *состояние организма.* Так, например, нарушение функций печени и почек может вызывать токсичность безвредного в других случаях препарата. Некоторые лекарства резко усиливают *токсичное действие алкоголя*, вызывая тем самым тяжелые отравления даже небольшим количеством спиртного. Иногда при этом они теряют свое лечебное действие. Особой осторожности требует назначение и прием лекарств беременными женщинами и кормящими матерями — терапевтическая для женщины доза лекарства может отравить плод или новорожденного.

Очевидно, что химиотерапевтические средства эффективны только по отношению к определенным микроорганизмам и требуют

Таблица 18. **Лекарственные формы**

Жидкие	Твердые	Мягкие
1. Растворы (водные, в том числе для инъекций; спиртовые, глицериновые, масляные) 2. Настои 3. Отвары 4. Настойки 5. Экстракты 6. Микстуры 7. Слизи 8. Эмульсии 9. Суспензии	1. Порошки 2. Гранулы 3. Таблетки 4. Драже 5. Пилюли 6. Капсулы 7. Смеси нарезанного или крупно измельченного растительного сырья (иногда с примесью солей, эфирных масел и т. д.)	1. Мази 2. Линименты (жидкие мази) 3. Пасты 4. Суппозитории (свечи) 5. Стерильные порошки и таблетки для инъекций, растворяемые непосредственно перед введением

проведения анализа перед их назначением. Назначая то или иное лекарство, лечащие врачи учитывают и специфику работы пациента: некоторые препараты (например, успокоительное) замедляют ответные реакции ЦНС. Понятно, чем грозит применение таких лекарств во время работы водителя или машиниста электропоезда...

Как вы уже знаете, действие лекарства зависит и от способа его применения. Облегчить и оптимизировать прием позволяют так называемые *лекарственные формы*, придаваемые лекарственным средствам для удобства их применения. В таблице 18 приведены основные и наиболее часто используемые лекарственные формы.

Очевидно, что невозможно в одном параграфе рассмотреть все многообразие лекарственных средств, их действие на организм, особенности применения и лекарственные формы этих препаратов, являющихся обычными химическими веществами. Более подробное знакомство с миром лекарств ждет тех, кто в дальнейшем будет заниматься фармакологией и медициной. Однако уже теперь вам понятно, что даже первичное знакомство с этим миром невозможно без знания и понимания химии.

?

1. Расскажите об «историческом пути» лекарственных средств. Назовите людей, оказавших наибольшее влияние на становление лекарственной медицины.
2. Что такое галеновые препараты? Как получали их в старину? Как получают сейчас? Приведите примеры галеновых препаратов из вашей домашней аптечки.

3. Объясните термины «наркоз», «анестезия», «алкалоид». Что значит купировать приступ болезни?
4. К какому классу органических веществ может быть отнесен нитроглицерин? Запишите уравнение гидролиза нитроглицерина и уравнение получения его из глицерина.
5. Составьте уравнения возможных реакций салициловой кислоты с раствором гидроксида натрия.
6. Составьте уравнение реакции хлороформа с хлором на свету. Каков механизм этой реакции?
7. Объясните термины «иммунитет», «вакцина», «антибиоз», «антибиотики», «абстинентный синдром», «анальгетики».
8. Составьте уравнение гидролиза салола. Укажите и объясните условия проведения этой реакции.
9. В чем отличие химиотерапии от фармакотерапии? Подтвердите свой ответ примерами.
10. На какие группы делят антибиотики по их противомикробному действию?
11. На чем основано лечебное действие антибиотиков? Каковы возможные побочные эффекты неграмотного применения этих препаратов?
12. Какие известные вам гормоны используют в качестве лечебных препаратов? С какой целью?
13. В чем заключается принципиальная разница действия наркотических и ненаркотических анальгетиков?
14. Перечислите факторы, влияющие на лечебное действие лекарств. В чем причины этого влияния?
15. В чем смысл деления антибиотиков на основные и резервные?
16. Прочтите рассказ М. Булгакова «Морфий». Каково ваше мнение о судьбе его главного героя?

Глава восьмая

Химический практикум

Практическая работа № 1. Качественный анализ органических соединений

Обнаружение углерода и водорода

Присутствие углерода в органических соединениях в большинстве случаев можно обнаружить по обугливанию вещества при осторожном его прокаливании.

