

А.П. Ельницкий Е.И. Шарапа

ХИМИЯ

Учебник для 11 класса
учреждений общего среднего образования
с русским языком обучения

*Утверждено
Министерством образования
Республики Беларусь*

3-е издание, пересмотренное и дополненное

Минск «Народная асвета» 2013

Правообладатель Народная асвета

УДК 54(075.3=161.1)
ББК 24я721
Е57

Рецензент:

кафедра органической химии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» (доктор химических наук, профессор *А. Э. Щербина*)

Ельницкий, А. П.

Е57 Химия : учеб. для 11-го кл. учреждений общ. сред. образования с рус. яз. обучения / А. П. Ельницкий, Е. И. Шарапа. — 3-е изд., пересмотр. и доп. — Минск : Нар. асвета, 2013. — 318 с. : ил.

ISBN 978-985-03-1960-9.

УДК 54(075.3=161.1)
ББК 24я721

ISBN 978-985-03-1960-9

© Ельницкий А. П., Шарапа Е. И., 2002
© Ельницкий А. П., Шарапа Е. И., 2013, с изменениями
© Оформление. УП «Народная асвета», 2013

Правообладатель Народная асвета

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уважаемые одиннадцатиклассники!

В этом учебном году вы будете изучать важнейший раздел химической науки — органическую химию. Изучение систематического курса органической химии позволит вам сформировать представление о химическом строении и свойствах органических веществ, методах их синтеза и направлениях практического использования. Вы познакомитесь с представителями важнейших классов органических соединений, которые играют исключительно важную роль в нашей жизни. Они входят в состав пищи, являются топливом, из них производят натуральные, искусственные и синтетические волокна, красители, пластмассу, лекарственные вещества и многое другое.

Изучение органических соединений начинается с углеводов, затем рассматриваются функциональные производные углеводов (спирты, фенолы, альдегиды, карбоновые кислоты, амины). Информация, заложенная в основных текстах учебных параграфов, включает сведения о строении молекул органических веществ, номенклатуре, изомерии, физических и химических свойствах, способах получения и применении. Чтобы помочь вам в работе над текстом, новые понятия выделены шрифтом, формулировки определений даны со специальным знаком и красным цветом, а выводы приведены в рамке на цветном фоне. Кроме основного текста, в параграфах имеется и дополнительный материал, который набран мелким шрифтом и отмечен специальным знаком. Информация, содержащаяся в дополнительных текстах, носит разъясняющий или уточняющий характер и будет способствовать развитию вашего интереса к изучаемому предмету.

В рубрике «Интересно знать» приводятся интересные факты из истории развития органической химии, о нахождении веществ в природе, об использовании веществ на производстве и в быту.

После каждого параграфа предлагаются вопросы и задания, типовые расчетные задачи, предназначенные для самостоятельной работы. Они необходимы не только для проверки приобретенных знаний, но и для их активного применения. Выполнение заданий различных видов и различного уровня сложности будет содействовать более качественному усвоению основ органической химии, формированию умений характеризовать и объяснять химические явления, обобщать и систематизировать факты, формулировать выводы.

Рисунки, на которых приведены модели молекул веществ различных классов органических соединений, помогут нагляднее представить их строение. Другие рисунки иллюстрируют процессы, о которых идет речь в тексте, а также свойства веществ, области их применения. Сведения, представленные в

таблицах, носят справочный характер и, как правило, не предназначены для запоминания.

Значительное место в содержании курса отведено химическому эксперименту, который способствует формированию специальных предметных умений работать с веществами, проводить простые химические опыты. Инструкции, необходимые для выполнения лабораторных опытов и практических работ, приводятся в учебнике сразу же после текстов соответствующих параграфов. Необходимо обязательно соблюдать требования безопасности при проведении химического эксперимента в лаборатории.

В Приложении даны обобщающие таблицы химических свойств и способов получения органических соединений изучаемых классов. Использование таких таблиц в учебном процессе позволит вам систематизировать знания о химических свойствах органических веществ, способах их синтеза, химических превращениях углеводородов и их функциональных производных, типах химических реакций.

В книге есть предметный и именной указатели, с помощью которых вы сможете оперативно отыскать в тексте необходимую вам информацию. В конце даны ответы на все расчетные задачи.

В учебнике используются следующие условные обозначения:



— определения и правила;

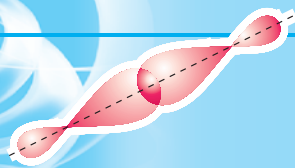


— интересно знать;



— дополнительный материал.

Теория химического строения органических соединений



В настоящее время известно более 60 млн органических соединений. Это многообразие является следствием уникальных свойств углерода. Атомы углерода способны образовывать прочные химические связи — одинарные, двойные и тройные — как друг с другом, так и с другими атомами.

Из органических веществ состоит весь животный и растительный мир нашей планеты. Формы существования живых организмов разнообразны, но их строение и энергия, которая поддерживает их существование, основаны на свойствах органических соединений.

Например, взяв в руки эту книгу, вы затратили энергию. Она была получена в результате расщепления в вашем организме *органического соединения*, например *углевода глюкозы* (рис. 1, а).

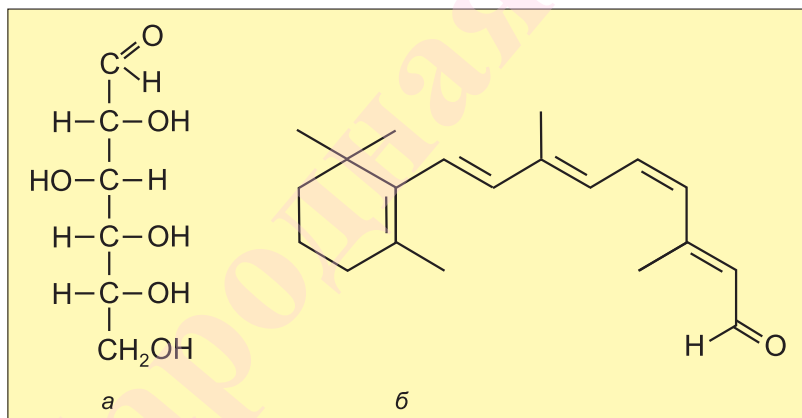


Рис. 1. Структурные формулы молекул глюкозы (а) и ретиналя (б)

Вы читаете эти строчки, следовательно, в ваших глазах произошло превращение энергии видимого света в нервные импульсы, приводящие к появлению изображения этой страницы. Это превращение происходит с помощью зрительного пигмента, в состав которого входит *органическое соединение* — *альдегид ретиналь* (рис. 1, б).

§ 1. Предмет органической химии

Предмет органической химии



Органическую химию определяют как химию углеводов и их производных.

Углеводородами называют простейшие органические соединения, содержащие в составе молекул только атомы углерода и водорода. **Производные углеводов**, в состав которых входят функциональные группы, представляют собой более сложные молекулы.

Все органические соединения обязательно содержат углерод. Кроме углерода, в состав молекул органических соединений входят водород, азот, кислород, реже — сера, фосфор и галогены, например:

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ — этан (углеводород);

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ — этанол (спирт);

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — глицин (аминокислота).

Некоторые соединения углерода, такие как оксиды углерода(II) и (IV), соли угольной кислоты, по характеру свойств не относят к органическим.



Органическая химия изучает состав, строение, свойства и применение органических соединений.

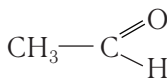
Различают органические соединения *природного* происхождения и *синтетические*.

К соединениям природного происхождения относят органические вещества, содержащиеся в растительных и животных организмах. Например, углеводы (глюкоза, крахмал), жиры (растительные и животные), белки, нуклеиновые кислоты и др.

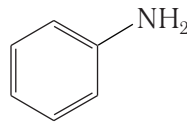
К синтетическим органическим соединениям относят такие, которые синтезируют в лабораториях или на химических заводах, например:



бензол



уксусный альдегид



анилин

Методы изучения органических соединений

Для того чтобы изучить состав, строение и свойства органического вещества, необходимо синтезировать и получить его в чистом виде, без примесей других веществ.

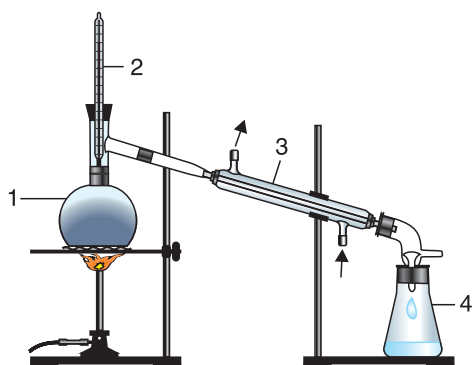


Рис. 2. Схема прибора для перегонки органических соединений: 1 — колба с органическим веществом; 2 — термометр; 3 — холодильник; 4 — колба-приемник

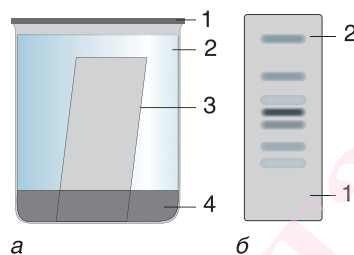


Рис. 3. Тонкослойная хроматография: а — камера для хроматографии (1 — крышка; 2 — стакан; 3 — пластинка для хроматографии; 4 — растворитель); б — образец хроматограммы (1 — линия старта; 2 — линия финиша)

В природных объектах (растениях, животных, природном газе, нефти) и полученные синтетически исследуемые вещества, как правило, содержатся в виде смеси с другими веществами. Поэтому первым этапом является выделение их из смеси веществ. Химики разработали специальные методы, позволяющие получать чистые вещества. Это *перегонка* (рис. 2), *перекристаллизация* и *хроматография*. С первыми двумя из перечисленных методов вы уже знакомы при изучении неорганической химии.

Рассмотрим кратко, что собой представляет метод хроматографии. Один из видов хроматографии основан на различной адсорбции веществ на твердом носителе (силикагель) и вымывании их подходящим растворителем, который называют элюентом. Например, типичная тонкослойная хроматограмма показана на рисунке 3. Один из компонентов смеси, который плохо адсорбируется на силикагеле, активнее перемещается с элюентом и находится сверху пластинки. Компонент, который хорошо адсорбируется, перемещается значительно медленнее.

После получения чистого органического вещества проводится работа по определению его *качественного состава*.



Вам, очевидно, будет интересно узнать, как можно определить, что в состав органического вещества входят углерод и водород, даже в школьной лаборатории. Для этого используется прибор, изображенный на рисунке 4.

Органическое вещество при нагревании окисляют оксидом меди(II) до *углекислого газа* и *воды*. Выделяющаяся при этом вода обнаруживается по превращению безводного сульфата меди(II) в кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ голубого цвета, а образующийся углекислый газ — по помутнению известковой воды:

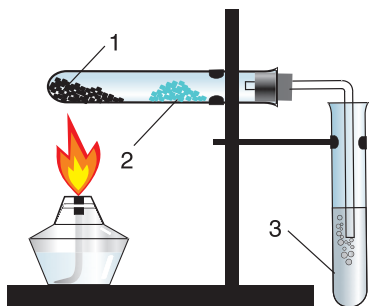


Рис. 4. Схема прибора для качественного определения углерода и водорода в органических веществах: 1 — смесь порошка оксида меди(II) и парафина; 2 — кристаллогидрат сульфата меди(II); 3 — известковая вода

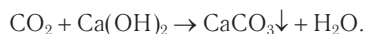
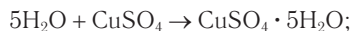


Рис. 5. Современный хромато-масс-спектрометр

такой современный физический метод исследования, как *протонный магнитный резонанс* (ПМР) (рис. 6).



Ядра некоторых атомов, например атомов водорода, имеют *магнитный момент* (спин). Другие атомы, например $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{35}_{17}\text{Cl}$, не имеют спина, а значит, и магнитного момента. В присутствии сильного магнитного поля энергии, связанные с вращением ядер водорода по часовой стрелке (спиновое состояние I) и против нее (спиновое состояние II),

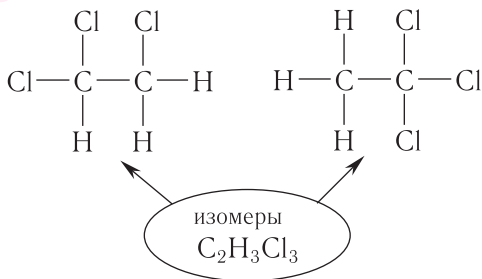


Следующим этапом является определение *количественного состава* соединения, который обычно представляют в виде **молекулярной формулы**.

Качественный и количественный состав органических соединений в настоящее время устанавливают с помощью приборов, называемых *хромато-масс-спектрометрами* (рис. 5).

После установления качественного и количественного состава основным этапом изучения вещества является установление **химического строения вещества**, т. е. порядка соединения атомов в молекулах.

Например, в процессе исследования установлено, что молекулярная формула вещества $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$. Данной формуле соответствуют два вещества разного химического строения:



Для того чтобы установить химическое строение исследуемого вещества, используется

строение исследуемого вещества, используется

не одинаковы, т. е. возникает разность энергий ΔE . Если теперь на молекулу подействовать излучением с частотой, соответствующей энергии ΔE , это вызовет поглощение энергии (*резонанс*), и будут происходить переходы ядер из одного спинового состояния в другое. Так как электронная плотность вокруг ядер каждого типа влияет на ΔE , то для достижения резонанса необходимы различные частоты излучений. Поэтому, изучая распределение частот, необходимых для резонанса различных ядер в молекуле, можно получать спектры, отражающие структуру данной молекулы.

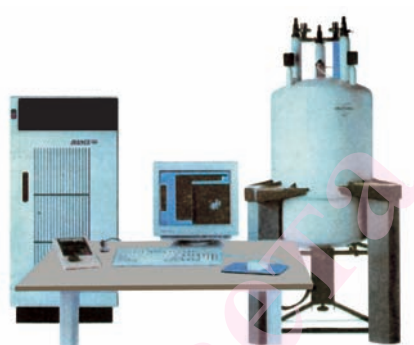


Рис. 6. Спектрометр ПМР

На рисунке 7 приведены спектры ПМР двух различных органических веществ, имеющих одну и ту же молекулярную формулу $C_2H_3Cl_3$. Как видно из приведенных данных, изомеры имеют отличающиеся друг от друга спектры.

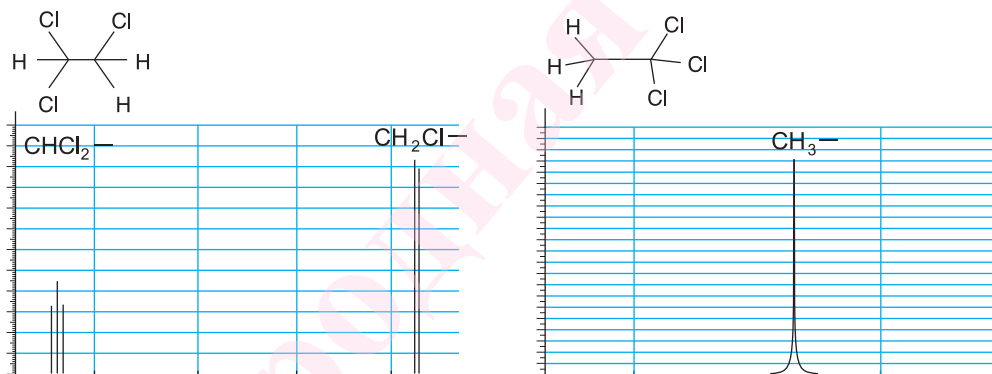


Рис. 7. Спектры ПМР 1,1,2-трихлорэтана и 1,1,1-трихлорэтана

Каждый год химики-органики выделяют из природных источников или синтезируют несколько сотен тысяч новых органических соединений. Вся эта огромная работа ведется не для удовлетворения любопытства ученых, а для решения конкретных задач: разделения на компоненты сложных природных смесей или синтеза индивидуальных соединений, установления их химического и пространственного строения, реакционной способности с целью их практического использования.

Органические соединения используются в производстве строительных материалов, в машиностроении и сельском хозяйстве, медицине, электротехнической

и полупроводниковой промышленности. Без синтетического топлива, моющих средств, полимеров и пластмасс, красителей и т. д. невозможно представить современную жизнь.

Действие органических веществ на живые организмы и другие объекты природы неодинаково. Возросшая средняя продолжительность жизни человека является в том числе и результатом широкого применения различных синтетических лекарственных веществ, большинство из которых представляют собой органические соединения.

В ряде случаев неграмотное использование органических соединений приводит к серьезным экологическим проблемам. Например, ранее применявшийся для борьбы с вредными насекомыми хлорсодержащий инсектицид ДДТ (рис. 8)

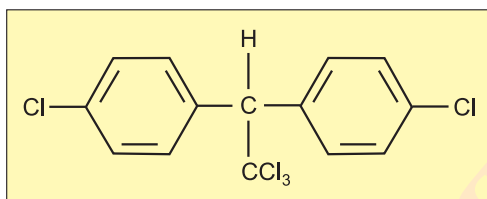


Рис. 8. Структурная формула инсектицида ДДТ

из-за накапливания в живых организмах и медленного разложения в природных условиях оказался очень токсичным. По этим причинам препарат в настоящее время запрещен для использования.

Предполагается, что фторхлоруглеводороды (фреоны), например дифтордихлорметан CF_2Cl_2 , способствуют разрушению озонового слоя атмосферы, защищающего нашу планету от жесткого ультрафиолетового излучения солнца. По этой причине фреоны заменяются на менее опасные летучие насыщенные углеводороды.

Органическая химия изучает состав, строение, свойства и применение органических соединений.

Основными этапами исследования органических веществ являются: синтез, установление химического строения и изучение свойств с целью практического применения.

Вопросы и задания

1. В чем заключается уникальность свойств атомов углерода?
2. Приведите примеры органических веществ, образующихся в живых организмах.
3. Что является предметом изучения органической химии?
4. Приведите примеры синтетических органических веществ.
5. Перечислите известные вам методы очистки органических соединений.

6. Как доказать, что в вазелиновом масле (очищенная высококипящая фракция нефти) содержится углерод и водород? Напишите уравнения соответствующих реакций для вещества с молекулярной формулой $C_{12}H_{26}$.

7. Какими физико-химическими методами можно установить химическое строение органических веществ?

8. Приведите один-два примера экологических проблем, создаваемых при неграмотном использовании некоторых органических соединений.

9. На рисунке 8 приведена формула ДДТ. Укажите число атомов углерода и водорода в этом соединении.

§ 2. Теория химического строения органических соединений

Органические вещества были известны еще в далекой древности. С давних пор человек применял экстракты из растений для лечения болезней, а природные красители — для окраски тканей. Из жира получали мыло, а способы приготовления уксуса и спиртных напитков знали во всех древних странах.

Период до XVIII в. называют *алхимическим*: алхимики искали некий философский камень, способный превращать любые металлы в золото (*алхимия*) или излечивать все болезни (*ятрохимия*). В течение этого периода были разработаны основные лабораторные приборы, усовершенствованы методы очистки органических веществ (кристаллизация, перегонка), расширено практическое использование химии.

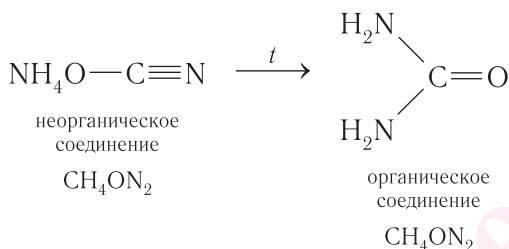
Как отдельная наука органическая химия сложилась в начале XIX в., когда ученые начали систематическое изучение органических веществ, выделяемых в то время из живых организмов. Вначале считали, что органические вещества можно получать только из объектов живой природы под влиянием особой «жизненной силы». Это учение о «жизненной силе» называют *витализмом*. Долгое время химики не могли получить органические соединения из неорганических веществ. Одним из первых такой синтез осуществил немецкий химик Ф. Велер.

Фридрих Велер
(1800—1882)

Немецкий химик. Работал как в неорганической, так и в органической химии. Впервые получил природное органическое соединение из неорганических веществ.



В результате превращения неорганического соединения (цианата аммония) он получил органическое вещество — мочеви́ну:



В последующие годы синтеза органических соединений из неорганических осуществили А. Кольбе, М. Бертло и А. М. Бутлеров.

К началу XIX в. было проведено большое число исследований, выделено в чистом виде и изучено много органических веществ, входящих в состав человеческого организма, растений, продуктов питания. Число изученных веществ приближалось к нескольким сотням, но никакой связи между их строением и свойствами установлено не было. Тем не менее стало известно, что в состав большинства органических веществ входят элементы углерод, водород, кислород, а некоторые из них содержат атомы азота и др.

В первой половине XIX в. с ростом числа экспериментальных исследований начался процесс преобразования органической химии из науки описательной в науку, стремящуюся вскрыть подлинную сущность органических веществ, объяснить причины их своеобразия, закономерности их превращений.

Особенно трудно было во многих случаях объяснить существование изомерных соединений и классифицировать их. Единственно разумное объяснение, которое можно было дать явлению изомерии, — это признать, что молекулы изомеров имеют различное строение. Термины «строение», «структура» ввел русский ученый А. М. Бутлеров. Он утверждал, что всякое изменение в структуре молекул неизбежно влечет за собой изменение их свойств.

К этому времени уже были сделаны серьезные предпосылки для создания теории химического строения. Благодаря исследованиям А. Кольбе и А. Купера было показано, что углерод является четырехвалентным, а его атомы способны соединяться друг с другом с образованием устойчивых веществ. Немецкий химик Ф. Кекуле предложил циклическое строение молекулы бензола.

А. М. Бутлеров заявил о своей работе во время доклада на съезде немецких естествоиспытателей в 1861 г.: «Способность атомов соединяться друг с другом различна. Особенно интересен углерод, который, по мнению Кекуле, является четырехвалентным. Если представить валентность в виде

Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886)

Русский химик. Один из создателей теории химического строения органических соединений. Осуществил первый синтез глюкозы из формальдегида в присутствии гидроксида кальция.



щупальцев, с помощью которых атомы связываются между собой, то нельзя не отметить, что способ связи отражается на свойствах соответствующих соединений».

В знаменитом учебнике «Введение к полному изучению органической химии» (1864 г.) А. М. Бутлеров систематизировал и развил свои обоснования и выводы, которые в последующие годы нашли полное признание у химиков всего мира.

В настоящее время **теорию химического строения органических соединений** можно кратко сформулировать в **следующих** основных положениях.

1. *Атомы в молекулах органических веществ соединяются друг с другом в определенной последовательности, согласно их валентности.* Валентность углерода в молекулах органических соединений всегда равна 4, водорода и галогенов — 1, кислорода — 2 (табл. 1).

Таблица 1. Валентности некоторых атомов элементов
в органических соединениях

Элемент	Валентность	Простейшее органическое соединение	Название
Углерод Водород	4 1	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	Метан
Кислород	2	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} $	Метаналь (муравьиный альдегид, формальдегид)

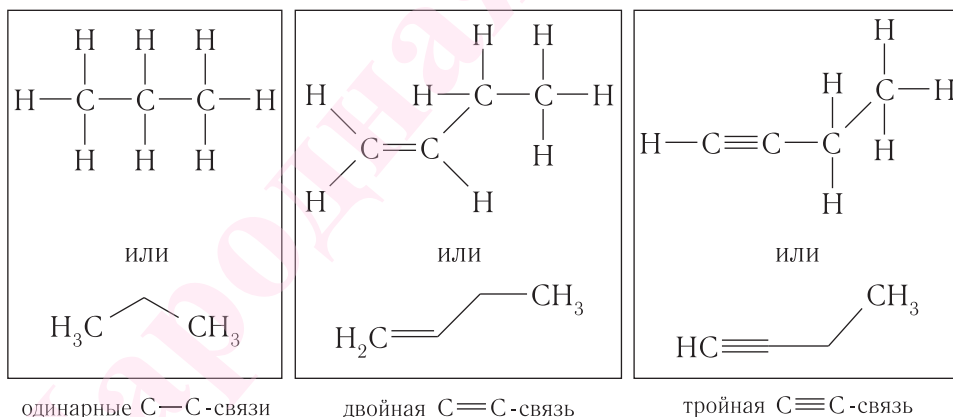
Продолжение

Элемент	Валентность	Простейшее органическое соединение	Название
Азот	3	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}-\text{C}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	Метанамин (метиламин)
Галогены	1	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array} $	Хлорметан

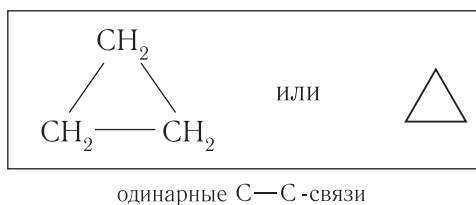
Основой скелета органических веществ являются атомы углерода. Они соединяются друг с другом с помощью одинарных или кратных (двойных или тройных) углерод-углеродных химических связей, образуя цепи (углеродный скелет).

Углеродные цепи могут быть *линейными* и *циклическими*, например:

линейные цепи атомов углерода



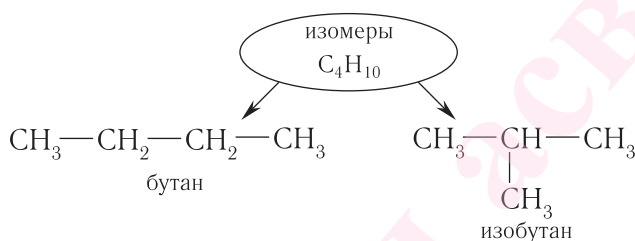
циклическое строение цепей атомов углерода



2. Свойства веществ зависят не только от качественного и количественного состава, но и от порядка соединения атомов в молекулах.

Порядок, или последовательность, соединения атомов в молекулах А. М. Бутлеров назвал *структурой* или *химическим строением*. Для изображения химического строения органических веществ используют *структурные формулы*.

Существуют вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но различный порядок соединения атомов и в силу этого различные свойства. Например, строение веществ состава C_4H_{10} можно выразить двумя различными структурными формулами:



Вещества, имеющие одинаковый состав, но различное строение, называют *изомерами*.

3. В молекулах органических веществ атомы и группы атомов взаимно влияют друг на друга.

Взаимное влияние бензольного кольца и аминогруппы в молекуле анилина отражается на химических свойствах анилина. Происходит ослабление основных свойств анилина $C_6H_5NH_2$ по сравнению с основными свойствами метиламина CH_3NH_2 из-за перекрывания *p*-орбитали (свободной электронной пары атома азота) с π -электронным облаком бензольного кольца (рис. 9). Такое смещение электронной плотности от атома азота аминогруппы, в свою очередь, облегчает реакции замещения атомов водорода в положениях 2, 4, 6 бензольного кольца.

Теория химического строения органических веществ не является неизменным и догматическим постулатом. В настоящее время теория химического строения, опирающаяся на успехи в области изучения механизмов химических реакций и физико-химических методов исследования органических соединений, является фундаментом дальнейшего развития и углубления наших представлений в области органической химии.

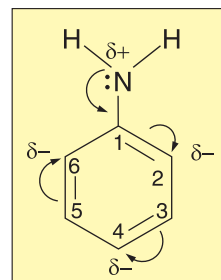


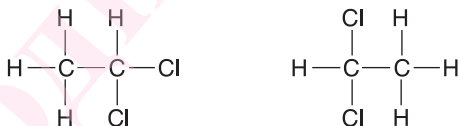
Рис. 9. Схема смещения электронной плотности в молекуле анилина

Основные положения теории химического строения органических соединений:

- в молекулах органических соединений атомы соединяются в соответствии с их валентностью;
- свойства веществ зависят от их химического строения;
- атомы и группы атомов взаимно влияют друг на друга.

Вопросы и задания

1. Приведите примеры органических веществ, известных человечеству с древних времен.
2. Разъясните положительные стороны алхимического периода развития органической химии.
3. Перечислите фамилии ученых, внесших наибольший вклад в создание и развитие теории химического строения органических веществ.
4. Объясните сущность понятия «химическое строение вещества».
5. Укажите валентности атомов углерода и кислорода в органических соединениях.
6. Какие факторы влияют на физические и химические свойства органического соединения?
7. Приведите электронную формулу молекулы метиламина.
8. Составьте структурные формулы веществ линейного и циклического строения с одинарными связями, в молекулах которых содержится пять атомов углерода.
9. Попробуйте написать формулы двух веществ разного химического строения с молекулярной формулой $C_2H_4Cl_2$. Помните, что формулы такого вида



представляют собой изображение одного и того же вещества.

§ 3. Химические связи в органических соединениях

Образование химической связи

Вы уже знакомы с типами и способами образования химической связи, поэтому в начале параграфа кратко повторим основные положения.

Основным типом химической связи в органических соединениях является **ковалентная связь**.

Ковалентная связь в химических соединениях возникает в результате обобществления электронов с образованием общей электронной пары между двумя атомами. Распределение электронной плотности при **перекрывании** *s*-орбиталей и образовании ковалентной связи в **молекуле водорода** показано на рисунке 10.

При сближении двух атомов водорода и образовании химической связи между ними сила отталкивания ядер друг от друга уменьшается, поскольку их разделяет область с повышенной вероятностью нахождения электронов. Возникают электростатические силы, удерживающие ядра на определенном расстоянии друг от друга за счет кулоновского взаимодействия положительно заряженных ядер и отрицательно заряженного электронного облака в межъядерной области.

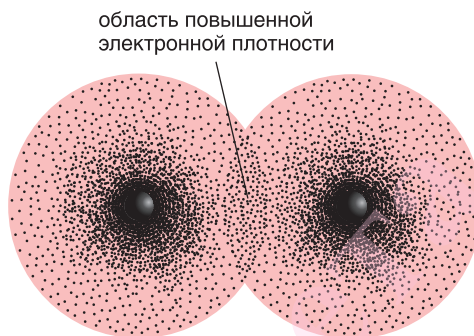


Рис. 10. Схема перекрывания s -орбиталей

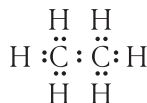
! Электронная пара образовавшейся химической связи принадлежит одновременно обоим ядрам.

Аналогично образованию связи в молекуле водорода происходит образование углерод-углеродных связей в органических соединениях, например в молекуле этана. Перекрывание орбиталей в молекуле этана происходит по межъядерной оси, проходящей через условные центры двух атомов. Такого типа связи в органических соединениях называют **сигма-связями (σ -связь)** (рис. 11). Особенностью строения σ -связи является повышенная электронная плотность в области между двумя ядрами.

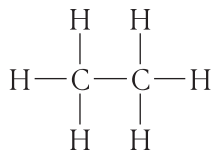


Рис. 11. Схематическое изображение образования σ -связи перекрыванием орбиталей

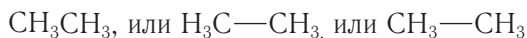
Обобществленную пару электронов ковалентной связи $C-C$ изображают двумя точками в *электронной* формуле. Например, электронная формула молекулы этана:



В *графической (структурной)* формуле этана пару электронов между двумя атомами углерода или между атомами углерода и водорода изображают в виде черточек:



Часто используют сокращенные структурные формулы, в которых химическую связь между атомами углерода и водорода не изображают, а иногда не изображают и связь между атомами углерода, как это видно на примере формул этана:



Последний способ изображения химической связи в молекуле этана не должен ввести вас в заблуждение: показана связь между двумя атомами углерода!

Другой тип химической связи — **пи-связь (π-связь)** (рис. 12). Химическая связь такого типа образуется за счет бокового перекрывания *p*-орбиталей. Перекрывание происходит не вдоль оси, соединяющей условные центры атомов, а по обе стороны от нее.

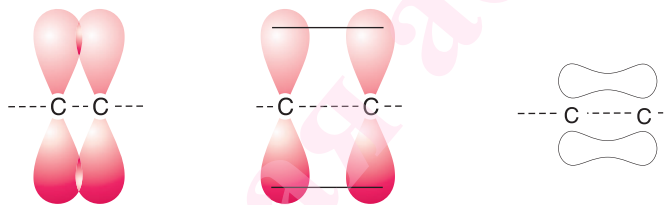
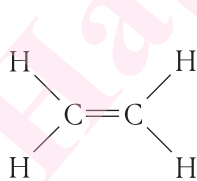


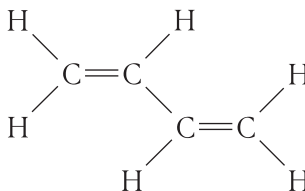
Рис. 12. Различные способы схематического изображения образования π-связи перекрыванием *p*-орбиталей

π-Связь образуется между атомами, уже связанными σ-связью, поэтому связь такого типа называют *двойной*. Такие связи характеризуются повышенной электронной плотностью.

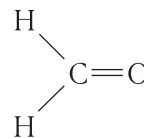
Двойные связи содержатся в *алкенах*, *диенах*, а также в *карбонильных соединениях*:



этилен

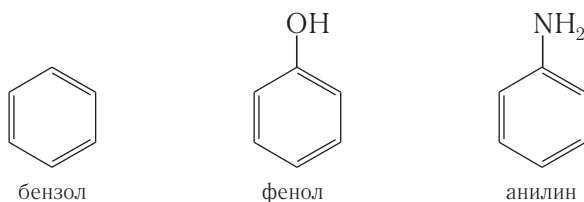


бутадиен-1,3



формальдегид

Образование π-связей происходит и в молекулах, содержащих бензольные кольца:



Существуют также органические соединения, в молекулах которых между соседними атомами имеется одна σ -связь и две π -связи. Связь такого типа, например в молекуле ацетилена, называют *тройной*:



Образование тройной связи и химических связей в молекуле бензола будет рассмотрено позже, в соответствующих параграфах.

Если ковалентная связь образуется между одинаковыми атомами, например между атомами углерода в молекуле этана, вероятность нахождения электронной пары в области пространства между ядрами приблизительно одинакова для каждого из этих атомов. Образующуюся ковалентную связь называют **неполярной**.

Если связь образована между атомами различной электроотрицательности ($\text{A} - \text{B}$) (рис. 13), то электронная плотность смещается в сторону атома с большей электроотрицательностью (атом **В**). Ковалентную связь такого типа называют **полярной**. В этом случае атом **В** приобретает частичный отрицательный заряд δ^- , а атом **А** — частичный положительный заряд δ^+ , при этом молекула остается электронейтральной (греческая буква δ (дельта) обозначает заряд меньше единицы). Большей электроотрицательностью по сравнению с углеродом обладают, например, атомы азота, кислорода и фтора (табл. 2).

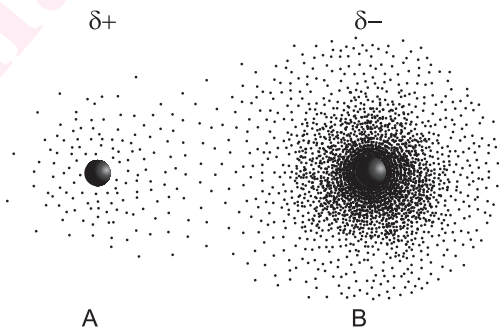
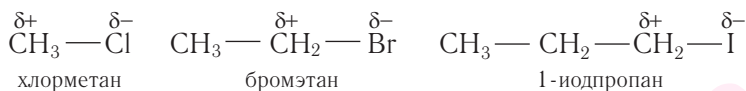


Рис. 13. Схематическое изображение полярной связи

Таблица 2. Относительные электроотрицательности некоторых элементов

Элемент	Н	С	Н	О	Ф	Cl	Br
Величина	2,10	2,50	3,07	3,50	4,10	2,83	2,74

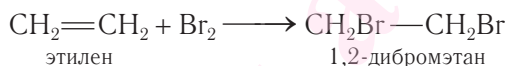
Полярные ковалентные связи характерны, например, для галогеналканов:



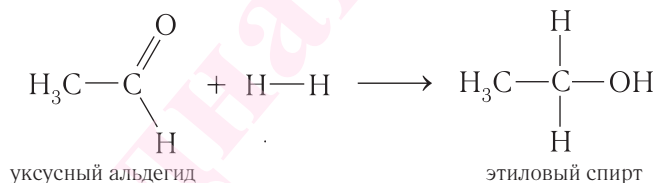
Различная электроотрицательность атомов является только одной из многих причин неравномерного распределения электронной плотности в органических соединениях.

Химические связи и реакции органических соединений

В реакциях органических соединений происходит разрыв старых химических связей и образование новых. Например, в случае реакций присоединения брома к алкенам происходит разрыв π -связи в молекуле алкена и образование двух новых σ -связей $\text{C}-\text{Br}$:

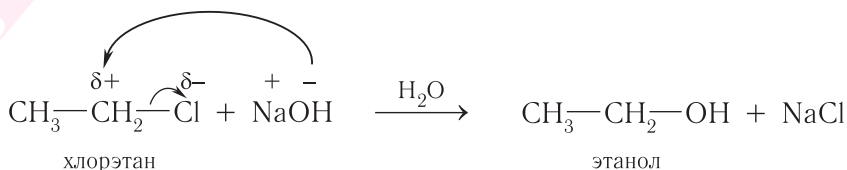


Аналогично происходит разрыв двойной связи альдегидной группы в случае карбонильных соединений:



В большинстве случаев образование новых химических связей определяют электростатические взаимодействия. Например, *группы атомов, имеющие частичный отрицательный заряд (избыток электронов), предпочитают взаимодействуют с атомами молекул, имеющими частичный положительный заряд (недостаток электронов).*

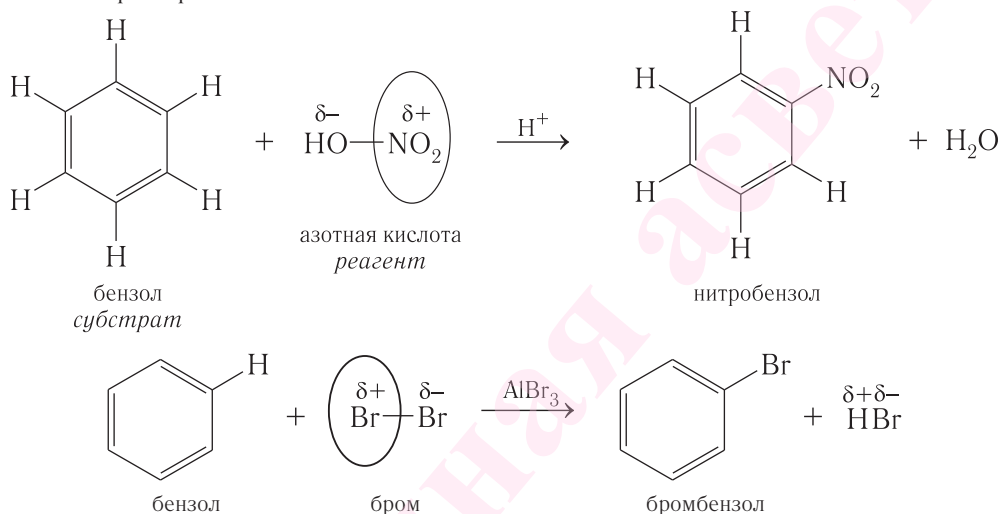
Рассмотрим в качестве примера взаимодействие галогеналканов с водными растворами щелочей. В реакции между хлорэтаном и гидроксидом натрия образуется этанол:



В данном примере взаимодействие частицы с отрицательным зарядом (OH^-) приводит к образованию новой связи с атомом углерода молекулы хлорэтана, имеющим частичный положительный заряд, и к одновременному разрыву связи $\text{C}-\text{Cl}$.

Ароматические соединения характеризуются повышенной электронной плотностью бензольного кольца, поэтому реакции замещения атомов водорода кольца проходят с участием частиц с положительным зарядом.

Например:



Для органических соединений характерны в основном ковалентные химические связи. В органических соединениях существуют одинарные и кратные (двойные и тройные) ковалентные химические связи.

При химических реакциях образование новых связей часто определяется электростатическими взаимодействиями.

Вопросы и задания

1. Объясните образование ковалентной связи. За счет чего она возникает?
2. Какая связь называется неполярной?
3. Составьте электронную формулу молекулы этана.
4. Охарактеризуйте типы химических связей в молекулах метана и этена (этилена).
5. Укажите основное различие σ - и π -связи.
6. Приведите два примера органических соединений (структурные формулы), содержащих одинарные $\text{C}-\text{C}$ -связи.

7. Приведите структурные формулы двух органических соединений, содержащих двойные связи.
8. Приведите по одному примеру органических соединений с полярными и неполярными ковалентными связями.
9. Предложите структурную формулу конечного продукта взаимодействия серной кислоты с бензолом. (Если в структурной формуле конечного продукта имеется связь C—S, поздравьте себя с успехами в изучении органической химии.)

§ 4. Классификация органических соединений

Органические соединения в зависимости от строения углеродной цепи можно классифицировать на *ациклические* и *циклические* (рис. 14).

К ациклическим (алифатическим) относят органические соединения с открытой цепью атомов, чаще всего атомов углерода, однако в цепи могут быть атомы других элементов. Например, сокращенные структурные формулы представителей разных классов алифатических соединений:

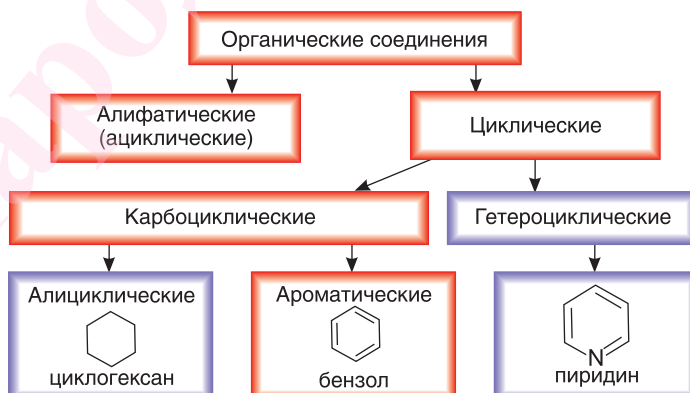
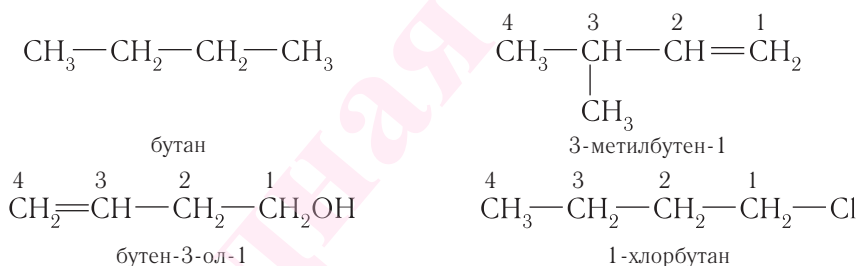
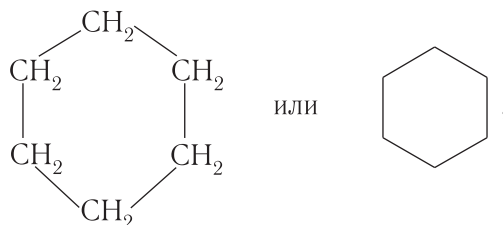
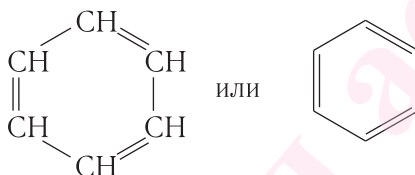


Рис. 14. Классификация органических соединений

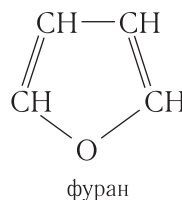
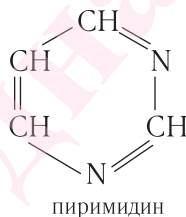
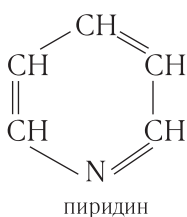
Циклические соединения разделяют на *карбоциклические* и *гетероциклические*. В карбоциклических соединениях углеродный скелет построен только из атомов углерода. Карбоциклические, в свою очередь, подразделяют на *алициклические*, например циклогексан:



и *ароматические*, например бензол:



В гетероциклических соединениях в цикле вместо атомов углерода могут находиться один или несколько атомов других элементов (гетероатомов), например:

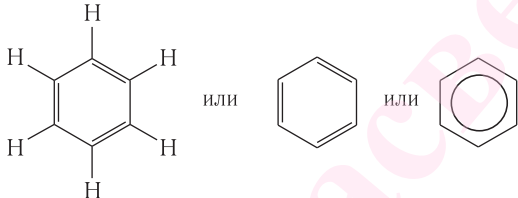


В зависимости от наличия или отсутствия функциональных групп органические соединения можно классифицировать на *углеводороды* (табл. 3) и *функциональные производные углеводородов*.

Таблица 3. Классификация углеводородов

Название класса	Простейший представитель	
	Структурная формула	Название ¹
Алканы	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	Метан

Продолжение

Название класса	Простейший представитель	
	Структурная формула	Название ¹
Алкены	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} \quad \text{или} \quad \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	Этен (этилен)
Диены	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Бутадиен-1,3
Алкины	$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \quad \text{или} \quad \text{HC} \equiv \text{CH}$	Этин (ацетилен)
Ароматические углеводороды		Бензол

¹ Названия даны по систематической номенклатуре ИЮПАК (в скобках приведены тривиальные названия).

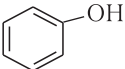
В зависимости от типа химической связи между атомами углерода соединения разделяют на *насыщенные*, *ненасыщенные* и *ароматические*.

Углеводороды, имеющие в углеродной цепи только одинарные С—С-связи, называют насыщенными. К ним относятся *алканы* и *циклоалканы*. Углеводороды, имеющие в составе молекул двойные или тройные (кратные) связи, называют ненасыщенными: *алкены*, *алкины*, *диены*.

Соединения, содержащие функциональные группы, приведены в таблице 4.

! Функциональная группа — это атом или группа атомов, определяющие наиболее характерные химические свойства и принадлежность к данному классу органических соединений.

Таблица 4. Классификация соединений с функциональными группами

Название класса	Простейший представитель			
	Формула	Название	Функциональная группа	Название группы
Спирты	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	Метанол	$-\text{OH}$	Гидроксильная
Фенолы		Фенол	$-\text{OH}$	Гидроксильная

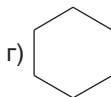
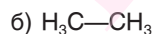
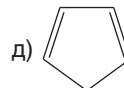
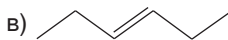
Продолжение

Название класса	Простейший представитель			
	Формула	Название	Функциональная группа	Название группы
Альдегиды	$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	Метаналь (муравьиный альдегид, формальдегид)	$-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	Альдегидная
Карбоновые кислоты	$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	Метановая (муравьиная) кислота	$-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	Карбоксильная
Амины	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	Метанамин (метиламин)	$-\text{NH}_2$	Амино
Аминокислоты	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	Глицин (аминоуксусная кислота)	$-\text{NH}_2$ $-\text{COOH}$	Амино Карбоксильная

Органические соединения в зависимости от строения углеродной цепи можно разделить на ациклические и циклические, в зависимости от присутствия или отсутствия функциональной группы — на углеводороды и их функциональные производные.

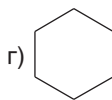
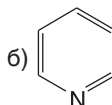
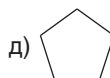
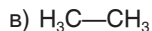
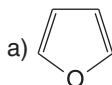
Вопросы и задания

1. На основании каких признаков классифицируют органические соединения?
2. Как разделяют органические соединения в зависимости от типа химической связи между атомами углерода?
3. Какие из органических соединений:



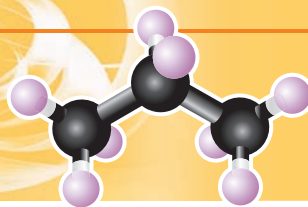
относят к ациклическим соединениям?

4. Выберите из приведенных формул соединений те, которые относятся к карбоциклическим органическим соединениям:



5. Приведите названия классов углеводородов.
6. Дайте определение функциональной группы.
7. Выпишите в тетрадь все известные вам функциональные группы. Приведите их названия.
8. Изобразите структурную формулу молекулы пиридина, относящегося, как и бензол, к ароматическим соединениям.
9. Приведите структурные формулы двух карбоциклических соединений: циклогексана и бензола. Составьте их молекулярные формулы.
10. Пользуясь изображением структурной формулы пиримидина (см. с. 23), попытайтесь показать его изомеры циклического шестичленного строения с тремя двойными связями.

Насыщенные углеводороды



! Углеводородами называют органические соединения, в составе молекул которых находятся атомы углерода и водорода.

В зависимости от типа химической связи углеводороды разделяют на насыщенные, ненасыщенные и ароматические органические соединения.

К *насыщенным* относят углеводороды *ациклического* (незамкнутые цепи атомов углерода) и *циклического* (замкнутые цепи) строения (табл. 5).

Таблица 5. Некоторые представители насыщенных углеводородов

Алканы		Циклоалканы	
Структурная формула	Название	Структурная формула	Название
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	Метан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \text{ — } \text{CH}_2 \end{array} $	Циклопропан
$ \begin{array}{ccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & -\text{H} \\ & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} $	Пропан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array} $	Циклогексан

§ 5. Насыщенные углеводороды (алканы). Строение алканов

! Насыщенными углеводородами называют органические соединения, в составе молекул которых содержатся только одинарные С—С-связи.

Общее название углеводородов алифатического ряда по номенклатуре ИЮПАК (англ. IUPAC) — **алканы**.

Алканы в природе

Наиболее часто встречающимся в естественных условиях насыщенным углеводородом является **метан**. Метан — бесцветный газ, легче воздуха, не



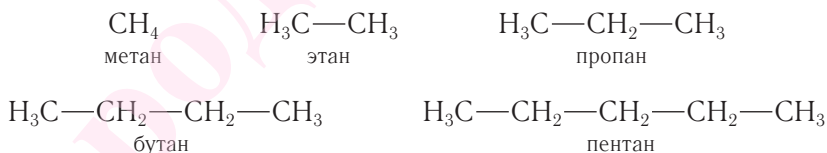
Рис. 15. Восковое покрытие листа растения

имеющий запаха. Образуется в природных условиях при разложении без доступа воздуха остатков растительных и животных организмов. В небольших количествах выделяется в заболоченных водоемах, отсюда и другое название — *болотный газ*. В значительных количествах метан вместе с этаном, пропаном и бутаном содержится в попутных газах добычи нефти, а также в угольных пластах. Самое большое количество метана — в природном газе, его содержание может достигать 95 %. Другим источником алканов является нефть.

Высшие алканы (более шестнадцати атомов углерода) входят в состав пчелиного воска, восковых покрытий листьев (рис. 15), плодов и семян растений. В больших количествах высокомолекулярные твердые углеводороды встречаются в природе в виде *озокерита* (содержание его в песках и известняках от 4 до 16 %).

Строение

Насыщенные углеводороды образуют ряд, в котором любой член ряда отличается от другого на одну или несколько групп атомов — CH_2 —, которая называется **гомологической разностью**. Такой ряд углеводородов называют **гомологическим**, а члены гомологического ряда — **гомологами**. Например, гомологический ряд насыщенных углеводородов неразветвленного строения от C_1 до C_5 :



Состав соединений гомологического ряда насыщенных углеводородов можно выразить общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Буква n показывает число атомов углерода, которые содержатся в молекуле конкретного углеводорода. Например, в молекуле гексана содержится шесть атомов углерода. Следовательно, молекулярная формула гексана C_6H_{14} .