Наиболее точным методом открытия углерода и одновременно с ним водорода является сожжение органического вещества в смеси с мелким порошком оксида меди. Углерод образует с кислородом оксида меди(II) углекислый газ, а водород — воду. Оксид меди восстанавливается до металлической меди, например:

$$C_{13}H_{28} + 40CuO \longrightarrow 13CO_2 + 14H_2O + 40Cu$$

Определение углерода и водорода в органическом соединении (парафин)

Соберите прибор, как показано на рисунке 44. Смесь 1—2 г оксида меди(II) и ~0,2 г парафина хорошо перемешайте и поместите на дно пробирки. Сверху насыпьте еще немного оксида меди(II). В верхнюю часть пробирки введите в виде пробки небольшой кусочек ваты и насыпьте на нее тонкий слой белого порошка безводного сульфата меди(II). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в комочек ваты с сульфатом меди(II). Нижний конец газоотводной трубки должен быть погружен в пробирку с баритовой водой (раствор гидроксида бария) или

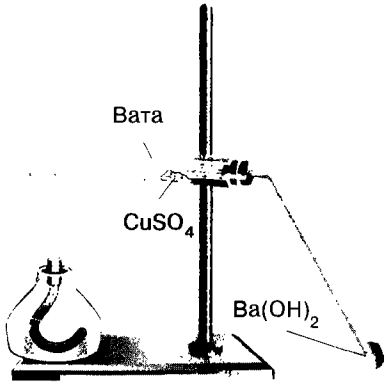


Рис. 44. *Определение состава продуктов окисления органического вещества*

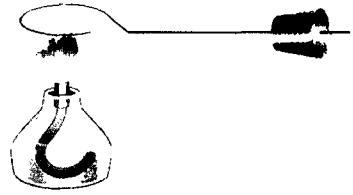


Рис. 45. *Определение галогена в хлороформе*

известковой водой (раствор гидроксида кальция). Нагрейте пробирку в пламени горелки. Если пробка плотно закрывает пробирку, то через несколько секунд из газоотводной трубки начнут выходить пузырьки газа. Как только баритовая вода помутнеет, пробирку с ней следует удалить и продолжать нагревание, пока пары́ воды не достигнут белого порошка сульфата меди(II) и не вызовут его посинения.

После изменения окраски сульфата меди(II) следует прекратить нагревание.

1. Почему помутнел раствор баритовой воды? Напишите уравнение реакции.

2. Почему белый порошок сульфата меди(II) стал голубым? Напишите уравнение реакции.

Выводы: обнаружив образовавшиеся в результате реакции углекислый газ и воду, вы установили в исследованном веществе наличие углерода и водорода. Так как эти элементы не содержались в добавленном оксиде меди(II), то они могли находиться только во взятом для анализа органическом веществе.

Обнаружение галогенов (проба Бейльштейна)

Галогены можно обнаружить при помощи реакции окрашивания пламени, предложенную русским химиком Ф. Ф. Бейльштейном.

Для проведения опыта требуется медная проволока длиной около 10 см, загнутая на конце петлей и вставленная другим концом в небольшую пробку (рис. 45).

Держа за пробку, прокалите петлю проволоки до исчезновения посторонней окраски пламени. Остывшую петлю, покрывшуюся черным налетом оксида меди(II), опустите в пробирку с хлороформом, затем смоченную веществом петлю вновь внесите в пламя горелки. Немедленно появляется характерная зеленовато-голубая окраска пламени, так как образующиеся при сгорании летучие галогениды меди окрашивают пламя горелки.

Практическая работа № 2. Углеводороды

Получение и свойства этена (этилена)

В пробирку (рис. 46) поместите 2 мл концентрированной серной кислоты, 1 мл этилового спирта (лучше, если используется смесь, приготовленная учителем заранее) и несколько крупинок оксида алюминия (Al_2O_3) или маленький кусочек пемзы для равномерного кипения смеси при нагревании. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и нагрейте пробирку в пламени горелки. Выделяющийся газ пропустите в отдельные пробирки с бромной водой и раствором перманганата калия. Убедитесь в том, что бромная вода и раствор перманганата калия быстро обесцвечиваются. Подожгите газ у конца газоотводной трубки. Отметьте цвет пламени. (Этен горит светящимся пламенем.)

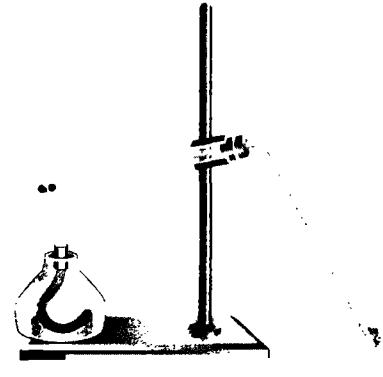


Рис. 46. *Получение этена*

1. Чем отличаются реакции горения этена и этана?

2. Как получают этен в лаборатории и промышленности? Напишите уравнения реакции.

3. Почему этен обесцвечивает растворы бромной воды и перманганата калия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Свойства бензола

В две пробирки налейте по 5—6 капель бензола. В одну из них добавьте 1—2 мл бромной воды, а в другую — 1—2 мл раствора перманганата калия. Встряхните обе пробирки. Отметьте наблюдения.

1. Почему растворы бромной воды и перманганата калия не обесцвечиваются при добавлении бензола?
2. Почему в пробирке с бромной водой при добавлении бензола желтая окраска перешла в верхний бензольный слой, а в пробирке с перманганатом калия окрашенным остался нижний водный слой?

Практическая работа № 3. Спирты

Растворимость спиртов в воде

В отдельные пробирки прилейте по 1—2 мл этилового и изоамилового (изопентилового) спиртов. Добавьте к ним по 2—3 мл воды и взболтайте. Отметьте, что этиловый спирт полностью растворился в воде, а изоамиловый спирт отделяется при отстаивании в виде маслянистого слоя над водой.

1. В чем причина различного «поведения» спиртов в воде?
2. Почему изоамиловый спирт отслаивается над водой, а не наоборот?
3. Какие органические жидкие вещества при смешивании с водой будут отслаиваться над водой?

Получение глицерата меди

В пробирку налейте около 1 мл 10%-ного раствора сульфата меди(II) и добавьте немного 10%-ного раствора гидроксида натрия до образования голубого осадка гидроксида меди(II).

К полученному осадку добавьте по каплям глицерин. Взболтайте смесь. Отметьте превращение голубого осадка в раствор темно-синего цвета.

1. Какая реакция лежит в основе получения гидроксида меди(II)? Напишите уравнение этой реакции.

2. Почему при добавлении глицерина к осадку гидроксида меди(II) осадок растворяется? С чем связано интенсивное окрашивание раствора? Напишите уравнение реакции взаимодействия глицерина с гидроксидом меди(II).

3. Будут ли этиловый и изоамиловый спирты реагировать с гидроксидом меди(II)?

Окисление этилового спирта хромовой смесью

В пробирке смешайте 2 мл 5%-ного раствора дихромата калия, 1 мл 20%-ного раствора серной кислоты и 0,5 мл этилового спирта. Отметьте цвет раствора. Осторожно нагрейте смесь на пламени горелки до начала изменения цвета. При этом ощущается характерный запах уксусного альдегида, образующегося в результате реакции.

1. Почему цвет раствора меняется с оранжевого до синевато-зеленого? Напишите уравнение реакции окисления этилового спирта.

2. Можно ли заменить серную кислоту в данной реакции на соляную?

Практическая работа № 4. Альдегиды и кетоны

Реакция «серебряного зеркала»

В пробирку, содержащую 1 мл формалина (водный раствор формальдегида), прибавьте несколько капель аммиачного раствора оксида серебра. Пробирку слегка нагрейте на газовой горелке.

1. Что наблюдается в пробирке?
2. Почему поверхность стекла становится зеркальной?
3. Напишите уравнение реакции.

Окисление бензальдегида кислородом воздуха

Каплю бензальдегида поместите на часовое стекло и оставьте на воздухе. Через 15—30 мин отметьте образование белых кристаллов по краям капли.

Какое соединение образуется в результате взаимодействия бензальдегида с кислородом воздуха? Напишите уравнение реакции.

Получение ацетона из ацетата натрия

В сухую пробирку, снабженную газоотводной трубкой, поместите около 0,1 г безводного (прокаленного) ацетата натрия и закрепите ее в штативе горизонтально. Нижний конец газоотводной трубки опустите в пробирку с водой. Сначала наблюдается плавление ацетата натрия, затем вспучивание соли и выделение паров ацетона, который концентрируется в пробирке с водой. Через несколько секунд реакция прекращается. В пробирке с водой ощущается характерный запах ацетона. После того как пробирка с ацетатом натрия остынет, добавьте в нее 1 каплю концентрированной соляной кислоты. Отметьте наблюдаемое явление.

1. С помощью какой реакции вы получили ацетон? Запишите ее уравнение.
2. Что наблюдается при добавлении соляной кислоты в колбу с реакционной смесью? Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции.

Практическая работа № 5. Карбоновые кислоты

Растворимость карбоновых кислот в воде

В одну пробирку прилейте 1—2 мл воды и добавьте 2—3 капли уксусной кислоты, взболтайте содержимое. В другую пробирку также прилейте 1—2 мл воды и добавьте 0,1—0,2 г

бензойной кислоты, взболтайте содержимое. Отметьте различие в «поведении» уксусной и бензойной кислот. Пробирку с бензойной кислотой нагрейте на пламени газовой горелки до растворения. Охладите пробирку. Добавьте к выпавшему осадку немного раствора гидроксида натрия.

1. В чем причина различной растворимости органических кислот в воде?