Общая формула алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Электронное и пространственное строение насыщенных углеводородов рассмотрим вначале на примере метана. Молекулярная формула метана CH_4 .

Ковалентные связи между атомом углерода и атомами водорода называются σ -связями, являются равноценными и осуществляются общими для этих атомов электронными парами.

В электронной формуле метана (рис. 16, а) валентные связывающие электроны показаны в виде точек. У атома углерода на внешнем энергетическом уровне находится восемь электронов (октет), а у каждого атома водорода в молекуле метана — два электрона.

Каждая химическая связь, условно изображаемая черточкой при записи структурной формулы, символизирует пару электронов (рис. 16, б).

Приведенная структурная формула не отражает пространственное строение молекулы метана. Установлено, что молекула метана имеет тетраэдрическое строение. Если представить атом углерода в центре правильного тетраэдра, тогда атомы водорода будут находиться в вершинах этого тетраэдра (рис. 17).

Валентные углы связей в этом случае оказываются равными $109^{\circ}28'$, что подтверждается экспериментальными данными.

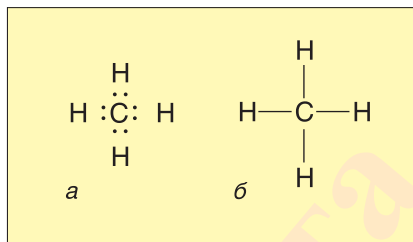


Рис. 16. Электронная (а) и графическая (б) формулы молекулы метана

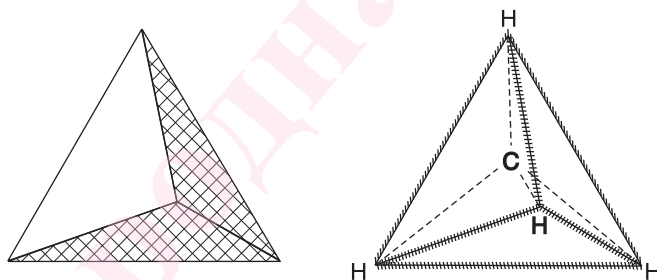


Рис. 17. Тетраэдрическое строение молекулы метана



Тетраэдрическое расположение связей обусловлено минимальным взаимным отталкиванием электронных облаков связей C—H.

Масштабная и шаростержневая модели молекулы метана показаны на рисунке 18.

Электронное строение других насыщенных углеводородов сходно с электронным строением метана. Например, электронная и структурная формулы этана:

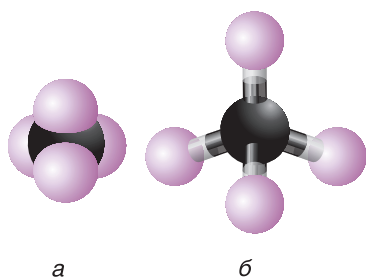
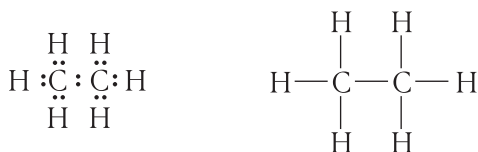


Рис. 18. Масштабная (а) и шаростержневая (б) модели молекулы метана



Пространственное строение гомологов метана рассмотрим на примере молекулы пропана. Тетраэдрическое расположение связей вокруг атома углерода характерно и для связей в молекуле пропана и других алканов. Так как углы между химическими связями у насыщенных углеводородов равны приблизительно 109° , то, начиная с молекулы пропана, атомы углерода расположены не по прямой линии, а зигзагообразно (рис. 19).

Особенностью одинарной связи между атомами углерода является возможность свободного вращения атомов или групп атомов вокруг этой связи. Поэтому углеродная цепь алканов может принимать различную форму (изображение в виде скелета связей):

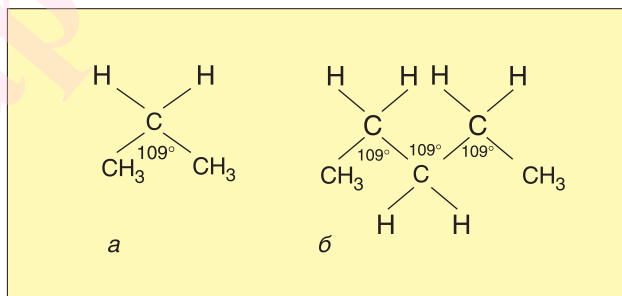
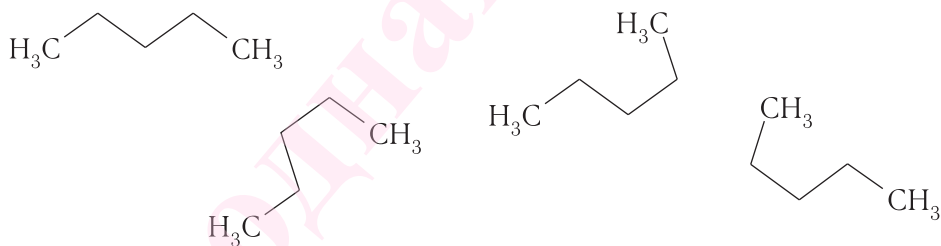


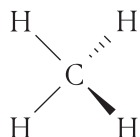
Рис. 19. Схема пространственного строения гомологов метана: а — пропана; б — пентана

Длина углерод-углеродной $C—C$ -связи в молекулах алканов равна 0,154 нм.

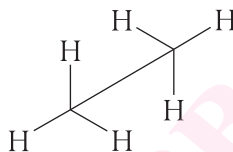


Длина $C—C$ -связи равна 0,154 нм.

В органической химии пространственное строение молекул органических соединений изображают иногда особым образом, что показано на примере молекул метана и этана:



метан



этан

При пространственном изображении связей в молекуле метана в одной плоскости располагают два атома водорода и атом углерода. Оставшиеся два атома водорода не могут находиться в этой плоскости. Темный клин  означает связи, выступающие над плоскостью рисунка и направленные в сторону читателя, а штрихованный  — связи, уходящие за плоскость рисунка; обычные линии показывают связи, лежащие в плоскости рисунка.

Шаростержневые и масштабные модели молекул некоторых насыщенных углеводородов показаны на рисунках 20 и 21.

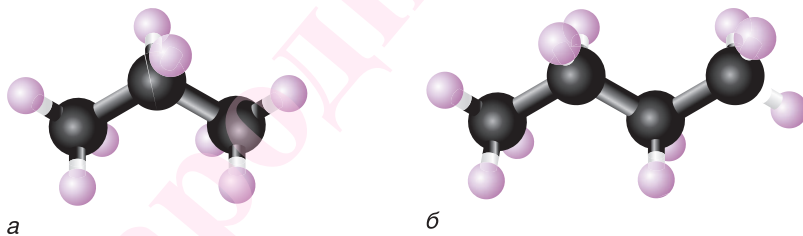


Рис. 20. Шаростержневые модели молекул пропана (а) и бутана (б)

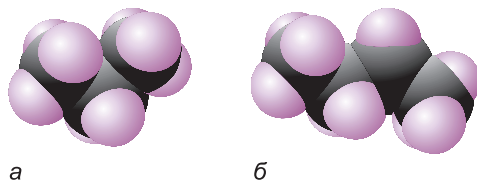


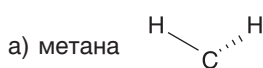
Рис. 21. Масштабные модели молекул пропана (а) и бутана (б)

Общая формула насыщенных углеводородов C_nH_{2n+2} . Длина C—C-связи равна 0,154 нм.

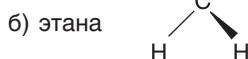
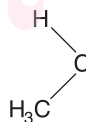
Для метана и его гомологов характерно тетраэдрическое расположение связей у атомов углерода.

Вопросы и задания

1. Приведите классификацию углеводородов.
2. Охарактеризуйте химические связи в молекулах метана и этана.
3. Где в природных условиях встречается метан?
4. Составьте электронную формулу молекулы метана.
5. Раскройте сущность понятия «гомологический ряд».
6. Определите число σ -связей в молекуле пропана.
7. Объясните, почему углеродная цепь молекул алканов может принимать различную форму в пространстве.
8. Изобразите пространственное строение следующих соединений, добавив необходимые фрагменты:

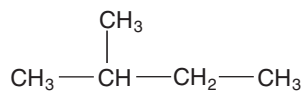
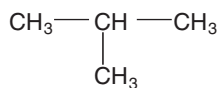
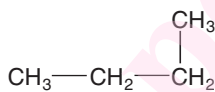
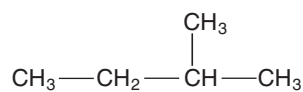
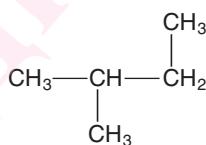
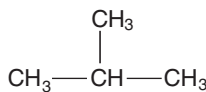


в) пропана



9. Вычислите массовую долю углерода в молекуле бутана C_4H_{10} .

10. Определите число органических веществ, формулы которых изображены:

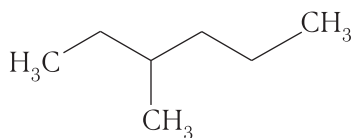


§ 6. Номенклатура алканов

Углеводороды могут иметь неразветвленные цепи атомов углерода:



или разветвленные цепи углеродных атомов:



3-метилгексан

Систематические названия насыщенных углеводородов с неразветвленной цепью углеродных атомов по номенклатуре ИЮПАК образуют добавлением суффикса **-ан** к греческим названиям чисел, указывающим число атомов углерода в составе молекул алкана (табл. 6).

Тривиальные названия алканов: с одним атомом углерода — **метан**, двумя — **этан**, тремя — **пропан** и четырьмя атомами углерода — **бутан** — не образованы от греческих названий чисел. Однако эти названия заканчиваются на **-ан**, поэтому их относят к полусистематическим названиям.

Таблица 6. Названия некоторых алканов

Алкан	Молекулярная формула	Название алкана
CH_4	CH_4	Метан
CH_3CH_3	C_2H_6	Этан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_3H_8	Пропан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	C_4H_{10}	Бутан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	C_5H_{12}	Пентан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	C_6H_{14}	Гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	C_7H_{16}	Гептан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	C_8H_{18}	Октан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	C_9H_{20}	Нонан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан

Группы атомов, например CH_3 — или CH_3CH_2 — и т. д., в органической химии имеют названия, образованные от названий соответствующих алканов: суффикс **-ан** в названии исходного алкана меняют на суффикс **-ил**. Их общее название — **алкильные группы (алкилы)**, раньше их называли *алкильными радикалами* или просто *радикалами*.

Примеры названий некоторых алкильных групп приведены в таблице 7.

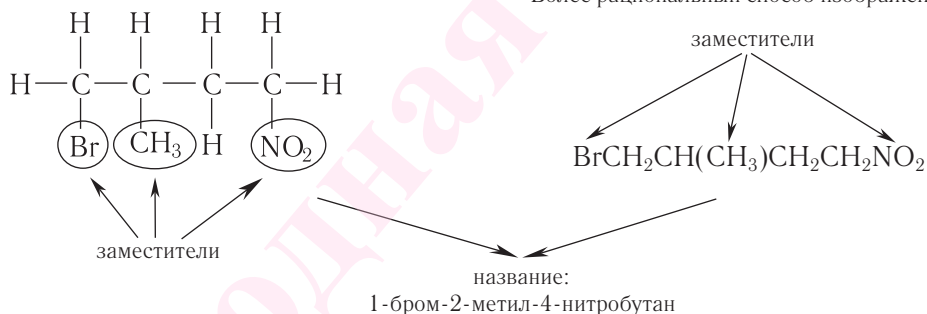
Таблица 7. Названия некоторых алкильных групп

Группа атомов как часть молекулы	Название алкильной группы
$\text{CH}_3\text{—}$	Метил
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$	Этил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	Пропил
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C—CH—CH}_3 \\ \end{array}$	Изопропил

Названия «пропил» (C_3) или «бутил» (C_4) обозначают группу атомов с **неразветвленной цепью** атомов углерода.

Соединения с **разветвленной цепью** углеродных атомов рассматривают как производные углеводорода с неразветвленной цепью. В цепи атомов углерода вместо атомов водорода могут находиться алкильные группы, атомы галогенов, нитрогруппа или другие группы. Их называют *заместителями*.

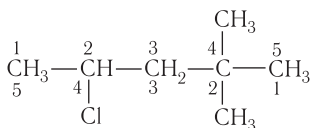
Более рациональный способ изображения:



Основу названия таких соединений определяет наиболее длинная цепь атомов углерода, которую в случае одного-двух заместителей нумеруют арабскими цифрами, начиная с того конца, ближе к которому находится заместитель. Например:

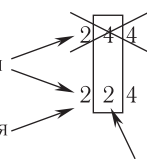


При большем числе заместителей для составления правильного названия поступают так: нумеруют самую длинную цепь справа налево и слева направо, обозначая каждый раз цифрами положение заместителей:



цифры не отличаются

правильная нумерация



отличающаяся цифра и наименьшая

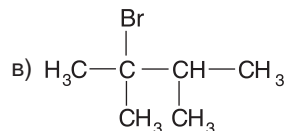
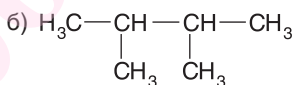
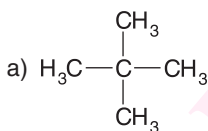
При сравнении положений заместителей в обеих комбинациях предпочтение отдается той, в которой первая отличающаяся цифра является наименьшей. Таким образом, правильным названием рассматриваемого углеводорода является 2,2-диметил-4-хлорпентан.

Заместители в названии соединений приводятся (через дефис) в алфавитном порядке по первой букве их названий (префиксы «ди», «три», «изо» и др. не учитываются).

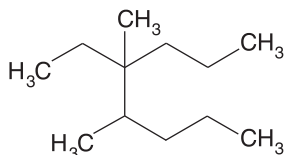
Основу названия алканов с разветвленной цепью определяет наиболее длинная цепь атомов углерода, которую нумеруют арабскими цифрами, начиная с того конца, ближе к которому находится заместитель.

Вопросы и задания

1. Приведите названия алканов, содержащих в своем составе три и четыре атома углерода.
2. Составьте структурные формулы изобутана и 2-метилпентана.
3. Приведите названия алкильных групп с одним и двумя атомами углерода.
4. Приведите сокращенные структурные формулы ближайших гомологов пропана с неразветвленной углеродной цепью.
5. Приведите названия соединений следующей структуры в соответствии с рекомендациями номенклатуры ИЮПАК:



6. Составьте структурные формулы следующих алканов: а) 2-метилбутана; б) 2,2,4-триметилпентана; в) 2-метил-3-этилгексана.
7. Определите молекулярную формулу алкана, если его молярная масса 86 г/моль.
8. Приведена структурная формула органического соединения:



Укажите самую длинную цепь атомов углерода.

9. При сжигании углеводородов в избытке кислорода образуются оксид углерода(IV) и вода. Составьте уравнение реакции горения этана.

10. Напишите структурную формулу алкана, массовая доля углерода в котором равна 0,8372.

§ 7. Изомерия и физические свойства алканов

Изомерия

Для органической химии характерно многообразие соединений и разнообразие их свойств. Одной из причин этого является *изомерия*.



Явление существования разных соединений, имеющих один и тот же качественный и количественный состав, но различный порядок соединения атомов в молекулах (различное химическое строение), называют изомерией.

Изомерия возникает при различном порядке связывания атомов или групп атомов с образованием разветвленных углеродных цепей. Изомерия у алканов начинается с бутана (рис. 22).

Приведенные различные структурные формулы веществ, соответствующие одной и той же молекулярной формуле C_4H_{10} , отражают разное химическое строение этих веществ. В одной из них центральный атом углерода связан с тремя соседними атомами углерода, в другой — только с двумя атомами углерода:

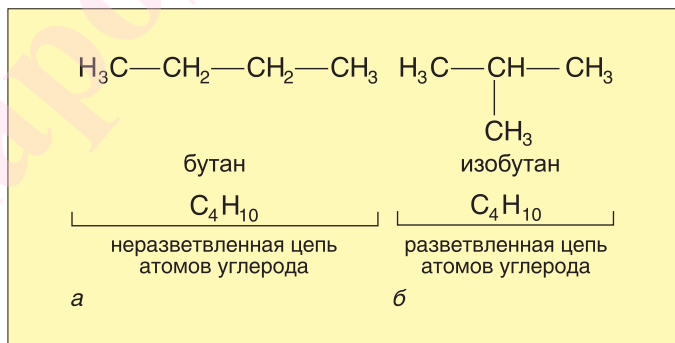
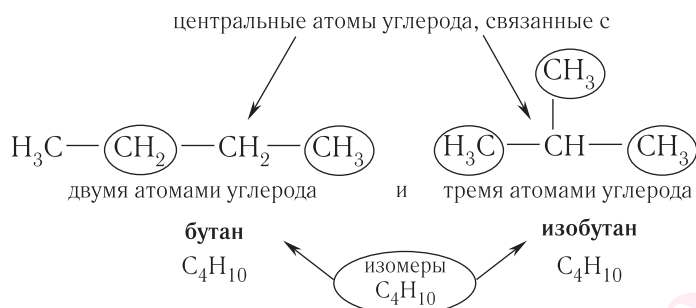


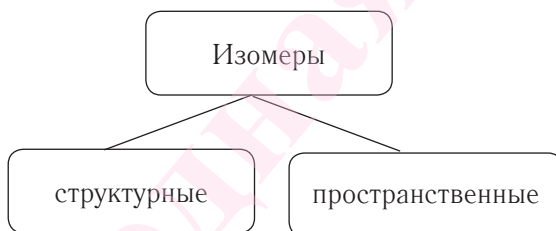
Рис. 22. Сокращенные структурные формулы молекул бутана (а) и изобутана (б)



Различные структурные формулы принадлежат двум разным веществам — *изомерам*. Бутан и изобутан являются изомерами.

! Соединения, имеющие один и тот же молекулярный состав (одинаковую молекулярную формулу), но различный порядок соединения атомов в молекулах или различное расположение атомов в пространстве, называют **изомерами**.

Все существующие изомеры разделяют на *структурные* и *пространственные* (стереоизомеры).



Наиболее простым типом изомерии является **структурная**, которая возникает в результате различного порядка соединения атомов в молекулах. Одним из видов структурной изомерии является *изомерия углеродного скелета* (углеродной цепи).

Для алканов характерна **изомерия углеродного скелета**. Примеры некоторых структурных изомеров приведены в таблице 8.

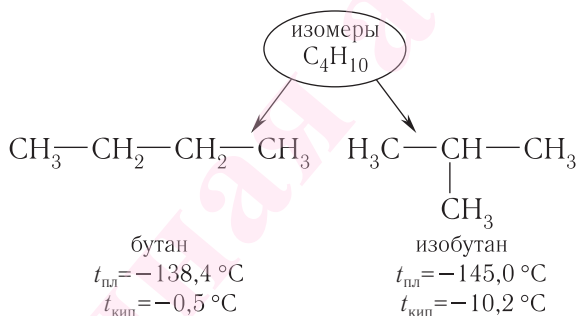
Таблица 8. Примеры различных структурных изомеров

Вид изомерии	Молекулярная формула	Сокращенная структурная формула	Названия изомеров
Изомерия углеродного скелета	C_4H_{10} C_4H_{10}	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	Бутан 2-Метилпропан (изобутан)

Продолжение

Вид изомерии	Молекулярная формула	Сокращенная структурная формула	Названия изомеров
Изомерия углеродного скелета	C_5H_{12} C_5H_{12}	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ $H_3C-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_3$	Пентан 2-Метилбутан (изопентан)
	C_5H_{12}	$H_3C-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{C}}-CH_3$	2,2-Диметилпропан (неопентан)

Изомеры являются различными веществами, несмотря на то что они имеют одинаковый качественный и количественный состав, т. е. одинаковую молекулярную формулу. Например, изомеры с молекулярной формулой C_4H_{10} :

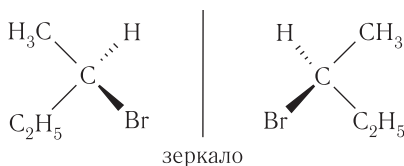


Как видно из приведенных данных, изомеры имеют различные физико-химические характеристики.



Стереои́зомерией (пространственной изомерией) обладают соединения, содержащие **атом** (ограничимся углеродом) с **четырьмя различными заместителями**. Такой атом называют **стереогенным центром**. Соединения с одним стереогенным центром существуют в виде двух **стереоизомеров**, отличающихся расположением атомов или частей молекул в пространстве и относящихся друг к другу как предмет и **несовместимое** с ним зеркальное изображение. Изомерия такого типа характерна, например, для 2-бромбутана. Центральный атом углерода связан с четырьмя различными заместителями — водородом, бромом, метильной и этильной группами.





Чтобы убедиться в том, что стереоизомеры 2-бромбутана отличаются друг от друга, лучше всего построить модели этих структур и попытаться совместить их друг с другом. 2-Бромбутан существует в виде двух различных изомеров, поскольку построенные модели при наложении не совмещаются друг с другом.

Сtereoизомеры молекулы 2-бромбутана называют **энантиомерами**.

Нас окружает множество вещей, имеющих такие пространственные различия: перчатки, туфли, ракушки и т. д. Простейшим примером энантиомеров являются ладони: отраженные в зеркале левой ладони выглядят как правая ладонь.

Физические свойства

Физические свойства алканов рассмотрим на примере некоторых представителей гомологического ряда (табл. 9).

Таблица 9. Важнейшие физические свойства некоторых алканов

Название	Относительная молекулярная масса	Агрегатное состояние при комнатной температуре	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность, г/см ³ (20 °C)
Метан	16	Газ	-182,6	-161,6	
Этан	30	Газ	-183,3	-88,5	
Пропан	44	Газ	-187,1	-42,2	
Бутан	58	Газ	-138,4	-0,5	0,601*
2-Метилпропан	58	Газ	-145,0	-10,2	0,590*
Пентан	72	Жидкость	-129,7	36,1	0,626
Гексан	86	Жидкость	-94,0	68,7	0,659
Гептан	100	Жидкость	-90,5	98,4	0,684
Октан	114	Жидкость	-56,8	125,7	0,703
Нонан	128	Жидкость	-53,7	150,8	0,718
Декан	142	Жидкость	-29,7	174,1	0,730
Эйкозан C ₂₀ H ₄₂	282	Твердое вещество	+36,4		0,778

Звездочкой в таблице отмечена плотность вещества при температуре 0 °C.

Первые члены ряда алканов имеют температуры кипения ниже комнатной ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) и являются при этих условиях газами. Алканы $\text{C}_5\text{—C}_{15}$ — жидкости, а алканы, имеющие в составе углеродной цепи 16 и более атомов углерода, — твердые вещества.

Как видно из данных, приведенных в таблице 9, с увеличением относительной молекулярной массы алканов температуры плавления и кипения их увеличиваются. Например, алкан с относительной молекулярной массой 100 кипит приблизительно при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Насыщенные углеводороды практически не растворяются в воде. Причина этого заключается в том, что алканы являются малополярными веществами из-за небольшого различия электроотрицательности атомов углерода и водорода.

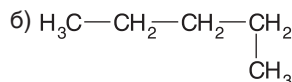
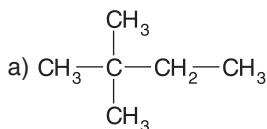
Плохая растворимость алканов в воде и их меньшая по сравнению с водой плотность имеют практическое значение. Это позволяет убирать с поверхности воды или почвы разлившуюся нефть или продукты ее переработки.

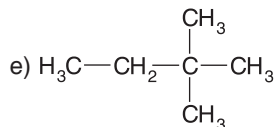
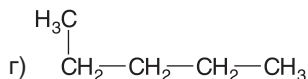
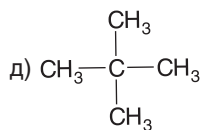
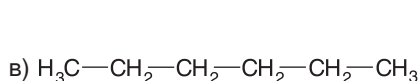
Соединения, имеющие один и тот же молекулярный состав, но различное строение, называют изомерами.

У алканов с увеличением относительной молекулярной массы температуры плавления и кипения увеличиваются.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте понятие «изомерия» на примере алкана с молекулярной формулой C_4H_{10} .
2. Приведите структурные формулы и названия алканов, не имеющих изомеров.
3. Составьте структурные формулы изомеров с молекулярной формулой $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$.
4. Напишите структурные формулы изомеров с молекулярной формулой C_5H_{12} и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.
5. Составьте структурные формулы изомеров с молекулярной формулой $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.
6. Растворяются ли насыщенные углеводороды в воде? Приведите объяснения.
7. Приведены структурные формулы органических соединений:





Какие из них являются изомерами?

8. Приведите названия по систематической номенклатуре всех изомеров с молекулярной формулой C_6H_{14} .

9. Укажите общее число электронов в молекуле пропана.

10. Вычислите объем воздуха, необходимый для сжигания метана объемом (н. у.) 30 дм^3 .

§ 8. Химические свойства алканов. Получение и применение

Алканы при обычной температуре малоактивны по отношению к различным химическим веществам и не вступают в реакции даже с сильными окислителями. По этой причине их называют еще *парафинами* (parum affinis — мало сродства).

Однако при облучении светом или при высоких температурах алканы могут вступать в различные реакции, например окисления и замещения.

Реакции окисления

При обычных условиях алканы практически не реагируют с кислородом. Однако реакция происходит при нагревании и в присутствии катализаторов. Продуктами окисления являются смеси кислородсодержащих органических соединений.

1) Полное окисление (горение)

При нагревании до высокой температуры алканы легко горят на воздухе с образованием углекислого газа и воды и с выделением теплоты. Например, горение метана:



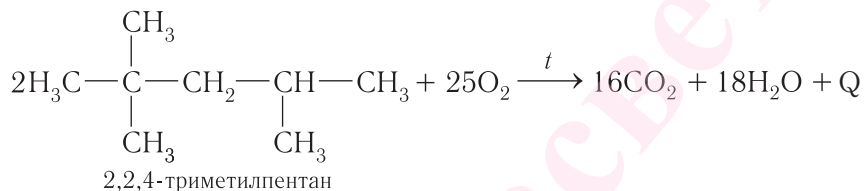
Природный газ, состоящий в основном из метана, по этой причине используется в качестве топлива в домах, на электростанциях, горючего для машин и является основой энергетики во многих странах.

Смеси метана с кислородом (1 : 2 по объему) или воздухом (1 : 10) чрезвычайно опасны и приводят к взрывам в помещениях при утечке природного газа.



Метан не имеет запаха, поэтому для обнаружения утечки природного газа к нему добавляют вещества с неприятным запахом (например, этилмеркаптан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—SH}$).

Полное окисление других алканов (бензин и дизельное топливо) в смесях с воздухом используется в бензиновых и дизельных двигателях. Например:



2) Частичное окисление

При недостатке кислорода горение алканов приводит к образованию чрезвычайно токсичного оксида углерода(II). Например, горение метана:



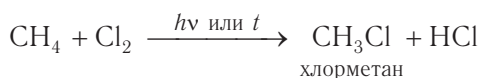
Частичное окисление бутана кислородом в присутствии катализаторов дает уксусную кислоту:



Реакции замещения (галогенирование)

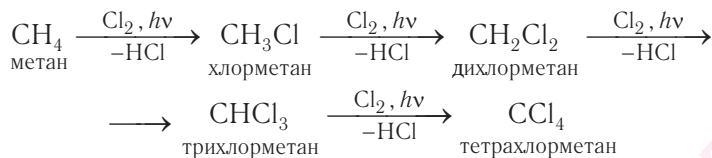
Наиболее энергично и с выделением большого количества теплоты реагирует с алканами фтор, что приводит к разрыву не только C—H -, но и C—C -связей. Иод, как правило, с алканами не взаимодействует. В темноте алканы не реагируют с хлором или бромом.

Однако при освещении или сильном нагревании легко проходит **реакция замещения** атома водорода, например в молекуле метана, на атом хлора с образованием хлорметана:

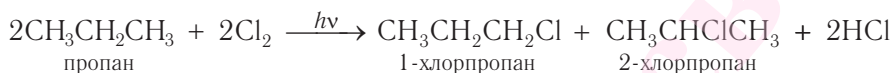


Процесс превращения связи C—H в связь C—Cl проходит в несколько этапов, и в данной записи состава исходных и конечных веществ фиксируется лишь окончательный результат реакции.

В процессе галогенирования метана, особенно при избытке галогена, происходит последовательное замещение всех атомов водорода и образуется смесь продуктов:



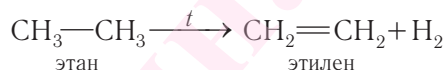
Взаимодействие других алканов с галогенами в большинстве случаев приводит к образованию смеси изомеров. Например:



В органической химии для описания реакций **применяют структурные или сокращенные структурные формулы.**

Термические превращения алканов

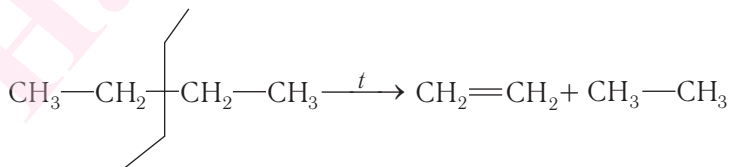
При повышенных температурах ($> 600^\circ\text{C}$) и без катализатора алканы образуют главным образом алкены и смеси других продуктов. Например, из этана получается этилен и молекулярный водород:



Реакции такого типа называют **реакциями дегидрирования.**

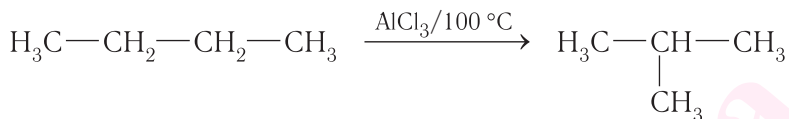
В молекулах других алканов может происходить разрыв C—C-связей, что приводит к образованию смеси алкенов и алканов. Например, при разложении бутана получается смесь этилена, пропена, бутена-1, бутена-2, а также метана, этана и водорода.

Упрощенная схема расщепления C—C-связей в молекуле бутана и некоторые продукты реакции:



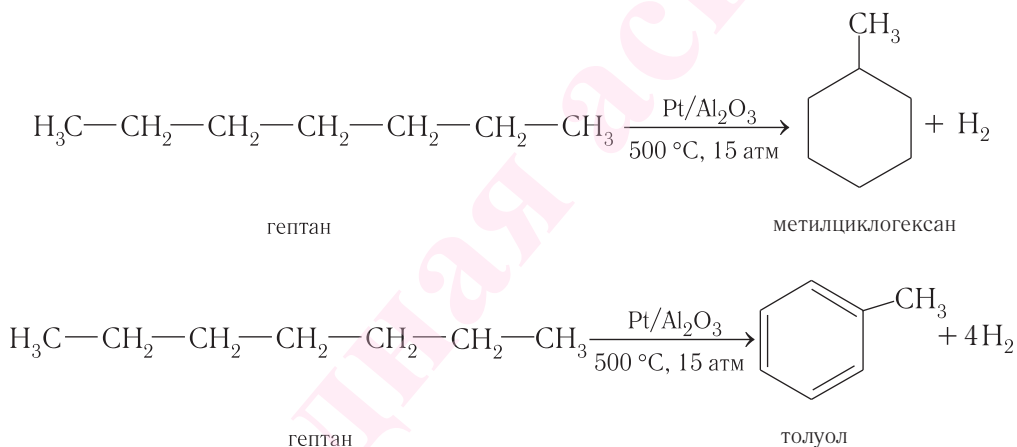
Нагревание алканов в присутствии некоторых катализаторов сопровождается изменением химического строения молекул. Например, при нагревании в

присутствии хлорида алюминия происходит изомеризация бутана с образованием изобутана:



Разложение и изомеризация высших алканов при *крекинге* нефти является современным методом получения высокооктанового бензина.

Изменение структуры молекул происходит также при нагревании других алканов, например гептана в присутствии платинового катализатора. В этом случае образуются циклические углеводороды — метилциклогексан или толуол:



Получение и применение алканов

В промышленности насыщенные углеводороды получают при переработке нефти, метан — в некоторых странах из биомассы.

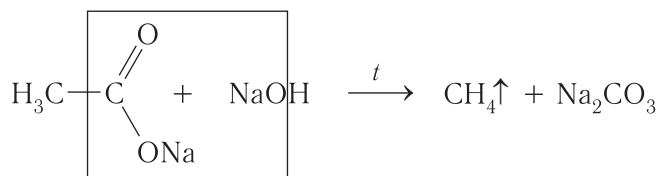


Разновидностями биомассы являются древесина и органические отходы животных и растений. При получении метана биомассу подвергают ферментации без доступа кислорода. В этих условиях определенные разновидности бактерий разлагают отходы с образованием метана.

В лаборатории алканы можно получить разными способами.

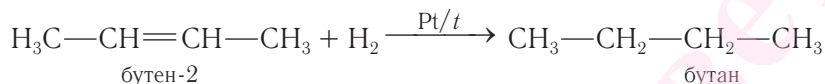
1) Из солей карбоновых кислот

Низкокипящие алканы получают нагреванием солей карбоновых кислот с твердыми щелочами:



2) Гидрированием ненасыщенных соединений с кратными связями

Алканы любого строения можно получить гидрированием ненасыщенных соединений, содержащих двойные или тройные связи:



Использование метана в промышленности показано на рисунке 23. Хотя природный газ в настоящее время является основой энергетической промыш-

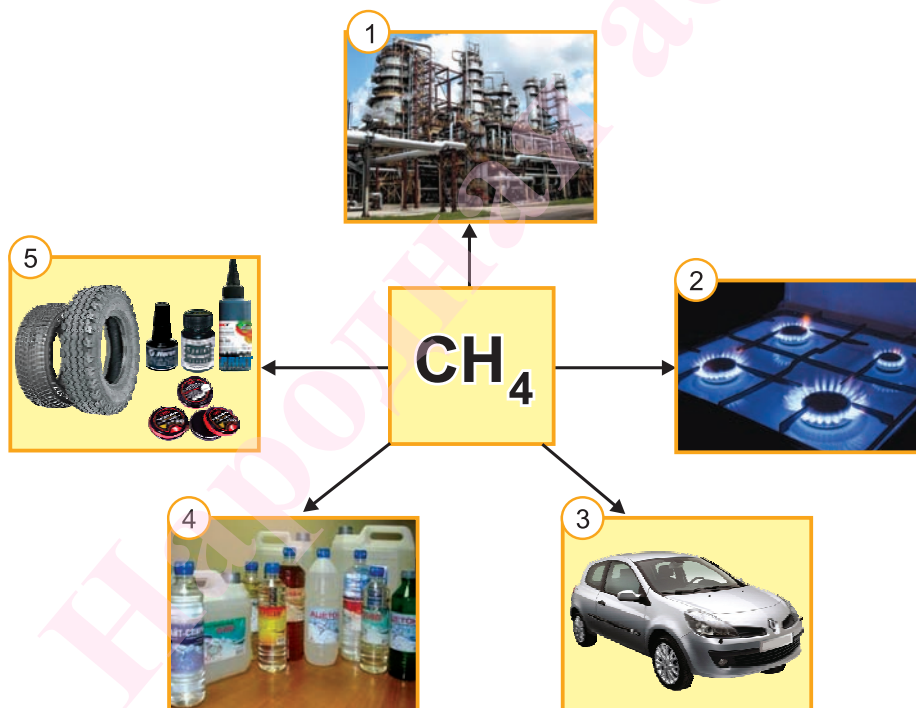
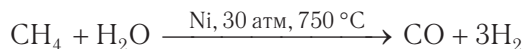
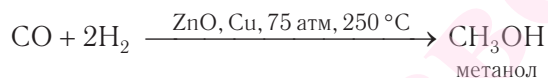


Рис. 23. Применение метана: 1 — химическая переработка (получение синтез-газа, метанола, ацетилена и др.); 2 — топливо; 3 — горючее для двигателей внутреннего сгорания; 4 — растворители; 5 — технический углерод (типографская краска, наполнитель резины)

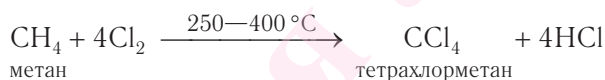
ленности многих стран, химическая переработка его экономически более выгодна и целесообразна. Например, переработка природного газа в смесь оксида углерода(II) и водорода:



Ценное химическое сырье — смесь оксида углерода(II) химическим количеством 1 моль и водорода химическим количеством 2 моль (*синтез-газ*) — используют для получения метанола и других органических веществ, а водород — для получения аммиака:



Образующиеся при галогенировании метана трихлорметан и тетрахлорметан применяют в качестве растворителей. Около 15 % производимого в промышленности тетрахлорметана получают полным хлорированием метана:



Реакция разложения метана без доступа воздуха применяется на производстве для получения технического углерода — пигмента для изготовления типографской краски и наполнителя резины для автомобильных шин.

Бутан используют в промышленности для получения бутадиена-1,3, необходимого в производстве синтетических каучуков.

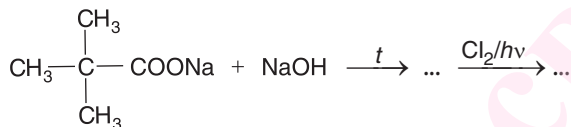
При облучении светом или при высоких температурах алканы вступают в реакции окисления и замещения.

В лаборатории алканы можно получить гидрированием соединений с кратными связями, а также нагреванием солей карбоновых кислот со щелочами.

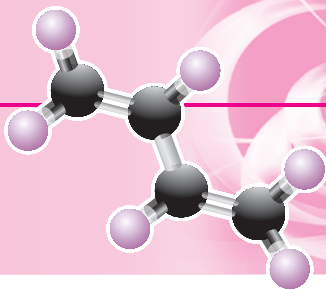
Вопросы и задания

1. Напишите уравнение реакции горения метана при недостатке кислорода.
2. Укажите реакцию замещения:
а) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{t/\text{кат.}}$; в) $\text{CH}_3-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{t}$;
б) $\text{CH}_3-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu}$; г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \xrightarrow{\text{спирт}}$.
3. Перечислите примеры применения метана в промышленности.

4. Составьте уравнение реакции взаимодействия этана химическим количеством 1 моль с бромом химическим количеством 1 моль при освещении.
5. Составьте уравнение реакции горения пропана при избытке кислорода.
6. Определите сумму коэффициентов в уравнении реакции горения этана при недостатке кислорода.
7. Рассчитайте объем хлорметана, который образуется при реакции метана объемом (н. у.) $5,6 \text{ дм}^3$ с хлором, если выход хлорметана составляет 76 %.
8. Какие монобромпроизводные могут быть получены замещением одного атома водорода на атом брома в молекуле бутана? Назовите их по систематической номенклатуре.
9. Укажите название конечного продукта следующей цепочки превращений:



10. Оксид углерода(IV), полученный при сжигании метана объемом (н. у.) 2240 см^3 , пропустили через раствор гидроксида калия объемом $26,72 \text{ см}^3$ с массовой долей KOH 32 % (плотность $1,31 \text{ г/см}^3$). Определите массовую долю соли в полученном растворе.



Ненасыщенные углеводороды

Углеводороды ациклического или циклического строения, содержащие двойные или тройные углерод-углеродные связи, относят к *ненасыщенным* (табл. 10).

! Ненасыщенными углеводородами называют органические соединения, содержащие в составе молекул двойные или тройные углерод-углеродные связи.

Таблица 10. Некоторые представители ненасыщенных углеводородов

Алкены		Диены		Алкины	
Содержат в составе молекул двойные С=С-связи				Содержат в составе молекул тройные С≡С-связи	
Структурная формула	Название	Структурная формула	Название	Структурная формула	Название
CH ₂ =CH ₂	Этилен	CH ₂ =CH—CH=CH ₂	Бутадиен-1,3	CH≡CH	Ацетилен

Рассмотрим последовательно строение, физические и химические свойства ненасыщенных соединений с одной двойной связью (*алкены*), двумя двойными связями (*диены*) и одной тройной связью (*алкины*).

§ 9. Алкены. Строение алкенов

Алкены относятся к ненасыщенным углеводородам с одной двойной углерод-углеродной связью.

! Углеводороды, содержащие в составе молекул одну двойную C=C-связь, называют алкенами.

Алкены в природе

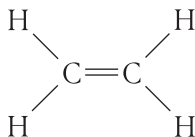
Алкены по сравнению с алканами не так широко распространены в природе. Например, этилен является *фитогормоном*, ускоряющим созревание плодов.

Насекомые выделяют некоторые алкены (*феромоны*), которые используются для привлечения особей другого пола, указания путей к пище и предупреждения об опасности. Многие натуральные экстракты растений в качестве основного компонента содержат алкены.

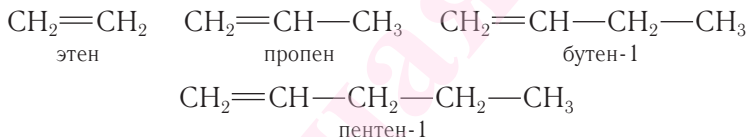
В незначительных количествах этилен содержится в природном газе и попутных газах при добыче нефти.

Строение

Простейшим алкеном является **этилен (этен)**:



Углеводороды с одной двойной связью, как и алканы, образуют **гомологический ряд**, в котором любой последующий член ряда отличается по составу от предыдущего на одну группу атомов $\text{—CH}_2\text{—}$. Например, гомологический ряд алкенов с неразветвленной цепью атомов углерода $\text{C}_2 \text{—} \text{C}_5$:

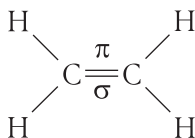


Состав углеводородов этого ряда можно выразить общей формулой C_nH_{2n} . Буква n показывает число атомов углерода, которые могут содержаться в молекуле конкретного углеводорода.



Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

Строение алкенов рассмотрим подробно на примере этилена. Молекулярная формула этилена C_2H_4 . Структурной особенностью этилена является присутствие в молекуле двойной связи между атомами углерода:



При образовании двойной связи обобществляются две пары электронов от соседних атомов углерода. Одна пара электронов образует σ -связь (см. рис. 11). Другая связь образуется за счет перекрывания электронных облаков p -орби-

талей по обе стороны от межъядерной оси, соединяющей центры атомов (см. рис. 12). Связь такого типа называют π -связью.

π -Связь значительно отличается по энергии от σ -связи (табл. 11).

Таблица 11. Характеристики одинарной и двойной связей

Соединение	Связь	Тип связи	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{C}-\text{C}$	σ -	0,154	347
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{C}$	σ - и π -	0,133	612

Из данных, представленных в таблице 11, видно, что энергия одинарной σ -связи равна 347 кДж/моль, а общая энергия двойной связи равна 612 кДж/моль. Отсюда следует, что энергия π -связи в молекуле этилена равна 265 кДж/моль. Таким образом, прочность π -связи меньше прочности σ -связи, что и объясняет протекание реакций присоединения с разрывом π -связи.

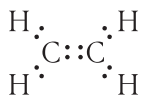
Физическими методами установлено, что молекула этилена имеет **плоское строение**: оси всех четырех связей $\text{C}-\text{H}$ молекулы этилена лежат в одной плоскости, валентные углы связей приблизительно равны 120° .

Длина $\text{C}=\text{C}$ -связи в молекуле этилена меньше одинарной связи в молекуле этана, она равна 0,133 нм.



Длина $\text{C}=\text{C}$ -связи равна 0,133 нм.

Электронная формула молекулы этилена:

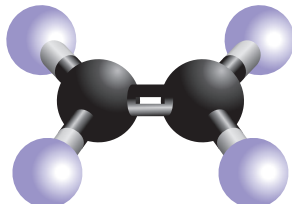


Из электронной формулы видно, что каждый атом углерода имеет устойчивую восьмиэлектронную оболочку, а каждый атом водорода — устойчивую двухэлектронную оболочку.

Масштабная и шаростержневая модели молекулы этилена приведены на рисунке 24.



а



б

Плоскостное строение двойной связи характерно и для других алкенов.

Рис. 24. Масштабная (а) и шаростержневая (б) модели молекулы этилена

Общая формула алкенов — C_nH_{2n} . Все шесть атомов молекулы этилена находятся в одной плоскости.

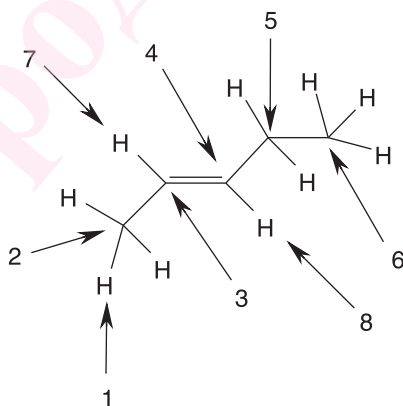
В этилене между атомами углерода имеются σ - и π -связи, причем π -связь является менее прочной, чем σ -связь.

Вопросы и задания

1. Какие вещества в органической химии относят к ненасыщенным углеводородам?
2. Опишите пространственное строение молекулы этилена.
3. Приведите общую формулу алкенов и составьте молекулярную формулу алкена с тремя атомами углерода.
4. Укажите длину двойной $C=C$ -связи и сравните ее с длиной одинарной $C-C$ -связи.
5. Сравните пространственное строение молекул метана и этилена.
6. Определите число σ -связей в молекуле пропена.
7. Объясните, в чем состоит различие по энергии между σ - и π -связями в молекуле этилена.
8. Составьте сокращенные структурные формулы членов гомологического ряда алкенов от C_4 до C_6 с неразветвленной углеродной цепью и с двойной связью, расположенной в начале цепи.
9. Определите число π -электронов в молекуле следующего соединения:



10. Укажите, какие атомы углерода и водорода молекулы алкена следующего строения лежат в одной плоскости:



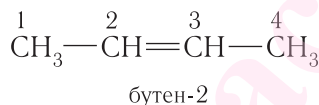
§ 10. Номенклатура, изомерия и физические свойства алкенов

Номенклатура

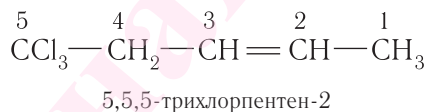
Названия углеводородов с одной двойной связью образуют заменой суффикса **-ан** в названии соответствующего насыщенного углеводорода, содержащего столько же атомов углерода, сколько их имеется в углеродной цепи алкена, на суффикс **-ен**. Например:



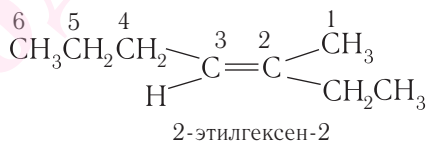
Если алкен содержит больше трех атомов углерода, цифра (локант), указывающая положение двойной связи, записывается после суффикса:



Нумерация углеродной цепи в случае алкенов определяется в первую очередь **положением двойной связи**, при этом атом углерода около двойной связи должен получить наименьший номер:



Главная цепь должна обязательно содержать двойную связь, хотя она может быть не самой длинной:

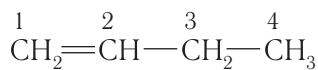


Во всех случаях записи названий веществ заместители приводятся в алфавитном порядке.

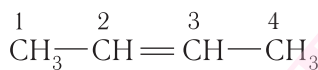
Изомерия

Для алкенов характерно несколько видов **структурной изомерии**: *изомерия углеродного скелета*, *изомерия положения двойной связи* и др. С изомерией углеродного скелета вы знакомились на примере алканов, поэтому подробнее рассмотрим изомерию положения двойной связи. Этен и пропен не имеют изомеров, содержащих двойные связи.

Изомерия положения двойной связи начинается с алкена, имеющего в составе молекул четыре атома углерода, и заключается в перемещении двойной связи по цепи атомов углерода. В случае алкена с молекулярной формулой C_4H_8 это приводит к образованию двух веществ различного химического строения — двух изомеров:



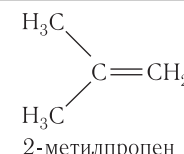
бутен-1



бутен-2

Данные виды изомерии показаны в таблице 12.

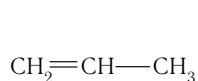
Таблица 12. Виды структурной изомерии алкенов

Молекулярная формула C_4H_8	Изомерия углеродного скелета	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$ бутен-1  2-метилпропен
Молекулярная формула C_4H_8	Изомерия положения двойной связи	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$ бутен-1 $CH_3-CH=CH-CH_3$ бутен-2

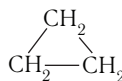
Из таблицы 12 видно, что изомерия углеродного скелета в молекулах алкенов аналогична изомерии алканов с образованием разветвленных цепей атомов углерода, а изомерия различного положения двойной связи связана с перемещением ее по цепи атомов углерода.



Для веществ с общей молекулярной формулой C_nH_{2n} характерен также третий вид структурной изомерии — *межклассовая* (изомерия функциональных групп). Например, существует два вещества с молекулярной формулой C_3H_6 — пропен и циклопропан, относящиеся к разным классам органических соединений:

 C_3H_6

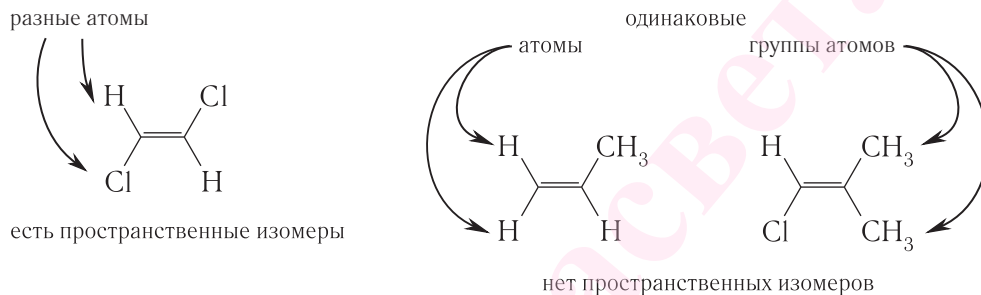
пропен

 C_3H_6

циклопропан

Кроме структурной изомерии, для алкенов характерна также **пространственная изомерия (стереоизомерия)**. Пространственная изомерия является следствием отсутствия возможности вращения заместителей вокруг двойной связи.

Пространственной изомерией обладают алкены, содержащие **разные** атомы или группы атомов у каждого из атомов углерода, образующих двойную связь:



Рассмотрим строение пространственных изомеров бутена-2 (рис. 25).

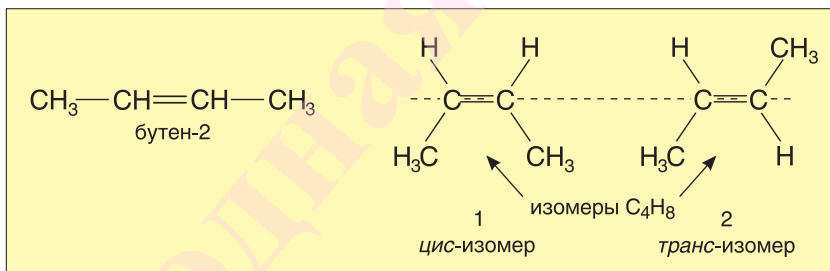


Рис. 25. Пространственные изомеры бутена-2

Расположение заместителей в структурной формуле алкена следует рассматривать относительно атомов углерода, образующих двойную связь. Если одинаковые заместители находятся по одну сторону плоскости двойной связи, то это *цис*-изомер, если по разные стороны — *транс*-изомер бутена-2 (от лат. *cis* — на одной стороне, *trans* — через, на другой).