2. Что наблюдается при добавлении гидроксида натрия к бензойной кислоте? Напишите уравнение реакции.

Взаимодействие уксусной кислоты с металлами

В пробирку прилейте 1—2 мл уксусной кислоты и добавьте 1—2 гранулы цинка. Если не наблюдается никаких изменений, пробирку слегка нагрейте на пламени горелки.

1. Что наблюдается при нагревании? Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции.

2. Какие металлы будут реагировать с уксусной кислотой? А какие нет? Сделайте общий вывод об условиях протекания реакций с металлами как органических, так и неорганических кислот.

Получение сложного эфира

В пробирку налейте 2 мл изоамилового (изопентилового) спирта, 2 мл уксусной кислоты и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Закройте пробирку газоотводной трубкой и нагрейте на водяной бане в течение нескольких минут (рис. 47). После охлаждения добавьте в пробирку несколько миллилитров воды. При этом выделяется слой изоамилового эфира уксусной кислоты (изоамилацетата) с характерным запахом грушевой эссенции.

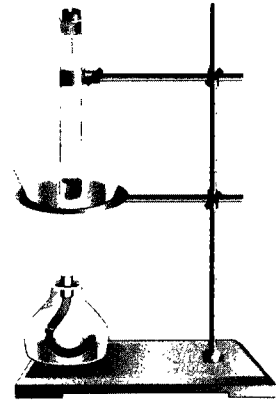


Рис. 47. *Получение сложного эфира*

1. Как называется реакция взаимодействия кислот со спиртами? Напишите уравнения реакций этилового спирта и изоамилового спирта с уксусной кислотой.

2. Для чего в реакционную смесь, содержащую спирт и карбоновую кислоту, добавляют концентрированную серную кислоту?

Практическая работа № 6. Углеводы

Действие аммиачного раствора оксида серебра на глюкозу

В пробирку, содержащую 1—2 мл раствора глюкозы в воде, прилейте 1—2 мл аммиачного раствора оксида серебра и нагрейте пробирку на кипящей водяной бане.

Что наблюдается? Какая форма глюкозы (открытая или циклическая) дает реакцию «серебряного зеркала»? Напишите уравнение реакции.

Действие гидроксида меди(II) на глюкозу

а) В пробирку прилейте 0,5 мл раствора глюкозы и 2 мл раствора гидроксида натрия. К полученной смеси добавьте 1 мл раствора медного купороса. Что наблюдается?

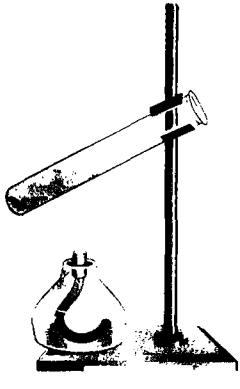


Рис. 48. *Действие гидроксида меди*(II) *на глюкозу*

б) К полученному раствору аккуратно добавьте 1 мл воды и нагрейте на пламени горелки пробирку, укрепив ее наклонно так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора (рис. 48). Прекратите нагревание, как только начнется изменение цвета.

1. Почему образовавшийся вначале осадок гидроксида меди(II) растворяется с образованием прозрачного синего раствора? Наличием каких функциональных групп в глюкозе обусловлена эта реакция? Напишите уравнение реакции.

2. Почему при нагревании происходит изменение цвета реакционной смеси с синего на оранжево-желтый? Что представляет собой желто-красный осадок? Наличие какой функциональной группы в глюкозе является причиной данной реакции? Напишите уравнение реакции.

Действие аммиачного раствора оксида серебра на сахарозу

а) В пробирку, содержащую 1—2 мл раствора сахарозы в воде, прилейте 1—2 мл аммиачного раствора оксида серебра и нагрейте пробирку на кипящей водяной бане. Что наблюдается?

б) В пробирку, содержащую 1—2 мл раствора сахарозы в воде, добавьте несколько капель разбавленной серной кислоты и нагрейте на кипящей водяной бане в течение 5—10 мин. Затем охлажденный раствор доведите до слабощелочной реакции (проба на лакмус), добавив в пробирку раствор щелочи. К полученному раствору добавьте 1—2 мл аммиачного раствора оксида серебра и нагрейте пробирку на кипящей водяной бане.

1. Почему сахароза не дает реакцию «серебряного зеркала»?

2. Какие процессы происходят с сахарозой при нагревании ее раствора с кислотой? Почему после нагревания проба с аммиачным раствором оксида серебра дает положительный результат? Напишите уравнение реакции гидролиза сахарозы.

Действие иода на крахмал

Приготовьте крахмальный клейстер по следующей методике: в стакан с 20 мл воды, нагретой до кипения, добавьте 2 г крахмала, хорошо размешайте образовавшуюся суспензию до образования прозрачного коллоидного раствора — крахмального клейстера. Налейте в пробирку 2—3 мл охлажденного клейстера и добавьте несколько капель спиртового раствора иода. Отметьте изменение цвета. Нагрейте смесь в пробирке. Какие изменения наблюдаются? Данная реакция является качественной реакцией на крахмал.

Практическая работа № 7. Амины. Аминокислоты. Белки

Образование солей анилина

В пробирку прилейте 0,5 мл анилина и 3 мл воды. Взболтайте. Что наблюдается? В пробирку добавьте соляной кислоты до полного растворения анилина в воде. К раствору добавьте 1—2 мл раствора щелочи. Что наблюдаете?

1. Почему при добавлении соляной кислоты происходит растворение анилина? Напишите уравнение реакции.
2. Почему при добавлении щелочи анилин выделяется из водного раствора? Напишите уравнение реакции.

Бромирование анилина

В пробирку налейте 0,5 мл анилина и 0,5 мл воды. Прибавьте по каплям бромной воды до появления осадка.

1. Почему обесцвечивается бромная вода?
2. Каково строение образующегося осадка? Напишите уравнение реакции.

Получение медной соли глицина

В пробирку, содержащую 2 мл раствора глицина, добавьте 1 г порошка оксида меди(II) и нагрейте до кипения.

1. Чем обусловлено появление голубой окраски раствора?
2. Каково строение образующейся соли?

Денатурация белка

Приготовьте раствор белка. Для этого белок куриного яйца растворите в 150 мл воды. В пробирку налейте 4—5 мл раствора белка и нагрейте на горелке до кипения. Отметьте помутнение раствора. Охладите содержимое пробирки. Разбавьте водой в 2 раза.

1. Почему раствор белка при нагревании мутнеет?

2. Почему образующийся при нагревании осадок не растворяется при охлаждении и разбавлении водой?

Осаждение белка солями тяжелых металлов

В две пробирки налейте по 1—2 мл раствора белка и медленно, при встряхивании, по каплям добавьте в одну пробирку насыщенный раствор медного купороса, а в другую — раствор ацетата свинца. Отметьте образование труднорастворимых солеобразных соединений белка. Данный опыт иллюстрирует применение белка как противоядия при отравлении солями тяжелых металлов.

Цветные реакции белков

Ксантопротеиновая реакция. В пробирку налейте 2—3 мл раствора белка и прибавьте несколько капель концентрированной азотной кислоты. Нагрейте содержимое пробирки, при этом образуется желтый осадок. Охладите смесь и добавьте аммиак до щелочной реакции (проба на лакмус). Окраска переходит в оранжевую.

Биуретовая реакция. В пробирку налейте 2—3 мл раствора белка и 2—3 мл раствора гидроксида натрия, затем 1—2 мл раствора медного купороса. Появляется фиолетовое окрашивание.

Практическая работа № 8. Идентификация органических соединений

В вашем распоряжении имеется газовая горелка и набор реактивов:

1) водный раствор NaOH;

2) H_2SO_4 разбавленная;

3) водный раствор Na_2CO_3;

4) водный раствор $KMnO_4$;

5) бромная вода;
6) водный раствор $CuSO_4$;
7) аммиачный раствор оксида серебра;
8) вода.

В двух пробирках содержатся следующие вещества:

I вариант: а) бензойная кислота;
б) анилин;

II вариант: а) глюкоза;
б) бензойная кислота;

III вариант: а) формалин;
б) этиловый спирт;

IV вариант: а) глюкоза;
б) сахароза;

V вариант: а) уксусная кислота;
б) этиловый спирт;

VI вариант: а) глюкоза;
б) глицерин.

С помощью минимального числа реагентов (указанных в начале работы) определите содержимое в каждой паре пробирок. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Практическая работа № 9. Обнаружение витаминов

Определение витамина А в подсолнечном масле

В пробирку налейте 1 мл подсолнечного масла и добавьте 2—3 капли 1%-ного раствора $FeCl_3$. При наличии витамина А появляется ярко-зеленое окрашивание.

Определение витамина С в яблочном соке

Налейте в пробирку 2 мл сока и добавьте воды на 10 мл. Затем влейте немного крахмального клейстера (1 г крахмала на стакан кипятка). Далее по каплям добавляйте 5%-ный раствор иода до появления устойчивого синего окрашивания, не исчезающего 10—15 с. Техника определения основана на том, что молекулы аскор-

биновой кислоты легко окисляются иодом. Как только иод окислит всю аскорбиновую кислоту, следующая же капля, прореагировав с крахмалом, окрасит раствор в синий цвет.