На рисунке 25 приведены формулы различных индивидуальных соединений с одинаковой молекулярной формулой C_4H_8 , которые имеют и различные физико-химические свойства (табл. 13).

Различие в строении этих соединений более понятно на самостоятельно изготовленных моделях двух изомеров. Модели при их наложении друг на дру-

га не совмещаются. Их нельзя перевести друг в друга без вращения вокруг $C=C$ -связи, а это вращение приведет к разрыву π -связи.

Две модели вещества с одинаковой молекулярной формулой, у которых заместители при одном и том же атоме углерода являются одинаковыми атомами или группами, при наложении друг на друга полностью совпадают — это одно и то же вещество.

Следовательно, одинаковую молекулярную формулу C_4H_8 могут иметь четыре различных изомера: бутен-1, 2-метилпропен, *цис*-бутен-2 и *транс*-бутен-2.

Физические свойства

Физические свойства алкенов рассмотрим на примере некоторых представителей с неразветвленной цепью атомов углерода. Их названия и важнейшие физические свойства приведены в таблице 13.

Таблица 13. Физические свойства алкенов

Название	Относительная молекулярная масса	Агрегатное состояние при комнатной температуре	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность, г/см ³
Этен	28	Газ	−169,4	−103,9	0,566 (при −102 °C)
Пропен	42	Газ	−185,2	−47,0	0,609 (при −47 °C)
Бутен-1	56	Газ	−130,0	−5,0	0,629 (при −10 °C)
<i>Цис</i> -бутен-2	56	Газ	−139,0	+4	0,645 (при +4 °C)
<i>Транс</i> -бутен-2	56	Газ	−106,0	+1	0,627 (при +4 °C)

Как и в случае алканов, температура кипения алкенов увеличивается с увеличением относительной молекулярной массы. Зависимость температуры плавления соединений с двойными связями от относительной молекулярной массы не имеет общего характера.

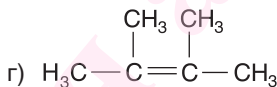
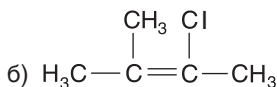
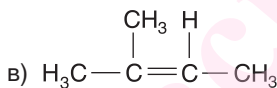
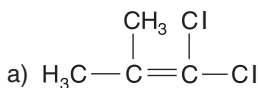
Названия алкенов образуют изменением суффикса -ан в названии соответствующего насыщенного углеводорода на суффикс -ен.

Для алкенов характерна структурная и пространственная *цис-транс*-изомерия.

Вопросы и задания

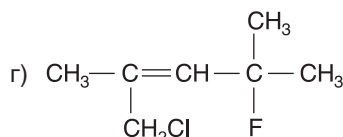
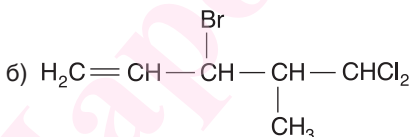
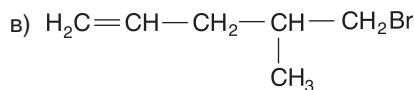
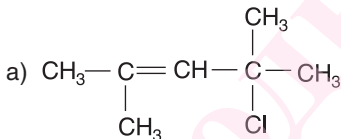
1. Приведите названия простейших алкенов, не имеющих изомеров.
2. Как зависит температура кипения алкенов от относительной молекулярной массы?

3. Приведите названия по систематической номенклатуре следующих соединений:



4. Составьте структурные формулы следующих соединений: а) 4,4-дибромпентен-2; б) 1,2-дихлорбутен-2; в) 1,4-дихлоргексен-1.

5. Приведите названия по систематической номенклатуре следующих соединений:



6. Укажите число всех возможных изомеров с молекулярной формулой C_4H_8 (исключая циклические):

- а) 6; б) 5; в) 4; г) 3.

7. Какие из указанных соединений могут существовать в виде *цис-транс*-изомеров и почему: а) 1,1-дихлорэтен; б) 1,2-дихлорэтен; в) 2-метилбутен-2; г) 1-бром-2-метилбутен-1; д) 1,1-дибром-2-метилбутен-1?

8. Составьте формулы пространственных изомеров для гексена-2 и приведите их названия.

9. Рассчитайте объем (н. у.) кислорода, который понадобится для полного сгорания пентена-1 объемом (н. у.) 120 дм³.

10. Попытайтесь объяснить, почему двойная связь в молекуле этилена короче одинарной связи в молекуле этана.

Лабораторный опыт 1

Изготовление шаростержневых моделей молекул углеводородов

1. Составьте модель молекулы метана. Для этого из набора моделей для составления молекул возьмите шарик черного цвета, символизирующий атом углерода, и четыре шарика белого цвета, символизирующие атомы водорода. Используя детали набора моделей, необходимые для соединения шариков, соберите шаростержневую модель молекулы метана.

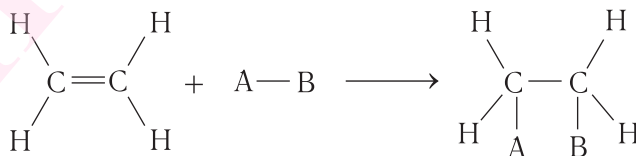
2. Исходя из модели молекулы метана, составьте модель молекулы пропана. Для этого от модели молекулы метана отнимите белый шарик — символ атома водорода — и на его место присоедините черный шарик — символ атома углерода, к которому далее присоедините еще один шарик черного цвета и т. д. Обратите внимание на длину связей, величину валентных углов и свободное вращение групп атомов вокруг одинарной связи.

3. Составьте модель *цис*-изомера молекулы бутена-2. Далее постройте модель *транс*-изомера молекулы бутена-2. Обратите внимание на отсутствие вращения групп атомов вокруг двойной связи.

4. Сделайте выводы о пространственном строении молекул углеводородов, длинах связей, величинах валентных углов.

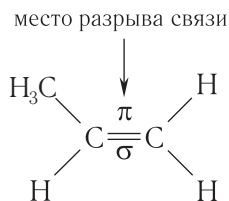
§ 11. Химические свойства алкенов

По химическим свойствам алкены сильно отличаются от инертных алканов и при обычных условиях являются более реакционноспособными соединениями. Для них характерны **реакции присоединения** и **окисления**. Например, схему реакции присоединения к этилену в общем виде можно представить так:



Атомы А и В могут быть одинаковыми (например, Br₂) или разными (например, HCl).

Реакции присоединения происходят за счет разрыва менее прочной π -связи. Многие реакции окисления алкенов также проходят за счет разрыва этой связи:



Реакции присоединения

1) Присоединение галогенов

Этилен и другие алкены присоединяют при комнатной температуре галогены (хлор, бром, менее эффективно — иод). Например, этилен присоединяет бром с образованием 1,2-дибромэтана:



Аналогично бутен-2 присоединяет хлор с образованием 2,3-дихлорбутана:

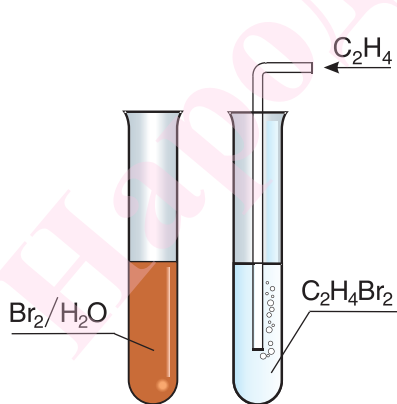
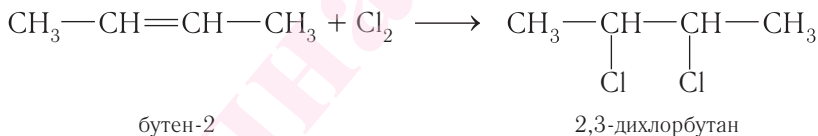


Рис. 26. Изменение окраски бромной воды под действием этилена

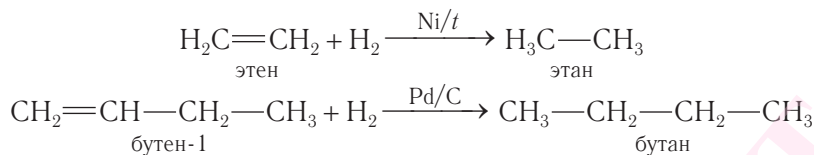
В процессе реакции происходит разрыв π -связи в молекулах алкенов и σ -связи в молекулах реагентов с образованием двух новых σ -связей.

Так как этилен обесцвечивает раствор брома в воде (рис. 26), данная реакция используется как *качественная реакция* (химический тест) на присутствие двойных связей в неизвестном органическом соединении.

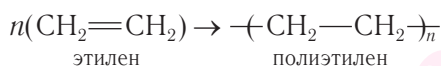
2) Присоединение водорода (гидрирование)

Присоединение водорода к кратным связям называют **реакцией гидрирования**. При-

соединение к алкенам молекулярного *водорода* происходит при обычной или повышенной температуре под действием металлических катализаторов (платина, палладий, никель и др.), например:

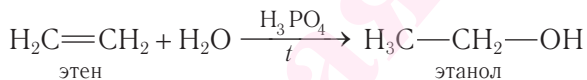


Особым случаем реакции присоединения является **реакция полимеризации** этилена:



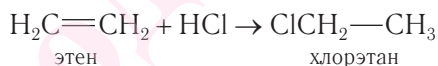
3) *Присоединение воды (гидратация) и галогеноводородов к этилену*

Присоединение *воды* к этилену происходит *только в присутствии кислоты и при нагревании* с образованием этилового спирта:



Такие реакции называют **реакциями гидратации**.

Присоединение галогеноводородов к этилену и другим симметричным алкенам приводит к образованию галогеналканов:



Реакции окисления

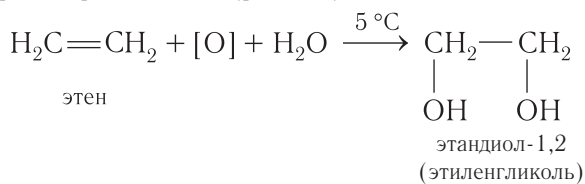
Алкены, как и большинство других соединений, содержащих двойную связь, достаточно легко окисляются кислородом воздуха, особенно при освещении. Реакция окисления приводит к образованию сложных смесей органических соединений. Кроме того, качество веществ ухудшается и иногда вещества становятся непригодными к употреблению. Поэтому хранить их следует на холоде и в темноте.

При реакциях окисления разрывается одна π -связь или обе $\text{C}=\text{C}$ -связи.

1) *Окисление перманганатом калия*

Алкены, в отличие от алканов, легко реагируют с окислителями. Так, при пропускании этилена через разбавленный водный раствор перманганата калия

при низкой температуре фиолетовая окраска раствора исчезает (рис. 27):



Эта реакция является примером **окислительно-восстановительных реакций** в органической химии. Степень окисления водорода в органических соединениях равна +1, кислорода — -2, а степень окисления углерода, связанного с другим атомом углерода, всегда равна 0. На этом основании легко определяются степени окисления атомов углерода в этилене и этиленгликоле. Расстановку коэффициентов проводят с помощью электронного баланса:

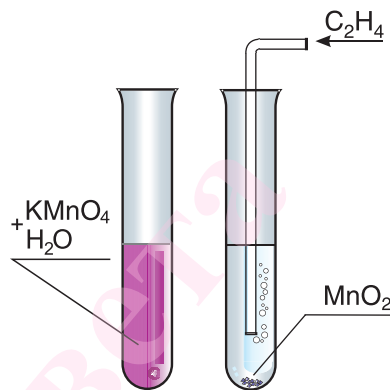
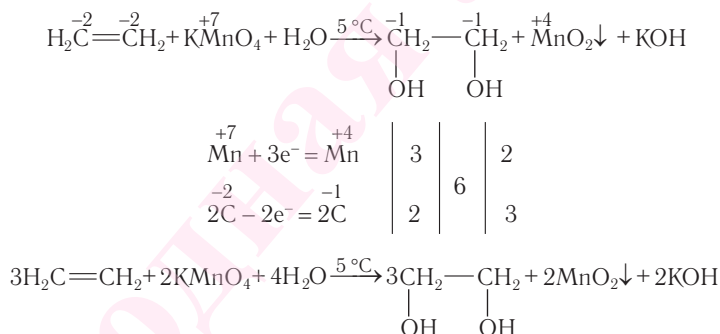
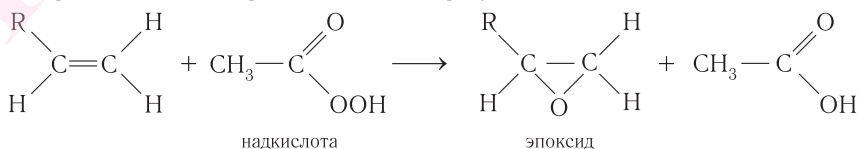


Рис. 27. Изменение окраски перманганата калия под действием этилена

Окисление перманганатом калия гомологов алкенов происходит аналогично окислению этилена. Эта реакция может также служить *качественной реакцией* на этилен и другие углеводороды, содержащие двойные связи.



При использовании в качестве окислителей надкислот $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OOH}$ или пероксида водорода в щелочной среде из алкенов образуются эпоксиды:



Эту реакцию называют **реакцией Прилежаева**.

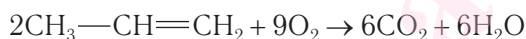
Николай Александрович Прилежаев
(1877—1944)

Русский химик. Разработал синтез эпоксидов при действии на алкены органическими надкислотами (реакция Прилежаева). Продолжительное время работал в Беларуси. Был деканом и заведующим кафедрой органической химии химического факультета Белгосуниверситета.



2) Полное окисление (горение)

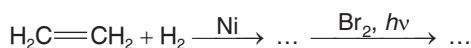
Все алкены при избытке кислорода легко сгорают с образованием воды и оксида углерода(IV). Например:



Этилен и его гомологи могут присоединять галогены, водород, галогеноводороды и воду. При окислении этилена раствором KMnO_4 образуется этиленгликоль $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$.

Вопросы и задания

1. Какие реакции характерны для алкенов?
2. Перечислите качественные реакции, с помощью которых можно определить наличие двойной связи в неизвестном органическом соединении.
3. Напишите структурную формулу продукта взаимодействия этилена с хлором и назовите образующееся соединение.
4. Запишите уравнение реакции горения бутена-1.
5. Напишите уравнение реакции пропена с бромом и назовите образующийся продукт.
6. Составьте уравнение реакции бутена-2 с бромоводородом и назовите образующийся продукт реакции.
7. Определите молекулярную формулу и напишите возможные структурные формулы алкенов, если известно, что один из его изомеров массой 21 г присоединяет хлор объемом (н. у.) 8,4 дм³.
8. Дополните схему превращений:



9. Напишите структурную формулу продукта окисления пентена-2 раствором KMnO_4 при низкой температуре.

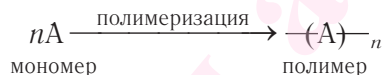
10. При пропускании неизвестного алкена через раствор перманганата калия, взятый в избытке, при низкой температуре масса выпавшего осадка оказалась в 1,38 раза больше массы алкена. Установите формулу алкена.

§ 12. Реакция полимеризации алкенов

Реакция полимеризации

В современной жизни, вероятно, нет другого более важного продукта органической химии, чем синтетические **полимеры** (от греч. *поли* — много, *мерос* — часть), получаемые, например, из алкенов. Полимером называют вещество с очень большой относительной молекулярной массой, с периодически повторяющимися одинаковыми группами атомов.

Исходный алкен **A** называют **мономером**, а образующийся в результате реакции продукт — **полимером**:



Многократно повторяющиеся группы атомов в полимерной цепи называют **структурными звеньями**.



Полимеризацией называется последовательное соединение молекул ненасыщенных соединений за счет разрыва π -связей с образованием высокомолекулярных соединений. Исходное ненасыщенное соединение называется мономером, а образующийся продукт реакции — полимером.

Получающиеся гигантские молекулы (их называют **макромолекулами**) интересны своими физико-химическими свойствами, благодаря которым полимеры незаменимы в технике и повседневной жизни. При добавлении к полимеру красителей, стабилизаторов, наполнителей (для улучшения физико-механических свойств), пластификаторов (для придания эластичности при переработке) (рис. 28) получают **пластмассы**. Изделия из пластмасс являются легкими, прочными, относительно инертными, не изменяют свои свойства в течение длительного периода времени.

Образование полимеров рассмотрим на примере **реакции полимеризации** этилена, в результате которой при многократном присоединении молекул этилена друг к другу образуется высокомолекулярное вещество — *полиэтилен*.

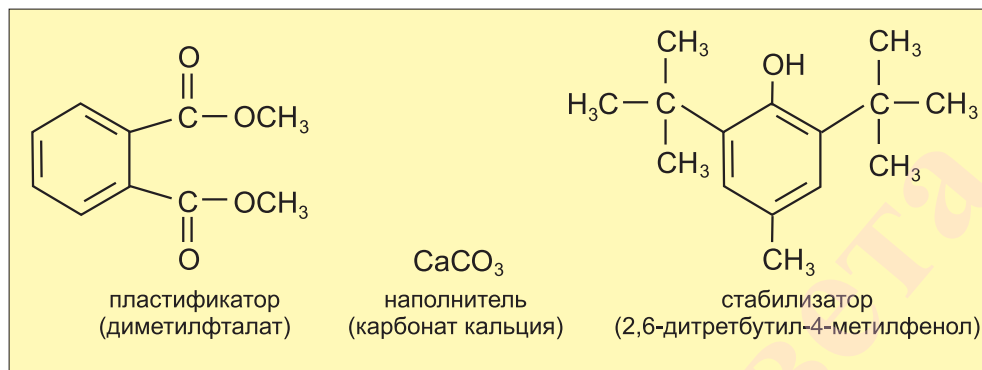
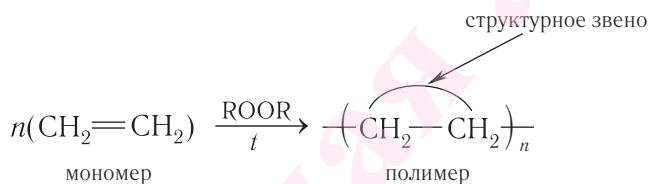


Рис. 28. Некоторые компоненты пластмасс

В общем виде схему реакции полимеризации этилена можно записать таким образом:



Полимеризацию проводят часто в присутствии веществ, называемых *инициаторами*, и их остатки находятся на концах цепей полимерных макромолекул.

Буква *n* обозначает **степень полимеризации**, которая показывает число молекул мономера, которые соединились в процессе полимеризации.

В Республике Беларусь в Новополоцке работает завод (рис. 29) по производству полиэтилена низкой плотности.

Названия мономеров и строение полимеров, образующихся в результате реакции полимеризации этилена и его производных, приведены в таблице 14.

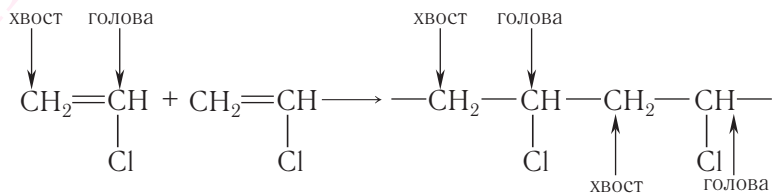


Рис. 29. ОАО «Полимир» в Новополоцке

Таблица 14. Примеры некоторых промышленно важных полимеров

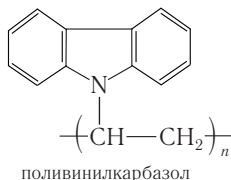
Мономер	Название мономера	Полимер	Название полимера	Относительная молекулярная масса
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Этилен	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$	Полиэтилен: высокой плотности (низкого давления) низкой плотности (высокого давления)	80 000— 1 000 000 до 80 000
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Винилхлорид	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$	Поливинил-хлорид	10 000— 150 000
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Тетрафторэтен	$\left(\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right)_n$	Тефлон	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Пропен	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	Полипропилен	80 000— 200 000
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Стирол	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	Полистирол	50 000— 200 000

Если рассматривать полимеризацию производных этилена, например винилхлорида $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, то присоединение молекул мономера друг к другу чаще всего происходит по принципу «голова к хвосту». Часть молекулы мономера, имеющего заместитель, называют «головой», другую часть — «хвостом»:





Примером полимеров замещенного полиэтилена является *поливинилкарбазол*, обладающий фотопроводимостью: он при освещении проводит электрический ток значительно лучше, чем в темноте. По этой причине используется в современных фотокопировальных устройствах.



Свойства и применение полимеров

Полимеры напоминают по структуре алканы с большим числом атомов углерода. Поэтому они не реагируют ни с концентрированными растворами щелочей, ни с концентрированными растворами кислот. При небольшом нагревании, например в горячей воде, они становятся мягкими и могут изменять форму.

Полиэтилен применяют для производства хозяйственных пакетов, труб, шприцев, предметов домашнего обихода, детских игрушек, пленки для парников и т. д.

Поливинилхлорид используется для получения искусственной кожи, полов, клеенки, труб, окон, дверей и изолирующих материалов для электрических проводов.

Полипропилен находит применение при изготовлении труб, вентилях, медицинских приборов и принадлежностей, упаковочной пленки и т. д.

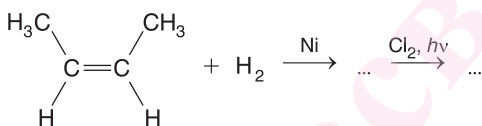
Тефлон устойчив в концентрированных растворах щелочей и кислот и при температурах порядка 250—300 °С. Из него изготавливают электроизоляторы, покрытия для сковород и утюгов, различные устройства для химической и атомной промышленности.

Полимеризацией называется реакция синтеза высокомолекулярных соединений из низкомолекулярных соединений. Исходное соединение называют мономером, а образующийся продукт реакции — полимером.

Вопросы и задания

1. Дайте определение реакции полимеризации.
2. Объясните понятие «структурное звено полимера».
3. Приведите структурные формулы и названия двух промышленно важных полимеров.

4. Составьте формулу фрагмента молекулы полиэтилена, содержащего 2 структурных звена.
5. Составьте формулу фрагмента молекулы полипропилена, содержащего 3 структурных звена.
6. Напишите структурную формулу мономера тефлона.
7. Смесь этана и пропена объемом (н. у.) $1,94 \text{ дм}^3$ полностью обесцвечивает в темноте раствор брома в хлороформе массой 120 г. Массовая доля брома в растворе 10 %. Найдите объемную долю пропена в смеси.
8. Вычислите степень полимеризации образца полиэтилена, если его относительная молекулярная масса равна 476 000.
9. Дополните схему превращений и назовите образующиеся продукты:



10. При нагревании 1,2-дихлорэтана отщепляется молекула хлороводорода и образуется алкен. Напишите уравнение реакции и назовите образующееся соединение. Для чего используется продукт данной реакции?

§ 13. Получение и применение алкенов

Получение этилена

В химической промышленности этилен является самым высокотоннажным продуктом среди других органических соединений. Для промышленных целей его получают высокотемпературным разложением углеводородов нефти. Наибольший выход этилена получается при пиролизе этана:

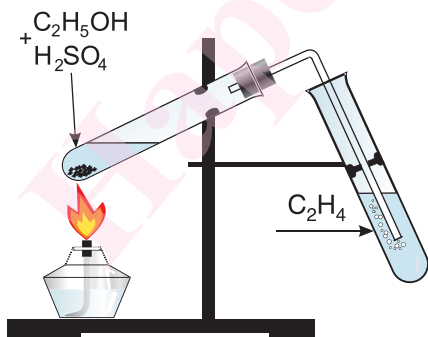
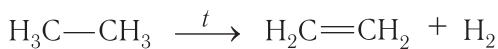
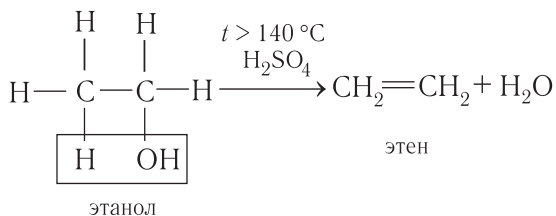


Рис. 30. Схема прибора для получения этилена в лаборатории

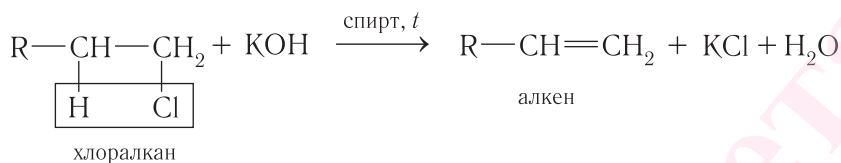


Этилен в лаборатории получают дегидратацией этанола (рис. 30):

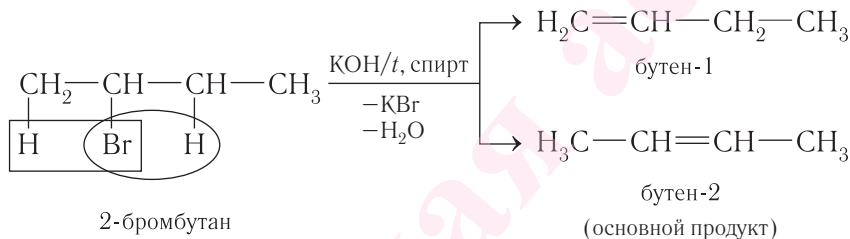


Получение алкенов*1) Отщеплением галогеноводорода от галогеналканов*

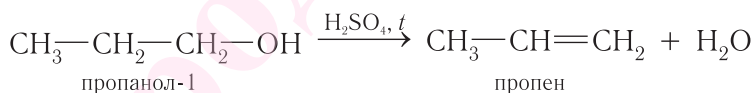
При нагревании галогеналканов в спиртовом растворе щелочи происходит реакция:



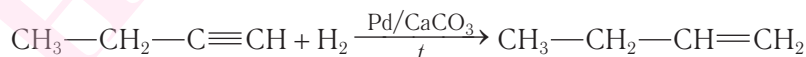
В зависимости от структуры исходного галогеналкана часто получается смесь алкенов. Например, при взаимодействии 2-бромбутана со спиртовым раствором щелочи образуется два продукта — бутен-1 и бутен-2:

*2) Дегидратацией спиртов*

Алкены образуются при нагревании спиртов с концентрированными растворами минеральных кислот:



В процессе реакции происходит отщепление воды $\text{H}-\text{OH}$ от соседних атомов углерода.

3) Гидрированием алкинов:Применение этилена

Этилен в промышленности преимущественно используют для получения полиэтилена. Примеры применения этилена в других отраслях хозяйства показаны на рисунке 31.

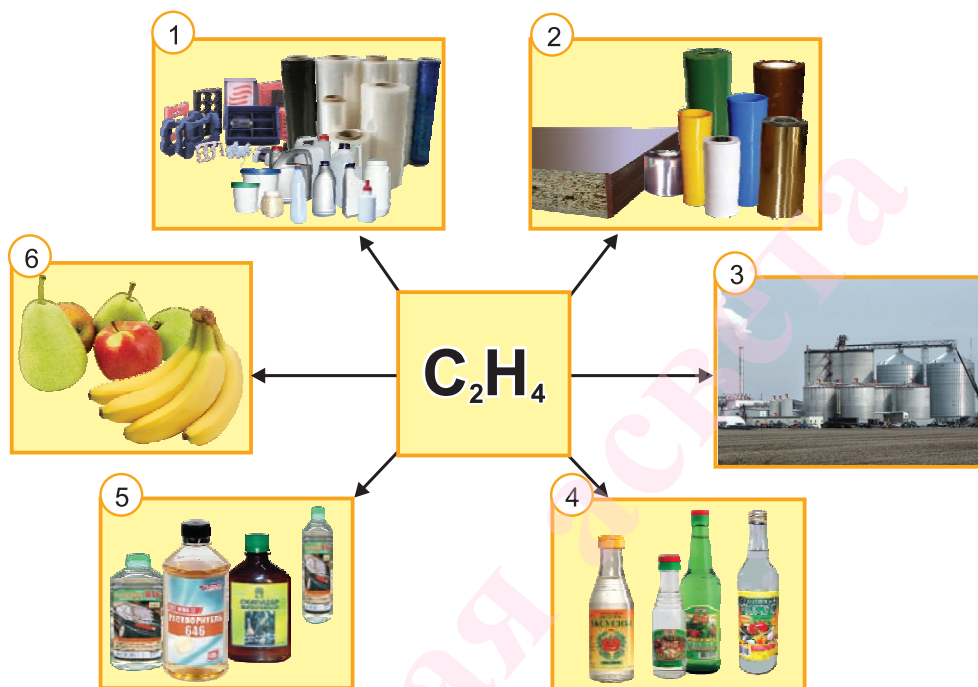
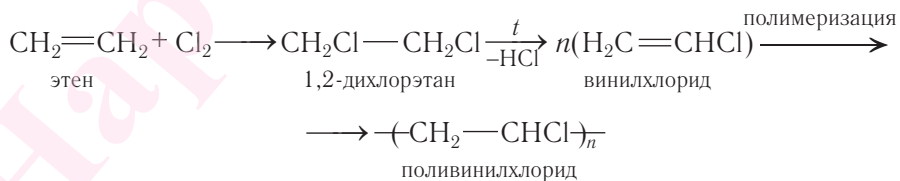


Рис. 31. Применение этилена: 1 — полиэтилен; 2 — поливинилхлорид и полиэтилентерефталат; 3 — этанол; 4 — уксусная кислота; 5 — растворители; 6 — для ускорения созревания плодов

Второй по значимости путь использования этилена — превращение полученного из него винилхлорида в поливинилхлорид:



Большое количество этилена перерабатывается также в этиленоксид, далее этиленгликоль, основная часть которого идет для получения полиэтилентерефталата (*лавсана*).

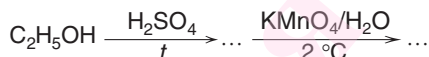
Тетрахлорэтен (перхлорэтилен) и 1,1,1-трихлорэтан применяют в качестве растворителей для сухой химчистки.

В лаборатории этилен получают дегидратацией этанола.

Другие алкены в лаборатории получают отщеплением воды от спиртов, отщеплением галогеноводорода от галогеналканов и гидрированием алкинов.

Вопросы и задания

1. Как получают этилен в промышленности?
2. Назовите области применения алкенов.
3. Укажите, к какому типу реакций относится лабораторный способ получения этилена из этилового спирта. Составьте уравнение реакции.
4. Приведите структурную формулу и название алкена, который образуется при нагревании бутанола-1 в присутствии концентрированной серной кислоты.
5. Приведите структурные формулы и названия алкенов, образующихся при нагревании 2-хлорпентана со спиртовым раствором щелочи.
6. Вычислите объем (н. у.) кислорода (в дм^3), который понадобится для полного сгорания пропена объемом (н. у.) 60 дм^3 .
7. Дополните схему превращений:



8. Определите объемную долю этена в смеси с метаном, если при гидрировании этой смеси объемом (н. у.) 6 дм^3 в соответствующих данному процессу условиях водородом равного объема получили новую смесь газов, объем которой 10 дм^3 .

Практическая работа 1

Получение этилена и изучение его свойств

1. Соберите прибор и проверьте его на герметичность.
2. Поместите в пробирку заранее приготовленную смесь этилового спирта и концентрированной серной кислоты объемом $1\text{—}2 \text{ см}^3$, добавьте пару крупинок битого фарфора для равномерного кипения, плотно закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепите ее в штативе.
3. Нагревайте пробирку в пламени спиртовки, соблюдая правила безопасного поведения.
4. Когда содержимое пробирки начнет равномерно кипеть, пропустите выделяющийся газ в другую пробирку с иодной водой объемом $1\text{—}2 \text{ см}^3$, опустив свободный конец газоотводной трубки до дна пробирки. Наблюдайте за происходящими изменениями.
5. Пропустите этилен в пробирку с разбавленным раствором перманганата калия объемом $1\text{—}2 \text{ см}^3$.

**Общая формула диенов C_nH_{2n-2} .**

Строение диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями отличается от строения углеводородов с изолированными двойными связями. Длины одинарных и двойных связей в молекулах обычно мало изменяются в зависимости от их строения. В то же время в молекулах бутадиена длина одинарной $C-C$ -связи равна 0,148 нм, что короче связи $C-C$ в алканах (см. табл. 11), а длина двойной связи — 0,134 нм, что немного длиннее двойных связей в алкенах. Наличие таких особенностей строения, как вы увидите далее, приводит к проявлению особых химических свойств диеновых углеводородов.

Модели молекулы бутадиена-1,3 показаны на рисунке 32.

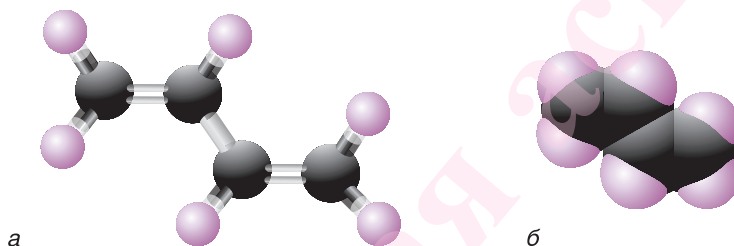
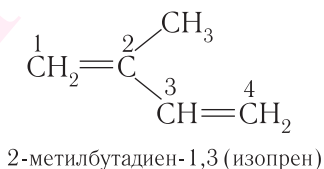


Рис. 32. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы бутадиена-1,3

Номенклатура и изомерия

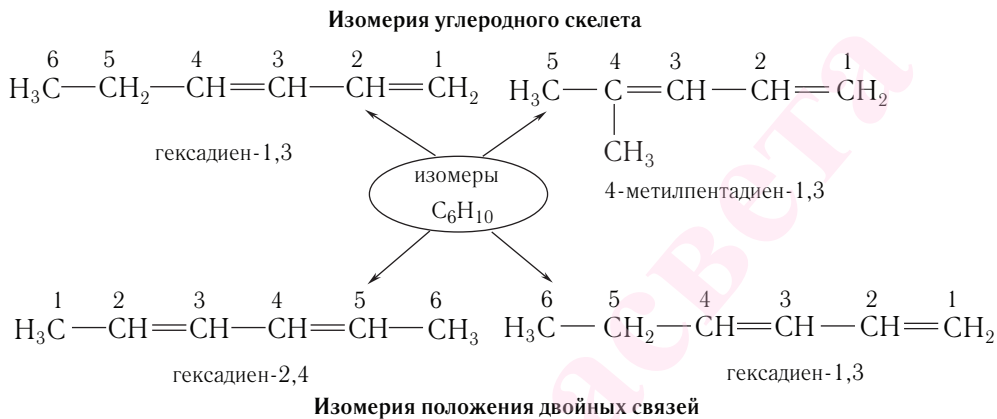
В качестве основы для названия диенов выбирают углеродную цепь, содержащую обе двойные углерод-углеродные связи. Суффикс **-ан** в названии соответствующего насыщенного углеводорода изменяют на суффикс **-диен**. Цифры, указывающие положение двойных связей, записывают после суффикса. Например:



В случае диеновых углеводородов часто используют тривиальные названия. Например, бутадиен-1,3 иногда называют *дивинилом*, а 2-метилбутадиен-1,3 обычно называют *изопреном*.

Название класса углеводородов с двумя двойными связями — **алкадиены**.

Для диенов характерны все виды **структурной изомерии** (*изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойной связи*). Рассмотрим изомерию на примере углеводорода, содержащего шесть атомов углерода в составе молекул:



Физические свойства

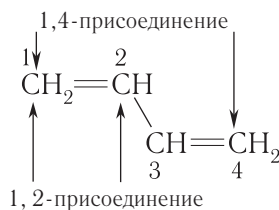
Бутадиен-1,3 представляет собой бесцветный газ, раздражающий слизистые оболочки, практически нерастворимый в воде. Некоторые физические свойства диенов приведены в таблице 15.

Таблица 15. Физические свойства диенов

Молекулярная формула	Структурная формула	Название	Относительная молекулярная масса	Температура, °C	
				плавления	кипения
C_4H_6	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	Бутадиен-1,3	54	-108,9	-4,5
C_5H_8	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	2-Метилбутадиен-1,3 (изопрен)	68	-136	34,1

Химические свойства

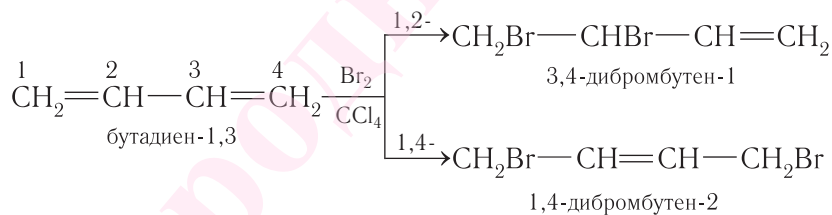
Диены так же, как алкены, вступают в **реакции присоединения**, которые происходят так же, как и в случае алкенов, за счет разрыва менее прочных π -связей. Однако, в отличие от алкенов, диены с **сопряженными двойными связями** в этих реакциях образуют смеси продуктов присоединения. Наряду с присоединением по двойной связи (называется *1,2-присоединение*) происходит присоединение и по концам системы сопряженных двойных связей молекулы (*1,4-присоединение*):



В последнем случае вместо одинарной связи между центральными атомами углерода образуется двойная связь.

1) Присоединение галогенов

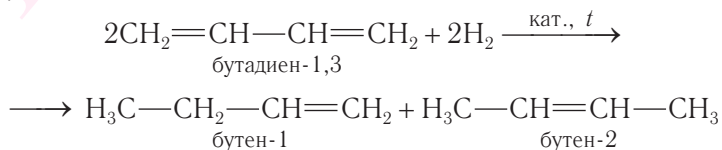
При взаимодействии брома или хлора с диенами образуется смесь изомеров. Например, в реакции бутадиена-1,3 с бромом получается смесь 3,4-дибромбутена-1 (1,2-присоединение) и 1,4-дибромбутена-2 (1,4-присоединение):

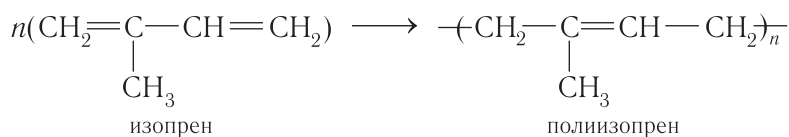


Соотношение продуктов зависит от условий проведения реакции.

2) Присоединение водорода

Диены в реакции с водородом аналогично образуют продукты 1,2- и 1,4-присоединения. Например, бутадиен-1,3 с водородом дает смесь бутена-1 и бутена-2:

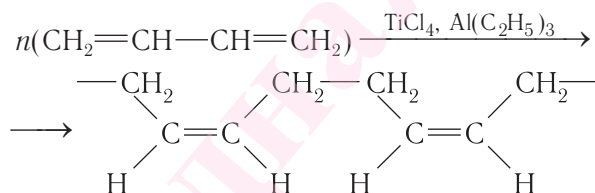




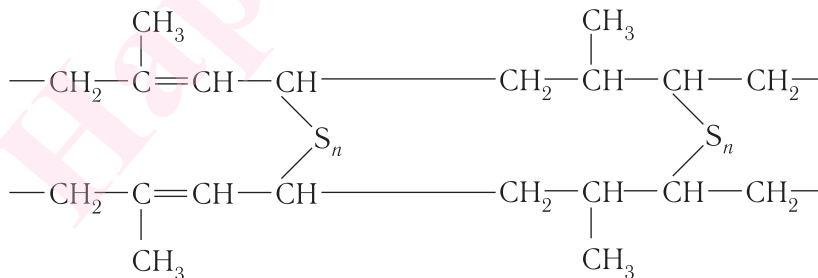
Наличие двойных С=С-связей в структурных звеньях данных полимеров обуславливает возможность существования *цис*- и *транс*-стереоизомеров. Оказалось, что в пространственном строении макромолекул природного каучука наблюдается строгая регулярность — только *цис*-расположение заместителей в структурных звеньях. Полимеры такого строения называют *стереорегулярными*.

При получении синтетических каучуков образующиеся макромолекулы полимера построены из хаотично расположенных структурных звеньев в *цис*- или *транс*-формах (*нестереорегулярное строение*). По этой причине каучуки нестереорегулярного строения уступают природному каучуку по эластичности и износостойкости.

Ученым удалось решить проблему синтеза стереорегулярных каучуков, подобных природному, при использовании смешанных катализаторов типа [TiCl₄, Al(C₂H₅)₃]:



Эластичность каучуков является одним из важнейших условий при изготовлении авиационных и автомобильных шин и улучшается при **вулканизации** каучука — превращении каучука в **резину** при нагревании с серой:



В результате вулканизации физико-механические свойства каучука значительно улучшаются.

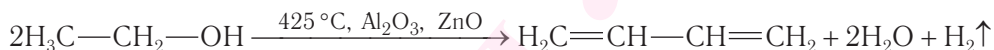


Сергей Васильевич Лебедев (1874—1934)

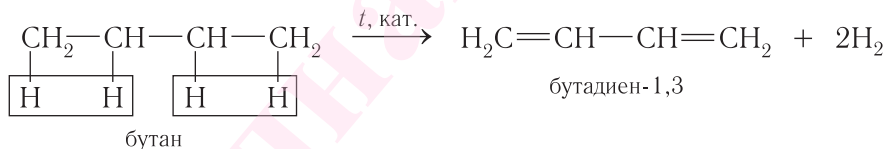
Российский ученый-химик. Известен своими классическими работами по полимеризации и гидрированию непредельных углеводородов. Основоположник промышленного способа получения синтетического каучука.

Получение и применение

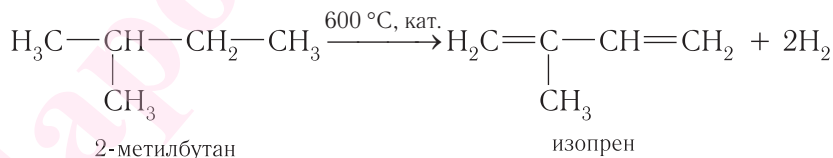
Полупромышленный синтез бутадиена-1,3 впервые был осуществлен под руководством С. В. Лебедева дегидратацией и дегидрированием этанола при высокой температуре:



В настоящее время бутадиен-1,3 получают дегидрированием бутана:



Аналогично дегидрированием 2-метилбутана получают изопрен:



Синтетические каучуки, используемые для производства различных резинотехнических изделий, часто получают в результате реакции **сополимеризации**. В этом случае применяют одновременно несколько мономеров, например *бутадиен-1,3* и *стирол*.

Синтетические каучуки используются также для изготовления транспортных лент, резиновой обуви, водопроводных и лабораторных шлангов. Натуральный полиизопреновый полимер *транс*-строения *гуттаперчу* (не обладает

свойствами эластичности) применяют для изготовления мячей для гольфа.

В Беларуси работает одно из крупнейших в Европе предприятий по производству шин — ОАО «Белшина» (рис. 35) в Бобруйске.

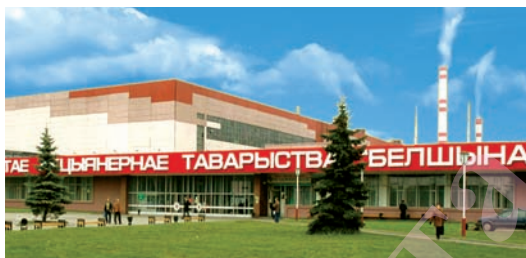


Рис. 35. ОАО «Белшина» в Бобруйске

В реакциях присоединения диены всегда образуют смеси продуктов: 1,2-присоединение и 1,4-присоединение.

Диеновые углеводороды легко вступают в реакции полимеризации с образованием синтетических каучуков.

Вопросы и задания

1. В чем заключаются особые химические свойства диенов с сопряженными двойными связями?
2. Составьте структурные формулы изомеров диенов с молекулярной формулой C_5H_8 , отличающихся положением двойной связи.
3. Напишите уравнение реакции пентадиена-1,4 химическим количеством 1 моль с бромом химическим количеством 2 моль.
4. Составьте уравнение реакции бутадиена-1,3 с: а) H_2 ; б) Cl_2 . Назовите образующиеся продукты по номенклатуре ИЮПАК.
5. Объясните, что обозначает термин «стереорегулярный полимер».
6. Изобразите строение структурного звена бутадиенового каучука в *цис*- и *транс*-форме.
7. Изобразите строение структурного звена изопренового каучука в *транс*-форме.
8. Составьте уравнение реакции гексадиена-2,4 с бромом и назовите образующиеся продукты по систематической номенклатуре.
9. Рассчитайте объем (н. у.) бутадиена-1,3, который может полностью сгореть в герметичном металлическом ангаре объемом 80 м^3 .
10. Вычислите массу бутадиена-1,3, полученного по способу Лебедева из этанола массой $18,4\text{ кг}$ с выходом 75% .

§ 15. Алкины. Строение, номенклатура и изомерия алкинов

Алкины относятся к ненасыщенным углеводородам с одной тройной $C\equiv C$ -связью.



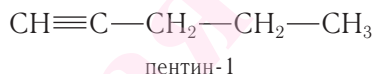
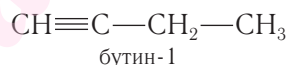
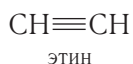
Углеводороды, содержащие в составе молекул тройную связь, называют алкинами.

Алкины в природе

Соединения с тройными $C\equiv C$ -связями (алкины) не так широко распространены в природе, как алкены или диены. Простые алкины, за исключением ацетилена, выделяющегося в следовых количествах при созревании яблок, не встречаются в природе. Другие алкины находят в масле ромашки, некоторых видах грибов, феромонах насекомых. Токсичное вещество, применяемое для смазывания наконечников стрел индейцами Амазонки, также относится к классу алкинов. Некоторые алкины находят в морских организмах, например в губках.

Строение алкинов

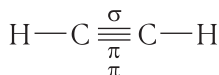
Алкины, как и другие классы органических соединений, образуют **гомологический ряд**. Например, гомологический ряд углеводородов неразветвленного строения с одной концевой тройной связью от C_2 до C_5 :



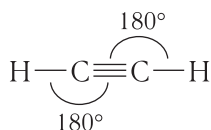
Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} .

Простейшим представителем углеводородов с одной тройной связью является **ацетилен (этин)**. Строение алкинов рассмотрим на примере ацетилена. Молекулярная формула ацетилена C_2H_2 . Структурной особенностью ацетилена является присутствие в молекуле тройной связи между атомами углерода. Одна из этих связей является σ -связью, две другие — π -связями.

Электронная и структурная формулы молекулы ацетилена:



Физическими методами установлено, что молекула ацетилена имеет линейное строение, а валентные углы связей равны 180° .



Длина $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи в молекуле ацетилена меньше длины двойной связи и равна 0,120 нм.



Длина связи $\text{C}\equiv\text{C}$ равна 0,120 нм.

Масштабная модель молекулы ацетилена показана на рисунке 36.

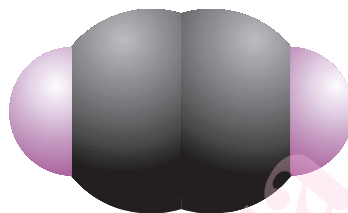
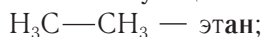


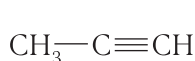
Рис. 36. Масштабная модель молекулы ацетилена

Номенклатура

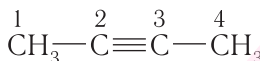
Названия углеводородов с одной тройной связью образуют изменением суффикса **-ан** в названии соответствующего насыщенного углеводорода на суффикс **-ин**. Например:



Если ненасыщенный углеводород содержит более трех атомов углерода, положение тройной связи указывают цифрой, которую записывают после суффикса:



пропин



бутин-2



бутин-1

Все другие правила номенклатуры ИЮПАК для алкинов такие же, как и правила для алкенов (см. § 10).

Изомерия

Для алкинов характерны все виды **структурной изомерии**: *изомерия углеродного скелета*, *изомерия различного расположения тройной связи* и т. д. Рассмотрим различные виды изомерии на примере алкинов с молекулярной формулой C_5H_8 (табл. 16).

Таблица 16. Виды изомерии алкинов

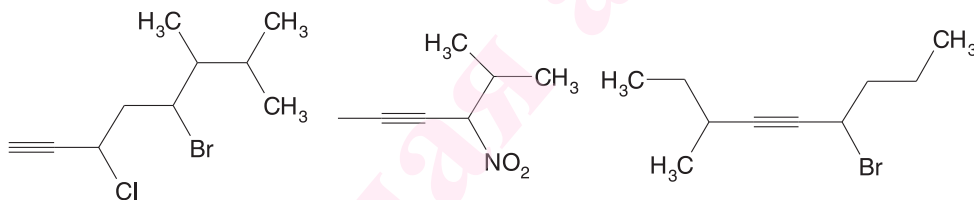
Молекулярная формула C_5H_8	Изомерия углеродного скелета	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ пентин-1 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 3-метилбутин-1
Молекулярная формула C_5H_8	Изомерия различного расположения тройной связи	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ пентин-1 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ пентин-2

Алкины образуют гомологический ряд, общая формула которого C_nH_{2n-2} .

Названия углеводородов с одной тройной связью образуют изменением суффикса **-ан** в названии соответствующего насыщенного углеводорода на суффикс **-ин**.

Вопросы и задания

1. Напишите электронную формулу молекулы ацетилена.
2. Приведите общую формулу алкинов.
3. Составьте структурную формулу алкина C_5H_8 с разветвленной углеродной цепью и назовите его по систематической номенклатуре.
4. Напишите электронную формулу пропина.
5. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:



6. Объясните, в чем состоит особенность строения тройной связи по сравнению со строением двойной связи.
7. Рассмотрите различные виды изомерии на примере алкина C_6H_{10} .
8. Составьте уравнение реакции сгорания пропина.
9. Молекулярной формуле C_4H_6 соответствуют два алкина и два диена. Составьте их структурные формулы.

§ 16. Физические и химические свойства, получение и применение ацетилена

Физические свойства

Ацетилен — при обычных условиях газ, в чистом виде практически не имеющий запаха. Он плохо растворим в воде и в органических растворителях, за исключением ацетона (CH_3COCH_3).

Физические свойства ацетилена и его гомологов на примере некоторых представителей с неразветвленной цепью атомов углерода приведены в таблице 17.