Определение витамина D в рыбьем жире или курином желтке

В пробирку с 1 мл рыбьего жира прилейте 1 мл раствора брома. При наличии витамина D появляется зеленовато-голубое окрашивание.

Практическая работа № 10. Действие ферментов на различные вещества

Действие амилазы слюны на крахмал

1. Прополощите тщательно рот водой. Наберите 2—4 мл слюны в маленький мерный цилиндр. Добавьте воды в цилиндр или пробирку до объема в 10 мл. Этот раствор содержит фермент амилазу, который вы и будете изучать.

2. Смешайте 5 мл раствора крахмала и 1 мл раствора фермента в маленькой мензурке или пробирке. Через 30 с после перемешивания возьмите каплю полученного раствора и проверьте ее на содержание крахмала, перемешав ее с каплей раствора иода на предметном стекле. Спустя еще 30 с, проверьте следующую каплю смеси на содержание крахмала. Если крахмал еще присутствует, то повторяйте тест каждые 30 с до тех пор, пока больше не обнаружите крахмала в смеси. Запишите общее время, необходимое для того, чтобы исчез весь крахмал.

3. Две новые порции смеси растворов фермента и крахмала (2,5 мл раствора крахмала и 0,5 мл раствора фермента) в двух пробирках поместите в стаканчики с водой: в одном вода охлаждена с помощью льда или снега до температуры 10 °С, а другой — с теплой водой при 35—40 °С (приблизительно). Каждые 30 с отбирайте по 1 капле смеси растворов крахмала и фермента и смешивайте с каплей раствора иода на предметном стекле. Повторяйте это, по-

ка не обнаружите, что в растворе исчез крахмал. Запишите затраченное время, сделайте вывод о влиянии температуры на работу фермента.

Действие дегидрогеназы на метиленовый синий (стиральная синька)

1. Аптечный формалин разбавьте водой до получения 0,5%-ного раствора формальдегида (с учетом его первоначальной концентрации).

2. В две пробирки налейте по 5 мл некипяченого молока (лучше свежего), добавьте с помощью пипетки по 15 капель 0,5%-ного раствора формальдегида и по 5 капель (с помощью другой пипетки) раствора метиленового синего (можно и просто разбавленных синих чернил). Краситель постепенно бледнеет, обесцвечивается. Это происходит потому, что к его молекуле присоединяется водород, «отобранный» у формальдегида при участии фермента дегидрогеназы (объясните этимологию названия фермента), который содержится в коровьем молоке.

3. Влейте в обе пробирки немного подсолнечного масла, чтобы изолировать реакционную смесь от воздуха и таким образом предотвратить окисление обесцвеченного красителя кислородом воздуха.

4. Первую пробирку поставьте в пустой стаканчик, а вторую поместите в стаканчик с горячей водой (35—40 °С). Отметьте, что особенно быстро краситель будет обесцвечиваться во второй пробирке, температура которой близка к температуре тела млекопитающих. Эта «работает» дегидрогеназа: она переносит атомы водорода от формальдегида к метиленовому синему.

5. Продуйте с помощью стеклянной трубки и резиновой груши через реакционную смесь воздух — краситель снова восстановит свой цвет.

Действие каталазы на пероксид водорода

Каталаза — это фермент, катализирующий разложение пероксида водорода:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{каталаза}} 2H_2O + O_2$$

Пероксид водорода образуется в некоторых растительных и животных клетках в качестве побочного продукта обмена веществ. Соединение это токсично для клеток, и каталаза обеспечивает эффективное его удаление. Это один из наиболее быстро работающих ферментов: при 0 °С одна молекула каталазы разлагает в 1 с до 50 000 молекул пероксида водорода.

1. Налейте в пробирки по 2 мл раствора перекиси водорода (имеющегося в каждой аптечке).

2. В первую пробирку опустите с помощью пинцета кусочек сырого мяса. Что наблюдаете? Поднесите к отверстию пробирки тлеющую лучинку. Что наблюдаете?

3. Во вторую пробирку опустите кусочек сырого картофеля и поднесите к отверстию тлеющую лучинку. Что наблюдаете?

4. Возьмите кусочек сырого картофеля, приблизительно такой же, какой использовали в предыдущем опыте, положите его в ступку с небольшим количеством мелкого чистого песка. Измельчите пестиком песок с картофелем и перенесите полученный материал в третью пробирку. Можно измельчить картофель и на крупной терке. Обратите внимание на большую активность размельченной ткани картофеля по сравнению с его целым кусочком. Почему?

5. В четвертую и пятую пробирки опустите по кусочку вареного мяса и вареного картофеля. Что наблюдаете? Почему?

Практическая работа № 11. Анализ лекарственных препаратов

Анализ лекарственных препаратов, производных салициловой кислоты

Объекты исследования

1. Салициловая кислота (о-гидроксибензойная кислота).

2. Аспирин, ацетилсалициловая кислота (салициловый эфир уксусной кислоты).

3. Салол (фениловый эфир салициловой кислоты).

Напишите структурные формулы указанных соединений. Укажите, в чем состоит различие в строении этих соединений, какие

функциональные группы входят в состав каждого из соединений (карбоксильная, фенольный гидроксил, сложноэфирная группа). Опишите лекарственное действие этих соединений.

Эксперимент

1. Разотрите в ступке таблетки каждого из этих лекарств. Перенесите в пробирки по 0,1 г каждого лекарства (приблизительно одна пятая часть таблетки). Для сравнения свойств можно взять аспирин различного производства, например английский, немецкий, российский. Добавьте в каждую пробирку 2—3 мл воды и отметьте растворимость лекарств в воде. Нагрейте на спиртовке пробирки с веществами до кипения. Что наблюдается?

2. Внесите в пробирки приблизительно по 0,1 г лекарственных препаратов и добавьте по 2—3 мл этанола. Что наблюдается? Нагрейте на спиртовке пробирки до полного растворения осадков. Сравните растворимость лекарственных препаратов в воде и этаноле.

3. Взболтайте по 0,1 г препарата с 2—3 мл воды и добавьте по 2—3 мл разбавленного раствора щелочи (NaOH). Изменилась ли растворимость веществ? Объясните наблюдаемые явления, напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Взболтайте по 0,1 г каждого препарата с 2—3 мл воды и добавьте несколько капель раствора хлорида железа(III). Что наблюдается? В каких пробирках произошло изменение окраски? Объясните наблюдаемое явление.

Анализ лекарственных препаратов, производных *п*-аминофенола

Объекты исследования

1. Парацетамол (*п*-N-ацетиламинофенол).
2. Фенацетин (1-этокси-4-ацетаминобензол).

Напишите структурные формулы указанных соединений. Укажите, в чем состоит различие в строении этих соединений, какие функциональные группы входят в состав каждого из соединений (фенольный гидроксил, амид, простой эфир). Опишите лекарственное действие этих соединений.

Эксперимент

1. Разотрите в ступке таблетки каждого из этих лекарств. Перенесите в пробирки по 0,1 г каждого лекарства (приблизительно одна пятая часть таблетки). Для сравнения свойств можно взять аспирин различного производства, например английский, немецкий,

российский. Добавьте в каждую пробирку 2—3 мл воды и отметьте растворимость лекарств в воде. Нагрейте на спиртовке пробирки с веществами до кипения. Меняется ли растворимость лекарств в воде в зависимости от температуры?

2. Внесите в пробирки по 0,1 г лекарственного препарата и добавьте в каждую по 2—3 мл этанола. Отметьте растворимость веществ в этаноле. Нагрейте пробирки до кипения. Что наблюдаете?

3. Взболтайте по 0,1 г каждого препарата с 2—3 мл воды и добавьте несколько капель хлорида железа(III). Что наблюдается? В какой пробирке произошло изменение окраски? Объясните наблюдаемое явление.

Оглавление

Введение 3

§ 1. Предмет органической химии. Органические вещества 3

§ 2. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова 9

§ 3. Строение атома углерода 15

§ 4. Валентные состояния атома углерода 20

Глава первая. Строение органических соединений ... 25

§ 5. Классификация органических соединений 25

§ 6. Основы номенклатуры органических соединений 35

§ 7. Изомерия и ее виды 37

Глава вторая. Реакции органических соединений 43

§ 8. Типы химических реакций в органической химии 43

§ 9. Типы реакционноспособных частиц и механизмы реакций в органической химии. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений 47

Глава третья. Углеводороды 56

§ 10. Природные источники углеводородов 58

§ 11. Алканы 67

§ 12. Алкены 82

§ 13. Алкины 99

§ 14. Алкадиены 108

§ 15. Циклоалканы 116

§ 16. Ароматические углеводороды 121

Глава четвертая. Кислородсодержащие соединения 138

§ 17. Спирты 138

§ 18. Фенолы 155

§ 19. Альдегиды и кетоны 164

§ 20. Карбоновые кислоты 175

§ 21. Сложные эфиры. Жиры 190

Глава пятая. Углеводы 197

§ 22. Углеводы, их классификация и значение 197
§ 23. Моносахариды. Гексозы. Глюкоза 200
§ 24. Полисахариды. Крахмал и целлюлоза 206

Глава шестая. Азотсодержащие соединения 212

§ 25. Амины 212
§ 26. Аминокислоты 220
§ 27. Белки 226
§ 28. Нуклеиновые кислоты 235