Таблица 17. Физические свойства алкинов

Название	Относительная молекулярная масса	Агрегатное состояние при комнатной температуре	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность, г/см ³
Этин	26	Газ	-169,4	-83,4	0,618
Пропин	40	Газ	-101,5	-23,3	0,671
Бутин-1	54	Газ	-122,5	8,6	0,668

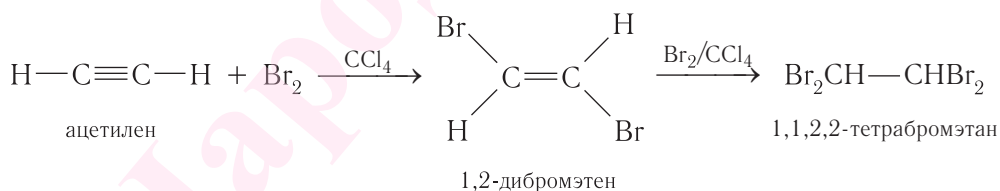
Как видно из данных таблицы, наблюдается общая закономерность увеличения температуры кипения алкинов с увеличением их относительной молекулярной массы.

Химические свойства

Наиболее характерными химическими свойствами ацетилена являются **реакции присоединения**.

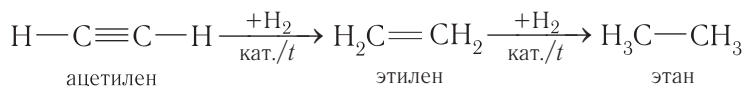
1) Присоединение галогенов

Ацетилен обесцвечивает раствор брома в тетрахлорметане. Присоединение галогенов к ацетилену, в отличие от этилена, может происходить в одну или две стадии. На первой стадии разрывается одна π -связь, на второй — другая:



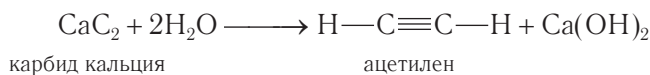
2) Присоединение водорода

Присоединение водорода к ацетилену происходит при нагревании и в присутствии катализаторов:

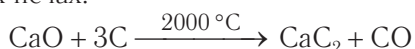


Для этого процесса экспериментально найдено невзрывоопасное соотношение метан : кислород. В результате образуется максимальное количество водорода, сжигание которого используют для поддержания высокой температуры реакции.

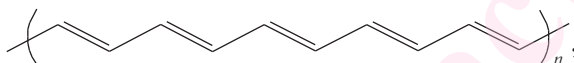
В лаборатории ацетилен получают обработкой карбида кальция водой:



Карбид кальция, в свою очередь, получают сплавлением оксида кальция и угля в электрических печах:

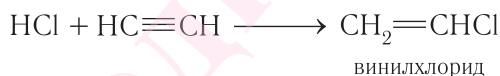
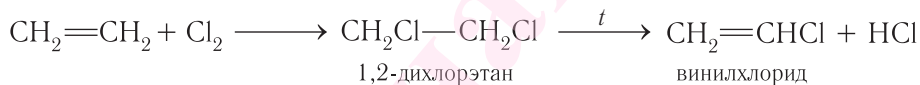


Большинство полимеров являются хорошими изоляторами. Однако полимеры ацетилена:



обработанные парами иода, изменяют свою структуру, и их электропроводность приближается к электропроводности металлов.

Ацетилен применяют для утилизации хлороводорода, образующегося в качестве побочного продукта при получении винилхлорида из этилена:



Таким образом получают дополнительные количества винилхлорида.

Ацетилен как исходный продукт для получения различных органических веществ в 40—50-х гг. прошлого столетия заменили на более дешевый этилен. В настоящее время ацетилен с кислородом используют в основном для сварки и резки металлов, так как при горении ацетилена в чистом кислороде достигается температура до 3000 °С.

Для ацетилена характерны реакции присоединения: галогенов, водорода, воды и галогеноводородов.

В промышленности ацетилен получают нагреванием приготовленной заранее смеси метана с кислородом.

В лаборатории ацетилен получают обработкой карбида кальция водой.

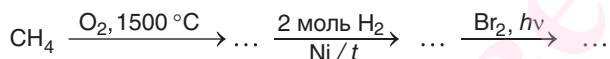
Вопросы и задания

1. Составьте уравнение реакции ацетилена химическим количеством 1 моль с хлором химическим количеством 2 моль и назовите образующийся продукт по систематической номенклатуре.

2. Приведите уравнения реакций ацетилена со следующими соединениями химическим количеством 1 моль: а) водородом; б) бромоводородом.

3. Составьте уравнение реакции получения ацетилена в промышленности из метана.

4. Дополните схему превращений:



5. Почему ацетилен в настоящее время получают нагреванием метана с определенным количеством кислорода? Приведите объяснения.

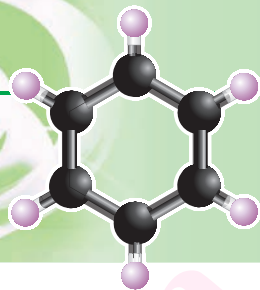
6. Составьте уравнения реакций получения ацетилена из карбоната кальция.

7. Рассчитайте объем ацетилена, который полностью сгорит в кислороде объемом (н. у.) 220 м³.

8. Смесь ацетилена и метана объемом (н. у.) 1 дм³ полностью реагирует в темноте с хлором массой 3,55 г. Рассчитайте объем (н. у) водорода, который может присоединиться к этой же смеси объемом 1 дм³.

9. Вычислите массу технического карбида кальция (массовая доля примесей равна 20 %), при взаимодействии которого с водой образуется ацетилен, затем бензол объемом 2 дм³ (плотность 0,88 г/см³).

Ароматические углеводороды



Ароматические углеводороды относятся к **циклическим** ненасыщенным органическим соединениям. Это отдельный класс органических соединений, обладающих особыми химическими свойствами, не похожими на свойства ненасыщенных соединений.

! Органические соединения, содержащие в своем составе бензольные ядра (кольца), называют ароматическими.

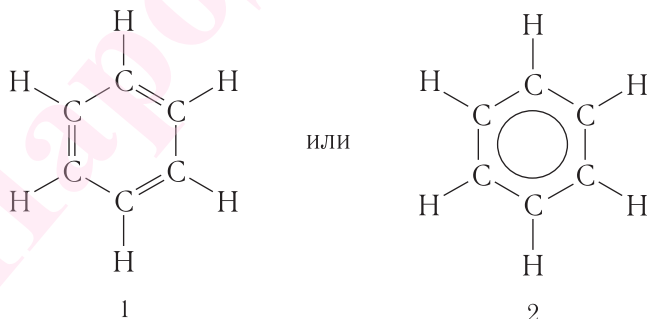
Название «ароматические» вначале было дано группе различных органических соединений, обладающих одним общим признаком — приятным запахом. В настоящее время термин «ароматичность» имеет совершенно другой смысл: определяет круг органических веществ, обладающих особыми химическими свойствами.

§ 17. Бензол

Строение и свойства ароматических углеводородов рассмотрим на примере простейшего представителя, которым является **бензол**.

Строение

Молекулярная формула бензола C_6H_6 . Структурную формулу изображают несколькими способами:



Существование двух структурных формул бензола имеет свое экспериментальное объяснение. Структурная формула 1 была впервые предложена немецким ученым Ф. Кекуле.



Фридрих Август Кекуле (1829—1896)

Немецкий химик. Впервые предложил циклическую формулу бензола. Один из создателей теории химического строения органических соединений.

Запись формулы **1** подтверждают следующие экспериментальные данные по изучению пространственного строения: все атомы углерода и водорода в молекуле бензола лежат в одной плоскости с валентными углами связей, равными 120° , как у алкенов; для гидрирования бензола химическим количеством 1 моль до циклогексана требуется водород химическим количеством 3 моль — как будто бы имеется три двойные связи.

Как видно из записи структурной формулы **1**, двойные связи в молекуле бензола чередуются с одинарными связями. Вы уже знаете, что такое чередование двойных и одинарных связей называется сопряжением. Такое чередование связей в молекуле бутадиена-1,3 приводит к образованию единого электронного облака, которое охватывает четыре атома углерода. В случае бензола — это единое электронное облако, охватывающее все шесть атомов углерода.

Экспериментальные данные по определению длин связей в молекуле бензола (табл. 18) свидетельствуют о том, что в ней нет двойных и одинарных связей. Длины всех С—С-связей в молекуле бензола одинаковы и равны 0,140 нм, что длиннее двойной и короче одинарной связи. Эти факты позволяют для бензола использовать формулу **2**.



Длины С—С-связей в молекуле бензола равны 0,140 нм.

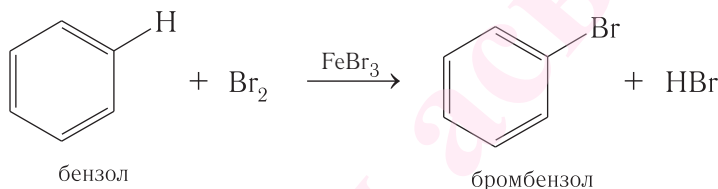
Таблица 18. Характеристики одинарной, кратной и других связей

Соединение	Связь	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
$\text{H}_3\text{C—CH}_3$	C—C	0,154	347
$\text{H}_2\text{C=CH}_2$	C=C	0,133	612

Химические свойстваРеакции замещения

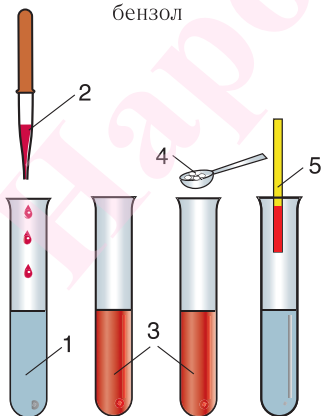
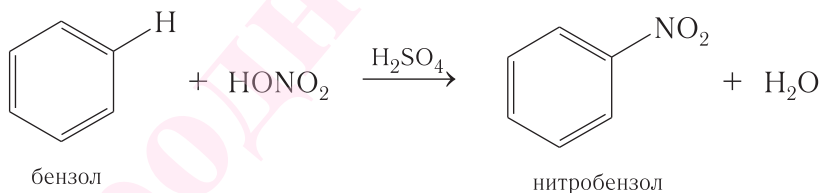
Все **реакции замещения** у бензола происходят таким образом, что атомы водорода молекулы бензола замещаются на частицы, имеющие положительный заряд.

1) Галогенирование. При обработке бензола раствором брома в тетра-хлорметане в обычных условиях никакой реакции не наблюдается, однако в присутствии катализаторов (Fe , FeBr_3 , AlCl_3 и др.) бензол вступает в реакцию замещения. Роль катализатора заключается в поляризации молекулы галогена с образованием комплекса $\text{Br}^+[\text{FeBr}_4]^-$. Например, бензол в присутствии любого из указанных катализаторов реагирует с бромом (рис. 38) или хлором даже при комнатной температуре:



Как видно из уравнения бромирования, при таком соотношении реагентов любой один атом водорода в молекуле бензола замещается на атом брома.

2) Нитрование. Другим примером реакции замещения является взаимодействие бензола с азотной кислотой, роль катализатора в которой играет серная кислота:



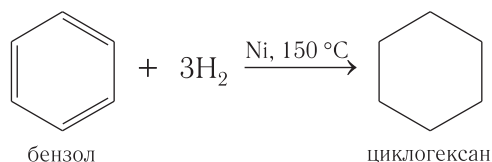
В обоих случаях — при галогенировании и нитровании — наблюдается сохранение ароматической структуры молекулы бензола.

Реакции присоединения

В жестких условиях бензол может вступать в **реакции присоединения** с потерей ароматической

Рис. 38. Схема реакции бензола с бромом: 1 — бензол; 2 — бром; 3 — раствор брома в бензоле; 4 — AlCl_3 ; 5 — универсальная индикаторная бумага

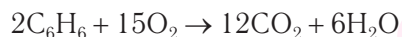
структуры. Например, в присутствии никеля и при нагревании бензол присоединяет водород с образованием циклогексана:



Окисление

Бензол не реагирует с раствором перманганата калия или других окислителей, разрыв кольца происходит лишь в жестких условиях.

Бензол горит на воздухе с образованием коптящего пламени:

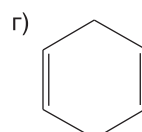
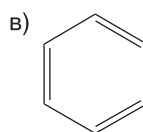
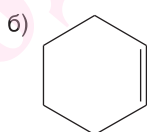
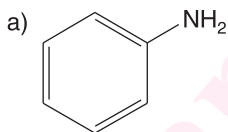


Все атомы молекулы бензола лежат в одной плоскости, и длины всех С—С-связей равны между собой.

Характерными свойствами бензола являются реакции замещения. В жестких условиях бензол может подвергаться реакциям присоединения.

Вопросы и задания

1. К какому классу органических соединений относится бензол?
2. Приведите молекулярную и структурные формулы молекулы бензола.
3. Составьте структурные формулы следующих соединений: а) 1,2,4-триэтилбензола; б) 1,4-дибромбензола; в) 1,3,5-триметилбензола.
4. Какие из соединений, структурные формулы которых:



относят к ароматическим соединениям? Ответ мотивируйте.

5. Каким образом, имея в наличии бром, тетрахлорметан и порошок железа, распознать находящиеся в разных пробирках три жидкости: гексан, гексен-1 и бензол?

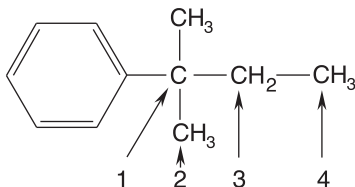
6. При действии брома, взятого в избытке, на бензол химическим количеством 0,2 моль получили бромбензол массой 29,83 г. Найдите массовую долю выхода бромбензола (в %).

7. Вычислите плотность паров бензола по водороду и воздуху.

8. Вычислите объем бензола (плотность 0,88 г/см³), который находится в водном бассейне объемом 500 000 м³, куда по ошибке сбросили промышленные отходы

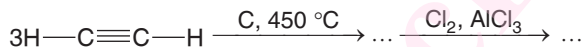
в пределах допустимых норм (норма для бензола — предельная концентрация не должна превышать 0,0005 г/дм³).

9. Приведена структура органического соединения:



Какой из указанных цифрами атомов углерода находится в плоскости бензольного кольца? Как вы объясните свой выбор?

10. Дополните схему превращений:

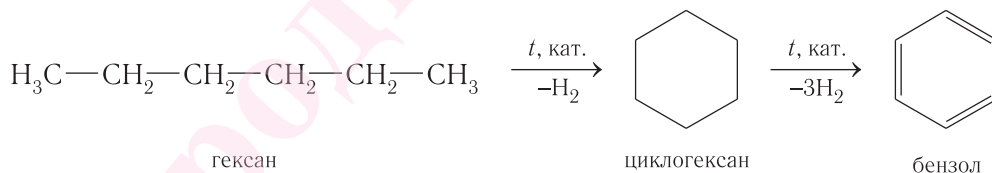


§ 18. Получение и применение ароматических соединений

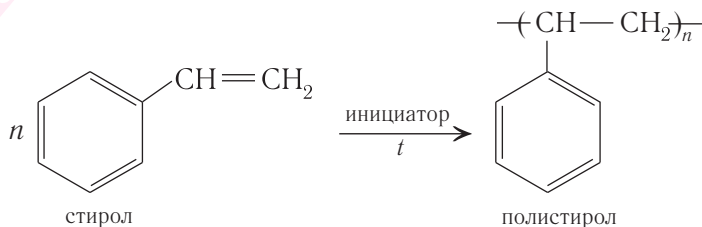
Получение в промышленности

Самый первый способ получения бензола в промышленности основан на перегонке каменноугольной смолы, образующейся при коксовании угля.

Бензол и его гомологи в основном получают при термических и каталитических превращениях (**ароматизации**) некоторых продуктов перегонки нефти. Упрощенная схема получения бензола из гексана:



Из гомологов бензола наиболее известны *метилбензол (толуол)* и *этилбензол*. Этилбензол используют главным образом для получения *стирола*, который в результате радикальной полимеризации превращают в *полистирол*:



Полистирол идет на производство игрушек, предметов домашнего обихода и перерабатывается в пенополистирол, который применяют как упаковочный и термоизоляционный материал.

Многочисленные производные бензола широко используются в качестве растворителей и полупродуктов для различных отраслей химической промышленности. Основные превращения бензола и его производных показаны на рисунке 39.

Взаимные превращения представителей различных классов углеводов

На рисунке 39 даны превращения органических соединений в пределах одного класса — aromaticких соединений. Возможность таких превращений основана на знании химических свойств органических соединений и необходима химикам для того, чтобы синтезировать нужные вещества.

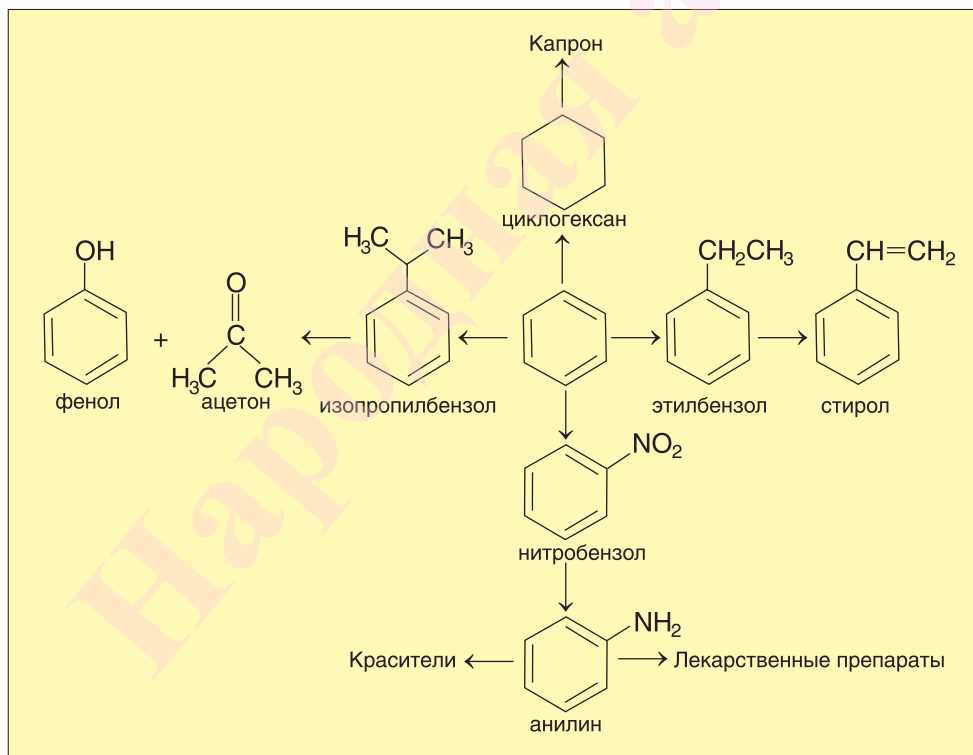
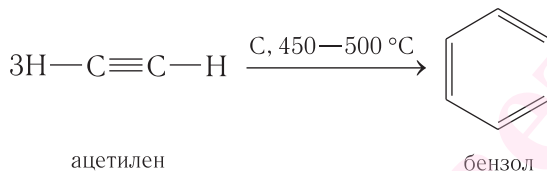


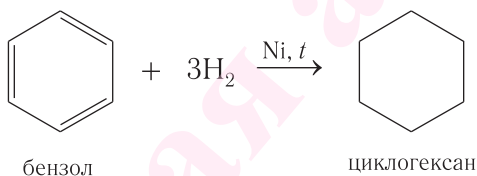
Рис. 39. Схема основных превращений бензола

Рассматривая химические свойства углеводов, вы уже неоднократно убеждались, что вещества одних классов можно получать из веществ других классов.

Например, бензол можно получить пропусканием ацетилена через нагретый активированный уголь:



При высокой температуре и в присутствии никелевого катализатора бензол химическим количеством 1 моль может присоединять водород химическим количеством 3 моль с образованием циклогексана:



Наиболее доступным и дешевым сырьем являются алканы и арены, так как их получают при переработке нефти. Представителей других классов углеводов синтезируют промышленной переработкой алканов и аренов.

Все превращения углеводов, показанные в таблице 19, основаны на реакциях гидрирования-дегидрирования и циклизации. Эти схемы иллюстрируют реакции, происходящие в промышленных органических синтезах, осуществляемых на основе переработки нефти.

Таблица 19. Взаимные превращения углеводов

Классы органических соединений	Условия превращений	Классы органических соединений
Алканы	$\xrightleftharpoons[+\text{H}_2, \text{Pt}, t]{750\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{кат.}}$	Алкены
Алканы	$\xrightleftharpoons[+\text{H}_2, \text{Pt}]{1500\text{ }^{\circ}\text{C}}$	Алкины

Продолжение

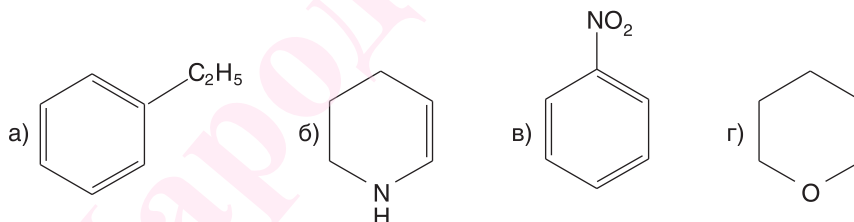
Классы органических соединений	Условия превращений	Классы органических соединений
Алкены	$\xrightleftharpoons[+H_2, Ni, t]{t, \text{кат.}}$	Диены
Алканы, циклоалканы, алкены, алкины	$\xrightleftharpoons[+H_2, Ni, t]{450-500\text{ }^\circ\text{C, акт. уголь}}$	Ароматические соединения

Ароматические соединения получают при термической и каталитической ароматизации некоторых продуктов перегонки нефти.

Ароматические соединения широко применяются в качестве исходных веществ для получения пластмасс, волокон, красителей, взрывчатых веществ и других продуктов, а также как растворители.

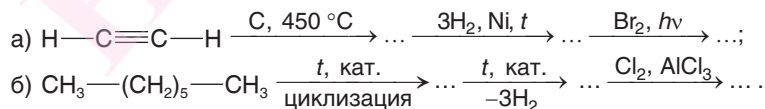
Вопросы и задания

1. Укажите основной тип реакций ароматических углеводородов.
2. Приведите схему получения бензола из гексана.
3. При действии хлора, взятого в избытке, на бензол химическим количеством 0,1 моль получили хлорбензол массой 9,8 г. Найдите массовую долю выхода хлорбензола (в %).
4. Какие из веществ, структурные формулы которых приведены:



относят к ароматическим соединениям? Ответ мотивируйте.

5. Дополните схемы превращений:



6. Вычислите выход циклогексана (в %), если при превращении бензола в циклогексан был получен циклогексан массой 6,05 г и при этом поглотился водород объемом (н. у.) 6,1 дм³.

7. Определите массу вступившего в реакцию бензола, если при его бромировании образовался газ, который пропустили через раствор нитрата серебра и при этом образовался осадок массой 3,2 г.

8. Приведите схему получения ароматического соединения из гептана.

9. Какие ароматические соединения можно получить из пропина аналогично получению бензола из ацетилена? Приведите их структурные формулы.

§ 19. Углеводороды в природе. Переработка нефти

Основными источниками углеводородов являются природный газ, нефть и каменный уголь.

Природный газ в основном состоит из метана и небольших примесей этана, пропана и изомерных бутанов. Значительно больше гомологов метана находится в попутных нефтяных газах.

Нефть представляет собой в основном смесь насыщенных и циклических углеводородов, содержащих в составе молекул 50 и более атомов углерода.

Первый этап переработки нефти заключается в ее **перегонке**. Вам уже известно, что существует определенная закономерность: чем больше относительная молекулярная масса углеводорода, тем выше его температура кипения. Поэтому нефть перегонкой разделяют на отдельные части, или **фракции** — **смеси различных веществ, имеющих близкие температуры кипения**. Фракции различаются составом и интервалом температур перегонки. Приблизительный состав фракций и их температуры кипения приведены в таблице 20.

Таблица 20. Состав фракций перегонки нефти

Фракции	Температура перегонки, °C	Число атомов углерода в углеводородах фракции
Газы	ниже 25	$C_1—C_4$
Петролейный эфир	40—100	$C_5—C_7$
Бензин	40—180	$C_5—C_{11}$
Керосин	180—320	$C_{12}—C_{18}$
Дизельное топливо	270—350	C_{18} и выше

Петролейный эфир применяют в качестве растворителя. Керосин используется как топливо для авиационных двигателей, газойль — топливо для дизельных двигателей (автомобили и трактора).

Для более эффективного использования нефти производят переработку фракций нефти, которая заключается в расщеплении (**крекинге**) углеводоро-

дов с большой относительной молекулярной массой на углеводороды с низкой относительной молекулярной массой. Различают крекинг *термический* и *каталитический*.

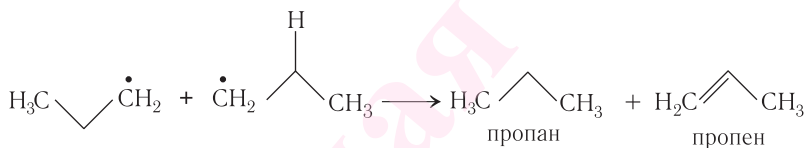
Термический крекинг фракций нефти проводится при температурах 450—550 °С и применяется для получения легких нефтяных фракций, а при температурах выше 750° — для получения алкенов.



Рассмотрим этот процесс на примере расщепления углеводорода с 6 атомами углерода:



Химическая связь С—С осуществляется парой электронов, и при высокой температуре происходит ее разрыв с образованием *радикалов*. Радикалы являются чрезвычайно реакционноспособными, поэтому существуют короткое время. Дальнейшие реакции алкильных радикалов могут привести к образованию алкана и алкена:



Расщепление может происходить по любой С—С-связи углеводорода, поэтому при крекинге фракций нефти образуются смеси углеводородов.

Углеводородные фракции, образующиеся при термическом крекинге, имеют небольшое *октановое число*.



Октановое число углеводорода с неразветвленной цепью — гептана — принято за 0, а октановое число углеводорода с разветвленной цепью — 2,2,4-триметилпентана (изооктана) — за 100.

В современных автомобильных двигателях происходит сильное сжатие (компрессия) воздушно-бензиновой смеси, при котором горючая смесь нагревается, и чем сильнее сжатие, тем выше температура. Этот фактор, а также образование органических пероксидов (ROOR) в смеси приводят к тому, что спокойное горение смеси в цилиндрах заменяется на взрывное (*детонация*), что сильно уменьшает мощность двигателя. Антидетонационная стойкость углеводородов зависит от их строения и определяется октановым числом. Чем выше октановое число (80, 92, 95 и 98), тем лучшими антидетонационными

свойствами обладает бензин. Например, октановое число бензина 92 говорит о том, что данный бензин работает в двигателе так же, как экспериментальная смесь углеводородов, содержащая 92 % изооктана.

Октановые числа некоторых углеводородов приведены в таблице 21.

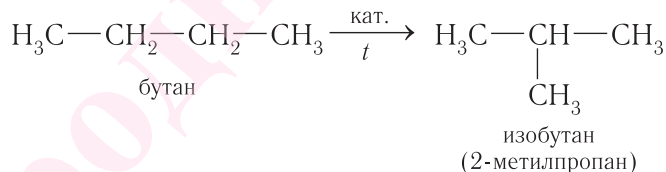
Таблица 21. Октановые числа некоторых углеводородов

Углеводород	Октановое число	Углеводород	Октановое число
Изобутан	122	Этилбензол	124
Гексан	19	Изопропилбензол	132
Циклогексан	110	1,4-Диметилбензол	146
Толуол	124	1,2,4-Триметилбензол	171

Из данных, приведенных в таблице, видно, что высокие октановые числа характерны для углеводородов с разветвленным углеродным скелетом.

Ранее для повышения октанового числа топлива применяли чрезвычайно ядовитый тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Каталитический крекинг в присутствии катализаторов является основным процессом получения алканов $\text{C}_5 - \text{C}_{11}$ с разветвленным углеродным скелетом, которые обладают высокими октановыми числами. Например, превращение бутана:



Около 95 % добываемой нефти перерабатывается на бензин и другие виды топлива (рис. 40). Лишь небольшая часть нефти используется как сырье для химической промышленности.

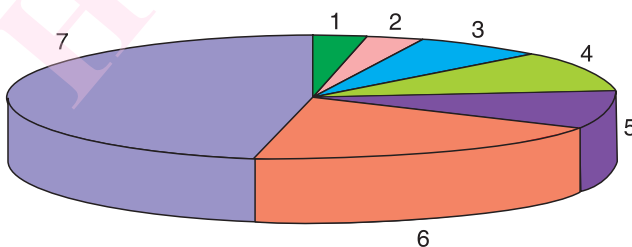


Рис. 40. Основные продукты переработки нефти: 1 — сырье для химической промышленности; 2 — асфальт; 3 — масла; 4 — топливо для самолетов; 5 — смазочные материалы; 6 — дизельное топливо; 7 — автомобильное топливо

Загрязнение окружающей среды нефтью и продуктами ее переработки

Загрязнение окружающей среды нефтью при ее транспортировке уже не раз приводило к экологическим катастрофам (рис. 41). Особенно опасно появление нефти и нефтепродуктов в реках, озерах и морях, что может привести не только к гибели живых организмов, но и к попаданию нефтепродуктов в питьевую воду.

При сгорании бензина и других видов топлива образуются отработанные газы, содержащие, кроме оксида углерода(IV) и воды, опасные для здоровья человека вещества, такие как оксид углерода(II) и оксиды азота. Во многих странах для уменьшения их токсичности в автомобилях применяют катализаторы, содержащие платину, с помощью которых происходит каталитическое окисление несгоревших углеводородов, оксида углерода(II) и оксидов азота до CO_2 , N_2 и O_2 .



Рис. 41. Загрязнение окружающей среды нефтью

Другим побочным эффектом использования двигателей внутреннего сгорания является выделение большого количества оксида углерода(IV). Чрезмерное употребление природного газа и нефтепродуктов для отопления и других нужд также приводит к выделению большого количества CO_2 .

Вероятно, оксид углерода(IV), метан и галогеналканы, попадая в атмосферу, приводят к так называемому *парниковому эффекту*, т. е. повышению температуры нашей планеты.

Переработка фракций нефти заключается в термических и каталитических процессах изомеризации и расщепления (крекинга) углеводородов с большой относительной молекулярной массой на углеводороды с низкой относительной молекулярной массой.

В результате каталитического крекинга получают алканы с разветвленным углеродным скелетом, обладающие высокими октановыми числами.

Вопросы и задания

1. Какие углеводороды содержатся в природном газе?
2. Разъясните, на основе каких принципов осуществляют переработку нефти.

3. Назовите все продукты, которые могут образоваться при термическом крекинге пентана.

4. Как вы понимаете термин «детонация в двигателях»?

5. Поясните, что означает понятие «бензин с октановым числом 95».

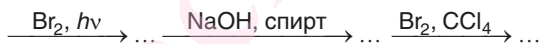
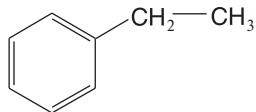
6. Какие основные виды сырья для химической промышленности производятся при переработке нефти?

7. Дополните схемы превращений:

а) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{кат.}]{t} \dots \xrightarrow[-2\text{H}_2]{t} \dots \longrightarrow$ изопреновый каучук;

б) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \dots \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{KOH}} \dots \xrightarrow[\text{кат., } t]{\text{кат., } t} \text{полиэтилен.}$

8. Напишите уравнения реакций, которые позволяют осуществить следующие превращения:



9. Считая, что в бензине массовая доля изооктана составляет 0,98, вычислите объем (н. у.) воздуха (в дм^3), необходимого для сгорания бензина объемом 10 дм^3 (плотность 0,692 г/см^3).

§ 20. Решение расчетных задач

Рассмотрим примеры решения задач на определение молекулярной формулы углеводородов.

Пример 1. Определите молекулярную формулу алкана, относительная молекулярная масса которого равна 58, и назовите его.

Решение

1. Общая формула алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{H}) = 1$.

2. Следовательно, $M_{r(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})} = 12n + 2n + 2$.

Составляем уравнение: $12n + 2n + 2 = 58$. Решая его, получим: $n = 4$.

Формула алкана — C_4H_{10} .

Ответ: C_4H_{10} ; бутан.

Пример 2. Определите молекулярную формулу алкана, массовая доля углерода в котором равна 0,833.

Решение

1. Общие формулы, используемые при решении задачи:

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}; \omega_{\text{C}} = \frac{a \cdot A_r(\text{C})}{M_{r\text{вещ}}}; A_r(\text{C}) = 12; A_r(\text{H}) = 1.$$

2. Следовательно, $M_{(C_nH_{2n+2})} = 12n + 2n + 2 = 14n + 2$. Составляем уравнение:

$$0,833 = \frac{12n}{14n + 2}.$$

Решая его, получим: $n = 5$.

Формула алкана — C_5H_{12} .

Ответ: C_5H_{12} .

Пример 3. Определите молекулярную формулу газообразного алкина, плотность которого равна $2,411 \text{ г/дм}^3$.

Решение

1. Общие формулы, используемые при решении задачи:

$$C_nH_{2n-2}; \rho = \frac{M}{V_m}.$$

2. Значение молярного объема и молярных масс:

$$V_m = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}; M(C) = 12 \text{ г/моль}; M(H) = 1 \text{ г/моль}.$$

3. Определяем молярную массу алкина и далее его молекулярную формулу:

$$M_{C_nH_{2n-2}} = 54 \text{ г/моль} (2,411 \cdot 22,4).$$

Составляем уравнение: $12n + 2n - 2 = 54$. Решая его, получим: $n = 4$.

Формула алкина — C_4H_6 .

Ответ: C_4H_6 .

Пример 4. Определите молекулярную формулу газообразного алифатического углеводорода, плотность которого равна $2,5 \text{ г/дм}^3$.

Решение

1. Общие формулы, используемые при решении задачи:

$$\rho = \frac{M}{V_m}; C_nH_{2n+2}; C_nH_{2n}; C_nH_{2n-2}; V_m = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

2. Определяем молярную массу углеводорода и далее, исследуя общие формулы углеводородов, — его формулу.

$$M_{\text{угл}} = 56 \text{ г/моль} (2,5 \cdot 22,4).$$

а) Если углеводород относится к алканам, то при $M_{C_nH_{2n+2}} = 56 \text{ г/моль}$ $n = 3,857$, что не соответствует решению.

б) Если углеводород относится к алкинам, то при $M_{C_nH_{2n-2}} = 56$ г/моль $n = 4,143$, что не соответствует решению.

в) Если углеводород относится к алкенам, то при $M_{C_nH_{2n}} = 56$ г/моль $n = 4$. Следовательно, углеводород — алкен, формула которого C_4H_8 .

Ответ: C_4H_8 .

Пример 5. При сжигании неизвестного алкина химическим количеством 0,05 моль затратили кислород объемом (н. у.) $4,48$ дм³. Определите молекулярную формулу углеводорода.

Решение

1. Общие формулы, используемые при решении задачи:

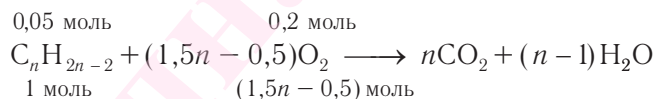
$$n = \frac{V}{V_m}; \quad C_nH_{2n-2}.$$

2. Значение молярного объема:

$$V_m = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

3. Определяем химическое количество кислорода и далее на основе анализа уравнения горения углеводорода определяем его формулу.

$$n(O_2) = 0,2 \text{ моль } (4,48 : 22,4).$$



$$0,05 \cdot (1,5n - 0,5) = 0,2, \text{ откуда } n = 3.$$

Формула алкина — C_3H_4 .

Ответ: C_3H_4 .

Пример 6. При сгорании неизвестного углеводорода массой $11,76$ г получили оксид углерода(IV) объемом (н. у.) $18,816$ дм³ и воду массой $15,12$ г. Относительная плотность паров углеводорода по воздуху равна $2,896$. Определите молекулярную формулу углеводорода.

Решение

1. Общие формулы, используемые при решении задачи:

$$n = \frac{m}{M}; \quad n = \frac{V}{V_m}; \quad D_{\text{возд}} = \frac{M_{\text{вещ}}}{M_{\text{возд}}}.$$

2. Значения молярных масс, молярного объема:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{возд}} = 29 \text{ г/моль}; \quad V_{\text{м}} = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль};$$

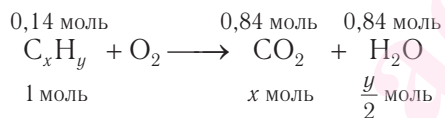
$$M_{\text{C}} = 12 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{H}} = 1 \text{ г/моль}.$$

3. Определяем молярную массу неизвестного углеводорода, его химическое количество и химические количества углекислого газа и воды:

$$M_{\text{вещ}} = 84 \text{ г/моль} (2,896 \cdot 29); \quad n_{\text{вещ}} = 0,14 \text{ моль} (11,76 : 84);$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0,84 \text{ моль} (18,816 : 22,4); \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,84 \text{ моль} (15,12 : 18).$$

4. Проанализируем схему процесса сгорания углеводорода и определим химические количества полученных продуктов реакции в расчете на вещество химическим количеством 1 моль. Далее определим химические количества углерода и водорода в составе неизвестного углеводорода:



$$x = 6 \text{ (моль)} \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 6 \text{ моль и } n_{\text{C}} = 6 \text{ моль};$$

$$y = 12 \text{ (моль)} \Rightarrow n_{\text{H}} = 12 \text{ моль}.$$

Следовательно, молекулярная формула углеводорода — C_6H_{12} .

Ответ: C_6H_{12} .

Задачи для самостоятельного решения

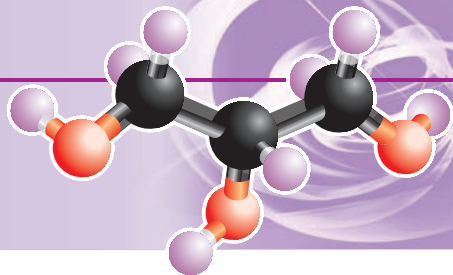
1. Определите молекулярную формулу алкана, в котором массовая доля углевода равна 0,8.

2. Определите молекулярную формулу газообразного алкена, плотность которого в 1,5 раза больше плотности азота.

3. Определите формулу алкана, при полном сгорании которого химическим количеством 0,3 моль получен углекислый газ объемом (н. у.) $33,6 \text{ дм}^3$.

4. Газообразный углеводород массой 33 г сожгли. При этом получили углекислый газ объемом (н. у.) $50,4 \text{ дм}^3$ и воду массой 54 г. Относительная плотность углеводорода по воздуху равна 1,517. Определите молекулярную формулу углеводорода.

5. Определите молекулярную формулу углеводорода, при сжигании которого массой 1,5 г получен оксид углерода(IV) объемом (н. у.) $2,24 \text{ дм}^3$. Масса 1 дм^3 (н. у.) углеводорода равна 1,34 г и массовая доля водорода в нем 0,2.



Спирты и фенолы

Углеводороды образуют различные функциональные производные при замещении в молекуле одного или нескольких атомов водорода на функциональную группу (—OH , —CHO , —COOH , —NH_2). Наличие определенной функциональной группы определяет принадлежность вещества к конкретному классу органических соединений и целый ряд типичных свойств соединений этого класса.

В данном курсе химии вы познакомитесь со строением и свойствами важнейших классов функциональных производных углеводов: спиртов, альдегидов, карбоновых кислот, углеводов, аминов, аминокислот.

§ 21. Спирты

Спирты и фенолы относятся к монофункциональным гидроксилпроизводным углеводов.



Спиртами называют производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу —OH .

Классификация

В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле спирты подразделяют на *одноатомные, двухатомные, трехатомные, четырехатомные* и т. д. (рис. 42). Например:

CH_3OH — одноатомный спирт;

$\text{CH}_2\text{OH—CHOH—CH}_2\text{OH}$ — трехатомный спирт.

Спирты, содержащие несколько гидроксильных групп, объединяют общим названием *многоатомные спирты*.

В зависимости от строения углеродного скелета различают спирты *насыщенные, ненасыщенные, ароматические* (рис. 43).

Насыщенные спирты — производные алканов, например $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$. Ненасыщенные спирты — производные ненасыщенных углеводов, в молекулах которых содержатся кратные (двойные и тройные) связи между атомами углерода, например $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—OH}$.

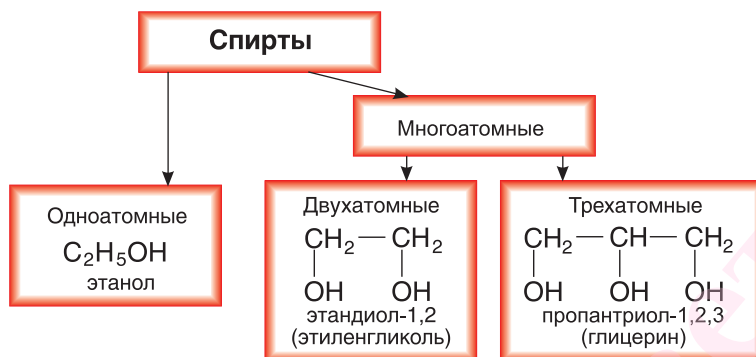


Рис. 42. Классификация спиртов в зависимости от числа гидроксильных групп

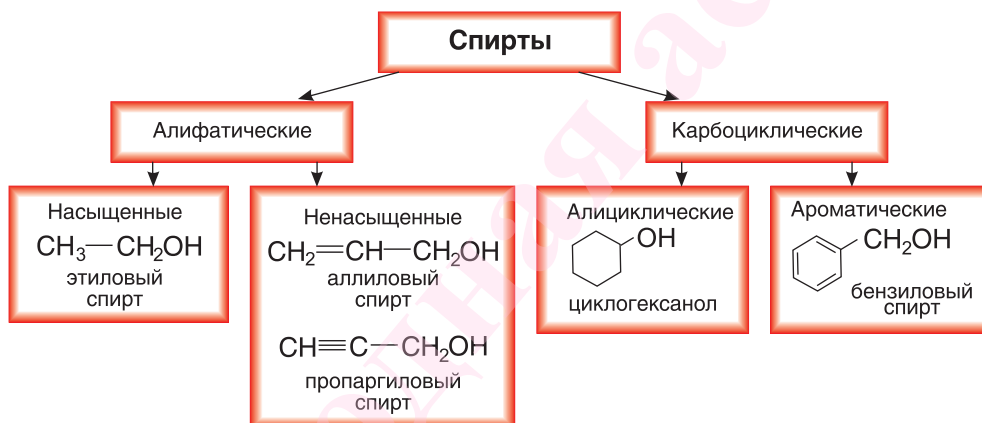
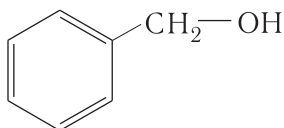


Рис. 43. Классификация спиртов в зависимости от строения углеродного скелета

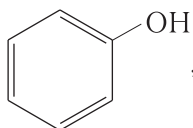


Некоторые одноатомные ненасыщенные спирты, содержащиеся в винограде, из которого производят вина, определяют характерный аромат ряда мускатных вин и рислингов. В процессе старения этих вин одноатомные спирты превращаются в двухатомные. По концентрации образовавшегося двухатомного спирта можно судить о степени старения вина.

К *ароматическим* относят спирты, содержащие в молекуле бензольное кольцо и гидроксильную группу, которые связаны друг с другом через атом углерода, например:



Если в молекулах органических соединений гидроксильные группы связаны непосредственно с атомом углерода бензольного кольца, например:



то такие соединения относят к другому классу органических соединений — *фенолам*.



В лепестках розы (рис. 44) содержится ароматический фенилэтиловый спирт, формула которого $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_4\text{OH}$. Он является одним из основных компонентов розового масла и применяется в парфюмерии.



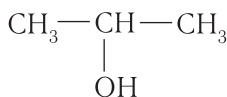
Рис. 44. Фенилэтиловый спирт содержится в розовом масле

В зависимости от типа атома углерода, с которым связана гидроксильная группа, спирты классифицируют как *первичные*, *вторичные*, *третичные*.

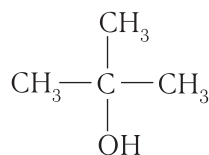
Гидроксильная группа в молекулах первичных спиртов связана с первичным атомом углерода, в молекулах вторичных спиртов — с вторичным атомом углерода и в молекулах третичных спиртов — с третичным атомом углерода. Например:



первичный спирт



вторичный спирт



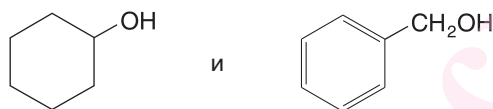
третичный спирт

Спирты — производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу —OH.

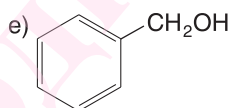
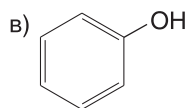
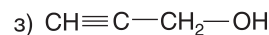
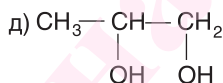
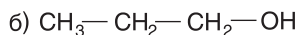
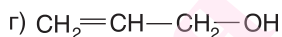
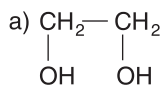
Спирты различают по числу гидроксильных групп (атомность спиртов), строению углеродного скелета, типу атома углерода, связанного с гидроксильной группой.

Вопросы и задания

1. Какие органические соединения относятся к классу спиртов?
2. Приведите классификацию спиртов по числу гидроксильных групп и строению углеродного скелета.
3. Укажите признаки сходства и различия в строении спиртов, структурные формулы которых:
а) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ и $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—OH}$;
б) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ и $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$.
4. Укажите признаки различия в строении одноатомных спиртов, структурные формулы которых:

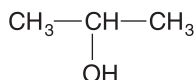


5. Из приведенных формул выберите формулу вещества, которое не относится к спиртам, и поясните почему:



6. Какие из приведенных характеристик спиртов — насыщенный, одноатомный, ароматический, многоатомный, ненасыщенный — соответствуют спирту, структурная формула которого $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$?

7. Назовите признаки классификации, по которым можно классифицировать спирт:



8. В состав органического вещества CH_3OCH_3 так же, как и в состав молекул одноатомных насыщенных спиртов, входит один атом кислорода, однако указанное соединение не относится к классу спиртов. Поясните почему.

9. Не проводя расчетов, укажите, у какого из спиртов — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ или $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ — массовая доля кислорода больше.

§ 22. Насыщенные одноатомные спирты

Строение

! Насыщенными одноатомными спиртами называют производные алканов, в молекулах которых один атом водорода замещен на гидроксильную группу и содержатся только σ -связи.

В органической химии известно большое число насыщенных одноатомных спиртов, химический состав и строение которых выражается общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$. В общем виде формула насыщенных одноатомных спиртов записывается $R-OH$, где R — алкильная группа.

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

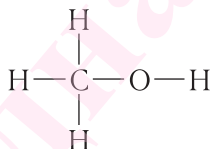
$C_nH_{2n+2}O$ — общая формула, отражающая молекулярный состав насыщенных одноатомных спиртов.

Простейшим представителем данного класса спиртов является **метанол** CH_3OH , молекулярная, структурная и электронная формулы которого:

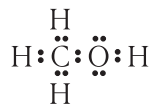
молекулярная



структурная



электронная



Шаростержневая и масштабная модели молекулы метанола представлены на рисунке 45.

Так как электронное строение алканов и соответствующих им алкильных групп вами уже изучено, то при изучении спиртов — производных алканов — будет рассматриваться только электронное строение функциональной группы спиртов — OH . Именно эта группа определяет важнейшие химические и физические свойства спиртов.

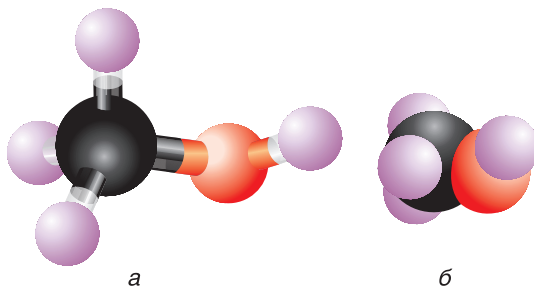


Рис. 45. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы метанола

В состав функциональной группы спиртов входит атом кислорода, который обладает большой электроотрицательностью и в силу этого оттягивает к себе электронную плотность σ -связей связанных с ним атомов водорода и углерода: $R \rightarrow CH_2 \rightarrow O \leftarrow H$. По этой причине атом кислорода приобретает частичный отрицательный заряд, а атомы водорода и углерода — частичные положительные заряды: $R - \overset{\delta+}{CH_2} \rightarrow \overset{\delta-}{O} \leftarrow \overset{\delta+}{H}$. Связи $O-H$ и $C-O$ полярны. Валентный угол COH близок к 110° .

Номенклатура

По правилам номенклатуры ИЮПАК названия насыщенных одноатомных спиртов образуются от названий соответствующих алканов с добавлением суффикса **-ол**. Например, CH_3OH — метанол, C_2H_5OH — этанол.

Систематическая номенклатура допускает употребление названий, связанных с названием алкильных групп, для низших членов ряда. Например, CH_3OH — *метиловый спирт*, C_2H_5OH — *этиловый спирт*.

В таблице 22 приведены названия первых десяти представителей **гомологического ряда спиртов**, у которых функциональная группа $-OH$ находится у первичного атома углерода, по номенклатуре ИЮПАК и тривиальные.