Глава седьмая. Биологически активные соединения 241

§ 29. Витамины 241
§ 30. Ферменты 248
§ 31. Гормоны 257
§ 32. Лекарства 268

Глава восьмая. Химический практикум 283

Практическая работа № 1. Качественный анализ органических соединений 283
Практическая работа № 2. Углеводороды 285
Практическая работа № 3. Спирты 286
Практическая работа № 4. Альдегиды и кетоны 287
Практическая работа № 5. Карбоновые кислоты 288
Практическая работа № 6. Углеводы 290
Практическая работа № 7. Амины. Аминокислоты. Белки 292
Практическая работа № 8. Идентификация органических соединений 293
Практическая работа № 9. Обнаружение витаминов 294
Практическая работа № 10. Действие ферментов на различные вещества 295
Практическая работа № 11. Анализ лекарственных препаратов 297

Учебное издание

Габриелян Олег Сергеевич
Маскаев Федор Николаевич
Пономарев Сергей Юрьевич
Теренин Владимир Ильич

ХИМИЯ

10 класс

Учебник
для общеобразовательных учреждений

Ответственный редактор *Н. В. Стрелецкая*
Редактор *А. В. Яшукова*
Оформление *Е. П. Кузнецова*
Художники *А. Г. Проскуряков, К. Ш. Баласанова*
Художественный редактор *Е. П. Кузнецова*
Технический редактор *В. Ф. Козлова*
Компьютерная верстка *Г. М. Татаринова*
Корректор *Н. С. Соболева*

Изд. лиц. № 061622 от 07.10.97.

Подписано к печати 10.06.02. Формат 60x90 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура «Школьная». Печать офсетная.
Усл. печ. л. 19,0. Тираж 100 000 экз. Заказ № 1617.

ООО «Дрофа». 127018, Москва, Сущевский вал, 49.

По вопросам приобретения продукции
издательства «Дрофа» обращаться по адресу:
127018, Москва, Сущевский вал, 49.
Тел.: (095) 795-05-50, 795-05-51. Факс: (095) 795-05-52.

Торговый дом «Школьник».
109172, Москва, ул. Малые Каменщики, д. 6, стр. 1А.
Тел.: (095) 911-70-24, 912-15-16, 912-45-76.

Магазин «Переплетные птицы».
127018, Москва, ул. Октябрьская, д. 89, стр. 1.
Тел.: (095) 912-45-76.

ФГУП Тверской ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбинат
детской литературы им. 50-летия СССР Министерства Российской
Федерации по делам печати, телерадиовещания
и средств массовых коммуникаций.
170040, г. Тверь, проспект 50-летия Октября, 46.

Учительская страничка

Уважаемый учитель химии!

Издательство «Дрофа» представляет учебно-методический комплект для изучения химии в 8—11 классах общеобразовательных учебных заведений заслуженного учителя РФ **О. С. Габриеляна.**

Учебники отвечают минимумам содержания основного (8—9 классы) и среднего (10—11 классы) образования и построены по концентрическому принципу. Материал учебников для старших классов распределен по двум уровням: базовому и углубленному.

Ведущая идея курса — знания не заучиваются, а выводятся на основании минимальных, но тщательно отобранных первоначальных сведений. В основу курса положено ключевое понятие «химический элемент» в виде трех форм его существования: атомов, простых веществ, соединений с другими элементами.

Учебники рекомендованы Министерством образования Российской Федерации.

О. С. Габриелян. «Химия». 8 класс. Учебник.

О. С. Габриелян. «Химия». 9 класс. Учебник.

О. С. Габриелян. «Химия». 8—9 классы. Методическое пособие.

О. С. Габриелян и др. «Химия». 10 класс. Учебник.

О. С. Габриелян, Н. Г. Остроумов. «Химия». 10 класс. Методическое пособие.

О. С. Габриелян и др. «Химия». 11 класс. Учебник.

По вопросам оптовых закупок учебной литературы обращайтесь в отдел реализации издательства «Дрофа».
Тел.: (095) 795-05-50, 795-05-51, 795-05-52. Адрес: 127018, Москва, Сущевский вал, 49.

Оптово-розничную продажу книг производит
Торговый дом «Школьник» по адресу:
Москва, ул. Малые Каменщики (м. «Таганская», радиальная), д. 6, стр. 1А.
Телефоны для справок. (095) 912-15-16, 911-70-24, 912-45-76.
Вы также можете подписаться на книги издательства «Дрофа» в любом почтовом отделении РФ. Спрашивайте каталог «Учебники».

Оперативная информация об издательстве в глобальной сети Интернет — по адресу **http://www.drofa.ru.** E-mail: **info@drofa.msk.ru**