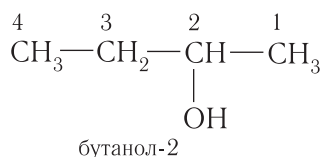
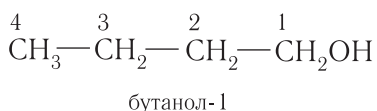
Таблица 22. Гомологический ряд насыщенных одноатомных спиртов нормального строения

Формула спирта		Название спирта по систематической номенклатуре (и тривиальное)
структурная	молекулярная	
CH_3OH	CH_4O	Метанол (метиловый спирт)
CH_3-CH_2OH	C_2H_6O	Этанол (этиловый спирт)
$CH_3-CH_2-CH_2OH$	C_3H_8O	Пропанол-1 (пропиловый спирт)

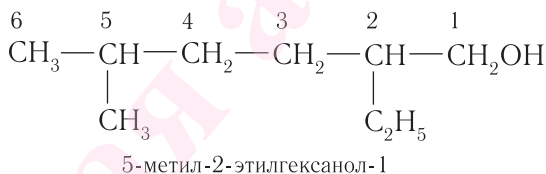
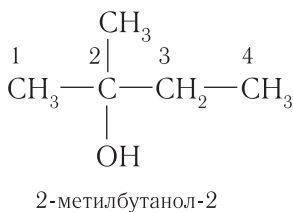
Продолжение

Формула спирта		Название спирта по систематической номенклатуре (и тривиальное)
структурная	молекулярная	
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Бутанол-1 (бутиловый спирт)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	Пентанол-1 (амиловый спирт)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	Гексанол-1 (гексильовый спирт)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	Гептанол-1 (гептиловый спирт)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	Октанол-1 (октиловый спирт)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—(CH}_2)_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$	Нонанол-1 (нониловый спирт)
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—(CH}_2)_6\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$	Деканол-1 (дециловый спирт)

При названии спиртов с неразветвленной углеродной цепью, начиная с пропанола, цифрой указывается атом углерода, с которым связана гидроксильная группа. Нумерация углеродных атомов начинается с того конца, ближе к которому расположена гидроксильная группа. Названия спиртов образуют, добавляя суффикс **-ол** к названию соответствующего алкана, цифрой указывается положение гидроксильной группы в цепи. Например:



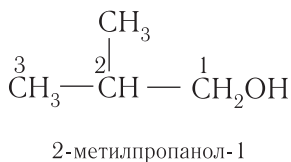
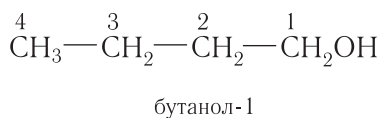
Для названий спиртов с разветвленной углеродной цепью выбирают самую длинную цепь, содержащую функциональную гидроксильную группу, и нумеруют с того конца, ближе к которому расположена гидроксильная группа. Названия спиртов образуют, добавляя суффикс **-ол** к назанию алкана, соответствующего самой длинной цепи, цифрой указываются атомы углерода, с которыми связана гидроксильная группа и заместители. Названия заместителей перечисляются в алфавитном порядке. Например:



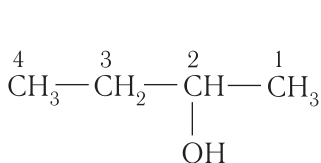
Изомерия

Для насыщенных одноатомных спиртов характерна **структурная изомерия**. Структурная изомерия спиртов обусловлена *изомерией углеродного скелета* и *изомерией положения гидроксильной группы*. Первые два члена гомологического ряда — метанол CH_3OH и этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — не имеют изомеров спиртов. Начиная с пропанола, число структурных изомеров в гомологическом ряду спиртов быстро возрастает. Например, бутанолы существуют в виде четырех изомеров, гептанолы — восьми, а деканолы — пятисот семидесяти шести.

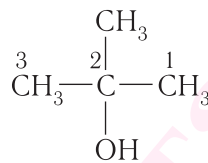
Рассмотрим примеры изомеров спиртов состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. В зависимости от строения углеродного скелета изомерами будут два спирта — производные бутана и 2-метилпропана:



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



бутанол-2



2-метилпропанол-2

Общее число структурных изомеров спиртов состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (за исключением стереоизомеров) равно четырем.

Физические свойства

Первые представители класса насыщенных одноатомных спиртов ($\text{C}_1 - \text{C}_{11}$) при комнатной температуре — жидкости. Высшие спирты (начиная с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$) при комнатной температуре — твердые вещества. Следовательно, среди спиртов данного класса при нормальных условиях отсутствуют газообразные вещества.

Низшие спирты обладают характерным алкогольным запахом, запах спиртов, стоящих в середине гомологического ряда, сильный и часто неприятный, а высшие спирты (более C_{10}) практически не имеют запаха.

Низшие спирты ($\text{C}_1 - \text{C}_3$) смешиваются с водой в любых соотношениях, средние — ограниченно. Следовательно, с увеличением относительной молекулярной массы растворимость спиртов в воде падает. В большинстве же органических растворителей все спирты растворимы.

Спирты обладают аномально высокими температурами кипения по сравнению с представителями алканов с приблизительно такой же относительной молекулярной массой. Например, температура кипения этанола $78,3^\circ\text{C}$, а пропана — $-42,2^\circ\text{C}$. В таблице 23 приводятся температуры кипения, плавления и агрегатное состояние некоторых спиртов.

Таблица 23. Некоторые физические свойства насыщенных одноатомных спиртов

Формула и название спирта	Агрегатное состояние	Температура, $^\circ\text{C}$	
		кипения	плавления
CH_3OH — метанол	Жидкость	+64,7	-94,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — этанол	Жидкость	+78,3	-113,0
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ — пропанол-1	Жидкость	+97,2	-127,0

Продолжение

Формула и название спирта	Агрегатное состояние	Температура, °С	
		кипения	плавления
C_4H_9OH — бутанол-1	Жидкость	+117,7	–89,5
$C_5H_{11}OH$ — пентанол-1	Жидкость	+137,0	–78,5

Причиной отсутствия газообразных спиртов при нормальных условиях, а также более высоких температур кипения спиртов по сравнению с алканами с одинаковой относительной молекулярной массой являются межмолекулярные водородные связи, характерные для спиртов. Как отмечалось, связь $O-H$ в молекуле спирта сильно поляризована: $R \rightarrow O \leftarrow H$. На атоме водорода возникает частичный положительный заряд. В силу этого такой атом водорода может притягиваться неподеленной парой электронов атома кислорода другой молекулы спирта. Между молекулами спирта возникает межмолекулярная водородная связь. Таким образом, молекулы спиртов находятся в ассоциированном состоянии, как бы с увеличенной относительной молекулярной массой. Несмотря на то что энергии межмолекулярных водородных связей спиртов невелики, водородные связи обуславливают значительную ассоциацию молекул спиртов, что и ведет к росту теплоты испарения, а следовательно, и температуры кипения. Графически водородную связь принято обозначать тремя точками. Схема образования водородной связи между молекулами спирта показана на рисунке 46, а.

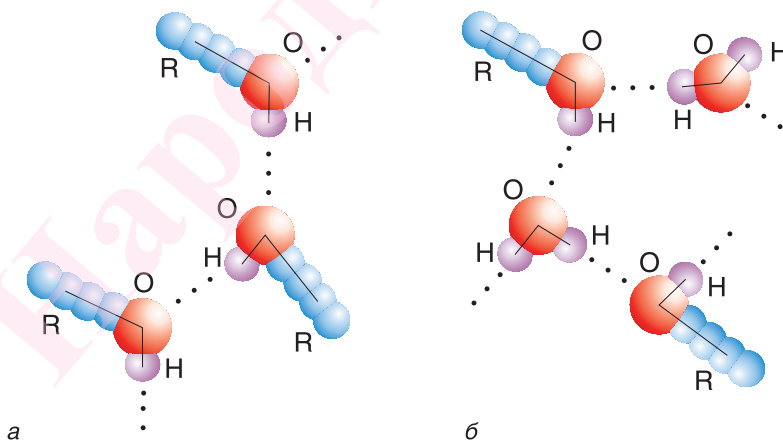


Рис. 46. Схема образования водородной связи между молекулами спирта (а) и молекулами спирта и воды (б)

Образованием межмолекулярных водородных связей между молекулами спиртов и полярными молекулами воды (рис. 46, б) объясняется хорошая растворимость низших спиртов, в отличие от углеводов, которые из-за малой полярности связей $C-H$ не образуют с водой водородных связей. С увеличением длины цепи алкильных групп растворимость спиртов понижается, и октанол уже не смешивается с водой.



При растворении низших спиртов в воде образуются гидраты. Например, в водном растворе этанола установлено образование гидратов $C_2H_5OH \cdot H_2O$, $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$, $C_2H_5OH \cdot 12H_2O$. Вам будет интересно узнать, что темой диссертации Д. И. Менделеева было изучение гидратов в водном растворе этанола.

Насыщенными одноатомными спиртами называют производные алканов, в молекулах которых один атом водорода замещен на гидроксильную группу.

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

Структурная изомерия спиртов обусловлена строением углеродного скелета и различным положением гидроксильной группы при одинаковой углеродной цепи.

На физические свойства спиртов большое влияние оказывает водородная связь между молекулами спиртов или молекулами спиртов и воды в их растворах.

Вопросы и задания

1. Приведите определение насыщенных одноатомных спиртов и общую формулу класса.

2. Составьте молекулярную, структурную и электронную формулы этанола.

3. Из приведенных формул выпишите формулы гомологов насыщенных одноатомных спиртов: C_3H_7OH , CH_3OH , C_3H_5OH , $C_2H_4(OH)_2$, $C_7H_{15}OH$, $C_6H_5-CH_2OH$, C_4H_9OH , C_6H_5OH .

4. Составьте структурные формулы следующих спиртов: а) бутанола-2; б) 2,2-диметилбутанола-1; в) 2,4-диметилгексанола-2; г) 2-метил-2-этилпентанола-1.

5. Какое из двух названий — 3-метил-3-этилпентанол-1 или 3,3-диэтилбу-

нол-1 — соответствует спирту
$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-CH_2-CH_2OH \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$
 согласно правилам но-

менклатуры ИЮПАК? Ответ поясните.

6. Составьте структурные формулы первичного, вторичного и третичного спиртов, отвечающих составу $C_4H_{10}O$. Чем по отношению друг к другу являются эти спирты? Поясните, существуют или нет четвертичные спирты.

7. Составьте структурные формулы пяти изомерных насыщенных одноатомных спиртов состава $C_6H_{14}O$. Назовите изомеры по номенклатуре ИЮПАК и укажите вид изомерии.

8. Поясните, почему невозможно получить насыщенный раствор этанола в воде при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

9. Опишите устно механизм образования водородной связи между молекулами насыщенных одноатомных спиртов и воды при растворении спиртов. Поясните, в чем состоит отличие межмолекулярной водородной связи от ковалентной связи.

10. Как отражается способность спиртов к образованию водородных связей на физических свойствах этого класса соединений: температуре кипения, растворимости в воде, растворяющей способности?

§ 23. Химические свойства спиртов

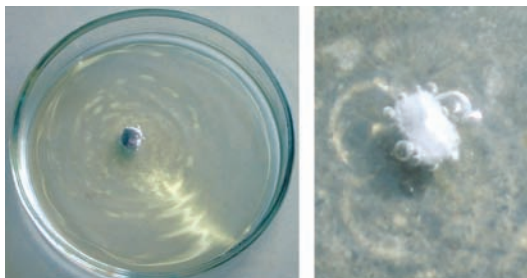
Характерные реакции спиртов определяются наличием в составе их молекул гидроксильной группы, атом кислорода которой смещает электронную плотность как от атома водорода, так и от атома углерода. Такая поляризация может способствовать разрыву связей $O-H$ и $C-O$. Атом водорода в гидроксильной группе за счет сильной поляризации связи $\overset{\delta-}{O} \leftarrow \overset{\delta+}{H}$ становится более подвижным, способным отщепляться в виде протона. В этом случае спирты проявляют *кислотные* свойства. В то же время наличие в молекуле спирта атома кислорода, имеющего две неподеленные пары электронов, обуславливает проявление спиртами свойств *оснований*. Следовательно, спирты можно рассматривать как амфотерные соединения, которые могут проявлять как свойства кислот, так и свойства оснований. Спирты являются слабыми кислотами и в то же время основаниями средней силы.

Рассмотрим *важнейшие* химические свойства спиртов на примере алифатических насыщенных одноатомных спиртов.

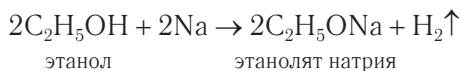
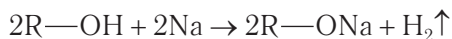
Взаимодействие со щелочными металлами

При взаимодействии щелочных металлов (Na , Li) со спиртами (рис. 47) происходит разрыв связи

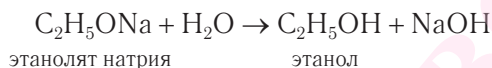
Рис. 47. Реакция этанола с натрием



O—H и замещение атомов водорода на атомы металла с образованием соединений *алкоксидов (алкоголятов)* и водорода:

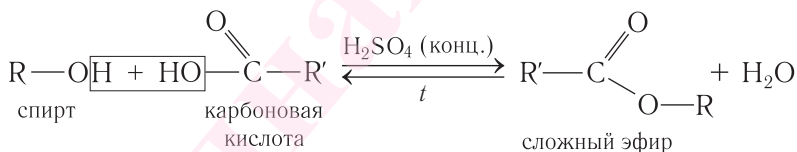


Спирты — очень слабые электролиты, слабее даже, чем вода. Поэтому алкоксиды (алкоголяты) легко разлагаются водой:

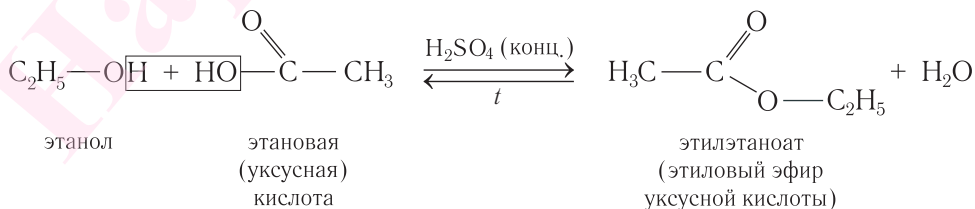


При взаимодействии с металлами у спиртов проявляются кислотные свойства, но к классу кислот спирты не относят, так как степень их диссоциации незначительна. Поэтому спирты с водными растворами щелочей взаимодействуют обратимо.

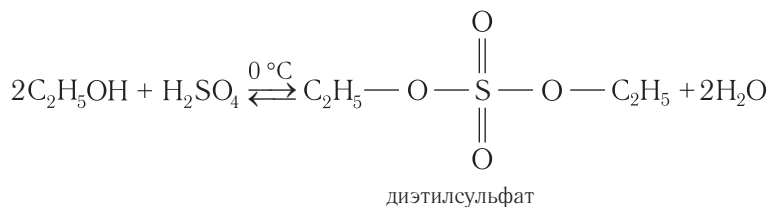
Взаимодействие с карбоновыми и кислородсодержащими минеральными кислотами с образованием сложных эфиров



В реакции с карбоновыми кислотами от молекулы спирта отщепляется атом водорода, а от молекулы карбоновой кислоты — гидроксильная группа с образованием молекулы воды. Реакция обратима, но равновесие смещается вправо в присутствии концентрированной серной кислоты и при выводе воды из зоны реакции:

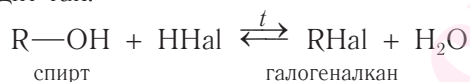


В реакциях с кислородсодержащими минеральными кислотами спирты образуют сложные эфиры этих кислот:



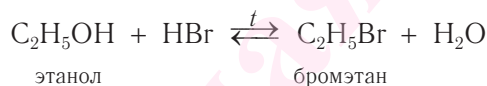
Взаимодействие с галогеноводородами с образованием галогеналканов

В реакции с галогеноводородами в молекуле спирта происходит разрыв связи R—OH. В результате реакции образуется галогеналкан. Уравнение реакции в общем виде выглядит так:



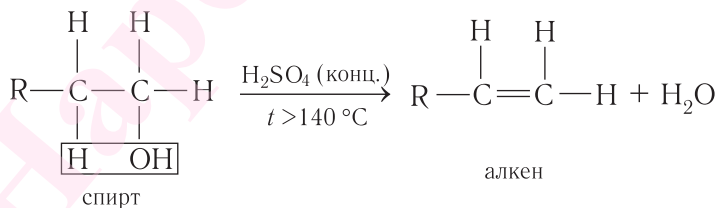
Данная реакция обратима. В этой реакции проявляются слабые основные свойства спирта.

При взаимодействии этанола с бромоводородом образуется бромэтан — тяжелая жидкость:



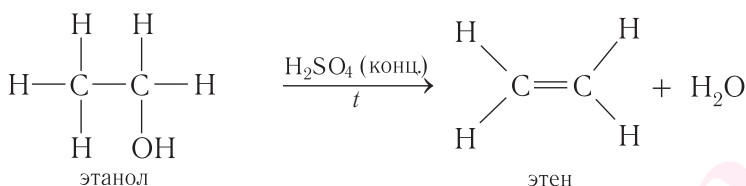
Внутримолекулярная дегидратация с образованием алкена

Первичные спирты дегидратируются под действием катализатора — концентрированной серной кислоты — при высоких температурах (выше 140 °С) с образованием алкена:



Реакция дегидратации обусловлена отщеплением водорода в виде протона и гидроксильной группы от соседних атомов углерода.

Например, в результате внутримолекулярного отщепления молекулы воды от молекулы этанола (под действием катализатора — концентрированной серной кислоты) образуется этен:



Реакции окисления

Спирты горят на воздухе или в кислороде некоптящим пламенем с выделением большого количества теплоты (рис. 48):

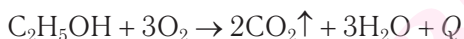
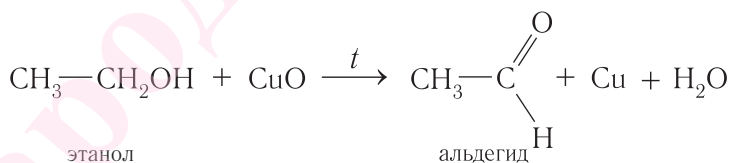


Рис. 48. Горение этанола

С более слабым, чем кислород, окислителем, например с оксидом меди(II), происходит частичное окисление спиртов, при этом первичные спирты окисляются до альдегидов.

Если в пробирку с этанолом опустить раскаленную скрученную в спираль медную проволоку, покрытую черным налетом оксида меди(II), то черный налет на проволоке исчезает. Спираль приобретает розово-красный цвет, при этом чувствуется неприятный запах образовавшегося альдегида:



Под действием таких окислителей, как подкисленный раствор перманганата калия или дихромата калия, первичные спирты окисляются до карбоновых кислот.

Кислотно-основные свойства насыщенных одноатомных спиртов обусловлены наличием в их молекулах функциональной гидроксильной группы.

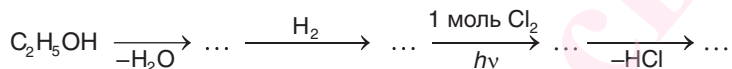
Спирты взаимодействуют со щелочными металлами, галогеноводородами, карбоновыми и минеральными кислотами; вступают в реакции дегидратации и окисления.

Вопросы и задания

1. Составьте уравнения реакций этанола с натрием и бромоводородом. Назовите продукты реакций.
2. Составьте уравнения внутримолекулярной дегидратации этанола и пропанола-1. Назовите продукты и условия протекания реакций.
3. Назовите реакции насыщенных одноатомных спиртов, которые свидетельствуют о наличии у них свойств: а) кислотных; б) основных.
4. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

этанол → этанолят натрия → этанол → бромэтан → этен.

5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Приведите названия реакций.

6. Рассчитайте массу этанолята, полученного в реакции этанола массой 51,98 г и металлического натрия массой 25,53 г.
7. Рассчитайте, в какой из двух реакций спиртов — этанола массой 10,12 г или метанола массой 8,64 г — с металлическим натрием, взятым с избытком, выделился водород большего объема (н. у.). Укажите, какой способ решения задачи из двух возможных является наиболее рациональным.
8. Рассчитайте химическое количество органического продукта, полученного в реакции этанола массой 43,24 г и оксида меди(II) массой 71,2 г:



9. Составьте структурную формулу первичного насыщенного одноатомного спирта, при внутримолекулярной дегидратации которого массой 15 г выделилась вода массой 4,5 г.
10. При взаимодействии первичного насыщенного одноатомного спирта с натрием выделился газ объемом (н. у.) 6,944 дм³. При внутримолекулярной дегидратации спирта такой же массы образуется алкен массой 43,4 г. Установите молекулярную формулу спирта и составьте структурные формулы первичных насыщенных одноатомных спиртов, отвечающих данному составу.

Лабораторный опыт 2**Окисление этанола оксидом меди(II)**

1. Налейте в пробирку этанол объемом примерно 1 см³.
2. Хорошо прокалите в пламени спиртовки конец медной проволоки, скрученной в спираль, чтобы медь покрылась черным налетом оксида меди(II), и опустите горячую медную спираль в пробирку с этанолом.

3. Повторите несколько раз (не менее 6) операцию прокаливания медной спирали и внесения ее в пробирку со спиртом.

4. Какие изменения происходят со спиралью? Составьте уравнение реакции.

§ 24. Получение и применение спиртов

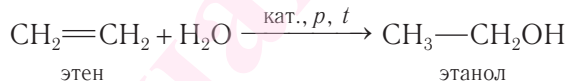
Получение

Для *промышленного* получения спиртов используют ненасыщенные углеводороды, извлекаемые из нефтепродуктов, или галогеналканы.

Познакомимся с основными общими промышленными и лабораторными способами получения насыщенных одноатомных спиртов и специфическими способами получения этанола и метанола.

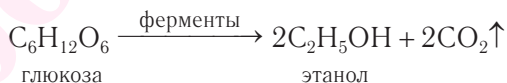
1) Одним из наиболее важных общих промышленных способов получения спиртов является гидратация алкенов.

Этанол получают гидратацией этена водяными парами при повышенной температуре (280—300 °С), повышенном давлении (7—8 мПа) и в присутствии катализатора (H₃PO₄):



Спирт, полученный из этена, называют *синтетическим*.

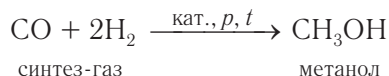
2) В пищевой промышленности этанол получают характерным только для него способом при спиртовом брожении глюкозы под действием ферментов, выделяемых некоторыми видами дрожжевых грибов:



Брожению подвергают виноградный сок, содержащий глюкозу, а также картофельный крахмал, который превращается в глюкозу под действием особого фермента. Этанол, полученный при ферментативном расщеплении различных пищевых продуктов, используют в основном для изготовления спиртных напитков.

В промышленности этанол производят гидролизным способом из древесных опилок, отходов целлюлозно-бумажной промышленности и т. д. Содержащуюся в древесине целлюлозу подвергают гидролизу с образованием глюкозы, которую далее подвергают брожению, и получают этанол, называемый *гидролизным спиртом*.

3) В промышленности метанол получают характерным только для него способом при взаимодействии водорода с угарным газом (CO) при повышенном давлении и высокой температуре в присутствии катализатора:



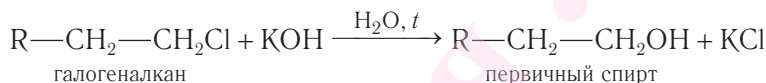
Смесь угарного газа и водорода, взятых в количественном соотношении 1 : 2, называют *синтез-газом*.



Историческое название метанола — древесный спирт. Оно указывает на старый способ получения спирта — сухую перегонку древесины твердых пород дерева (нагревание древесины без доступа воздуха).

Для получения спиртов в *лаборатории* используют галогеналканы.

При гидролизе моногалогеналканов с галогеном при первичном атоме углерода в водных растворах щелочей при нагревании образуются *первичные спирты*:



Гидролиз галогеналканов, проводимый в присутствии щелочи, является практически необратимым процессом и используется как общий метод получения первичных насыщенных спиртов в лаборатории.

Применение

Спирты находят широкое применение. В химической промышленности спирты — исходные вещества для разнообразных синтезов. Во многих производствах спирты применяют в качестве растворителей. Рассмотрим несколько примеров промышленного использования важнейших насыщенных одноатомных спиртов.

Метанол (метиловый спирт) CH_3OH используется в промышленном органическом синтезе при получении формальдегида, применяемого в производстве пластмасс, для синтеза некоторых лекарственных веществ.

Метанол — прекрасный растворитель для многих органических и неорганических веществ.

Необходимо знать, что метанол — сильнейший яд. Употребление даже нескольких граммов метанола приводит к слепоте, а затем и смерти. Вот поэтому на банках, в которых хранится этот спирт, используемый для технических нужд, имеется надпись: «Метанол — яд». Это должно служить серьезным предостережением при работе с ним.

Этанол (этиловый спирт) C_2H_5OH используется во многих отраслях промышленности: лакокрасочной, фармацевтической, взрывчатых веществ, бытовой химии, кондитерской и т. д. (рис. 49).

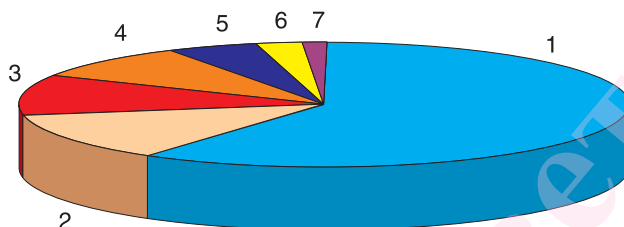


Рис. 49. Области применения этанола: 1 — растворитель; 2 — получение диэтилового эфира; 3 — получение сложных эфиров; 4 — получение уксусного альдегида; 5 — получение уксусной кислоты; 6 — горючее для двигателей внутреннего сгорания; 7 — прочее

Этанол является исходным веществом в промышленном органическом синтезе (диэтиловый эфир, этилацетат и другие эфиры и т. д.), окислением этанола получают пищевую уксусную кислоту.

Спирт-ректификат, получаемый в промышленности, представляет собой смесь этанола (массовая доля 95,6 %) и воды (массовая доля 4,4 %). Безводный спирт называют *абсолютным* спиртом.

Следует помнить, что этанол — своего рода наркотик, возбуждающе действующий на организм человека. Даже небольшие дозы снижают остроту зрения, замедляют реакции и уменьшают способность здраво рассуждать. Длительное употребление спирта вызывает тяжелые заболевания нервной и сердечно-сосудистой систем, разрушение печени и приводит к преждевременной смерти.

В этанол, применяемый для технических целей, специально добавляют небольшие количества трудноотделяемых ядовитых, плохо пахнущих и имеющих отвратительный вкус веществ и подкрашивают. Содержащий такие добавки спирт называют *денатуратом*. Употребление денатурата смертельно опасно.

Другие (низшие) спирты используются в качестве растворителей при изготовлении различных лаков и красок на предприятиях лакокрасочной промышленности, одним из которых является ОАО «Лакокраска» в Лиде.

Высшие спирты (C_{10} и более) используют во многих областях производства. Например, спирты состава C_{18} — C_{20} используются для изготовления медицинских препаратов, C_{12} — C_{20} — парфюмерно-косметической продукции, C_{16} — C_{20} — антикоррозийной смазки.



Ненасыщенный *аллиловый спирт* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ применяется в производстве глицерина, аллиловых эфиров, использующихся в фармацевтической и парфюмерной промышленности.

В промышленном масштабе этанол получают гидратацией этена, гидролизным способом, в процессе спиртового брожения глюкозы.

Метанол в промышленных масштабах в основном получают из синтез-газа.

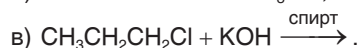
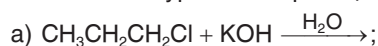
В лаборатории первичные насыщенные одноатомные спирты получают в процессе щелочного гидролиза моногалогеналканов.

Спирты используют для синтеза многих органических веществ.

Вопросы и задания

1. Приведите названия веществ, используемых для промышленного получения этанола и метанола.

2. Составьте уравнения реакций соответственно следующим схемам:



Назовите органический продукт реакции.

3. Соотнесите название исходного вещества, используемого для получения первичного насыщенного спирта, и название реакции, при помощи которой можно получить спирт.

Исходное вещество

- 1) Этен
- 2) Бромэтан
- 3) Глюкоза

Название реакции

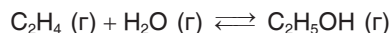
- а) Брожение спиртовое
- б) Гидролиз
- в) Дегидрирование
- г) Гидратация

4. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



5. При производстве метанола был затрачен синтез-газ объемом 2800 м^3 , содержащий примеси с объемной долей 4 %. Рассчитайте массу полученного спирта.

6. Рассчитайте, во сколько раз увеличится скорость прямой реакции при увеличении давления в системе



в два раза.

7. При спиртовом брожении глюкозы получен этанол массой 565,8 кг. Рассчитайте объем (н. у.) углекислого газа, который при этом выделился.

8. Для производства этанола затратили этен объемом (н. у.) 2284,8 м³ и получили спирт массой 4269,72 кг. Рассчитайте выход продукта реакции.

9. Этанол массой 21 022 кг получен в процессе спиртового брожения глюкозы. Спирт такой же массы был получен в процессе гидратации этена. Выход продукта в обеих реакциях равен 0,94. Рассчитайте, в каком из двух производств: а) затрачено исходное вещество большей массы; б) затрачено исходное вещество большего химического количества.

§ 25. Решение расчетных задач

В параграфе рассмотрены образцы решения задач таких типов, как расчеты по химическим уравнениям, если одно из реагирующих веществ взято в избытке, и определение молекулярных формул органических веществ на основании качественного и количественного состава.

Пример 1. Определите массу бромэтана, полученного в реакции, для которой был взят этанол массой 5,98 г и бромоводород объемом (н. у.) 2,464 дм³.

Решение

1. Общие формулы, используемые при расчетах:

$$n = \frac{m}{M}; \quad n = \frac{V}{V_m}.$$

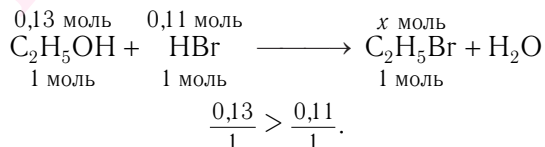
2. Значения молярных масс веществ, молярный объем:

$$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 46 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 109 \text{ г/моль}; \quad V_m = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

3. Определяем химические количества спирта и бромоводорода, взятых для реакции:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,13 \text{ моль} (5,98 : 46); \quad n_{\text{HBr}} = 0,11 \text{ моль} (2,464 : 22,4).$$

4. На основе анализа уравнения реакции определяем, какое из веществ взято в избытке, а затем рассчитываем химическое количество и массу продукта реакции:



Следовательно, спирт взят в избытке. Расчеты продукта реакции проводятся исходя из данных о химическом количестве хлороводорода:

$$x = \frac{0,11 \text{ моль} \cdot 1 \text{ моль}}{1 \text{ моль}} = 0,11 \text{ моль};$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 0,11 \text{ моль}; \quad m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 11,99 \text{ г} (0,11 \cdot 109).$$

О т в е т: $m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 11,99 \text{ г}$.

Пример 2. Массовая доля углерода в насыщенном одноатомном спирте равна 0,6. Определите молекулярную формулу спирта. Составьте структурные формулы возможных изомеров и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

Решение

1. Для решения задачи используем общую формулу $\omega_{\text{C}} = \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{вещ}}}$ и общую формулу насыщенных одноатомных спиртов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$. Расчеты проводим, исходя из массы углерода в спирте химическим количеством 1 моль и массы спирта химическим количеством 1 моль.

$$M_{\text{r}}(\text{C}) = 12; \quad M_{\text{r}}(\text{H}) = 1; \quad M_{\text{r}}(\text{O}) = 16;$$

$$M_{\text{r}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}) = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18;$$

$$0,6 = \frac{12n}{14n + 18}, \quad \text{откуда } n = 3.$$

2. Определяем формулу искомого спирта.

Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$, следовательно, при $n = 3$ молекулярная формула спирта — $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

Изомеры:

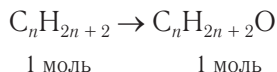


О т в е т: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

Пример 3. В результате ряда последовательных реакций из алкана массой 69,6 г получен первичный насыщенный одноатомный спирт массой 88,8 г с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и у алкана (алкан $\rightarrow$ галогеналкан $\rightarrow$ насыщенный одноатомный спирт). Определите молекулярную формулу спирта и составьте формулы структурных изомеров.

Решение

1. Из алкана химическим количеством 1 моль получают спирт химическим количеством 1 моль:



2. Разница масс взятого и полученного веществ равна 19,2 г ($88,8 - 69,6$). Разница молярных масс спирта и алкана равна 16, что хорошо видно при анализе общих формул алканов и насыщенных одноатомных спиртов:

$C_nH_{2n+2}O$ — общая формула насыщенных одноатомных спиртов;

C_nH_{2n+2} — общая формула алканов.

3. Используя общую формулу $n = \frac{\Delta m}{\Delta M}$, определяем химическое количество полученного спирта:

$$n(\text{спирта}) = 19,2 \text{ г} : 16 \text{ г/моль} = 1,2 \text{ моль}.$$

4. Зная химическое количество и массу спирта, определяем его молярную массу и молекулярную формулу:

$$M_{C_nH_{2n+2}O} = 88,8 \text{ г} : 1,2 \text{ моль} = 74 \text{ г/моль}, \text{ следовательно } M_{r(C_nH_{2n+2}O)} = 74.$$

$$A_r(C) = 12; A_r(H) = 1; A_r(O) = 16.$$

Решая уравнение $12n + 2n + 2 + 16 = 74$, получим: $n = 4$.

Следовательно, молекулярная формула спирта — $C_4H_{10}O$, а структурные формулы возможных изомеров:

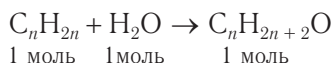


Ответ: $C_4H_{10}O$.

Пример 4. При гидратации алкена массой 22,68 г получили вторичный насыщенный одноатомный спирт массой 32,40 г. Определите молекулярную формулу спирта, составьте структурную формулу и назовите спирт по номенклатуре ИЮПАК.

Решение

1. Анализ уравнения реакции гидратации, записанного в общем виде, показывает, что для гидратации алкена химическим количеством 1 моль требуется вода химическим количеством 1 моль. Следовательно, разница масс алкена и спирта и есть масса присоединенной воды:



$$\Delta m = 9,72 \text{ г} (32,40 - 22,68); m_{H_2O} = 9,72 \text{ г}.$$

2. Определяем химическое количество воды и спирта, далее молярную массу и молекулярную формулу спирта:

$$n = \frac{m}{M}; M(H_2O) = 18 \text{ г/моль};$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,54 \text{ моль } (9,72 : 18);$$

$$n_{\text{ROH}} = 0,54 \text{ моль, } M_{\text{ROH}} = 60 \text{ г/моль } (32,40 : 0,54).$$

Следовательно, $M_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}} = 60$.

$$A_r(\text{C}) = 12; A_r(\text{H}) = 1; A_r(\text{O}) = 16.$$

Решая уравнение $12n + 2n + 2 + 16 = 60$, получим: $n = 3$.

Молекулярная формула спирта — $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, структурная формула — $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_3$, пропанол-2.

О т в е т: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

Пример 5. Определите молекулярную формулу органического вещества, относительная плотность паров которого по гелию равна 22, если при сгорании его массой 19,36 г образовались углекислый газ объемом (н. у.) 24,64 дм³ и вода массой 23,76 г.

Решение

1. Определяем молярную массу неизвестного вещества, его химическое количество, а также химические количества образовавшихся оксида углерода(IV) и воды:

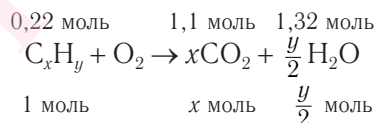
$$n = \frac{m}{M}; n = \frac{V}{V_m}; D_{\text{He}} = \frac{M_{\text{вещ}}}{M_{\text{He}}}; M_{\text{He}} = 4 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{вещ}} = 88 \text{ г/моль } (4 \cdot 22); n_{\text{вещ}} = 0,22 \text{ моль } (19,36 : 88);$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г/моль}; n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,32 \text{ моль } (23,76 : 18);$$

$$V_m = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}; n_{\text{CO}_2} = 1,1 \text{ моль } (24,64 : 22,4).$$

2. Проанализируем схему реакции горения вещества, предположив, что сожгли углеводород химическим количеством 1 моль. На основе данных о продуктах реакции рассчитаем количественный состав вещества:



$$x = 5 \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 5 \text{ моль и } n_{\text{C}} = 5 \text{ моль};$$

$$y = 12 \Rightarrow n_{\text{H}} = 12 \text{ моль}.$$

Формула вещества — C_5H_{12} .

3. Молярная масса вещества C_5H_{12} равна 72 г/моль, а молярная масса искомого вещества — 88 г/моль, разница молярных масс — 16 г/моль. Следова-

тельно, в состав неизвестного вещества входил атомарный кислород химическим количеством 1 моль. Молекулярная формула вещества — $C_5H_{12}O$.

Ответ: $C_5H_{12}O$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте массу хлорэтана, полученного в реакции этанола массой 56,12 г и хлороводорода объемом (н. у.) $26,88 \text{ дм}^3$ в присутствии хлорида цинка.

2. Этанол массой 36,8 г полностью прореагировал с бромоводородом, взятым в избытке. При этом суммарное химическое количество образовавшихся продуктов реакции и оставшегося бромоводорода было равно 1,9 моль. Рассчитайте объем (н. у.) бромоводорода, взятого для реакции.

3. Определите молекулярную формулу насыщенного одноатомного спирта и укажите число возможных первичных изомерных спиртов, соответствующих этому составу, если известно, что массовая доля углерода в спирте равна 0,6818.

4. Из алкана массой 20,7 г в результате ряда последовательных реакций соответственно схеме: алкан $\rightarrow$ галогеналкан $\rightarrow$ насыщенный одноатомный спирт — был получен спирт массой 31,74 г с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и у алкана. Определите молекулярную формулу спирта.

5. При гидратации неизвестного алкена массой 214,2 г получили насыщенный одноатомный спирт массой 306 г. Определите молекулярную формулу спирта и составьте структурные формулы изомеров.

6. При сжигании неизвестного органического вещества массой 53,28 г, относительная плотность паров которого по воздуху равна 2,552, образовались углекислый газ объемом (н. у.) $64,512 \text{ дм}^3$ и вода массой 64,8 г. Определите молекулярную формулу вещества и укажите, к какому классу может относиться данное вещество.

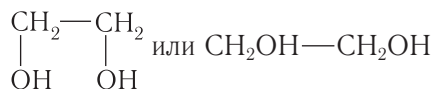
§ 26. Многоатомные спирты

Строение

! Производные углеводов, в молекулах которых два и более атомов водорода у соседних атомов углерода замещены на гидроксильные группы, называют многоатомными спиртами.

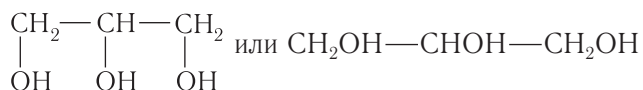
Гидроксильные группы во всех устойчивых многоатомных спиртах связаны с соседними атомами углерода.

Простейшим представителем двухатомных спиртов (гликолей) является **этиленгликоль**, структурная формула которого:



Шаростержневая модель молекулы этиленгликоля приведена на рисунке 50, а.

Простейшим представителем трехатомных спиртов (глицеринов) является **глицерин** (от греч. *glykeros* — сладкий), структурная формула которого:



Шаростержневая модель молекулы глицерина приведена на рисунке 50, б.

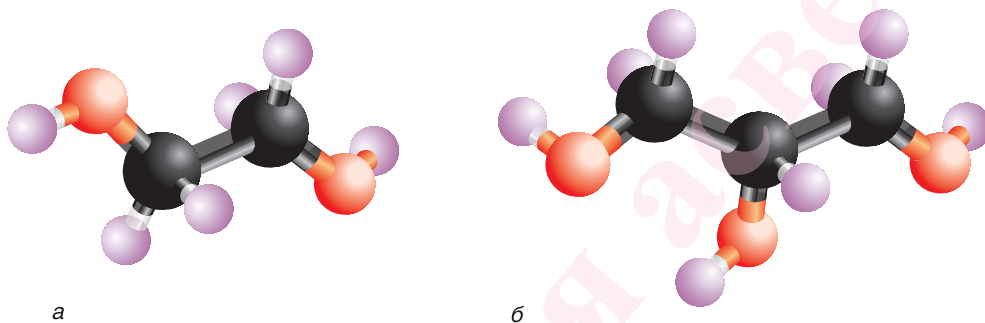


Рис. 50. Шаростержневые модели молекул этиленгликоля (а) и глицерина (б)

На примере этих двух спиртов вы познакомитесь с основными характеристиками многоатомных спиртов.

Номенклатура

По номенклатуре ИЮПАК двухатомный спирт $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ и трехатомный спирт $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHON} - \text{CH}_2\text{OH}$ называют *этандиол-1,2* и *пропантриол-1,2,3*. Правилами ИЮПАК допускаются названия этиленгликоль и глицерин.

Физические свойства

Этиленгликоль и глицерин — бесцветные вязкие жидкости, тяжелее воды, неограниченно растворимы в воде, хорошо растворяются в этаноле. Эти свойства присущи и другим многоатомным спиртам.

Этиленгликоль ядовит, его водные растворы не кристаллизуются при низких температурах, что позволяет применять его как компонент незамерзающих жидкостей — *антифризов*. Глицерин имеет сладковатый вкус, гигроскопичен, нелетуч.



Впервые глицерин был получен из оливкового масла шведским химиком и фармацевтом К. Шееле в 1783 г.

Хорошая растворимость этиленгликоля и глицерина в воде объясняется наличием межмолекулярных водородных связей между молекулами спиртов и воды. Число таких связей больше, чем у одноатомных спиртов, из-за большего числа гидроксильных групп в молекулах.

Температуры кипения этих спиртов по сравнению с одноатомными спиртами с таким же числом атомов углерода в молекуле намного выше:

<i>этанол</i>	<i>этандиол-1,2</i>
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{CH}_2\text{OH—CH}_2\text{OH}$
$t_{\text{кип}} = +78\text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}} = +197\text{ }^\circ\text{C}$
<i>пропанол-1</i>	<i>пропантиол-1,2,3</i>
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{CH}_2\text{OH—CHON—CH}_2\text{OH}$
$t_{\text{кип}} = +97\text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}} = +290\text{ }^\circ\text{C}$

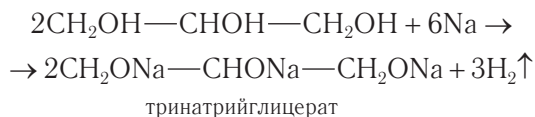
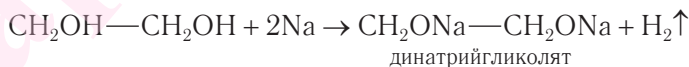
Причиной более высоких температур кипения многоатомных спиртов является большее число межмолекулярных водородных связей между молекулами спиртов за счет большего числа гидроксильных групп в составе молекул.

Химические свойства

Для этиленгликоля и глицерина характерны все реакции одноатомных спиртов, обусловленные наличием функциональной группы —ОН, и особые свойства, обусловленные одновременным присутствием в молекуле нескольких гидроксильных групп.

1) Взаимодействие со щелочными металлами

Многоатомные спирты реагируют с активными металлами с образованием соединений, которые по аналогии с алкоголями называют *гликолятами* и *глицератами*. Названия «гликоляты» и «глицераты» допускаются в номенклатуре ИЮПАК.



В реакциях могут участвовать одна или более гидроксильных групп. Многоатомные спирты, как и одноатомные, проявляют кислотные свойства в реакциях со щелочными металлами.

2) Взаимодействие с основаниями

В отличие от одноатомных спиртов, этиленгликоль и глицерин реагируют не только со щелочными металлами, но и с нерастворимыми гидроксидами тяжелых металлов. Такие реакции возможны для многоатомных спиртов, потому что из-за взаимного влияния гидроксильных групп в молекуле их кислотность выше, чем у одноатомных спиртов.

Если в стакан с раствором щелочи добавить несколько капель раствора сульфата меди(II) и к образовавшемуся гидроксиду меди(II) прилить многоатомный спирт, например глицерин, то образуется прозрачный раствор ярко-синего цвета (рис. 51). Цвет раствора обусловлен образованием комплексного соединения меди.

Реакция со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) является *качественной реакцией* на многоатомные спирты с гидроксильными группами, находящимися у соседних атомов углерода. Из-за сложности строения образовавшегося глицерата меди уравнение реакции не приводится.

3) Образование сложных эфиров

Для многоатомных спиртов, как и для одноатомных, характерно образование сложных эфиров при взаимодействии с кислородсодержащими минеральными кислотами и карбоновыми кислотами. В частности, в реакции глицерина с избытком азотной кислоты в присутствии каталитических количеств серной кислоты образуется *глицеринтринитрат*, известный под названием *нитроглицерин*:

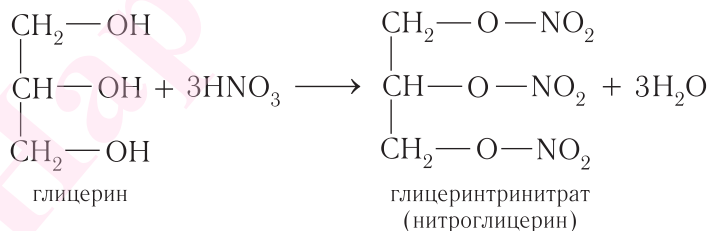


Рис. 51. Качественная реакция на многоатомные спирты (глицерин)

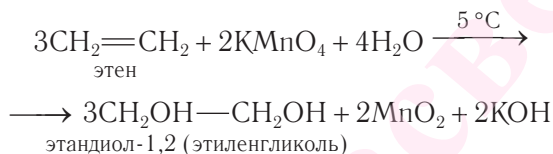
Название «нитроглицерин» относится к тривиальным названиям, оно не отражает строение вещества. Известно, что в химии к нитросоединениям относят вещества, в которых группа —NO_2 непосредственно связана с атомом углерода.

Реакцию глицерина с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров вы будете рассматривать при изучении темы «Жиры».

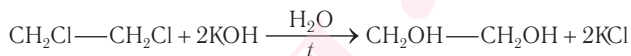
Получение

Двухатомные и трехатомные спирты можно получать теми же способами, что и одноатомные спирты. В качестве исходных веществ используются алкены и галогеналканы.

Лабораторные способы. Общим способом получения гликолей является окисление алкенов раствором перманганата калия в слабощелочной или нейтральной среде:



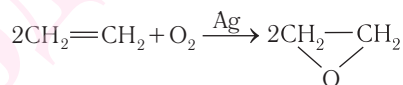
Этиленгликоль также получают гидролизом соответствующего дигалогеналкана:



Промышленные способы. Глицерин получают в процессе гидролиза жиров и синтетическим способом из пропена, образующегося при крекинге нефтепродуктов.



Этиленгликоль в промышленных масштабах получают гидратацией эпоксида $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$, который получают при окислении этилена в присутствии катализатора — серебра:



Применение

Этиленгликоль используют для синтеза полимерных материалов, синтетических волокон, например лавсана; в качестве антифризов (от *анти* — против и англ. freeze — морозить, замерзать) — жидкостей, добавляемых в воду, чтобы понизить температуру замерзания. Антифризы заливаются в системы охлаждения, в частности автомобильных двигателей. Температура замерзания антифриза с объемной долей этиленгликоля 52,5 % равна -40°C . Этиленгликоль применяют для получения пластификаторов (смягчителей), используемых в лакокрасочной промышленности.

Применение *глицерина* основано на его гигроскопичности. Его используют для приготовления мазей, в кожевенном производстве — для предохранения

кож от высыхания, в текстильной промышленности — для отделки тканей с целью придания им мягкости и эластичности и др. Глицерин применяют при изготовлении косметики, где он играет роль смягчающего и успокаивающего средства; как добавку к зубной пасте, клеям, чтобы предохранить их от быстрого высыхания; для приготовления антифризов.



Незамерзание клеточной жидкости иногда объясняют усиленной выработкой глицерина в растительных клетках.

Большое количество глицерина идет на получение нитроглицерина, который служит сырьем при производстве *бездымных порохов и динамита*.



Получают динамит, пропитывая особый сорт глины — кизельгур — нитроглицерином. Динамит был изобретен А. Нобелем, который завещал часть прибыли своих заводов по производству динамита на выплату Нобелевских премий за выдающиеся достижения в науке и литературе.

Нитроглицерин токсичен, но в малых дозах используется как лечебное средство, так как расширяет кровеносные сосуды сердечной мышцы и тем самым улучшает кровоснабжение сердца.

Многоатомными спиртами называют производные углеводов, в молекулах которых содержится несколько гидроксильных групп, связанных с соседними атомами углерода.

Многоатомные спирты взаимодействуют с активными металлами, щелочами, гидроксидами тяжелых металлов, кислородсодержащими неорганическими кислотами и карбоновыми кислотами.

Реакция с гидроксидом меди(II) используется для качественного обнаружения многоатомных спиртов.

Этиленгликоль применяют для получения синтетического волокна лавсан, в качестве антифриза; глицерин используется во многих отраслях промышленности.

Вопросы и задания

1. Дайте определение многоатомным спиртам.
2. Составьте структурные формулы (полную и сокращенную) глицерина и этиленгликоля. Назовите функциональную группу.
3. Охарактеризуйте физические свойства глицерина и укажите области его применения.
4. С помощью какой реакции можно распознать, в какой из двух пробирок со спиртами (этанолом и глицерином) находится многоатомный спирт? Каким визуальным эффектом сопровождается реакция?

5. Укажите, в чем проявляется различие в химических свойствах глицерина и этанола и причину, обуславливающую это различие.
6. Выберите из приведенных — гидроксид натрия, гидроксид меди(II), натрий, бромная вода — реагент, с которым взаимодействуют как глицерин, так и этанол, и составьте уравнения реакций.
7. Составьте уравнения реакций глицерина и бензола с азотной кислотой. Назовите органические продукты и укажите тип реакций.
8. Спиртовой раствор с массовой долей тринитроглицерина 1 % применяется в медицине в качестве лечебного средства. Рассчитайте массу глицерина, который необходимо подвергнуть нитрованию, чтобы из полученного тринитроглицерина приготовить указанный раствор массой 18,160 кг.
9. В каком количественном соотношении следовало бы взять глицерин и этиленгликоль, чтобы при действии на них металлического натрия, взятого в избытке, в каждой реакции выделился водород объемом (н. у.) 8,064 дм³?
10. В реакции неизвестного многоатомного спирта химическим количеством 0,1 моль с металлическим натрием, взятым в избытке, выделился водород объемом (н. у.) 3,36 дм³. Определите, какое число функциональных групп входит в состав молекул этого многоатомного спирта.

Лабораторный опыт 3

Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди(II)

1. К раствору щелочи объемом примерно 1 см³ добавьте несколько капель раствора сульфата меди(II) (с массовой долей 5 %). Отметьте цвет полученного вещества и его растворимость в воде.
2. К образовавшемуся осадку гидроксида меди(II) прилейте глицерин объемом 0,5 см³. Взболтайте смесь.
3. Наблюдайте, какие изменения при этом происходят, и опишите их.

§ 27. Фенолы

К гидроксилпроизводным органическим соединениям, кроме спиртов, относятся *фенолы*.



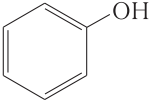
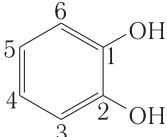
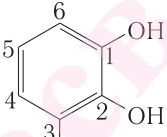
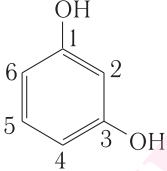
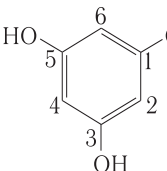
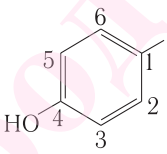
Фенолами называют производные ароматических углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода, непосредственно связанных с бензольным кольцом, замещены на гидроксильные группы.

Число гидроксильных групп в молекуле определяет *атомность* фенолов. Они могут содержать до шести гидроксильных групп в молекуле. По числу гид-

роксильных групп фенолы, как и спирты, классифицируют как *одно-* и *много-* *атомные* фенолы.

В таблице 24 для ознакомления приведены формулы и названия некоторых фенолов различной атомности.

Таблица 24. Отдельные представители фенолов

Фенолы		
одноатомные	двухатомные	трехатомные
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ фенол	 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 1,2-дигидроксибензол (пирокатехин)	 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ 1,2,3-тригидроксибензол (пирогаллол)
	 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 1,3-дигидроксибензол (резорцин)	 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ 1,3,5-тригидроксибензол (флороглюцин)
	 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 1,4-дигидроксибензол (гидро- хинон)	

В данном курсе органической химии вы познакомитесь со строением и свойствами одного представителя класса — **фенолом** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), от названия которого и происходит название всего класса — фенолы. Тривиальное название «фенол» принято в номенклатуре ИЮПАК.

Строение

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ — простейший представитель класса. Группу атомов C_6H_5 — называют *фенильной группой*. Структурная формула фенола в основ-

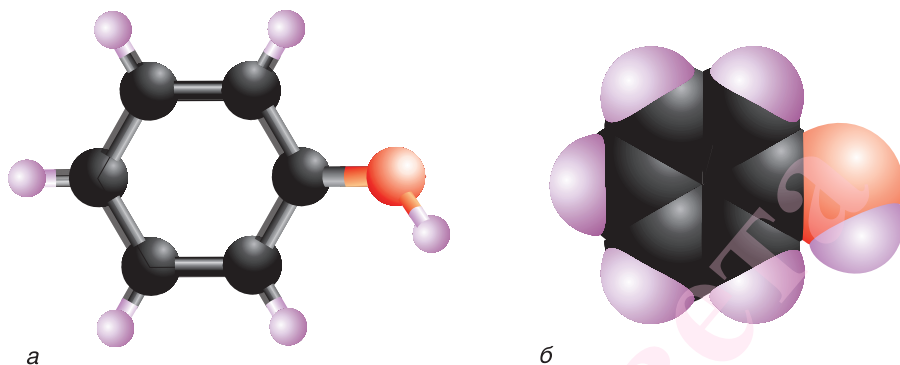


Рис. 52. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы фенола

ном записывается без указания символов углерода и водорода в бензольном кольце.

Шаростержневая и масштабная модели молекулы фенола приведены на рисунке 52.

Рассмотрим электронное строение молекулы фенола. Одна из неподеленных электронных пар атома кислорода вступает в сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца. При этом происходит смещение электронной плотности в сторону бензольного кольца, что приводит к усилению связи $C—O$ и к ослаблению связи $O—H$.

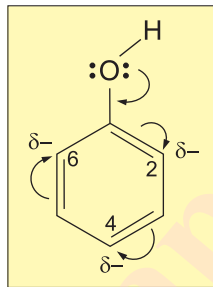


Рис. 53. Схема взаимного влияния атомов в молекуле фенола

Сопряжение неподеленной электронной пары атома кислорода с π -электронной системой бензольного кольца приводит также к перераспределению в нем электронной плотности. Она понижается на атоме углерода, связанном с гидроксильной группой, и повышается у атомов углерода в положениях 2, 4, 6. Эти процессы можно выразить схемой, показанной на рисунке 53. Таким образом, гидроксильная группа и бензольное кольцо в молекуле фенола взаимно влияют друг на друга.

Физические свойства

Фенол — бесцветное кристаллическое вещество с резким характерным запахом. Кристаллическое состояние фенола обусловлено наличием прочных водородных связей между его молекулами. При обычной температуре фенол

незначительно растворяется в воде, но хорошо растворяется в горячей воде. Фенол очень ядовит, при попадании на кожу вызывает сильнейшие ожоги, поэтому работать с ним в школьном химическом кабинете запрещено.

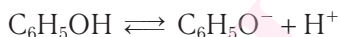
Химические свойства

Химические свойства фенола обусловлены наличием в молекуле функциональной группы —ОН и бензольного кольца, которые взаимно влияют друг на друга. В молекуле фенола бензольное кольцо влияет на гидроксильную группу, что проявляется в повышенной кислотности фенола по сравнению с насыщенными одноатомными спиртами. Влияние гидроксильной группы на бензольное кольцо обуславливает более легкое замещение в нем атомов водорода на какой-либо заместитель у атомов углерода в положениях 2, 4, 6.

Рассмотрим последовательно химические реакции, протекающие с участием гидроксильной группы и бензольного кольца.

1) Диссоциация в водных растворах

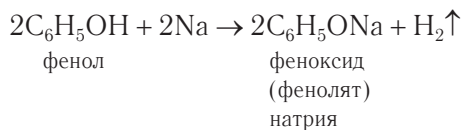
Молекулы фенола диссоциируют в водных растворах по кислотному типу:



Фенол является слабой кислотой (иногда его называют *карболовой кислотой*), что отличает его от спиртов, которые практически не диссоциируют в водных растворах.

2) Взаимодействие со щелочными металлами

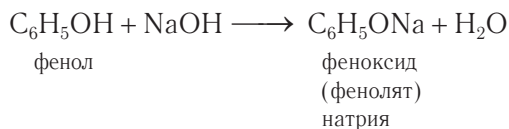
Наличие в молекуле фенола гидроксильной группы, непосредственно связанной с бензольным кольцом, обуславливает определенное сходство по химическим свойствам с одноатомными спиртами. Если в расплавленный фенол поместить кусочек металлического натрия, то происходит реакция замещения атома водорода в гидроксильной группе. При этом образуется соединение, которое по номенклатуре ИЮПАК называют *феноксид*. Используется и другое название — *фенолят*, допускаемое номенклатурой ИЮПАК. В реакции со щелочными металлами фенол проявляет кислотные свойства:



3) Взаимодействие со щелочами

Кислотные свойства у фенола, как вам известно, выражены сильнее, чем у одноатомных насыщенных спиртов. Поэтому, в отличие от них, фенол реаги-

рует не только со щелочными металлами, но и с водными растворами щелочей с образованием феноксидов (фенолятов):



Кислотные свойства у фенола выражены слабее, чем у неорганических кислот, даже таких слабых, как угольная. Поэтому добавление к водному раствору фенолята натрия соли угольной кислоты (кислотные свойства фенола примерно в три тысячи раз слабее, чем угольной кислоты) приводит к образованию фенола. Образуется фенол и при добавлении к водному раствору фенолята сильных минеральных кислот:

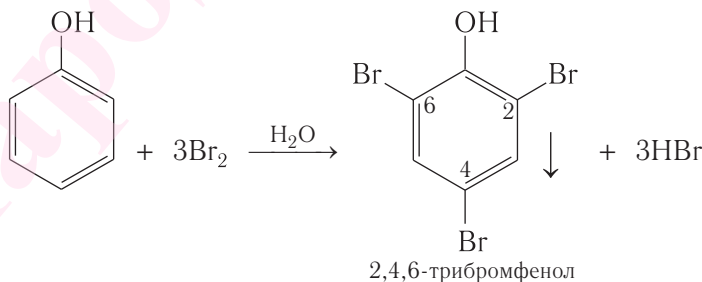


4) Галогенирование

Реакции галогенирования, в частности бромирования, протекают с замещением атомов водорода в бензольном кольце. В отличие от бензола для бромирования фенола не требуется катализатор, так как влияние гидроксильной группы значительно облегчает протекание реакций замещения в бензольном кольце. При действии на фенол раствора брома в воде образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола (рис. 54):



Рис. 54. Реакция фенола с бромной водой



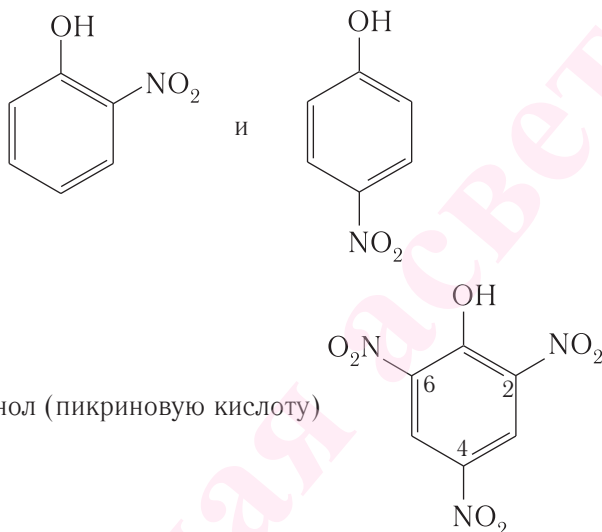
Эта реакция часто используется для *качественного обнаружения* фенола.



Фенол дает характерное фиолетовое окрашивание с водным раствором хлорида железа(III) вследствие образования комплексной соли железа. Эту реакцию также используют для обнаружения фенола и относят к цветной *качественной реакции*.

5) Нитрование

Фенол так же, как и бензол, взаимодействует с азотной кислотой, но нитрование фенола протекает легче, чем нитрование бензола. Реакция фенола с разбавленной азотной кислотой идет при комнатной температуре, и в результате образуется смесь изомеров *нитрофенола*:



2,4,6-Тринитрофенол (пикриновую кислоту)

получают из фенола под действием сначала концентрированных серной, а затем азотной кислот. Наличие в молекуле пикриновой кислоты трех заместителей —NO₂ усиливает ее кислотные свойства. Она является сильной кислотой. Пикриновая кислота — взрывоопасное вещество, ее соли применяются в качестве взрывчатых веществ.

Фенолами называют производные ароматических углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода, непосредственно связанных с бензольным кольцом, замещены на гидроксильные группы.

Фенол C₆H₅OH — простейший одноатомный фенол, химические свойства которого определяются наличием в молекуле как гидроксильной группы, так и бензольного кольца, которые оказывают друг на друга взаимное влияние, что обуславливает высокую активность фенола в реакциях замещения в бензольном кольце и большую кислотность по сравнению со спиртами.

Для фенола характерны реакции гидроксильной группы (со щелочными металлами, щелочами) и бензольного кольца (галогенирование, нитрование).

Затем кумол окисляют, продукт окисления кумола разлагают разбавленной серной кислотой и получают при этом фенол и ацетон (CH_3COCH_3), важнейшие в производственном отношении продукты:

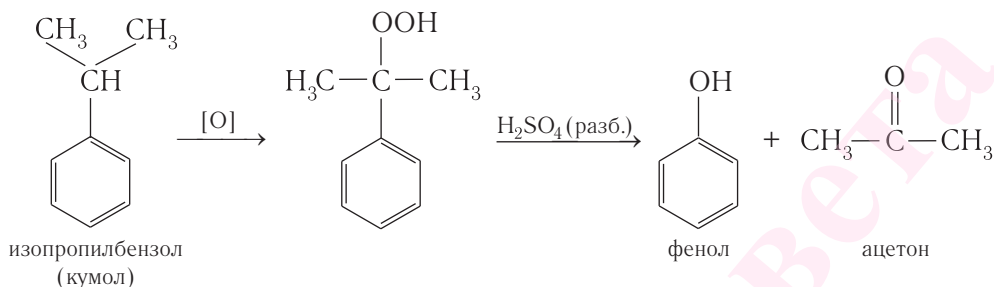
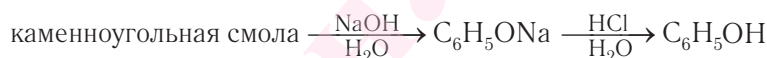
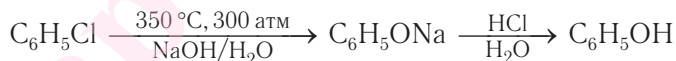


Схема получения из кумола фенола приведена для ознакомления и не требует запоминания.

Ранее фенол выделяли только из каменноугольной смолы, образующейся как побочный продукт коксохимического производства. Каменноугольную смолу обрабатывали щелочами, а, как вам известно, водные растворы щелочей взаимодействуют с фенолом с образованием фенолятов. Затем феноляты обрабатывали минеральными кислотами и получали фенол. Схематически процесс экстрагирования фенола из каменноугольной смолы можно представить так:



Фенол можно получить, используя в качестве исходного вещества бензол. При хлорировании бензола сначала получают хлорбензол, затем хлорбензол под действием водного раствора гидроксида натрия дает фенолят натрия, который в реакции с минеральными кислотами превращается в фенол:



Этот способ получения фенола в настоящее время практически не используется как технически устаревший и экономически нецелесообразный. Однако знакомство с ним представляет интерес как пример генетической связи между углеводородами, галогенпроизводными и гидроксилпроизводными (фенолами).

Применение

Фенол и продукты, получаемые на его основе, находят широкое применение (рис. 55). Практически половина производимого фенола расходуется на синтез фенолформальдегидных смол. Полимеры на основе этих смол применяются для

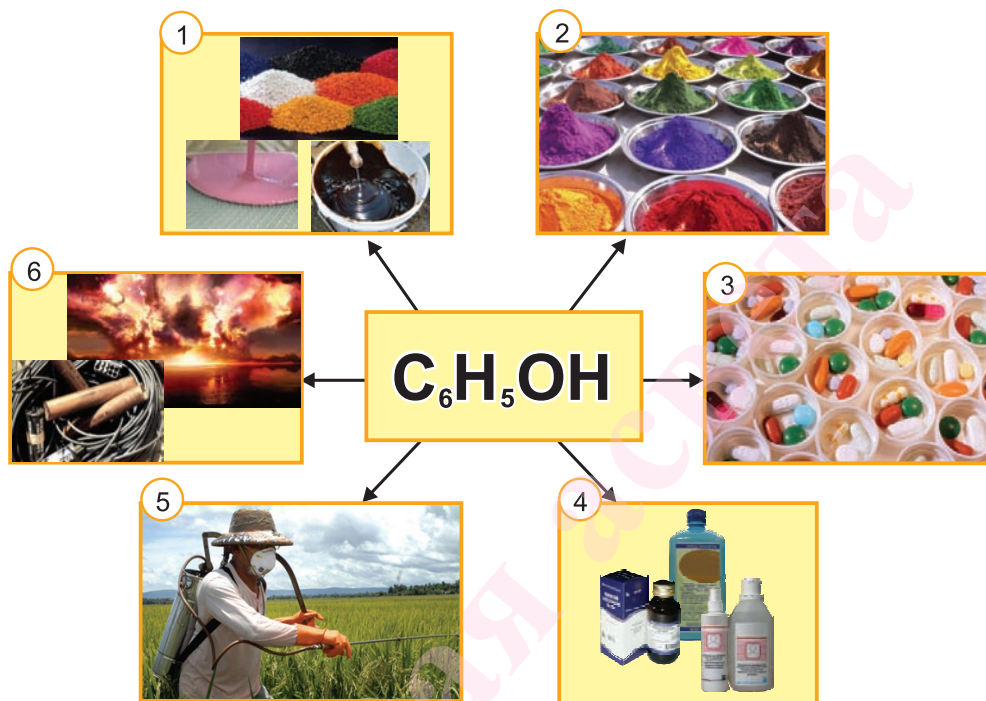


Рис. 55. Применение фенола: 1 — синтетические смолы и пластмассы; 2 — красители; 3 — лекарства; 4 — антисептики; 5 — пестициды; 6 — взрывчатые вещества

изготовления лаков и красок, пластмассовых изделий, устойчивых к действию кислот и щелочей, нагреванию. Из пластмасс на основе фенолформальдегидных смол изготавливают важные детали электро- и радиоприборов, аппаратуры, используемой для работы при высокой температуре и в агрессивных средах. Клеи, полученные на основе фенолформальдегидных смол, надежно соединяют детали, изготовленные из самых различных веществ, сохраняя высокую прочность соединения.

Фенол служит исходным веществом для получения многих лекарственных препаратов, например аспирина, красителей, пестицидов, антисептиков. Он используется в генной инженерии и молекулярной биологии в качестве средства для очистки и выделения молекул ДНК.

Тринитрофенол (пикриновая кислота) находит применение в производстве взрывчатых веществ.



Гидрохинон применяется в фотографии в качестве проявителя, так как он очень легко окисляется.

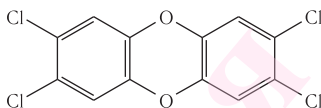
Пирокатехин используется для получения *адреналина* — гормона, вырабатываемого надпочечниками.

Резорцин применяется наружно как антисептик при кожных заболеваниях в виде водных и спиртовых растворов; в производстве красителей, стабилизаторов и пластификаторов полимеров.

Фенол и его производные — ядовитые вещества, очень опасные для человека, животных и растительных организмов. Вдыхание паров фенола может привести к ожогам дыхательных путей и последующему отеку легких. При попадании фенола на кожу образуются химические ожоги. Фенол не теряет летучих свойств даже в составе пластмасс, вот поэтому во многих странах мира запрещено производство предметов быта и детских игрушек с использованием фенопластов, представляющих опасность для здоровья людей.



В составе отходов производства могут содержаться чрезвычайно ядовитые вещества, например *диоксин*:



Чтобы предотвратить их попадание в окружающую среду, применяются различные физические и химические методы очистки.

Фенол в основном получают в процессе органического синтеза кумольным методом.

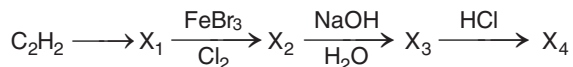
Фенол и его производные применяются в качестве исходных веществ для производства синтетических смол и пластмасс, синтеза красителей, лекарств и многих других ценных продуктов.

Вопросы и задания

1. Какие вещества используются для получения фенола?
2. Назовите известные вам промышленные способы получения фенола.
3. Из приведенных формул — $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, C_2H_6 — выберите формулы тех веществ, которые используются для получения: а) бензола; б) фенола.
4. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



5. Назовите вещества X_1 — X_4 , которые можно получить в результате следующих превращений:

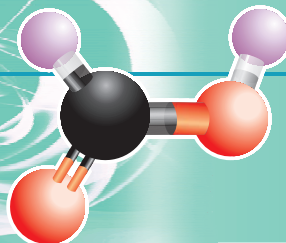


6. Из каменного угля в две стадии извлекли фенол массой 141 кг (каменный уголь → фенолят натрия → фенол). Рассчитайте химическое количество гидроксида натрия, затраченного на первой стадии производства, и массу соляной кислоты с массовой долей HCl, равной 0,24, затраченной на второй стадии.

7. Предположим, что из бензола объемом 877,50 м³ (плотность 0,8 г/см³) согласно схеме: бензол → хлорбензол → фенолят натрия → фенол — был получен фенол массой 736,02 кг. Рассчитайте выход конечного продукта (в %) от теоретически возможного.

8. Для синтеза кумола затратили бензол массой 76,440 кг и пропен объемом (н. у.) 21,056 м³. Реакция протекала с выходом продукта, равным 0,9. Рассчитайте массу практически полученного кумола.

Альдегиды и карбоновые кислоты



Альдегиды и карбоновые кислоты относятся к карбонильным соединениям (рис. 56). Карбонильными называют вещества, в состав которых входит карбонильная (или оксо-) группа >C=O . К карбонильным соединениям, кроме альдегидов и карбоновых кислот, относят кетоны.

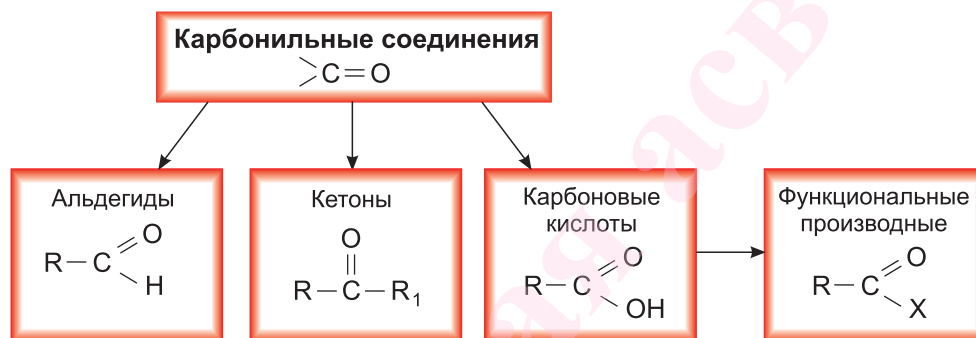


Рис. 56. Классификация карбонильных соединений

В молекулах альдегидов карбонильная группа связана с одним атомом водорода и одним углеводородным заместителем (R), а в кетонах — с двумя углеводородными заместителями (R, R₁). В молекулах карбоновых кислот карбонильная группа входит в состав *карбоксильной группы*, состоящей из связанных между собой карбонильной и гидроксильной групп.

Карбонильные соединения в школьном курсе химии изучаются на примере альдегидов и карбоновых кислот. Рассматриваются также строение и свойства сложных эфиров — функциональных производных карбоновых кислот.

§ 29. Альдегиды

Строение



Альдегидами называют производные углеводородов, в молекулах кото-

рых атом водорода замещен на группу —C(=O)H .

Карбонильную группу $\text{C}=\text{O}$, связанную с атомом водорода, называют *альдегидной*: $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}$, для альдегидов она является функциональной группой.

Сокращенно альдегидная группа записывается —CHO . Общая формула альдегидов $\text{R—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}$, где R — углеводородный заместитель или атом водорода.

В молекуле простейшего альдегида **метаналь** $\text{H—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{=O}$ карбонильная группа связана с двумя атомами водорода. Шаростержневая и масштабная модели молекулы метаналь приведены на рисунке 57.

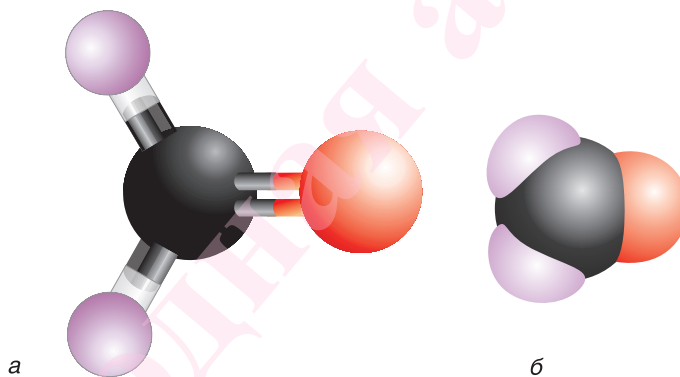


Рис. 57. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы метаналь

В зависимости от строения углеводородного заместителя, связанного с альдегидной группой, различают *насыщенные, ненасыщенные, ароматические* альдегиды и др. В данном курсе вы будете изучать строение и свойства альдегидов — производных насыщенных углеводородов (алканов).



Общая формула насыщенных альдегидов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$.

$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ — общая формула, отражающая молекулярный состав альдегидов.

Рассмотрим электронное строение карбонильной группы (рис. 58). В карбонильной группе между атомами углерода и кислорода две химические связи: σ - и π -связь. Атом углерода карбонильной группы в альдегидах образует три

σ -связи, расположенные в одной плоскости под углом примерно 120° друг к другу. Вследствие большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с углеродным атомом связь $C=O$ сильно поляризована за счет смещения электронной плотности π -связи к кислороду. При этом на атоме кислорода образуется избыток (δ^-), а на атоме углерода — недостаток (δ^+) электронной плотности. Связь $C=O$ полярна. Под влиянием карбонильной группы происходит смещение электронной плотности соседней с карбонильным центром связи $C-H$.

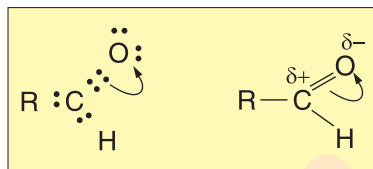


Рис. 58. Строение карбонильной группы в альдегидах

Номенклатура

По правилам номенклатуры ИЮПАК названия насыщенных альдегидов образуются из названий соответствующих алканов с добавлением суффикса **-аль**, например $HCHO$ — метаналь, CH_3CHO — этаналь. В таблице 25 приведены названия гомологов насыщенных альдегидов нормального строения по номенклатуре ИЮПАК и тривиальные.

Таблица 25. Гомологический ряд альдегидов нормального строения

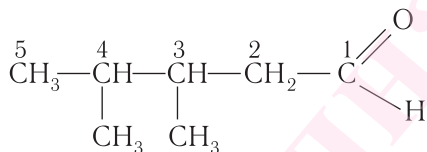
Структурная формула	Название по систематической номенклатуре (и тривиальное)	Температура, $^\circ C$	
		кипения	плавления
$H-C(=O)H$	Метаналь (формальдегид)	-19	-118
$CH_3-C(=O)H$	Этаналь (ацетальдегид)	21	-121
$CH_3-CH_2-C(=O)H$	Пропаналь (пропионовый)	49	-81
$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)H$	Бутаналь (масляный)	74	-99

Продолжение

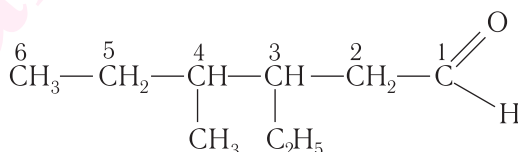
Структурная формула	Название по систематической номенклатуре (и тривиальное)	Температура, °C	
		кипения	плавления
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} =$	Пентаналь (валериановый)	103	-91,5
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} =$	Гексаналь (капроновый)	131	

При названии альдегидов с разветвленной углеводородной цепью нумерация атомов углерода главной цепи начинается с атома углерода альдегидной группы. Названия заместителей перечисляются в алфавитном порядке с указанием номера атома углерода, с которым они связаны.

Например:



3,4-диметилпентаналь



4-метил-3-этилгексаналь

Для альдегидов сохраняются и тривиальные названия, например: HCHO — *формальдегид*, или *муравьиный альдегид*, CH_3CHO — *уксусный альдегид*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ — *пропионовый альдегид* и т. д.

Масштабная модель молекулы уксусного альдегида приведена на рисунке 59.

Изомерия

Структурная изомерия альдегидов обусловлена *изомерией углеродного скелета*.

Первые три представителя класса — метаналь, этаналь, пропаналь — изомеров альдегидов не имеют. Число изомеров у альдегидов с увеличением числа углеродных атомов в молекуле возрастает. Например, для альдегидов

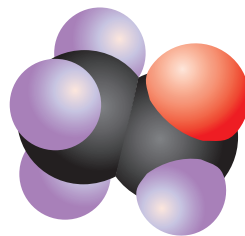
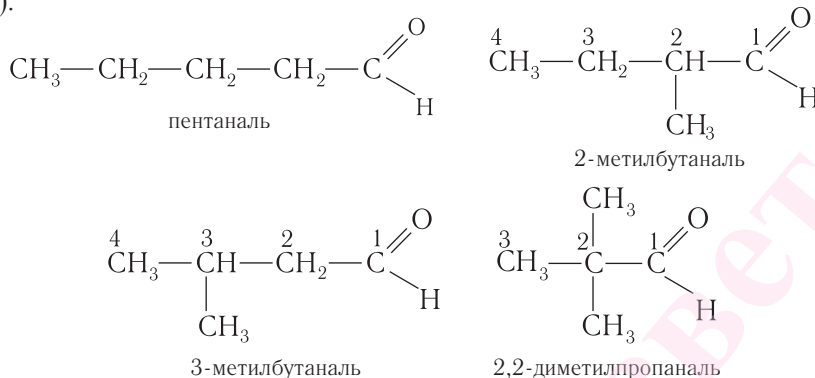


Рис. 59. Масштабная модель молекулы уксусного альдегида

состава $C_5H_{10}O$ существует четыре изомера альдегида (без учета стереоизомеров):



Составу $C_6H_{12}O$ соответствует семь изомерных альдегидов (без учета стереоизомеров) и т. д.



Для альдегидов характерна и *межклассовая изомерия*. Насыщенные альдегиды изомерны кетонам — карбонильным производным насыщенных углеводородов с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и у альдегидов. К кетонам относятся производные углеводородов, молекулы которых содержат карбонильную группу $>\text{C}=\text{O}$, связанную с двумя углеводородными заместителями.

Например, простейший кетон *ацетон* $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ изомерен пропаналью $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$. Молекулярная формула обоих веществ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Ацетон — важнейший в промышленном отношении продукт, получаемый, как вам уже известно, кумольным методом как сопутствующий фенолу продукт.

Физические свойства

Метаналь (при н. у.) — бесцветный газ, альдегиды C_2-C_{12} — жидкости, а начиная с альдегида $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CHO}$ — твердые вещества. Низшие альдегиды имеют резкий запах, у альдегидов C_4-C_6 неприятный запах, высшие альдегиды обладают цветочными запахами.



Имеется характерный запах также у некоторых ароматических альдегидов и альдегидов ненасыщенного ряда. Например, фенилуксусный альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$ имеет запах гиацинтов, поэтому его называют *гиацинтовым*.

Низшие альдегиды хорошо растворяются в воде. Например, растворимость этаналь в воде неограниченная, метаналь (формальдегида) — хорошая (раствор с массовой долей альдегида 40 % называют *формалином*). С увеличением молярной массы альдегидов их растворимость в воде уменьшается.

Температуры кипения и плавления альдегидов по мере увеличения молярной массы закономерно возрастают (см. табл. 25), но при этом они ниже, чем у соответствующих спиртов. Это явление связано с тем, что в молекулах альдегидов карбонильная группа не настолько полярна, чтобы образовывать водородные связи с другими молекулами этого же соединения, как это происходит у спиртов.

Альдегиды — производные углеводородов, у которых атом водорода замещен на группу —CHO .

Общая формула альдегидов — производных алканов — $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$.

Структурная изомерия альдегидов обусловлена изомерией углеродного скелета.

Вопросы и задания

1. Какая из групп атомов является функциональной группой альдегидов: >C=O , —OH , $\text{CH}_2=\text{CH—}$, —CHO , —CH_3 , —COOH ? Приведите определение класса альдегидов.

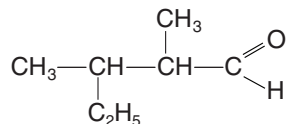
2. Приведите общую формулу насыщенных алифатических альдегидов и составьте формулы альдегидов с числом атомов углерода в молекуле 5 и 7.

3. Охарактеризуйте электронное строение альдегидной группы.

4. Можно ли считать, что два вещества, формулы которых: а) CH_3CHO и $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; б) CH_3CHO и $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ и $\text{C}_3\text{H}_5\text{CHO}$, являются гомологами? Ответ поясните.

5. Составьте структурные формулы следующих альдегидов: а) 2-метилпропаналя; б) 3,3-диметилбутаналь; в) 4-метил-2-этилгексаналя.

6. Выберите из приведенных названий — гептаналь-1, 2-метил-3-этилбутаналь, 2,3-диметилпентаналь, 3-этил-2-метилпентаналь — верное название альдегида



по номенклатуре ИЮПАК.

7. Составьте структурные формулы четырех изомерных альдегидов состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ и назовите их по номенклатуре ИЮПАК. Укажите вид изомерии.

8. Относительные молекулярные массы метаналь и метанола почти равны (30 и 32 соответственно), однако они отличаются по агрегатному состоянию: метаналь — газ, а метанол — жидкость, кипящая при температуре 65°C . Объясните, в чем причина этого явления.

9. Массовая доля углерода в составе насыщенного алифатического альдегида равна 0,5454. Определите формулу альдегида и приведите его название по номенклатуре ИЮПАК и тривиальное.

10. Для какого из альдегидов, формулы которых: HCHO , CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, справедливо следующее условие: суммарное число электронов, содержащихся во всех молекулах насыщенного алифатического альдегида, находящихся в навеске массой 11 г, равно $36,12 \cdot 10^{23}$?

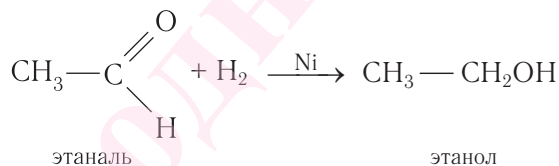
§ 30. Химические свойства альдегидов

Химические свойства альдегидов обусловлены наличием в составе молекул карбонильной группы с полярной $\text{C}=\text{O}$ -связью. Альдегиды — химически активные соединения, для которых характерны реакции присоединения по связи $\text{C}=\text{O}$ и окисления по связи $\text{C}-\text{H}$ в альдегидной группе. Метаналь является самым химически активным альдегидом.

Реакции присоединения

Альдегиды способны присоединять водород по связи $\text{C}=\text{O}$ на никелевом или платиновом катализаторе с образованием первичных спиртов.

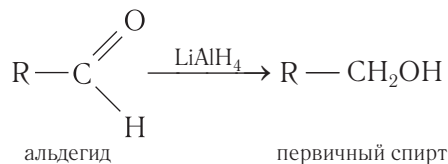
Например, при пропускании паров этанала вместе с водородом над нагретым никелевым катализатором происходит присоединение водорода и образуется спирт этанол:



Гидрирование альдегидов относят к *реакции восстановления*.

В промышленности реакцию гидрирования альдегидов используют для получения насыщенных первичных спиртов.

В качестве эффективных восстановителей альдегидов используется также алюмогидрид лития. В этих реакциях он является источником гидридных анионов:



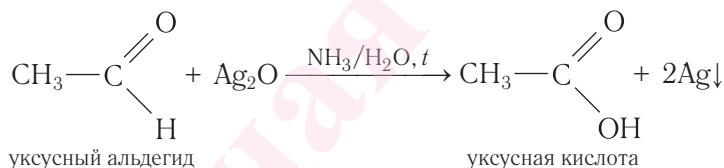
Реакция окисления

Альдегиды способны не только восстанавливаться, но и окисляться значительно легче, чем спирты, при этом образуются соответствующие карбоновые кислоты. Альдегиды можно окислить даже такими мягкими окислителями, как оксид серебра(I) и гидроксид меди(II). Реакции окисления альдегидов протекают при расщеплении связи C—H в альдегидной группе.



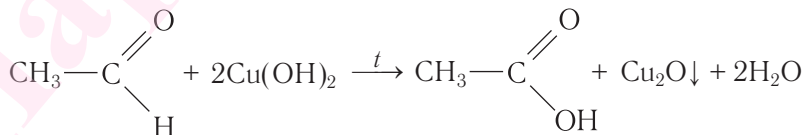
Рис. 60. Окисление этаналь аммиачным раствором оксида серебра(I)

Так, если к аммиачному раствору оксида серебра(I) прилить раствор уксусного альдегида и смесь нагреть, то происходит окисление альдегида с образованием уксусной кислоты. Внутренняя поверхность пробирки, в которой нагревается смесь, покрывается при этом тонким слоем серебра (рис. 60):



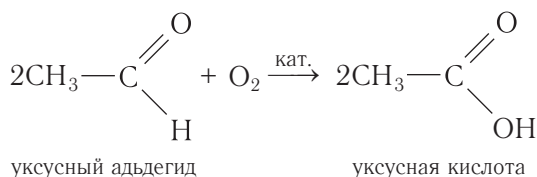
Это так называемая *реакция серебряного зеркала*, которая может служить *качественной реакцией* на альдегиды.

Если к свежесозданному гидроксиду меди(II) прилить раствор уксусного альдегида и смесь нагреть, то также происходит окисление альдегида до уксусной кислоты. При этом гидроксид меди(II) светло-голубого цвета восстанавливается в гидроксид меди(I) желтого цвета, который при нагревании превращается в оксид меди(I) красного цвета:



Эта реакция так же, как реакция серебряного зеркала, используется для *качественного* обнаружения альдегидов.

Окислить альдегиды в соответствующие кислоты можно также такими окислителями, как $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , или кислородом воздуха в присутствии катализатора:



Высокая реакционная способность альдегидов обусловлена строением карбонильной группы.

Для альдегидов характерны реакции присоединения по двойной связи $\text{C}=\text{O}$ и окисления по связи $\text{C}-\text{H}$ в альдегидной группе.

Вопросы и задания

1. Какие типы реакций характерны для альдегидов?
2. С какими из перечисленных веществ при соответствующих условиях взаимодействует этаналь: кислород, вода, водород, гидроксид меди(II), гидроксид натрия, этанол, бромная вода? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. В двух пронумерованных пробирках находятся растворы уксусного альдегида и глицерина. Как распознать каждое из веществ? Запишите уравнения реакций, укажите, какими визуальными эффектами они сопровождаются.
4. Рассчитайте объем (н. у.) метанала, который необходимо растворить в воде объемом 45 см^3 , чтобы получить формалин: раствор с массовой долей метанала, равной 40 %.
5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$;
б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{H}_2(\text{кат.})} \dots \xrightarrow{\text{CuO}, t} \dots \xrightarrow{\text{Cu}(\text{OH})_2, t} \dots$
6. Рассчитайте объем (н. у.) водорода, необходимый для реакции с уксусным альдегидом массой 10,56 г. Назовите продукт и тип реакции.
7. Рассчитайте объем (н. у.) кислорода, который потребуется для сжигания метанала химическим количеством 0,5 моль.
8. Рассчитайте массу продукта, полученного при окислении этанала кислородом воздуха в присутствии катализатора, если в реакции затрачен кислород химическим количеством 1,12 моль.
9. Избыток аммиачного раствора оксида серебра(I) прилили к смеси двух альдегидов — этанала и пропанала. Смесь нагревали до полного протекания реакции и получили серебро массой 1,62 г. Определите суммарное химическое количество альдегидов.

Лабораторный опыт 4

Составьте уравнения всех проведенных реакций.

Получение

$$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{CuO} \xrightarrow{t} \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$$

первичный спирт альдегид

$$2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Cu}, t} 2\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\parallel}}\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$$

метанол метаналь



В реакции сначала к ацетилену идет присоединение воды по одной π -связи, и образуется ненасыщенный виниловый спирт, у которого гидроксильная группа связана с атомом углерода при двойной связи. Ненасыщенные спирты неустойчивы и легко изомеризуются. Поэтому виниловый спирт превращается в уксусный альдегид. Эта реакция впервые была открыта русским химиком М. Г. Кучеровым. Используемые в реакции в качестве катализатора соли ртути опасны для здоровья человека, поэтому эту реакцию для промышленного получения карбонильных соединений не используют.

Применение

Рассмотрим области применения важных в промышленном отношении альдегидов — метаналь и этаналь. Основное количество получаемого в промышленности *метаналь* (формальдегида) расходуется на производство фенолформальдегидных смол, из которых получают фенолформальдегидные пластмассы (см. § 28). Полиформальдегид $\left(\text{CH}_2 - \text{O} \right)_n$ используется для изготовления пленок и волокон. Метаналь применяют для производства некоторых лекарственных веществ, в частности широко известного лекарства уротропин. Впервые уротропин из метаналь и аммиака в 1860 г. синтезировал А. М. Бутлеров.

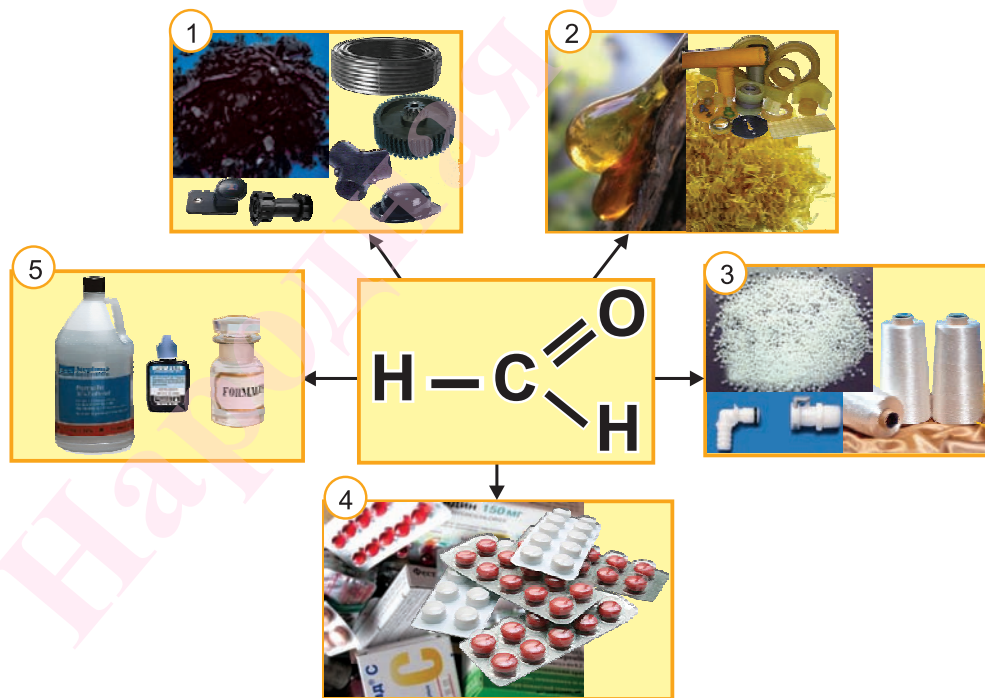


Рис. 61. Применение метаналь: 1 — фенолформальдегидная смола и пластмассы; 2 — карбамидная смола (аминопласты); 3 — полиформальдегид (пленки, волокна); 4 — лекарственные средства; 5 — дезинфицирующее средство (формалин)

Метаналь используется обычно в виде водного раствора — формалина. Формалин обладает сильными дезинфицирующими свойствами. Его применяют для дезинфекции и дубления кож, хранения анатомических препаратов, в сельском хозяйстве — для протравливания семян.

На рисунке 61 показаны области применения метаналья.

Этаналь (уксусный альдегид) используют в промышленных масштабах для получения уксусной кислоты и ее производных.



В некоторых отраслях производства находят применение альдегиды, производные ненасыщенных и ароматических углеводородов. Например, ненасыщенный альдегид пропеналь $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ применяют для получения акриловой кислоты, глицерина, некоторых полимеров, лекарственных веществ.

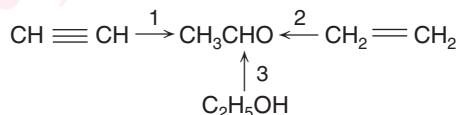
Ароматический альдегид *бензальдегид* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ используется для получения душистых и лекарственных веществ, некоторых красителей. В природе бензальдегид встречается в связанном виде в листьях лавровишен, косточках персиков, абрикосов, слив, в горьком миндале.

К основным промышленным способам получения альдегидов относят окисление алкенов и спиртов, дегидрирование спиртов.

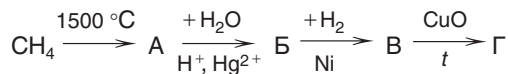
Метаналь и этаналь используются во многих отраслях производства.

Вопросы и задания

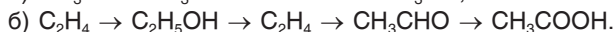
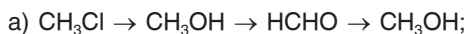
1. Перечислите источники промышленного получения альдегидов.
2. Выпишите из перечня формулы веществ, из которых можно в одну стадию получить альдегид: C_2H_4 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, C_2H_2 , CH_3OH , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
3. Укажите названия спиртов, при окислении которых при воздействии подкисленным раствором бихромата калия можно в лаборатории получить альдегид: пропанол-1, бутанол-2, пропанол-2, 2-метилпропанол-2, бутанол-1, этанол, пентанол-3.
4. Укажите условия, при которых можно осуществить следующие превращения:



5. Впишите в схему формулы неизвестных веществ А, Б, В, Г и приведите названия реакций, при помощи которых их можно получить:



6. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Укажите условия осуществления реакций.

7. Каталитическим окислением кислородом воздуха метанола объемом 1000 см³ (плотность 0,8 г/см³) получили формальдегид с выходом продукта 0,8. Рассчитайте объем (н. у.) полученного альдегида.

8. Этаналь массой 6,0192 г получен из этина при соответствующих условиях. Выход продукта реакции равен 0,76. Определите объем (н. у.) затраченного этина.

9. Рассчитайте массу альдегида, полученного при каталитическом окислении кислородом воздуха этена химическим количеством 9,4 моль.

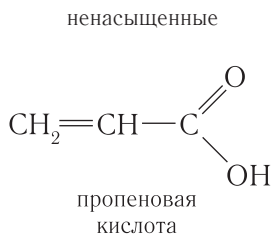
10. Определите формулу насыщенного альдегида, полученного при окислении одноатомного насыщенного спирта массой 1,48 г. Масса неизвестного альдегида 1,44 г.

§ 32. Карбоновые кислоты

! Производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на карбоксильную группу —COOH, называют карбоновыми кислотами.

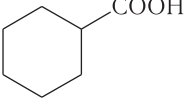
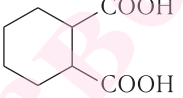
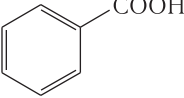
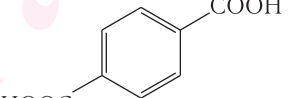
Карбоновые кислоты классифицируют в зависимости от строения углеродного скелета и числа карбоксильных групп в молекуле.

В зависимости от строения углеродного скелета различают кислоты *насыщенные*, *ненасыщенные*, *ароматические*:



По числу карбоксильных групп карбоновые кислоты подразделяются на *монокарбоновые*, или *одноосновные* (содержат одну группу —COOH), *дикарбоновые*, или *двухосновные* (две группы —COOH), *трикарбоновые* и т. д. Формулы нескольких представителей карбоновых кислот различной основности приведены в таблице 26.

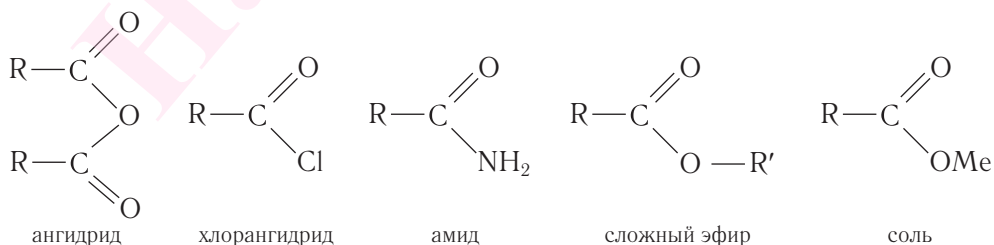
Таблица 26. Представители карбоновых кислот

Кислоты	Одноосновные	Двухосновные
Алифатические	$\text{CH}_3\text{—COOH}$ этановая кислота (насыщенная) $\text{CH}_2=\text{CH—COOH}$ пропеновая кислота (ненасыщенная)	$\text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ бутандиовая кислота (насыщенная) HOOC—CH=CH—COOH бутендиовая кислота (ненасыщенная)
Алициклические	 циклогексанкарбоновая кислота	 циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота
Ароматические	 бензойная кислота	 бензол-1,4-дикарбоновая кислота

Карбоновые кислоты образуют различные функциональные производные при замещении гидроксильной группы, входящей в состав карбоксильной группы, на другие атомы или группы атомов. Общая формула таких производных

карбоновых кислот $\text{R—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{array}$.

К функциональным производным карбоновых кислот относят *ангидриды, хлорангидриды, амиды, сложные эфиры, соли*:



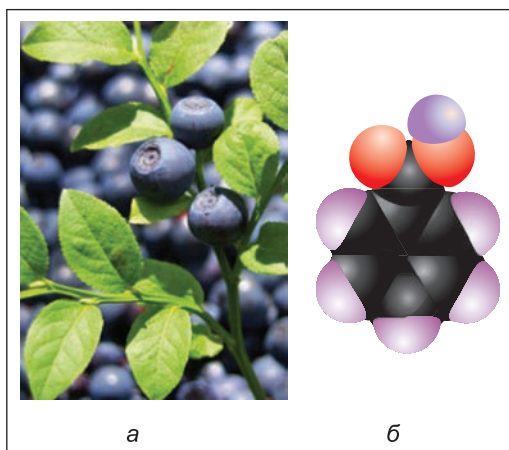
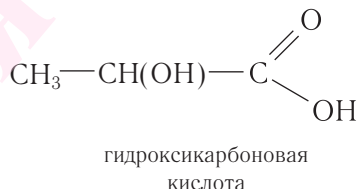
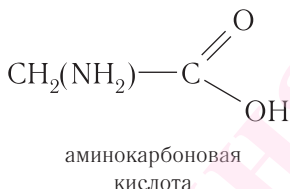
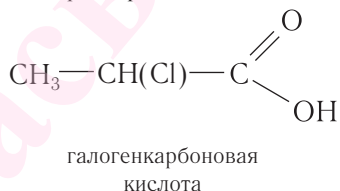


Рис. 62. Черника (а) и масштабная модель молекулы бензойной кислоты (б)

В данном курсе органической химии вы будете изучать строение и свойства только одного класса функциональных производных карбоновых кислот — *сложных эфиров*.

Карбоновые кислоты, у которых атомы водорода алкильной группы замещены на галоген, аминогруппу, гидроксильную группу и др., относят к замещенным карбоновым кислотам. Например:



Карбоновые кислоты и их производные встречаются в самых разнообразных природных объектах. Например, *метановая (муравьиная) кислота* HCOOH содержится в выделениях муравьев; $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—COOH}$ — *3-метилбутановая (изовалериановая) кислота* — в значительном количестве в корнях валерианы лекарственной; *бензойная кислота* $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$ — в бруснике, клюкве, чернике (рис. 62), в различных растительных смолах; *щавелевая кислота* HOOC—COOH — в виде оксалатов в листьях щавеля, ревеня, кислицы; *малоновая кислота* $\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$ — в соке сахарной свеклы; *янтарная кислота* $\text{HOOC—(CH}_2)_2\text{—COOH}$ впервые была выделена из продуктов сухой перегонки янтаря; $\text{HOOC—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{—COOH}$ — *яблочная кислота* — в ягодах и фруктах, особенно ее много в ягодах рябины; *лимонная кислота* $\text{HOOC—CH}_2\text{—C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{—CH}_2\text{—COOH}$ — во многих растениях (рис. 63), в лимонном соке ее массовая доля 10 %.

В данной главе предметом вашего изучения будут насыщенные одноосновные карбоновые кислоты, а также некоторые представители ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот.

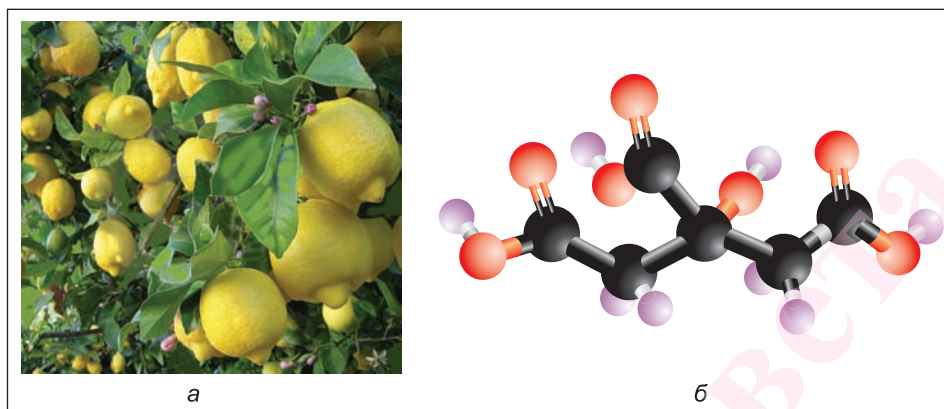


Рис. 63. Лимоны (а) и шаростержневая модель молекулы лимонной кислоты (б)

Карбоновыми кислотами называют производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на карбоксильную группу.

Карбоновые кислоты бывают одно-, двух-, трехосновные и т. д.; насыщенные, ненасыщенные, ароматические.

Карбоновые кислоты образуют различные функциональные производные при замещении гидроксильной группы, входящей в состав карбоксильной группы, на какую-либо иную группу или атом.

Вопросы и задания

1. Дайте определение карбоновым кислотам.
2. Приведите классификацию карбоновых кислот по числу карбоксильных групп и строению углеродного скелета.
3. Укажите признаки сходства и различия в строении карбоновых кислот, структурные формулы которых:



4. Назовите признак классификации, соответственно которому кислоты: $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$ относят к замещенным карбоновым кислотам.

5. Выпишите из текста параграфа структурные формулы кислот — щавелевой, яблочной, лимонной — и укажите признак классификации, соответственно которому их относят к многоосновным карбоновым кислотам.

6. Укажите признаки сходства и различия в строении карбоновых кислот (см. табл. 26): а) бутандиовой и бутендиовой; б) бензойной и бензол-1,4-дикарбоновой.

7. Укажите признаки различия в строении одноосновных карбоновых кислот циклогексанкарбоновой и бензойной (см. табл. 26).

8. Какие органические соединения называют функциональными производными карбоновых кислот?

9. Как, не проводя расчетов, определить, в составе какой из карбоновых кислот — CH_3COOH , $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ — массовая доля кислорода большая?

§ 33. Насыщенные одноосновные карбоновые кислоты

Строение

! К насыщенным одноосновным карбоновым кислотам относятся производные насыщенных углеводородов (алканов), в молекулах которых

один атом водорода замещен на карбоксильную группу $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{—}$.

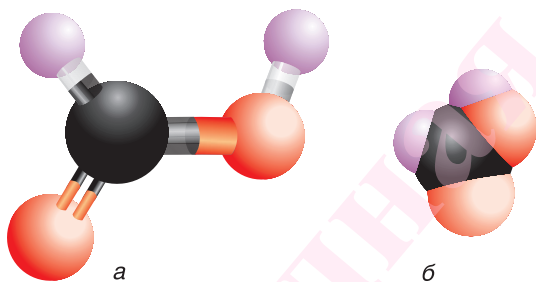


Рис. 64. Шаростержневая (а) и масштабная (б) модели молекулы метановой кислоты

Химическое строение насыщенных одноосновных карбоновых кислот выражается общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, или R—COOH , где R — насыщенный заместитель или атом водорода для простейшей метановой кислоты HCOOH .

Модели молекулы метановой кислоты показаны на рисунке 64.

! Общая формула насыщенных одноосновных карбоновых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

Общая формула, отражающая молекулярный состав данных кислот, — $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Формулы нескольких членов гомологического ряда насыщенных одноосновных карбоновых кислот нормального строения приведены в таблице 27.

Рассмотрим электронное строение карбоксильной группы. Функциональная

группа карбоновых кислот $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{—}$, определяющая их химические свойства,

состоит из связанных между собой карбонильной и гидроксильной групп. Взаимное влияние карбонильной и гидроксильной групп приводит к существенному перераспределению электронной плотности. В силу этого карбоновые кислоты проявляют особые свойства, отличающиеся от свойств этих групп ($>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{OH}$) в альдегидах и спиртах. Электронная плотность связи $\text{C}=\text{O}$ смещена в сторону более электроотрицательного атома кислорода. При этом на атоме кислорода образуется избыток (δ^-), а на атоме углерода недостаток (δ^+) электронной плотности. Компенсация возникающего положительного заряда на атоме углерода происходит за счет смещения электронов неподеленной пары атома кислорода гидроксильной группы. Уменьшение электронной плотности на атоме кислорода гидроксильной группы приводит к смещению электронов σ -связи $\text{O} \leftarrow \text{H}$ от водорода к кислороду. По этой причине химическая связь между атомами кислорода и водорода в гидроксильной группе становится более полярной, что приводит к возрастанию кислотных свойств, причем гораздо более сильному, чем в спиртах и феноле.

Схема распределения электронной плотности в карбоксильной группе, обусловленного взаимным влиянием карбонильной и гидроксильной групп, приведена на рисунке 65.

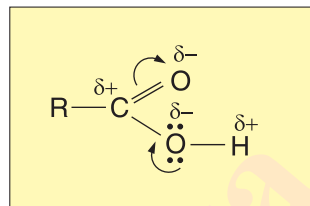


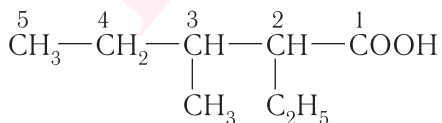
Рис. 65. Схема распределения электронной плотности в карбоксильной группе карбоновых кислот

Номенклатура

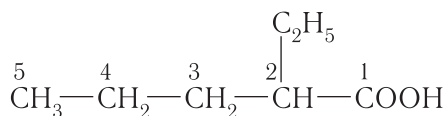
По правилам номенклатуры ИЮПАК названия насыщенных одноосновных карбоновых кислот образуют добавлением к названию алкана с тем же числом атомов углерода суффикса **-овая** и слова «кислота». Например, HCOOH — **метановая** кислота, $\text{CH}_3\text{—COOH}$ — **этановая** кислота.

Названия кислот с разветвленным углеродным скелетом алкильной группы производят в соответствии с уже известными вам правилами ИЮПАК. Нумерация главной цепи начинается с атома углерода карбоксильной группы, заместители записываются в алфавитном порядке.

Например:



3-метил-2-этилпентановая кислота



2-этилпентановая кислота

Для многих наиболее известных кислот употребляются тривиальные, исторически сложившиеся названия. Например, HCOOH — *муравьиная кислота*, CH_3COOH — *уксусная кислота*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ — *масляная кислота*.

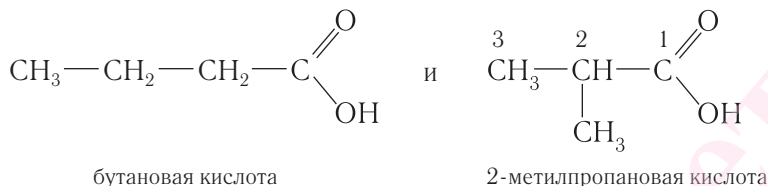
В таблице 27 приведены названия нескольких представителей гомологического ряда насыщенных одноосновных карбоновых кислот с неразветвленной цепью атомов углерода по номенклатуре ИЮПАК и тривиальные.

Таблица 27. Гомологический ряд насыщенных одноосновных карбоновых кислот нормального строения

Молекулярная формула	Структурная формула	Название по систематической номенклатуре (и тривиальное)	Температура, °C	
			кипения	плавления
CH_2O_2	HCOOH	Метановая (муравьиная)	100,5	8,4
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	CH_3COOH	Этановая (уксусная)	118,1	16,6
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Пропановая (пропионовая)	141,1	–21
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Бутановая (масляная)	163,5	–5
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Пентановая (валериановая)	187,0	–34
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Гексановая (капроновая)	205	–2
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	Гептановая (энантовая)	223,5	–10,5
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Октановая (каприловая)	237,5	16
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Нонановая (пеларгоновая)	254	12,5
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Гексадекановая (пальмитиновая)	351,5	64
$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Октадекановая (стеариновая)	376,1	70

Изомерия

Для насыщенных одноосновных карбоновых кислот, как и для альдегидов, характерна **структурная изомерия**, обусловленная *изомерией углеродного скелета*. Например:



Первые три представителя класса насыщенных одноосновных карбоновых кислот — метановая, этановая, пропановая — изомеров не имеют.

Физические свойства

В отличие от альдегидов среди насыщенных одноосновных карбоновых кислот нет газообразных веществ. Низшие представители класса насыщенных одноосновных карбоновых кислот ($\text{C}_1 - \text{C}_3$) — бесцветные жидкости с характерным резким запахом. Безводная уксусная кислота при комнатной температуре представляет собой жидкость, при 17°C она замерзает, превращаясь в льдистое вещество, которое называют *ледяной уксусной кислотой*.

Кислоты, содержащие в молекуле 4—9 атомов углерода, — вязкие маслянистые жидкости с неприятным запахом; высшие кислоты, содержащие девять и более атомов углерода в молекуле, — твердые вещества, нерастворимые в воде. Низшие представители класса хорошо растворяются в воде. С увеличением молярной массы растворимость кислот в воде понижается.

Температуры кипения кислот, как вы можете заметить (см. табл. 27), значительно выше температур кипения спиртов и альдегидов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Такое явление объясняется тем, что насыщенные одноосновные карбоновые кислоты в жидком состоянии образуют циклические димеры, в которых две молекулы кислоты связаны двумя водородными связями (рис. 66). Для разрыва этих связей при переходе из жидкого состояния в газообразное требуется дополнительная энергия.

Водородная связь в карбоновых кислотах сильнее, чем в спиртах. Это об-

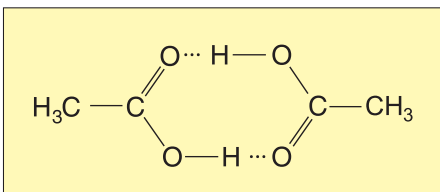


Рис. 66. Образование водородных связей между молекулами уксусной кислоты

ясняется высокой полярностью карбонильной группы. Прочность водородной связи такова, что метановая и этановая кислоты даже в парообразном состоянии существуют в виде димеров.

Производные насыщенных углеводородов (алканов), в молекулах которых один атом водорода замещен на карбоксильную группу, называют насыщенными одноосновными карбоновыми кислотами.

Общая формула насыщенных одноосновных карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$.

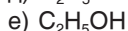
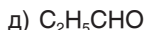
Для насыщенных одноосновных карбоновых кислот характерна структурная изомерия, обусловленная изомерией углеродного скелета.

Кислоты в жидком состоянии образуют циклические димеры за счет межмолекулярных водородных связей.

Вопросы и задания

1. Дайте определение насыщенным одноосновным карбоновым кислотам и приведите общую формулу класса.

2. Из приведенных формул выпишите формулы веществ одного и того же класса органических соединений, укажите название класса и функциональной группы, которая входит в состав молекул:

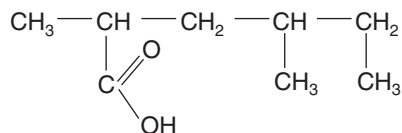


3. Можно ли получить насыщенный раствор этановой кислоты в воде при температуре $20^\circ C$? Ответ поясните.

4. Почему температура кипения первых представителей гомологического ряда насыщенных одноосновных карбоновых кислот значительно выше, чем альдегидов с тем же числом атомов углерода в молекуле?

5. Напишите структурные формулы первых четырех представителей гомологического ряда насыщенных одноосновных карбоновых кислот и приведите их названия по номенклатуре ИЮПАК и тривиальные.

6. Выберите из приведенных названий — 4,5-диметилпентановая кислота; 2,5-диметилпентановая кислота; 2,4-диметилгексановая кислота; 2,4,5-триметилгексановая кислота — верное название карбоновой кислоты



по номенклатуре ИЮПАК. Ответ поясните.

7. Составьте структурные формулы четырех изомерных одноосновных насыщенных карбоновых кислот состава $C_5H_{10}O_2$. Назовите кислоты по номенклатуре ИЮПАК.

8. К уксусной эссенции массой 40 г с массовой долей уксусной кислоты, равной 0,7, приливали воду до получения раствора с массовой долей кислоты 0,05. Рассчитайте объем воды, которая была прилита к уксусной эссенции.

9. Определите молекулярную формулу насыщенной одноосновной карбоновой кислоты, плотность паров которой по воздуху равна 2,552.

10. Составьте структурную формулу насыщенной одноосновной карбоновой кислоты с неразветвленной углеводородной цепью, массовая доля углерода в которой равна 0,5454. Приведите тривиальное название кислоты.

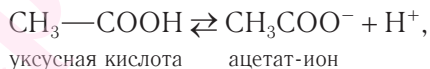
§ 34. Химические свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот

Химические свойства карбоновых кислот обусловлены наличием в составе их молекул карбоксильной группы, содержащей при одном и том же атоме углерода карбонильную и гидроксильную группы, взаимно влияющие друг на друга.

Кислотные свойства

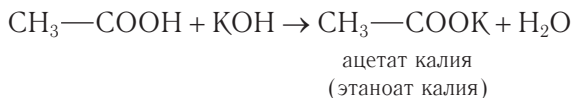
Кислотные свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот, как и кислотные свойства любых карбоновых кислот, связаны со способностью атома водорода карбоксильной группы отщепляться в виде протона под действием оснований, реакции протекают с разрывом связи $O-H$. Подвижность атома водорода, как вам известно, обусловлена более высокой, чем в спиртах и феноле, полярностью связи $O \leftarrow H$.

Растворимые в воде кислоты диссоциируют обратимо в водном растворе, например:



поэтому изменяют окраску индикаторов, указывая на присутствие ионов водорода. Так, например, в водном растворе уксусной кислоты индикаторы — метиловый оранжевый и лакмус — изменяют окраску с оранжевой и фиолетовой на красную. По степени диссоциации только метановая (муравьиная) кислота является электролитом средней силы. Остальные карбоновые кислоты относят к слабым электролитам, степень диссоциации которых с увеличением молярной массы понижается. Степень диссоциации карбоновых кислот по сравнению с сильными неорганическими кислотами (серной, соляной) низкая.

Кислотные свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот проявляются прежде всего при их взаимодействии с сильными основаниями с образованием солей:

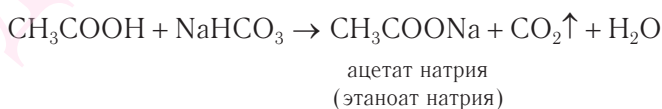
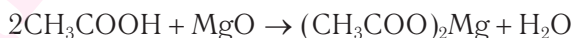
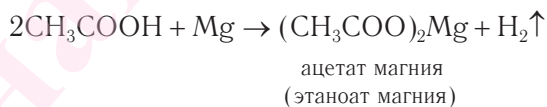


В органической химии используются как тривиальные названия солей карбоновых кислот (ацетат калия), так и названия, образованные согласно правилам номенклатуры ИЮПАК. Такие названия складываются из названий аниона и катиона. Название аниона образуется путем замены в названии карбоновой кислоты суффикса **-овая** на **-оат**: CH_3COOK — этанонат калия.



Рис. 67. Взаимодействие уксусной кислоты с магнием

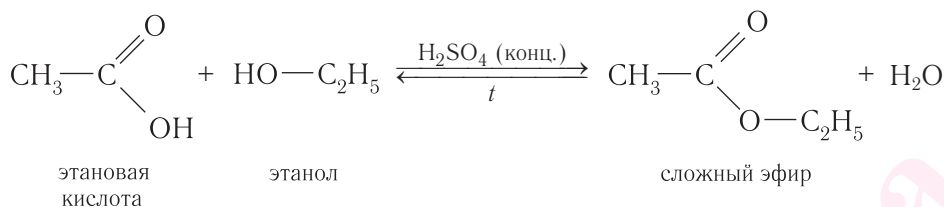
Кислотные свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот проявляются также в реакциях с некоторыми активными металлами (Mg, Ca, Al) (рис. 67), основными оксидами и солями более слабых кислот. Все реакции протекают с образованием солей карбоновых кислот:



Взаимодействие со спиртами

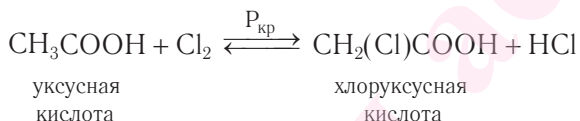
Характерной и одной из важнейших реакций карбоновых кислот является реакция *этерификации* (от лат. *aether* — эфир) — взаимодействие со спиртами в присутствии сильных минеральных кислот с образованием производных карбоновых кислот — сложных эфиров. Строение и свойства сложных эфиров описаны в следующей главе учебника.

Так, если в пробирку с этановой кислотой прилить этанол, затем добавить небольшое количество серной кислоты и смесь нагревать, то вскоре появляется приятный запах нового вещества — сложного эфира. Реакция протекает с разрывом связи C—OH в карбоксильной группе:

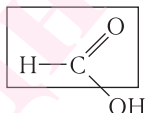


Реакция замещения атома водорода у α -углеродного атома на атом галогена

Насыщенные одноосновные карбоновые кислоты могут вступать в реакции замещения атома водорода у α -углеродного атома на атом галогена в присутствии красного фосфора с образованием галогензамещенной карбоновой кислоты:



Метановая кислота, в отличие от других представителей класса, имеет особые химические свойства, обусловленные ее строением. В составе молекулы метановой кислоты имеется альдегидная группа:



Поэтому кислота, как и альдегиды, — сильный восстановитель. Она дает реакцию серебряного зеркала.

Химические свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот обусловлены в основном наличием в молекуле карбоксильной группы.

Кислотные свойства карбоновых кислот проявляются в реакциях с основаниями, некоторыми активными металлами, основными оксидами и солями более слабых кислот.

Для насыщенных одноосновных карбоновых кислот характерна реакция этерификации с образованием функциональных производных кислот — сложных эфиров.

Вопросы и задания

1. Чем объясняется способность насыщенных одноосновных карбоновых кислот проявлять кислотные свойства?

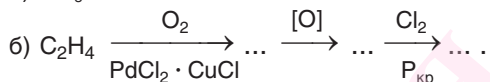
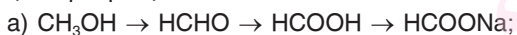
2. В реакциях с веществами каких классов неорганических соединений проявляются кислотные свойства уксусной кислоты?

3. Укажите, какие типы реакций из приведенных характерны для насыщенных одноосновных карбоновых кислот: реакции замещения, присоединения, восстановления, обмена, отщепления, гидратации.

4. В двух пронумерованных пробирках находятся растворы уксусной кислоты и уксусного альдегида. Приведите наиболее простой способ, позволяющий распознать, в какой пробирке находится каждое из веществ.

5. Укажите формулы веществ, в реакции с которыми вступают насыщенные одноосновные карбоновые кислоты: Cl_2 , Al , KOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Na_2SO_4 , K_2CO_3 , KCl , KHSO_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

6. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



7. Определите объем (н. у.) газа, который выделится при взаимодействии этановой кислоты массой 53,4 г со взятыми с избытком: а) магнием; б) гидрокарбонатом натрия.

8. При нагревании смеси этанола и пропановой кислоты в присутствии серной кислоты получили сложный эфир массой 348,84 г. Рассчитайте химическое количество пропановой кислоты, вступившей в реакцию.

9. Рассчитайте массу хлорэтановой кислоты, полученной в реакции хлора объемом (н. у.) 62,72 дм³ в присутствии красного фосфора с этановой кислотой, взятой в избытке. Выход продукта реакции 0,85.

10. К водному раствору уксусной и муравьиной кислот массой 100 г добавили гидроксид натрия массой 24 г, который полностью нейтрализовал кислоты. В результате образовался раствор солей с массовой долей ацетата натрия 0,1984. Рассчитайте химическое количество муравьиной кислоты в первоначальном растворе.

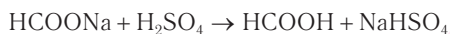
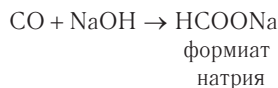
Лабораторный опыт 5

Химические свойства карбоновых и минеральных кислот

1. Налейте в две пробирки растворы уксусной и хлороводородной кислот объемом примерно 1—2 см³ и добавьте к ним несколько капель раствора метилоранжа или лакмуса. Отметьте, произошли ли изменения окраски индикатора. Составьте уравнения электролитической диссоциации кислот.



В промышленности метановую (муравьиную) кислоту получают специальным способом. При взаимодействии оксида углерода(II) с расплавом гидроксида натрия при повышенном давлении образуется соль муравьиной кислоты, которую под действием сильной минеральной кислоты переводят в муравьиную кислоту:

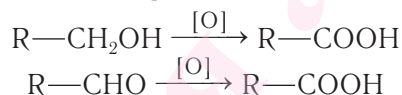


Мировое производство муравьиной кислоты составляет около 250 тыс. т в год.

3) Высшие карбоновые кислоты, такие как пальмитиновая, стеариновая, получают в результате гидролиза жиров.

Лабораторные способы

Первичные спирты и альдегиды окисляют подкисленными растворами перманганата или дихромата калия и др.:



Применение

Широкое применение в народном хозяйстве находят метановая и этановая кислоты.

Метановая (муравьиная) кислота обладает дезинфицирующими свойствами, поэтому применяется в кожевенной и фармацевтической промышленности, а также как консервант пищевых продуктов и кормов для скота. Ее используют для синтеза некоторых лекарственных средств, сложных эфиров и других органических веществ, при крашении тканей и бумаги. На свойстве муравьиной кислоты легко окисляться основано ее применение в технике в качестве восстановителя.

Наиболее широкое применение из всех карбоновых кислот имеет *этановая (уксусная) кислота* (рис. 68). Большая часть производимой уксусной кислоты используется в химической промышленности при производстве искусственных волокон, в частности ацетатного волокна, а также в производстве красителей (например, индиго), лекарственных соединений (например, аспирина), душистых веществ. Уксусная кислота и ее производные сложные эфиры являются хорошими растворителями многих органических веществ, поэтому применяются при крашении в кожевенном производстве, в лакокрасочной промышленности. Уксусная кислота как консервант широко используется в пищевой промышленности.



Рис. 68. Применение уксусной кислоты: 1 — ацетатное волокно; 2 — консервант и приправа; 3 — парфюмерия и косметика; 4 — красители; 5 — гербициды; 6 — фруктовые эссенции

Высшие насыщенные карбоновые кислоты являются исходными веществами для синтеза разнообразных органических соединений. Соли высших кислот используются для некоторых промышленных целей, а натриевые и калиевые соли стеариновой и пальмитиновой кислот — для производства мыла.

В промышленном масштабе уксусную кислоту получают при окислении бутана и уксусного альдегида кислородом воздуха в присутствии катализатора, а также микробиологическим окислением этанола.

Карбоновые кислоты применяются в производстве искусственных волокон, в пищевой, лакокрасочной, кожевенной и многих других отраслях промышленности.

Вопросы и задания

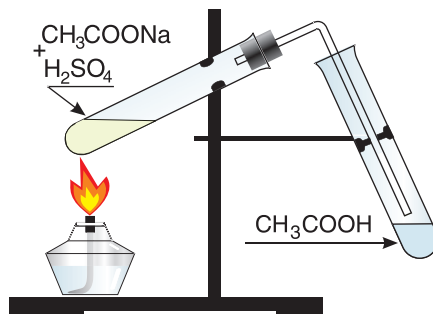
1. Выберите формулы веществ, которые используют для промышленного получения уксусной кислоты: C_2H_6 , C_2H_5OH , C_4H_{10} , C_2H_5Cl , CH_3CHO , C_2H_4 .
2. Для получения каких карбоновых кислот на производстве используют реакцию, схема которой: $R-CH_2-CH_2-R' + O_2 \xrightarrow{\text{кат.}} ?$
3. Опишите способ промышленного получения муравьиной кислоты.
4. Приведите названия и формулы карбоновых кислот, которые получают в результате гидролиза жиров.
5. Назовите области применения муравьиной и уксусной кислот.
6. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:
 а) этен $\rightarrow$ этаналь $\rightarrow$ этановая кислота $\rightarrow$ хлоруксусная кислота;
 б) $C_4H_{10} \xrightarrow{\text{Соли Mn и Co}} \dots \xrightarrow{NaOH} \dots \xrightarrow{H_2SO_4} \dots \xrightarrow{Mg} \dots$
7. Рассчитайте массу насыщенную одноосновной карбоновой кислоты, которую можно получить при окислении пропанола-1 массой 32,4 г раствором дихромата калия, взятого в избытке, в кислой среде.
8. Рассчитайте массу (кг) уксусной кислоты, полученной при каталитическом окислении кислородом воздуха бутана объемом (н. у.) 116,48 м³ с выходом продукта реакции, равным 0,9.
9. В процессе двух последовательных реакций из этилена получена уксусная кислота массой 480 кг. Рассчитайте объем (м³) (н. у.) этилена, который был затрачен, если предположить, что на обеих стадиях производства не было потерь.
10. Для получения метановой кислоты на производстве на первом этапе использовали оксид углерода(II) объемом (н. у.) 4480 м³ и гидроксид натрия массой 7200 кг. Затем к образовавшейся соли карбоновой кислоты добавили серную кислоту, взятую в избытке, и получили метановую кислоту. Рассчитайте массу полученной органической кислоты, если выход продукта на обоих этапах равен 0,92.

Практическая работа 2

Получение уксусной кислоты и исследование ее свойств

1. Поместите в пробирку безводную соль ацетат натрия массой 2—3 г и прибавьте по каплям раствор серной кислоты (1:10) так, чтобы он смочил соль.
2. Нагревайте пробирку со смесью веществ на пламени спиртовки (рис. 69), соблюдая правила техники безопасности,

Рис. 69. Схема прибора для получения уксусной кислоты в лаборатории



в течение 1—2 мин. Обратите внимание на появление запаха. Уксусная кислота собирается в пробирке-приемнике при охлаждении.

3. Составьте уравнение реакции. Сделайте вывод о возможных лабораторных способах получения карбоновых кислот.

4. Налейте в две пробирки раствор уксусной кислоты, выданной для выполнения опыта, объемом 0,5—1,0 см³.

В первую пробирку добавьте несколько капель раствора лакмуса, а затем нейтрализуйте кислоту раствором щелочи. Отметьте наблюдения. Составьте уравнение реакции.

Во вторую пробирку с уксусной кислотой поместите немного порошка магния. Отметьте наблюдения. Составьте уравнение реакции.

5. Налейте в две пробирки раствор уксусной кислоты, выданной для выполнения опыта, объемом 0,5—1,0 см³.

В одну пробирку добавьте немного порошка оксида магния, а в другую — соль, например гидрокарбонат натрия. Наблюдайте, какие изменения происходят. Составьте уравнения соответствующих реакций.

6. Сделайте вывод о кислотных свойствах уксусной кислоты, сравните их со свойствами минеральных кислот (серной или соляной).

§ 36. Ненасыщенные одноосновные карбоновые кислоты

В органической химии изучают разнообразные ненасыщенные карбоновые кислоты — производные ненасыщенных углеводородов (алкенов, алкадиенов, алкинов и др.). В данном параграфе вы познакомитесь с двумя представителями ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот — производных алкенов, имеющих большое значение в жизнедеятельности человека.

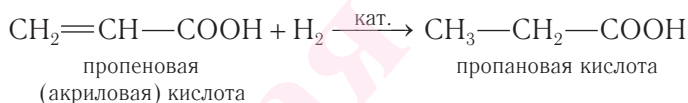
Общая формула ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот с одной двойной связью в углеводородном заместителе — $C_nH_{2n-1}COOH$. Для этих карбоновых кислот характерны такие же виды изомерии, как для алкенов: *изомерия углеродного скелета, положения двойной связи, цис-транс-изомерия*.

Химические свойства ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот обусловлены наличием в их молекулах карбоксильной группы и двойной связи в углеводородном заместителе. Реакции с участием карбоксильной группы — это реакции, характерные для всех карбоновых кислот, реакции с участием ненасыщенного углеводородного заместителя — это реакции присоединения, окисления, полимеризации.

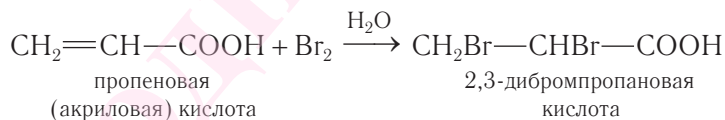
Акриловая кислота

Простейшим представителем ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот с одной двойной связью в углеводородном заместителе является кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, тривиальное название которой *акриловая кислота* (по номенклатуре ИЮПАК — *пропеновая кислота*).

Акриловая кислота — бесцветная жидкость с резким запахом, растворимая в воде и органических растворителях. Она обладает химическими свойствами, присущими карбоновым кислотам: взаимодействует с активными металлами, основаниями, солями более слабых кислот с образованием солей, со спиртами с образованием сложных эфиров. Уравнения таких реакций по аналогии с насыщенными карбоновыми кислотами вы можете составить самостоятельно. Будучи ненасыщенной кислотой, акриловая кислота вступает в реакции присоединения, характерные для алкенов. Наиболее важными из реакций присоединения являются гидрирование и галогенирование. В результате гидрирования акриловой кислоты образуется насыщенная пропановая кислота:



Если прилить к акриловой кислоте бромную воду, то происходит ее обесцвечивание и образование дибромпропановой кислоты:



Так же, как и алкены, акриловая кислота легко реагирует с окислителями. При приливании к ней разбавленного раствора перманганата калия фиолетовая окраска раствора исчезает.



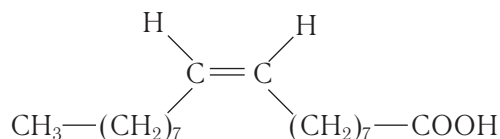
Важнейшее свойство акриловой кислоты как ненасыщенной кислоты — способность к полимеризации.

Акриловая кислота, ее гомолог *метакриловая кислота* $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ и сложные эфиры этих кислот служат мономерами для получения полимерных материалов, таких как органическое стекло, синтетические волокна (нитрон, ПАН).

Акриловая кислота — важное в промышленном отношении вещество. Она применяется в производстве полиакриловой кислоты, ионообменных смол, сложных эфиров, метил- и этилакрилатов и др.

Олеиновая кислота

Одним из важнейших представителей высших ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот является *олеиновая кислота* $C_{17}H_{33}COOH$. Двойная связь в углеводородной цепи олеиновой кислоты находится между девятым и десятым атомами углерода. Олеиновая кислота — *цис*-изомер:



Масштабная модель молекулы олеиновой кислоты показана на рисунке 70.

Олеиновая кислота — маслянистая жидкость, легче воды, без запаха, нерастворима в воде, но растворяется в органических растворителях. Она содержится почти во всех животных и растительных жирах в виде сложных эфиров глицерина. В больших количествах остатки олеиновой кислоты содержатся в составе оливкового, миндального и подсолнечного масел.



Транс-изомер ненасыщенной одноосновной карбоновой кислоты $C_{17}H_{33}COOH$ — твердое вещество и называется *элаидиновой кислотой*.

Как представитель карбоновых кислот олеиновая кислота обладает всеми свойствами, присущими карбоновым кислотам. Она, как уксусная кислота и ее гомологи, взаимодействует с некоторыми активными металлами, основаниями, солями более слабых кислот, спиртами. Уравнения таких реакций вы вполне можете составить самостоятельно по аналогии с насыщенными карбоновыми кислотами.

Для олеиновой кислоты как ненасыщенной карбоновой кислоты характерны реакции ненасыщенных углеводородов — реакции присоединения.

По двойной связи олеиновая кислота присоединяет водород с образованием кислоты насыщенного ряда — *стеариновой*:

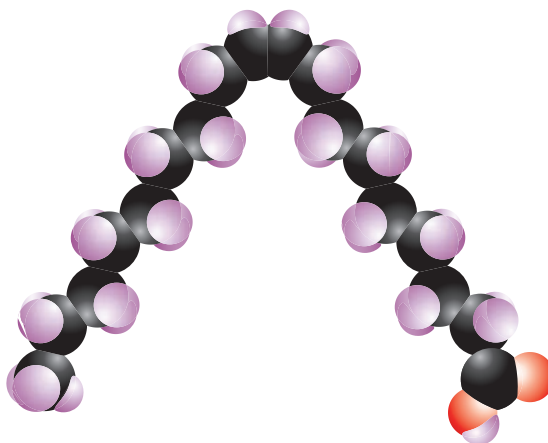
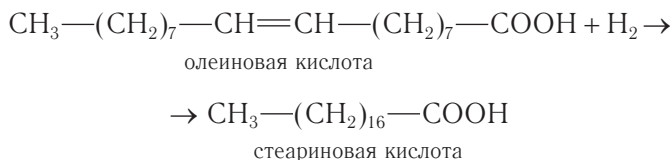
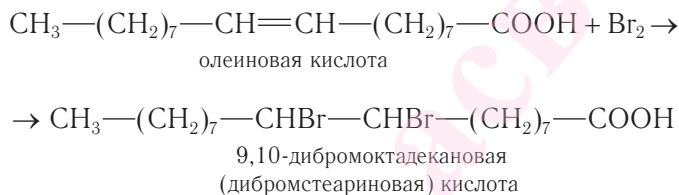


Рис. 70. Масштабная модель молекулы олеиновой кислоты



Реакция гидрирования олеиновой кислоты имеет большое промышленное значение и используется в производстве маргарина из жидких жиров.

По двойной связи также проходит присоединение галогенов. Например, в реакции с бромом (рис. 71) образуется бромзамещенная насыщенная карбоновая кислота:



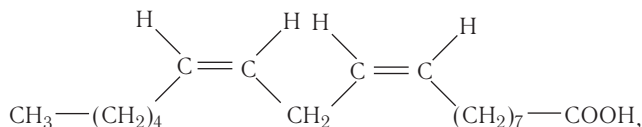
Олеиновую кислоту выделяют гидролизом жидких жиров. Но основную ее массу получают каталитическим окислением углеводородов в присутствии катализатора — солей марганца.

Олеиновая кислота является необходимым компонентом пищи человека. Применяется в производстве мыла, в текстильной промышленности (для обработки шерсти), при изготовлении типографских красок.



К важнейшим высшим ненасыщенным кислотам относятся *линолевая* $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и *линоленовая* $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ кислоты, которые, как и олеиновая кислота, являются *цис*-изомерами.

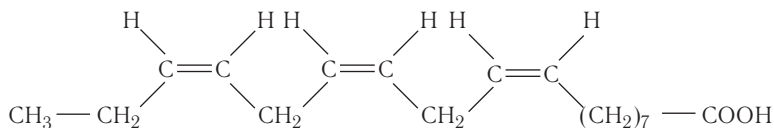
В молекуле линолевой кислоты две двойные связи:



а в молекуле линоленовой кислоты три двойные связи:



Рис. 71. Обесцвечивание бромной воды олеиновой кислотой



Обе эти кислоты содержатся в большом количестве в жидких жирах в виде сложных эфиров глицерина.

Линолевая и линоленовая кислоты так же, как и олеиновая кислота, являются необходимыми компонентами пищи человека.

Акриловая и олеиновая кислоты являются представителями ненасыщенных одноосновных карбоновых кислот и обладают двойственной химической функцией — карбоновых кислот и ненасыщенных углеводов.

Олеиновая кислота — важнейший компонент пищи человека, она в значительных количествах (в виде остатков) содержится в жидких жирах.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте химическое строение пропеновой (акриловой) кислоты.
2. Предложите несложный лабораторный способ, с помощью которого можно отличить пропеновую кислоту от пропановой кислоты.
3. Составьте уравнения реакций, характеризующих акриловую кислоту как ненасыщенную кислоту. Укажите тип реакций.
4. Из акриловой кислоты под действием УФ-облучения образуется полиакриловая кислота $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-)_n$. Как объяснить это явление?
5. Составьте уравнения реакций, отражающих кислотные свойства олеиновой кислоты: с магнием, гидроксидом натрия, гидрокарбонатом натрия.
6. Какие изменения можно наблюдать, если к олеиновой кислоте прилить водный раствор: а) брома; б) перманганата калия? Как объяснить эти изменения?
7. Рассчитайте массу продукта реакции гидрирования акриловой кислоты массой 58,32 г.
8. Молекулярная формула ненасыщенной одноосновной карбоновой кислоты $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Определите химическое количество водорода, который необходим для полного гидрирования такой кислоты химическим количеством 1 моль.
9. Определите число двойных связей в молекуле ненасыщенной одноосновной карбоновой кислоты, относительная молекулярная масса которой равна 114.
10. Определите формулу ненасыщенной одноосновной карбоновой кислоты с одной двойной связью в углеводородной цепи, если известно, что массовая доля углерода в кислоте равна 0,7659.

§ 37. Решение расчетных задач

В данном параграфе рассматриваются примеры решения расчетных задач на вычисление по уравнениям реакций, протекающих в растворах, и определение молекулярных формул органических веществ на основании качественного и количественного состава для альдегидов и карбоновых кислот.

Пример 1. К раствору уксусной кислоты объемом $43,9 \text{ см}^3$ (плотность $1,026 \text{ г/см}^3$) с массовой долей кислоты, равной 20% , добавили магний, взятый в избытке. Рассчитайте химическое количество выделившегося водорода.

Решение

1. Общие формулы, используемые при расчетах, и молярные массы веществ:

$$\omega_{\text{вещ}} = \frac{m_{\text{вещ}}}{m_{\text{раств}}} \cdot 100\%; \quad n = \frac{m}{M}; \quad \rho = \frac{m}{V}; \quad M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60 \text{ г/моль}.$$

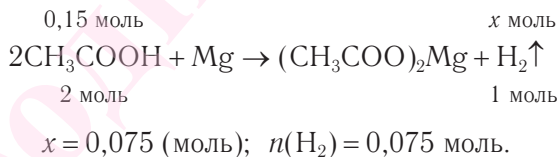
2. Определяем химическое количество уксусной кислоты в растворе:

$$m_{\text{раств}} = 43,9 \text{ см}^3 \cdot 1,026 \text{ г/см}^3 = 45 \text{ г};$$

$$20\% = \frac{m_{\text{вещ}}}{45 \text{ г}} \cdot 100\%; \quad m_{\text{вещ}} = 9 \text{ г};$$

$$n_{\text{кислоты}} = 0,15 \text{ моль (9 : 60)}.$$

3. По уравнению реакции определяем химическое количество водорода:



Ответ: $n(\text{H}_2) = 0,075 \text{ моль}$.

Пример 2. К раствору уксусной кислоты массой 30 г с массовой долей кислоты $0,12$ прилили раствор гидроксида натрия массой 10 г с массовой долей щелочи $0,2$. Рассчитайте массовую долю (%) образовавшейся в реакции соли.

Решение

1. Общие формулы, используемые при расчетах, и молярные массы веществ:

$$\omega_{\text{вещ}} = \frac{m_{\text{вещ}}}{m_{\text{раств}}} \cdot 100\%; \quad n = \frac{m}{M}; \quad M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60 \text{ г/моль};$$

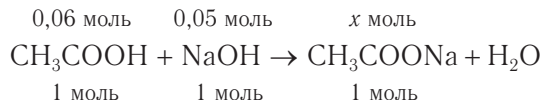
$$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 82 \text{ г/моль}.$$

2. Определяем массу и химическое количество кислоты и щелочи в растворах:

$$m_{\text{кислоты}} = 30 \text{ г} \cdot 0,12 = 3,6 \text{ г}; \quad n_{\text{кислоты}} = 3,6 \text{ г} : 60 \text{ г/моль} = 0,06 \text{ моль};$$

$$m_{\text{щелочи}} = 10 \text{ г} \cdot 0,2 = 2 \text{ г}; \quad n_{\text{щелочи}} = 2 \text{ г} : 40 \text{ г/моль} = 0,05 \text{ моль}.$$

3. По уравнению реакции определяем, какое из веществ взято в избытке, а затем рассчитываем массу и массовую долю соли в растворе:



Уксусная кислота взята в избытке, следовательно, химическое количество соли равно 0,05 моль.

$$m_{\text{раств}} = 30 \text{ г} + 10 \text{ г} = 40 \text{ г}; \quad m_{\text{соли}} = 0,05 \text{ моль} \cdot 82 \text{ г/моль} = 4,1 \text{ г};$$

$$w_{\text{соли}} = \frac{4,1 \text{ г}}{40 \text{ г}} \cdot 100 \% = 10,25 \%.$$

Ответ: $w_{\text{соли}} = 10,25 \%$.

Пример 3. Массовая доля углерода в составе насыщенного альдегида равна 0,667. Определите молекулярную формулу альдегида, составьте структурную формулу с неразветвленной углеводородной цепью и приведите названия альдегида по номенклатуре ИЮПАК и тривиальное.

Решение

1. Общая формула альдегидов — $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{H}) = 1$.
Относительная молекулярная масса альдегида:

$$12n + 2n + 16 = 14n + 16.$$

2. По формуле $w_{\text{C}} = \frac{A_r(\text{C}) \cdot n}{M_r(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})}$ определяем число атомов углерода в молекуле:

$$0,667 = \frac{12 \cdot n}{14n + 16}; \quad 9,338n + 10,672 = 12n; \quad 10,672 = 2,662n; \quad n = 4.$$

Следовательно, молекулярная формула альдегида — $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

3. Структурная формула альдегида нормального строения — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, это бутаналь (масляный альдегид).

Ответ: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; бутаналь (масляный альдегид).

Пример 4. Определите молекулярную формулу насыщенной одноосновной карбоновой кислоты, молярная масса которой в 2,522 раза больше молярной массы метановой кислоты. Составьте структурные формулы трех изомерных кислот и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

Решение

1. Рассчитаем молярную массу неизвестной кислоты:

$$M_{\text{HCOOH}} = 46 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2} = 46 \text{ г/моль} \cdot 2,522 = 116 \text{ г/моль}.$$

2. Исходя из общей формулы насыщенных одноосновных карбоновых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, рассчитаем число атомов углерода в молекуле кислоты:

$$M_{(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2)} = 116; \quad 12n + 2n + 32 = 116, \quad n = 6.$$

Молекулярная формула кислоты — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

3. Данному составу могут соответствовать следующие изомеры карбоновых насыщенных кислот:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ — гексановая кислота;

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ — 4-метилпентановая кислота;

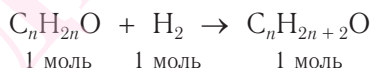
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ — 2,3-диметилбутановая кислота.

Ответ: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Пример 5. Насыщенный одноатомный спирт массой 13,32 г получен при восстановлении неизвестного насыщенного альдегида массой 12,96 г. Определите молекулярную формулу альдегида и укажите число возможных изомеров альдегидов данного состава.

Решение

1. Проанализируем уравнение реакции восстановления альдегида, составленное в общем виде:



Это реакция присоединения. Разница масс альдегида и спирта 0,36 г и есть масса водорода, вступившего в реакцию. Химическое количество водорода равно:

$$n(\text{H}_2) = 0,36 \text{ г} : 2 \text{ г/моль} = 0,18 \text{ моль}.$$

2. Согласно уравнению реакции химическое количество водорода равно химическому количеству альдегида и равно 0,18 моль.

По формуле $M = \frac{m}{n}$ определяем молярную массу альдегида:

$$M_{\text{альд}} = 12,96 \text{ г} : 0,18 \text{ моль} = 72 \text{ г/моль}.$$

3. По общей формуле класса $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ определяем формулу альдегида:

$$M_{\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}} = 72 \text{ г/моль}, \text{ следовательно, } 12n + 2n + 16 = 72.$$

Решаем уравнение и определяем, что $n = 4$.

Молекулярная формула альдегида — C_4H_8O .

Для альдегидов данного состава существуют два изомера.

Ответ: C_4H_8O ; два изомера.

Задачи для самостоятельного решения

1. К раствору уксусной кислоты объемом $195,5 \text{ см}^3$ (плотность $1,023 \text{ г/см}^3$) с массовой долей кислоты, равной 0,18, добавили магний, взятый в избытке. Рассчитайте объем (н. у.) выделившегося водорода.

2. К раствору уксусной кислоты массой 72 г с массовой долей кислоты 0,15 прилили раствор гидроксида калия массой 44,8 г с массовой долей щелочи 0,2. Рассчитайте массовую долю (%) образовавшейся в реакции соли.

3. Раствор уксусной кислоты объемом $178,5 \text{ см}^3$ (плотность $1,008 \text{ г/см}^3$) с массовой долей кислоты 0,07 прилили к раствору гидроксида натрия объемом 110 см^3 (плотность $1,109 \text{ г/см}^3$) с массовой долей щелочи 0,1. Рассчитайте объем воды, которую следует прилить к полученному раствору, чтобы массовая доля ацетата натрия стала равной 0,04.

4. Массовая доля кислорода в составе насыщенного альдегида равна 0,186. Определите молекулярную формулу альдегида, составьте структурную формулу с неразветвленной углеводородной цепью и приведите названия альдегида по номенклатуре ИЮПАК и тривиальное.

5. Определите формулу насыщенного одноосновной карбоновой кислоты, молярная масса которой в 0,523 раза меньше молярной массы бутановой кислоты. Приведите названия кислоты по номенклатуре ИЮПАК и тривиальное.

6. При восстановлении неизвестного насыщенного альдегида массой 84,68 г получили насыщенный одноатомный спирт массой 87,6 г. Определите формулы альдегида и спирта и укажите, у какого из двух веществ нет изомеров данного класса.

§ 38. Взаимосвязь между углеводородами, спиртами, альдегидами, карбоновыми кислотами

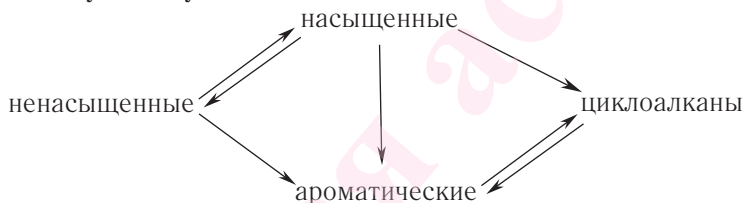
Вы познакомились с важнейшими представителями нескольких классов углеводородов и кислородсодержащих функциональных производных углеводородов. При этом вы убедились, что все рассмотренные классы углеводородов и кислородсодержащих функциональных производных углеводородов — спирты, альдегиды, карбоновые кислоты — связаны взаимными переходами. Из насыщенных углеводородов (алканов) могут быть получены ненасыщенные углеводороды (алкены, алкины, алкадиены); из циклоалканов — ароматические; ненасыщенные углеводороды превращаются в насыщенные.



Николай Дмитриевич Зелинский
(1861—1953)

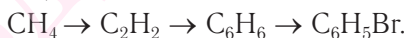
Российский химик-органик. Открыл каталитическое превращение циклопарафинов в ароматические углеводороды, каталитический крекинг углеводородов нефти, синтез бензола из ацетилена на активированном угле. Изобрел универсальный противогоаз.

Известные вам взаимные переходы между углеводородами можно свести в следующую общую схему:



В исследовании взаимных превращений углеводородов основополагающее значение имеют работы русского ученого Н. Д. Зелинского и его научной школы.

Рассмотрим, какие реакции необходимо провести, чтобы получить из насыщенного углеводорода (например, метана) галогенопроизводное ароматического углеводорода (бромбензол):



Вы знаете, что ацетилен можно получить в реакции метана с дозированным количеством кислорода. Далее при пропускании ацетилена через нагретый активированный уголь синтезируется бензол, из которого в реакции с бромом в присутствии специального катализатора образуется бромбензол.

Между различными классами углеводородов, спиртами, альдегидами и карбоновыми кислотами также существуют взаимные переходы (рис. 72). Изучая способы получения насыщенных одноатомных спиртов, вы проследили связь между углеводородами и спиртами. Углеводороды можно превратить в галогенопроизводные, а из галогенопроизводных получить спирты. Спирты можно получать и в процессе гидратации алкенов. Исходя из спиртов, можно получить альдегиды, а из альдегидов — карбоновые кислоты. Таким образом, все рассмотренные классы органических соединений — от углеводородов до карбоновых кислот — находятся в тесной взаимосвязи.

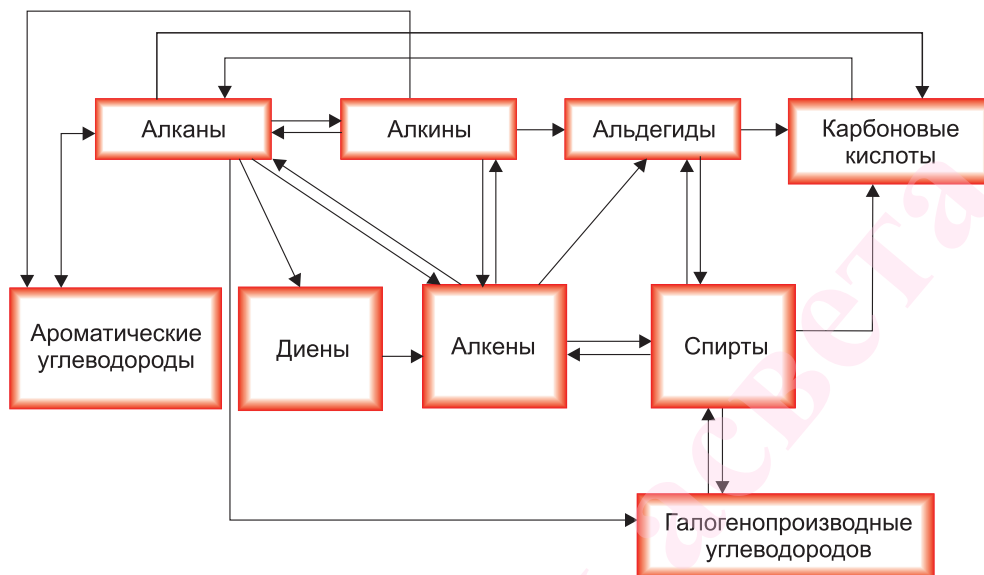
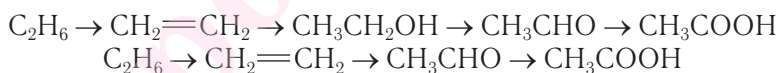


Рис. 72. Схема взаимных превращений углеводородов и кислородсодержащих органических соединений

Вместе с тем спирты, альдегиды и карбоновые кислоты можно рассматривать как продукты последовательного окисления углеводородов. Если сравним массовую долю кислорода в составе этанола (C_2H_5OH), этанала (CH_3CHO), этановой кислоты (CH_3COOH), то увидим, что она возрастает.

Рассмотрим для примера, какие переходы можно осуществить, чтобы получить уксусную кислоту из углеводородов. Если исходным веществом для синтеза взят этан, то возможны следующие превращения:



Если исходным веществом для синтеза кислоты является бутан, то получить кислоту можно в одну стадию:



Чем меньше стадий требуется для получения продукта на производстве, тем производство является экономически более выгодным. При исследовании взаимных переходов углеводородов и кислородсодержащих органических веществ в лабораторных условиях ученые стремятся выявить все возможные переходы между веществами различных классов.

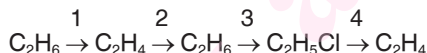
Схемы взаимных превращений углеводородов, спиртов, альдегидов и карбоновых кислот приведены в заданиях для самостоятельной работы после па-

раграфа. Выполняя предложенные задания, вы получите доказательства существования взаимной связи между различными классами органических соединений. Это поможет вам при дальнейшем изучении химии и будет способствовать пониманию сущности химических процессов.

Между углеводородами и кислородсодержащими функциональными производными углеводородов существуют взаимные переходы.

Вопросы и задания

1. Какие органические соединения называют углеводородами? Перечислите известные вам классы углеводородов.
2. Какие органические соединения относят к функциональным производным углеводородов? Приведите примеры веществ различных классов.
3. Приведите названия реакций (1—4), с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

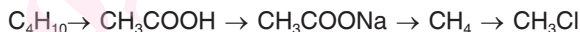


4. Запишите формулы веществ А и Б в следующей схеме превращений:



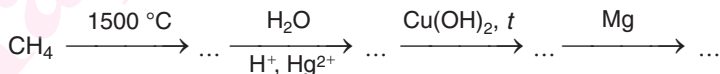
и назовите их.

5. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно получить этиленгликоль, исходя из этана, и тетрабромметан, исходя из метана.
6. Нитробензол химическим количеством 423,2 моль получен из ацетилена в две стадии, потери производства на каждой из них составляли 8 %. Рассчитайте объем (м^3) (н. у.) ацетилена, который был затрачен на производство нитробензола.
7. В схеме превращений

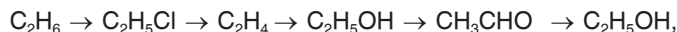


запишите над стрелками формулы реагентов, а под стрелками — условия осуществления реакций.

8. Запишите вместо точек формулы веществ, которые можно получить согласно следующей схеме превращений:



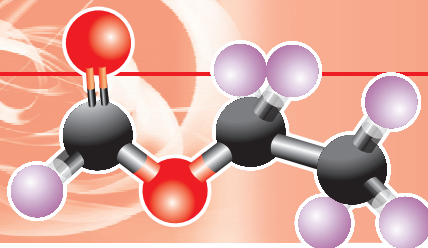
9. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



и назовите тип реакций.

10. Составьте схему превращений: карбид кальция → монохлоруксусная кислота, состоящую из: а) четырех стадий; б) пяти стадий.

Сложные эфиры. Жиры



Сложные эфиры являются функциональными производными карбоновых кислот.

§ 39. Сложные эфиры

Строение

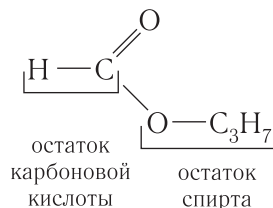
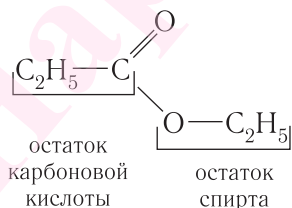
! Сложные эфиры рассматривают как функциональные производные карбоновых кислот, в молекулах которых гидроксильная группа, входящая в состав карбоксильной группы, замещена остатком спирта —(OR).

Многочисленные природные и синтетические сложные эфиры являются производными различных по строению и составу карбоновых кислот и спиртов.

! Общая формула сложных эфиров



Символами R и R' обозначены любые углеводородные заместители (в сложных эфирах метановой кислоты R — атом водорода), например:



Сложные эфиры содержат функциональную группу $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-$, которую называют *сложноэфирной*.

Физические свойства

Сложные эфиры, образованные низшими карбоновыми кислотами и низшими спиртами, — летучие, малорастворимые или практически нерастворимые в воде жидкости. Они хорошо растворимы в большинстве органических растворителей. Физические свойства некоторых сложных эфиров приведены в таблице 28. Анализируя данные таблицы 28, обратите внимание на различие физических свойств изомерных эфиров.

Таблица 28. Физические свойства некоторых сложных эфиров

Молекулярная формула	Структурная формула	Название эфира	Растворимость, г/100 г воды	Температура, °C	
				кипения	плавления
$C_2H_4O_2$	$HCOOCH_3$	Метилметаноат (метилформиат)	30	31,5	-99,0
$C_3H_6O_2$	$HCOOC_2H_5$	Этилметаноат (этилформиат)	12	54,3	-80,5
$C_3H_6O_2$	CH_3COOCH_3	Метилэтаноеат (метилацетат)	31,9	57,5	-98,1
$C_4H_8O_2$	$HCOOC_3H_7$	Пропилметаноат (пропилформиат)	2,8	81,3	-92,9
$C_4H_8O_2$	$CH_3COOC_2H_5$	Этилэтаноеат (этилацетат)	8,6	77,1	-83,6

Многие эфиры имеют приятный запах, часто напоминающий запах фруктов или цветов. Например, запах ананаса имеет бутиловый эфир бутановой кислоты, запах груши — изоамиловый эфир этановой кислоты, запах яблок — изопентиловый эфир изовалериановой кислоты, абрикосами пахнет пентиловый эфир бутановой кислоты, запах жасмина напоминает бензиловый эфир этановой кислоты, а запах хризантем — бензиловый эфир метановой кислоты.

Низшие сложные эфиры находятся в ягодах, фруктах, цветах (рис. 74) и придают им аромат. Высшие сложные эфиры — это воски. Они имеют разное происхождение: животное (пчелиный воск, ланолин из овечьей шерсти), растительное (в виде защитной пленки на фруктах).



Основную часть пчелиного воска (более 70 %) составляет мирициловый эфир пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$.

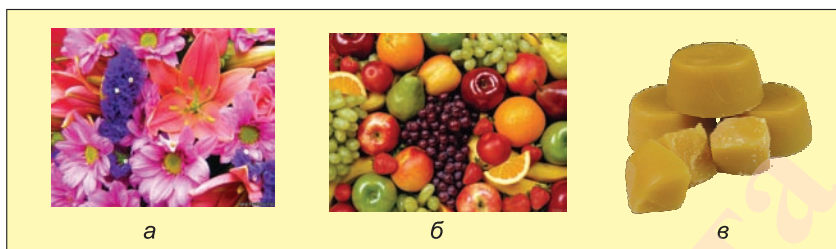


Рис. 74. Сложные эфиры в природе: а — цветы; б — фрукты; в — воск

Сложные эфиры — это функциональные производные карбоновых кислот, в молекулах которых гидроксильная группа замещена на остаток спирта.

Общая формула сложных эфиров $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'$, где R и R' — углеводородные заместители.

Сложные эфиры широко распространены в природе.

Вопросы и задания

1. Приведите определение сложных эфиров, укажите название функциональной группы.
2. Ананасовый ароматизатор напитков имеет формулу $CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5$. Приведите название эфира по номенклатуре ИЮПАК.
3. Составьте структурные формулы сложных эфиров с запахом: абрикоса — пентилбутаноата; ананаса — бутилбутаноата; жасмина — бензилового эфира муравьиной кислоты; рома — этилметаноата.

4. Сложный эфир $CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-CH_3$ широко используется в производстве пластмасс. Запишите формулы карбоновой кислоты и спирта, производными которых является эфир, назовите их.

5. Составьте структурные формулы четырех изомеров сложных эфиров состава $C_5H_{10}O_2$ и назовите их.

6. Чем объяснить тот факт, что массовые доли углерода в молекулах этилэтаноата и бутановой кислоты равны?

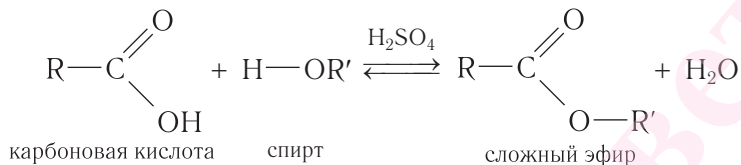
7. Определите молекулярную формулу сложного эфира, производного насыщенной одноосновной карбоновой кислоты и насыщенного одноатомного спирта, относительная плотность которого по гелию равна 22, и укажите число возможных изомеров сложных эфиров, отвечающих найденному составу.

8. Массовая доля кислорода в составе сложного эфира $RCOOC_2H_5$, производного насыщенной одноосновной карбоновой кислоты, равна 0,2758. Определите молярную массу и формулу сложного эфира.

§ 40. Получение и химические свойства сложных эфиров

Получение

Сложные эфиры получают в реакциях карбоновых кислот и спиртов в присутствии сильной минеральной кислоты (H_2SO_4), играющей роль катализатора. В процессе реакции от молекулы спирта отщепляется атом водорода, а от молекулы кислоты — гидроксильная группа, которые образуют молекулу воды:



Реакцию образования сложного эфира называют **реакцией этерификации** (от лат. *aether* — эфир). Термин «эфир» по отношению к рассматриваемым веществам впервые использовал К. Шееле в конце XVIII в.

Реакция этерификации — процесс обратимый. Поэтому при получении сложных эфиров в промышленных масштабах, для того чтобы сместить равновесие системы вправо и получить основной продукт, из реакционной смеси удаляют воду или эфир или используют избыток одного из реагентов.

В лаборатории сложный эфир можно получить в приборе, показанном на рисунке 75. В пробирку помещается смесь раствора этанола (с массовой долей спирта 96 %), ледяной уксусной кислоты (рис. 76) и раствора серной кислоты (с массовой долей кислоты 80 %) в объемном соотношении 2 : 1 : 1. Пробирку со смесью осторожно нагревают. В результате реакции образуется небольшое

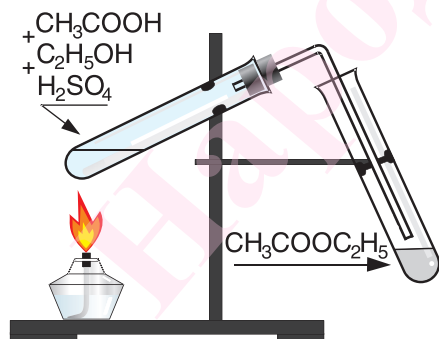
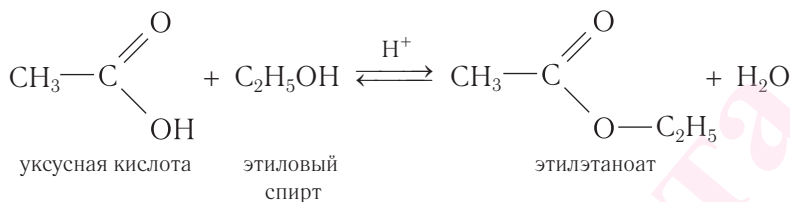


Рис. 75. Схема прибора для получения сложного эфира



Рис. 76. Ледяная уксусная кислота

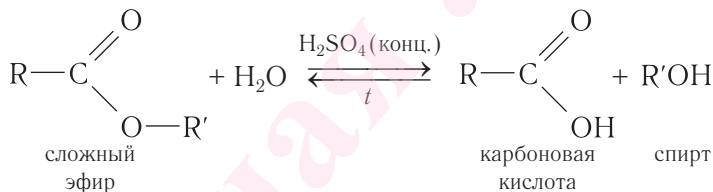
количество сложного эфира этилэтаноата, который собирается в пробирке-приемнике при охлаждении:



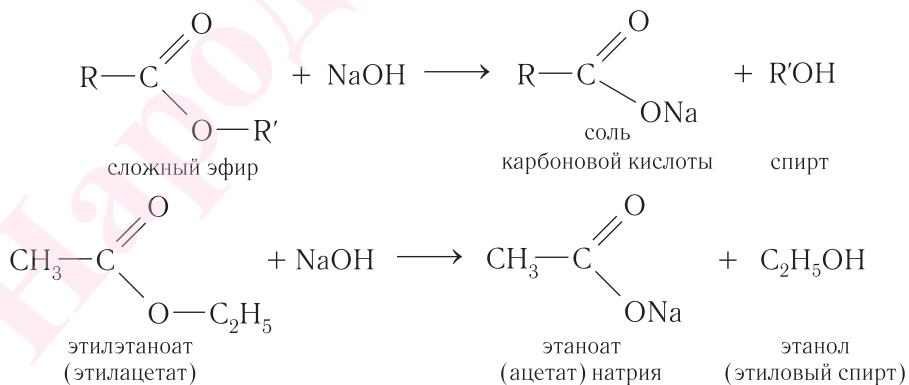
Химические свойства

Важнейшее химическое свойство сложных эфиров — способность к **гидролизу** в присутствии минеральной кислоты или щелочи.

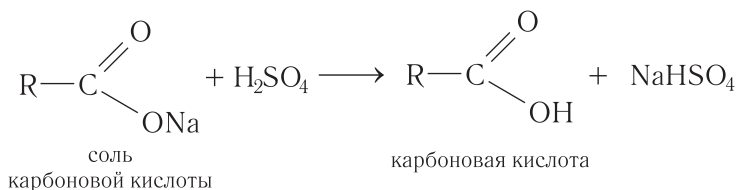
При нагревании смеси сложного эфира с разбавленным раствором сильной минеральной кислоты происходит кислотный гидролиз. При гидролизе молекулы сложного эфира разрушаются и образуются карбоновая кислота и спирт, из которых был получен сложный эфир. Гидролиз в кислой среде обратим:



При щелочном гидролизе сложных эфиров образуются спирт и соль карбоновой кислоты. Реакция необратима:



Образовавшийся спирт удаляют перегонкой, а соль карбоновой кислоты, при необходимости, действием сильной минеральной кислоты переводят в карбоновую кислоту:



Применение

Благодаря приятному запаху некоторые сложные эфиры составляют основу эссенций, которые используются при приготовлении фруктовых вод, кондитерских изделий, духов и т. д. Сложные эфиры также находят применение в лакокрасочной промышленности, в производстве искусственных волокон и некоторых полимерных материалов. Они применяются как растворители органических веществ при проведении химических реакций между ними.

Сложные эфиры образуются в результате реакции этерификации.

Сложные эфиры гидролизуются растворами минеральных кислот и щелочей.

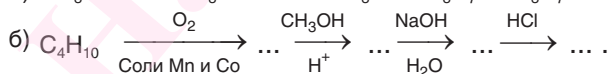
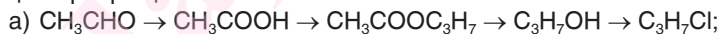
Сложные эфиры применяются в пищевой, парфюмерной, лакокрасочной промышленности.

Вопросы и задания

1. Какую реакцию называют реакцией этерификации?
2. В чем состоит различие реакций кислотного и щелочного гидролиза сложных эфиров?
3. Из приведенных схем выберите схемы реакций этерификации и составьте уравнения реакций:



4. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



5. В реакции щелочного гидролиза пропилэтаноата получили ацетат калия химическим количеством 0,58 моль. Рассчитайте массу сложного эфира.

6. В реакции кислотного гидролиза этилпропаноата массой 82,62 г получили пропановую кислоту массой 54,76 г. Определите выход продукта реакции.

7. Рассчитайте массы исходных веществ, необходимых для получения метилэтаноата массой 71,928 г, при выходе продукта реакции 90 %.

8. Рассчитайте массу сложного эфира, который можно получить в реакции этановой кислоты массой 72 г и бутанола-1 массой 81,4 г.

9. Из метана в процессе последовательных реакций соответственно схеме:



получили сложный эфир массой 264 г. Рассчитайте объем (н. у.) израсходованного метана.

10. Составьте схемы, отражающие взаимосвязь последовательных реакций получения этилэтаноата, если исходными веществами для получения сложного эфира являются уголь и известняк, а затем из сложного эфира — метана. Укажите в схемах над стрелками формулы реагентов и условия проведения реакций.

§ 41. Полиэфирные волокна. Лавсан

Для изготовления различного вида тканей используют волокна — тонкие неспряденные нити. Различают **природные** (натуральные) и **химические волокна** (рис. 77). К природным волокнам относят *хлопок, лен, натуральный шелк*. Волокна, получаемые при химической переработке природных полимеров, называют **искусственными**. Примером таких волокон является *ацетатное волокно*, получаемое из целлюлозы. Волокна, получаемые из синтетических полимеров, называют **синтетическими**. Среди них большое распространение получили волокна на основе полиэфиров, одним из которых является волокно *лавсан*.

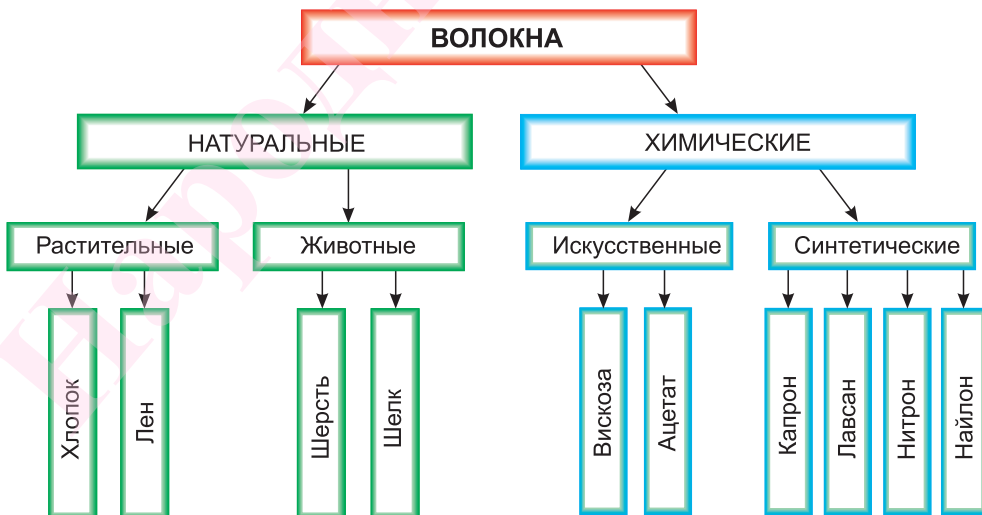


Рис. 77. Классификация волокон

Синтетическое волокно лавсан получают на основе полиэфира полиэтилентерефталата, синтезируемого *поликонденсацией* терефталевой кислоты и этиленгликоля по следующей схеме:

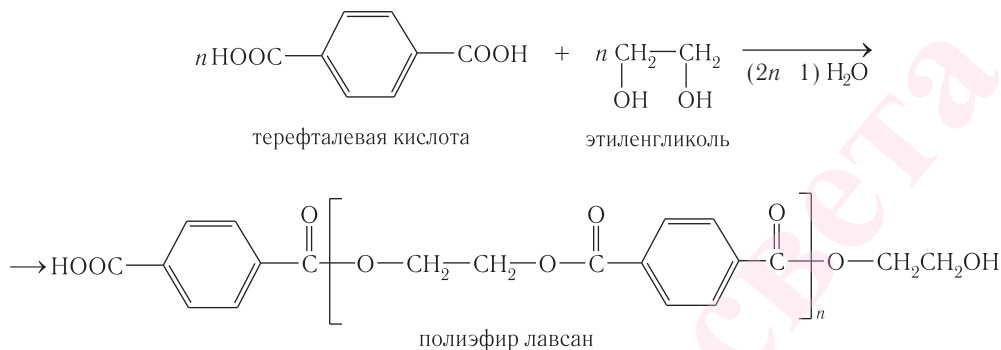


Схема получения полиэфира и его название приведены для ознакомления и не требуют запоминания.

Реакцией поликонденсации называют реакцию образования полимеров из мономеров, протекающую с выделением побочных низкомолекулярных продуктов (вода, хлороводород, аммиак).

Двухатомный спирт этиленгликоль и двухосновная ароматическая кислота терефталевая взаимодействуют между собой по типу реакции этерификации, которая многократно повторяется, в результате образуется полиэфир и выделяется низкомолекулярный продукт вода. На рисунке 78 показана масштабная модель фрагмента полимерной цепи полиэфира.

Полиэфир получают в виде смолы. Макромолекулы в нем расположены беспорядочно, в волокне же они должны быть ориентированы вдоль его оси, чтобы волокно приобрело необходимую прочность. С этой целью на производстве используют специальную технологию, при которой из расплава полимера

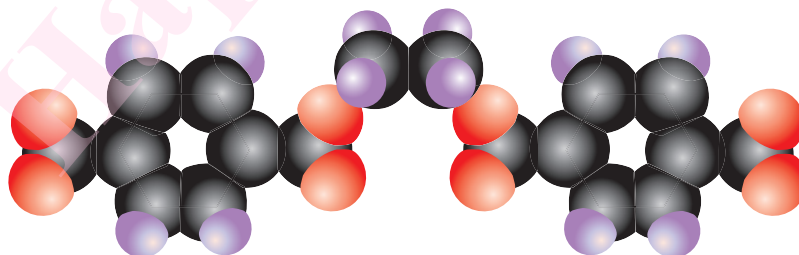


Рис. 78. Модель фрагмента полимерной цепи полиэтилентерефталата

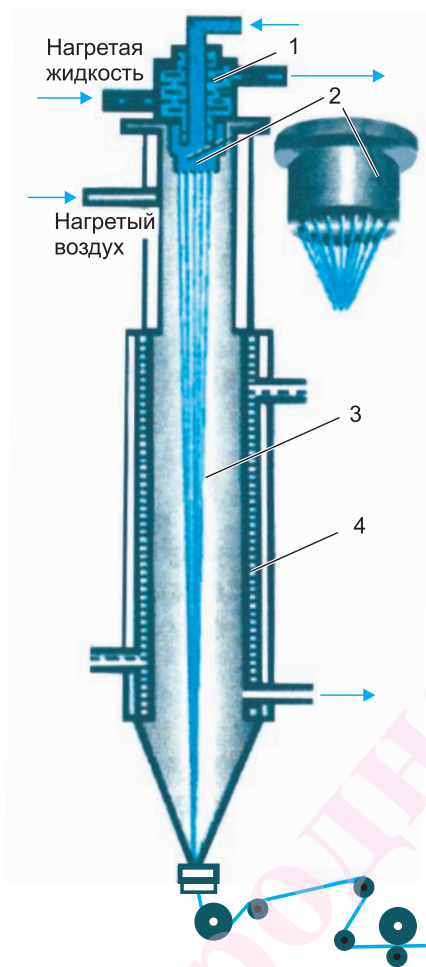


Рис. 79. Схема формирования волокна лавсан: 1 — прядильная головка; 2 — фильера; 3 — образующиеся волокна; 4 — шахта

вытягивают тонкие нити волокна (рис. 79), называемого лавсаном. При этом происходит изменение в расположении макромолекул полимера, они ориентируются вдоль оси волокна и как бы выпрямляются. Волокна скручивают в нити, которые идут на производство различных тканей. В Республике Беларусь лавсан производят на ОАО «Могилевхимволокно» в Могилеве.

Волокно лавсан обладает такими важными положительными характеристиками, как износостойкость, свето- и термостойкость, прочность, устойчивость к растворам кислот и щелочей. На основе волокна лавсан изготавливают разнообразные ткани для пошива одежды, трикотажные изделия, тюль, технические ткани. Широко известны изделия из технической ткани на основе лавсана: пожарные рукава, транспортные ленты, канаты, паруса и т. д.

В то же время волокно лавсан не гигроскопично и способно накапливать статическое электричество при трении. Поэтому при производстве тканей, использующихся для пошива одежды, применяют волокно лавсан в смеси с природными волокнами, например шерстью, шелком или льном. В этом случае одежда приобретает прочность и износостойкость за счет лавсана и гигиеничность за счет волокна природного происхождения.

Различают волокна природные, искусственные и синтетические. Лавсан относится к синтетическим полиэфирным волокнам.

Материалы, получаемые на основе полиэфирного волокна лавсан, широко используются в различных областях производства и жизнедеятельности человека.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте свойства волокна лавсан.

2. На основании каких признаков полиэфир лавсан относят к высокомолекулярным соединениям?

3. Выберите из перечня — бензойная кислота, этиленгликоль, глицерин, терефталевая кислота, уксусная кислота, этанол — названия веществ, из которых синтезируют полиэфир лавсан, и запишите их формулы.

4. Назовите типы реакций, схемы которых приведены, и названия продуктов:

а) этиленгликоль + терефталевая кислота $\rightarrow$;

б) уксусная кислота + этанол $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$;

в) метилпропаноат + вода $\xrightarrow{\text{H}^+}$.

5. Выберите верные утверждения:

а) по своему составу полиэфир лавсан — сложный эфир терефталевой кислоты и этиленгликоля;

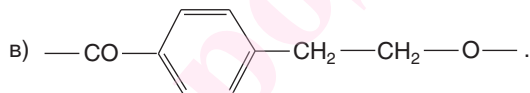
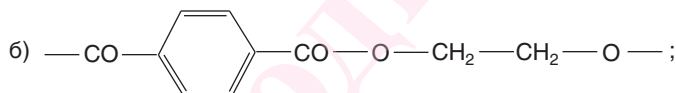
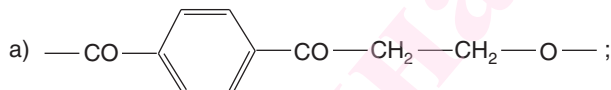
б) лавсан относится к искусственным волокнам;

в) волокно лавсан используют для производства тканей;

г) лавсан относится к синтетическим волокнам;

д) при производстве полиэфира лавсан этиленгликоль и терефталевая кислота взаимодействуют между собой по типу реакции этерификации.

6. Укажите запись структурного звена полиэфира лавсан:



Поясните свой выбор.

7. Укажите названия веществ, в структуре которых имеются сложноэфирные связи: полиизопрен, лавсан, полибутадиен, кумол, пропилэтанат, полиэтилен.

8. Рассчитайте среднее число остатков этиленгликоля в макромолекуле полиэфира лавсан, если известно, что в реакцию вступил этиленгликоль химическим количеством 200 моль. При этом выделилась вода химическим количеством 395 моль и получен полиэфир с равным числом остатков мономеров в макромолекуле.

9. На производстве получен полиэфир лавсан массой 18 048 кг. Массовая доля производственных потерь составляет 6 %. Рассчитайте массу терефталевой кислоты, затраченной для получения полиэфира.

§ 42. Жиры

Строение

Жиры — природные продукты, образующиеся в животных и растительных организмах.



Основным компонентом жиров являются триглицериды — полные сложные эфиры, образованные глицерином и высшими карбоновыми кислотами.

В природных жирах — растительных и животных — присутствует небольшое количество других веществ (фосфатиды, свободные карбоновые кислоты, витамины, красители).

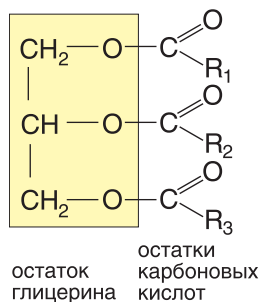


Рис. 80. Схема, отражающая общее строение триглицеридов

Свойства жиров во многом зависят от строения карбоновых кислот, остатки которых входят в состав триглицеридов. Схема строения триглицеридов приведена на рисунке 80. Символами R_1 , R_2 , R_3 в схеме обозначены углеводородные остатки, которые входили в состав карбоновых кислот. Углеводородные остатки в составе молекулы триглицерида могут быть одинаковыми или разными и относиться к насыщенным или ненасыщенным кислотам.

Число атомов углерода в природных карбоновых кислотах, остатки которых входят в состав триглицеридов, всегда четно и колеблется от 4 до 22. Чаще всего встречаются кислоты, которые содержат 16 или 18 атомов углерода (табл. 29). Все эти кислоты имеют неразветвленный углеродный скелет. Молекулы природных ненасыщенных карбоновых кислот имеют *цис*-конфигурацию (см. табл. 29). В состав триглицеридов в основном входят остатки высших карбоновых кислот, которые называются *жирными*, потому что впервые эти кислоты были получены из жиров.

Строение жиров было установлено в начале XIX в., когда в процессе их гидролиза получили глицерин и карбоновые кислоты. Впоследствии в середине того же века французский ученый М. Бертло синтезировал жироподобное вещество из глицерина и карбоновых кислот. Французский химик М. Шеврель одним из первых исследовал строение растительных и животных жиров.

Таблица 29. Представители высших жирных карбоновых кислот

Название	Молекулярная формула	Структурная формула
Пальмитиновая кислота	$C_{15}H_{31}COOH$	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$
Стеариновая кислота	$C_{17}H_{35}COOH$	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$
Олеиновая кислота	$C_{17}H_{33}COOH$	$ \begin{array}{c} H \qquad \qquad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3-(CH_2)_7 \qquad (CH_2)_7-COOH \end{array} $
Линолевая кислота	$C_{17}H_{31}COOH$	$ \begin{array}{c} H \qquad \qquad H \quad H \qquad \qquad H \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ C = C \qquad \quad C = C \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ CH_3-(CH_2)_4 \qquad CH_2 \qquad (CH_2)_7-COOH \end{array} $
Линоленовая кислота	$C_{17}H_{29}COOH$	$ \begin{array}{c} H \qquad \qquad H \quad H \qquad \qquad H \quad H \qquad \qquad H \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ C = C \qquad \quad C = C \qquad \quad C = C \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ CH_3-CH_2 \qquad CH_2 \qquad CH_2 \qquad (CH_2)_7-COOH \end{array} $

В жирах наиболее часто встречаются остатки таких высших насыщенных кислот, как пальмитиновая, стеариновая, и высших в разной степени ненасыщенных кислот — олеиновой, линолевой, линоленовой.

Модель молекулы **тристеарата** показана на рисунке 81.

В состав некоторых жиров входят триглицериды, содержащие остатки низших кислот. Например, в сливочном масле содержится в небольшом количестве триглицерид масляной кислоты.

Физические свойства

Природные жиры бывают *твердые* и *жидкие*, последние называют *маслами*. Агрегатное со-

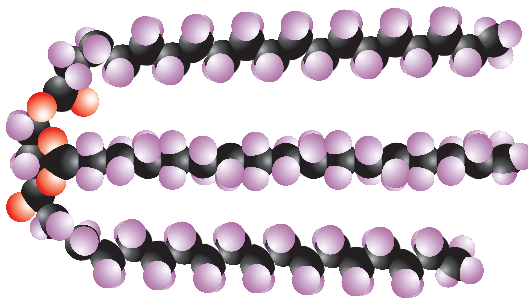


Рис. 81. Масштабная модель молекулы тристеарата

стояние жиров зависит от их состава. Если в триглицеридах преобладают остатки насыщенных кислот, то жиры твердые, а если преобладают остатки ненасыщенных кислот, то жиры жидкие. Животные жиры, как правило, твердые, а растительные — жидкие. В таблице 30 приведено содержание карбоновых кислот (в виде остатков) в некоторых жирах.

Таблица 30. Содержание карбоновых кислот (в виде остатков) в составе жиров (% по массе)

Название жира	Насыщенная кислота		Ненасыщенная кислота	
	пальмитиновая	стеариновая	олеиновая	линолевая
Подсолнечное масло	6	3	32	54
Оливковое масло	6	4	83	7
Сливочное масло	25	9	29	4
Говяжий	24—29	21—24	41—42	2—5
Бараний	23—30	20—31	35—41	3—4
Свиной	27—30	13—18	37—44	8—9
Птичий	20—26	4—9	33—46	10—22
Трески	8—19	—	17—31	0,3—2
Сельди	10—29	0,7—4	7—26	0,5—3
Лососевый	10—17	2—6	18—29	1—2

Плотность жиров меньше, чем воды, и в ней они не растворимы. Но они хорошо растворяются в органических растворителях: бензине, бензоле, дихлорэтане, частично в этаноле. Свойство жиров растворяться в органических растворителях используется для очистки одежды от жирных пятен.

Природные жиры представляют собой смеси индивидуальных веществ, поэтому они не имеют четкой температуры плавления, а плавятся в определенном интервале температур. Температура плавления жиров зависит от содержания в них остатков насыщенных кислот и длины углеводородной цепи. С уменьшением содержания остатков насыщенных кислот температура плавления жиров понижается, они становятся легкоплавкими.



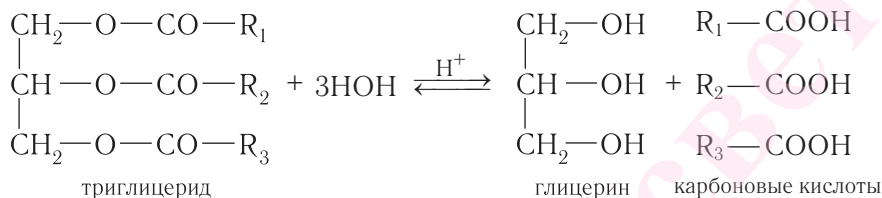
Твердые жиры содержатся в жировых тканях наземных млекопитающих и птиц, а жидкие — в тканях морских млекопитающих и рыб, в костях и копытах животных, а также в семенах и плодах растений.

Химические свойства

Для триглицеридов, как и для любых сложных эфиров, характерна реакция **гидролиза**. Гидролиз происходит под действием воды в присутствии кислот или щелочей.

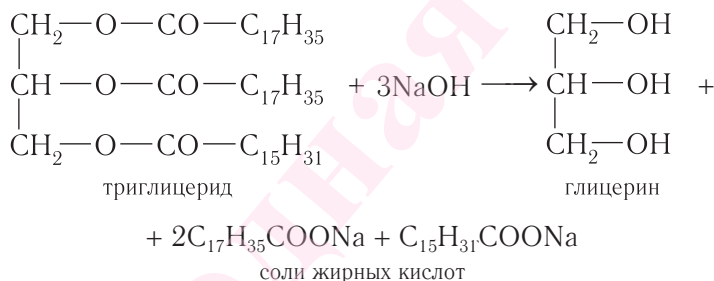
1) Гидролиз кислотный

В результате кислотного гидролиза образуются глицерин и смесь жирных кислот:



2) Гидролиз щелочной

При щелочном гидролизе образуются глицерин и соли насыщенных жирных кислот, называемые **мылами**:



3) Окисление

Жиры при длительном хранении под действием кислорода воздуха, влаги, света, тепла приобретают неприятный запах и вкус. Этот процесс называется химическим **прогорканием**. Неприятный запах и вкус обусловлены появлением в жирах **продуктов их окисления**: свободных жирных кислот, альдегидов, гидроксикислот.

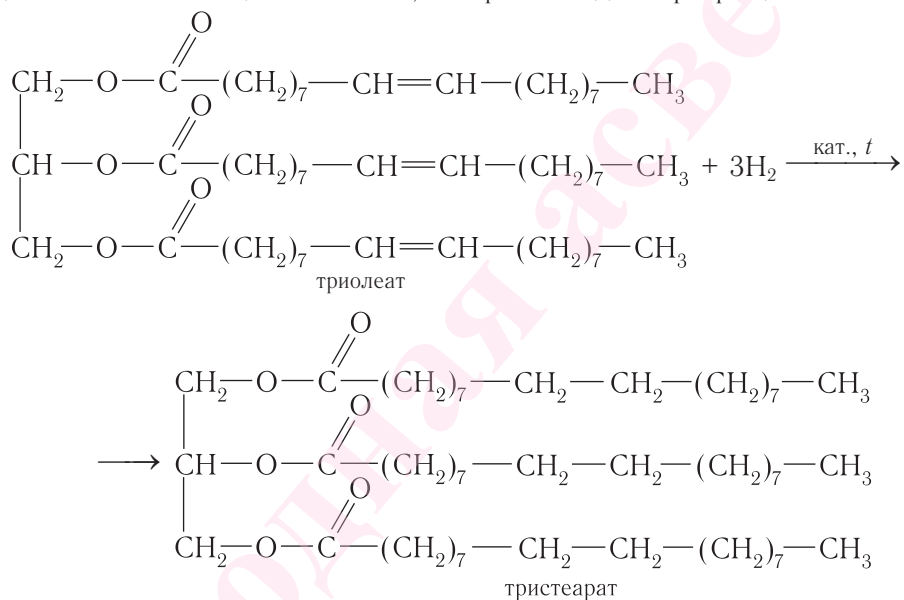


Триглицериды, содержащие остатки ненасыщенных кислот, способны к полимеризации, которая происходит в результате разрыва π -связей в кислотных остатках молекул глицеридов. Тонкий слой кукурузного, подсолнечного и других масел со временем «высыхает» на воздухе, образуя эластичную прозрачную пленку, устойчивую к действию внешних факторов. Это свойство лежит в основе изготовления олифы, лаков, линолеума, красок. Натуральную олифу изготавливают на основе льняного или конопляного масла с последующим введением особых добавок.

4) Гидрирование жидких жиров

Для жидких жиров, триглицериды которых содержат остатки ненасыщенных карбоновых кислот, характерны все реакции ненасыщенных соединений. Они обесцвечивают раствор перманганата калия (в чем вы убедитесь, выполнив лабораторный опыт), вступают в реакцию присоединения, взаимодействуя с галогенами и водородом. Процесс присоединения водорода называют *гидрированием*.

Под действием водорода остатки ненасыщенных карбоновых кислот переходят в остатки насыщенных кислот, а жиры из жидких превращаются в твердые:



Впервые метод получения твердых жиров из жидких (масел) в процессе гидрирования был разработан русским химиком С. А. Фокиным.

Гидрирование жидких жиров имеет большое промышленное значение, потому что получаемый при этом твердый жир сохраняется значительно дольше и может быть использован для получения мыла, глицерина, стеарина.

Жиры как питательные вещества

Жиры как питательные вещества являются важной составляющей частью пищи человека и животных. В организме они в процессе гидролиза расщепляются на глицерин и карбоновые кислоты. Затем эти продукты гидролиза используются для синтеза специфических для данного организма жиров. Кроме того, жиры — поставщики необходимых ненасыщенных кислот, некоторые из них в организме человека не синтезируются.

Жиры представляют собой один из основных источников энергии для живых организмов. В процессе расщепления жиров выделяется в два раза больше энергии, чем при расщеплении углеводов. Это важная информация при составлении рациона питания. Сведения о содержании жиров в некоторых пищевых продуктах приведены в таблице 31.

Таблица 31. Содержание жиров (в граммах) в некоторых пищевых продуктах (в среднем на 100 г пищевого продукта)

Продукты питания	Масса жира
Картофель	0
Белый хлеб	1,7
Молоко	3,8
Цыплята	17,7
Яйца	10,9
Сыр	55
Сливочное масло	82
Подсолнечное масло	99,9



Вы знаете, что маслами называются жиры, которые при комнатной температуре находятся в жидком состоянии. Эти масла представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот. Понятие «масла» используется также по отношению к некоторым веществам, которые не являются продуктами питания.

Существуют *минеральные масла*. Их получают из каменного угля, нефти, они состоят из углеводородов. Примером такого масла является знакомое вам *вазелиновое масло*. Известны также такие масла, как *эфирные*. Это летучие вещества с характерным запахом, извлекаемые из растений. По химическому составу они являются смесями углеводородов, спиртов, сложных эфиров или их простых производных. К таким маслам относятся коричневое, гвоздичное, ментоловое, миндальное масла и т. д. Эти масла применяются в производстве косметических средств, фармакологии, для получения *олифы*.

Жиры представляют собой смесь триглицеридов — полных сложных эфиров глицерина и высших карбоновых кислот.

Для жиров характерна реакция гидролиза. Жидкие жиры при гидрировании превращаются в твердые жиры.

Жиры являются ценным пищевым энергетическим продуктом, обеспечивающим нормальное функционирование организма человека.

Вопросы и задания

1. Приведите определение понятия «жир».
2. Охарактеризуйте строение триглицеридов.
3. Приведите названия реакций, которые лежат в основе процесса: а) переработки жидких растительных масел в твердые жиры; б) получения из жиров глицерина.
4. Назовите продукты, получаемые в результате гидролиза (кислотного и щелочного) и гидрирования жиров.
5. Запишите формулы высших карбоновых кислот, остатки которых могут входить в состав триглицеридов, молекулярные формулы которых: а) $C_{57}H_{110}O_6$; б) $C_{57}H_{108}O_6$; в) $C_{57}H_{104}O_6$.
6. Запишите над стрелками формулы веществ, при взаимодействии с которыми можно осуществить следующие превращения:
а) тристеарат $\rightarrow$ стеарат натрия $\rightarrow$ стеариновая кислота;
б) триолеат $\rightarrow$ олеиновая кислота $\rightarrow$ дибромстеариновая кислота;
в) тристеарат $\rightarrow$ глицерин $\rightarrow$ глицеринтринитрат.
7. Сколько изомеров имеет триглицерид, содержащий по одному остатку стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот?
8. Рассчитайте массу триолеата, который необходимо подвергнуть гидролизу для получения олеиновой кислоты массой 42,3 кг. ($M_{\text{триолеата}} = 884$ г/моль.)
9. Рассчитайте массу глицерина, который можно получить при гидролизе природного жира массой 17,754 кг, массовая доля тристеарата в котором равна 0,97. ($M_{\text{тристеарата}} = 890$ г/моль.)
10. Растительное масло (условно чистый триолеат) массой 999,9808 кг подвергли каталитическому гидрированию и получили продукт, называемый саломасом, с выходом 0,9. Сколько пачек маргарина массой по 250 г можно из него изготовить, если содержание саломаса в маргарине составляет 80 %? ($M_{\text{триолеата}} = 884$ г/моль.)

Лабораторный опыт 6**Исследование свойств жиров**

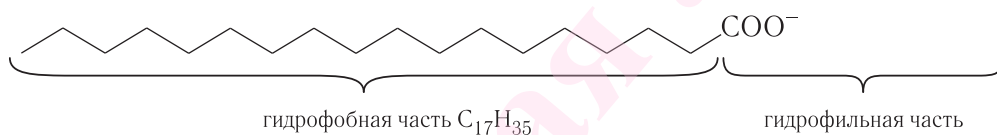
(растворимость, доказательство ненасыщенного характера остатков карбоновых кислот)

1. Налейте в пробирку воду объемом примерно 2 см^3 и прибавьте несколько капель растительного масла. Смесь встряхните. Что наблюдаете?
2. В одну пробирку налейте растительное масло объемом 1 см^3 , а в другую поместите твердый жир (например, сливочное масло) массой примерно 1 г. Затем в каждую пробирку прилейте органический растворитель объемом примерно 2 см^3 . Пробирки встряхните и наблюдайте, какие изменения происходят. Сделайте вывод об отношении жиров к органическим растворителям.
3. В пробирку с растительным маслом объемом 1 см^3 прилейте раствор перманганата калия и сильно ее встряхните. Сделайте вывод о строении триглицеридов жидких жиров.

§ 43. Мыла и синтетические моющие средства

Мыла

Мыла, растворимые в воде натриевые и калиевые соли высших жирных кислот — пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$, олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$ — относятся к веществам, обладающим моющими свойствами. Моющие свойства рассматриваются как способность веществ и их растворов удалять с отмываемой поверхности тканей, изделий и др. прилипшие частицы грязи, жира и переводить их во взвешенное состояние в виде эмульсий и суспензий. Моющие свойства веществ обусловлены строением их молекул. Натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот представляют собой молекулы, в составе которых присутствуют фрагменты с противоположными свойствами по отношению к воде: длинный алкильный *гидрофобный* фрагмент (не растворимый в воде, а растворимый в жирах и других малополярных веществах) и ионизируемая группа, сообщающая молекуле *гидрофильные* свойства¹:



Такие молекулы характерны для *поверхностно-активных веществ* (ПАВ), т. е. веществ, понижающих поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей или жидкости и газа.



Дешевые сорта мыла, например хозяйственное мыло, практически полностью состоят из натриевой соли стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COONa$. В состав различных сортов туалетного мыла, кроме *стеарата* натрия, входят соли пальмитиновой кислоты ($C_{15}H_{31}COOH$) и соли лауриновой кислоты ($C_{11}H_{23}COOH$), которые получают гидролизом сложных эфиров из плодов масляничной пальмы. В готовом продукте содержатся глицерин (смягчающее вещество), различные наполнители, красители, регуляторы кислотности среды (лимонная кислота) и др.

При растворении в воде мыла гидрофобная часть молекул натриевых или калиевых солей высших жирных кислот, обладающих поверхностной активностью в отношении неполярной фазы (в данном случае воздуха), выталкиваются из полярной среды (из воды). В этом случае в растворе мыла

¹ Термины «гидрофобность» и «гидрофильность» происходят от слов *гидро* — вода и греч. *phobos* — боязнь и *phileo* — люблю.

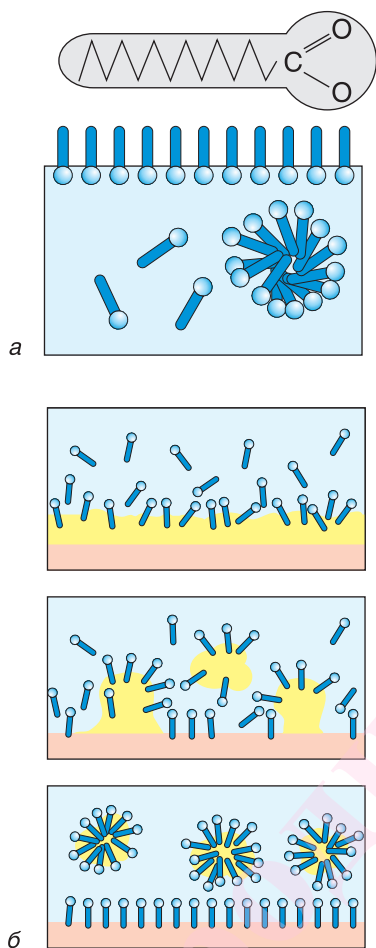


Рис. 82. Моющее действие ПАВ: а — ориентация молекул мыла на границе вода — воздух; б — растворение жира

на границе с воздухом образуется адсорбционный слой с гидрофобными фрагментами молекул, ориентированными в сторону воздуха (рис. 82, а). Число молекул ПАВ в поверхностном слое воды намного больше, чем в растворе, в силу этого ПАВ снижают поверхностное натяжение воды на границе с воздухом. А это приводит к увеличению смачивающей способности воды и увеличению моющих действий моющего средства. Так, мыла понижают в два раза поверхностное натяжение воды, благодаря этому мыльная вода проникает в мельчайшие поры загрязненной поверхности ткани.

Рассмотрим кратко, как проявляется очищающий эффект мыла в растворе воды и происходит удаление жира с поверхности ткани. Неполарные (гидрофобные) концы молекул стеаратов калия и натрия растворяются в каплях жира, а полярные карбоксилат-анионы остаются в водном растворе (рис. 82, б). В результате отталкивания одноименных зарядов на поверхности капли масла она разбивается на мельчайшие частицы. Такие частицы, окруженные большим числом стеарат-ионов, приобретают свойства полианионов и, как следствие, растворимость в воде с образованием устойчивой эмульсии жира в воде. Мыла являются хорошими пенообразователями. Пене принадлежит важная роль в процессе стирки, так как загрязненные частицы прилипают к ее пузырькам и легко удаляются из раствора.

При использовании мыла как моющего средства в жесткой воде, содержащей ионы кальция и магния, его моющая способность уменьшается. Это объясняется тем, что в растворе образуются нерастворимые кальциевые или магниевые соли высокомолекулярных жирных кислот (рис. 83):

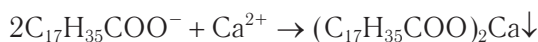
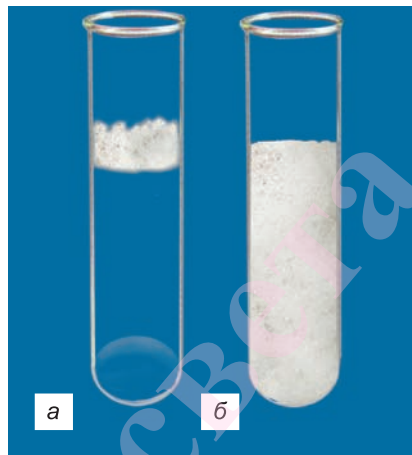


Рис. 83. Образование пены в растворе мыла в мягкой воде (а) и осадка соли в жесткой воде (б)



К мылам относят не только натриевые и калиевые соли высших жирных кислот, обладающие моющим действием, но и соли высших жирных карбоновых кислот других металлов (Ca, Al, Co, Zn, Mn), не обладающие моющим действием. Эти соли используют для некоторых промышленных целей. Кобальтовые, свинцовые, марганцевые мыла, растворимые в маслах, применяют в качестве важной составляющей масляных красок. Для изготовления брезента используют алюминиевое мыло, обрабатывая им плотную ткань. Такую смазку, как солидол, получают из нефтяных масел, добавляя в них кальциевое мыло.



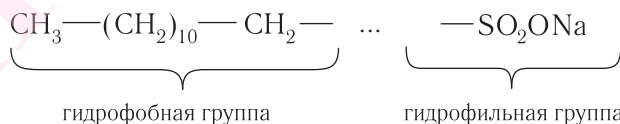
Синтетические моющие средства

Моющими свойствами обладают синтетические алкил- и арилсульфонаты, представляющие собой натриевые соли органических сульфокислот или монозамещенных сложных эфиров серной кислоты. Их называют *детергентами* или *синтетическими моющими средствами* (СМС). Среди веществ этих классов наиболее распространены додецилбензосульфат натрия и лаурилсульфат натрия:



Формулы веществ, относящихся к СМС, приведены в ознакомительном плане и не требуют запоминания.

Синтетические моющие средства так же, как и мыла, обладают поверхностно-активными свойствами, так как в составе их молекул содержатся гидрофобные и гидрофильные группы:



Процесс очищения загрязненной ткани (кожа, поверхность детали и др.) водным раствором СМС протекает так же, как и мылами. Молекулы СМС ориентируются так, что их гидрофильная часть оказывается обращенной к воде,



Рис. 84. Нейтральная среда раствора СМС (а) и щелочная среда раствора мыла (б)

а гидрофобная — к частичке жира. В результате все частички жира оказываются окруженными молекулами СМС. Взаимодействие между отдельными каплями жира ослабляется, и они переходят с загрязненной поверхности в раствор.

СМС как моющие средства имеют ряд преимуществ перед мылами. Процесс пенообразования и моющие действия СМС значительно выше, чем мыла, в чем вы сможете убедиться при выполнении соответствующего лабораторного опыта. Синтетические моющие средства сохраняют свои моющие свойства, в отличие от мыла, даже в жесткой воде, так как их кальциевые и магниевые соли, образующиеся в жесткой воде, являются растворимыми веществами. В отличие от растворов мыла, соли которых подвергаются частично гидролизу (поэтому их растворы имеют щелочную среду), соли СМС не подвергаются гидролизу, и их растворы имеют нейтральную среду (рис. 84). В результате СМС можно использовать для стирки изделий из любых тканей.

В состав обычных стиральных порошков, помимо натриевых солей органических сульфокислот и монозамещенных сложных эфиров серной кислоты (СМС), обладающих моющими свойствами и составляющих их основную часть, входят различные добавки. Например, в состав стиральных порошков вводят антиосадители, которые препятствуют обратному осаждению загрязнений на ткани; ферменты, ускоряющие удаление некоторых загрязнителей (пятна от крови, соков); вещества для умягчения воды; парфюмерные отдушки, придающие белью приятный запах, и др.

К моющим средствам относят мыла и синтетические моющие средства (СМС).

Моющие средства являются поверхностно-активными веществами; они содержат в составе молекул две противоположные по свойствам группы: полярную (гидрофильную) и неполярную (гидрофобную), которые обуславливают их моющее действие.

Синтетические моющие средства, в отличие от мыла, сохраняют моющие свойства в жесткой воде.

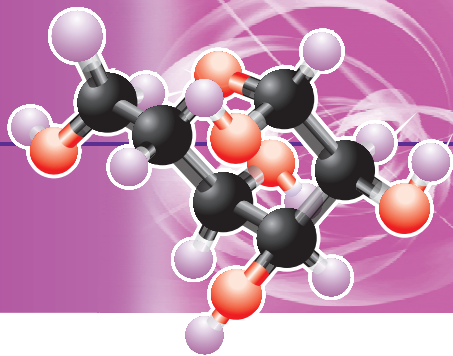
Вопросы и задания

1. Приведите формулы веществ, составляющих основу мыла.
 2. Укажите, что общего в строении молекул солей высших карбоновых кислот, обладающих моющим действием (мылами), и СМС и чем они различаются.
 3. На основании каких признаков мыла и СМС относят к поверхностно-активным веществам?
 4. С помощью какого реактива можно определить, в какой из трех пробирок находятся растворы: мыла, СМС, уксусной кислоты? Какими визуальными эффектами будет сопровождаться опыт?
 5. Какими преимуществами обладают СМС как моющие средства по отношению к мылам?
 6. Почему моющие свойства мыла в жесткой воде ослабевают, а моющие свойства СМС не меняются?
 7. Составьте уравнения возможных реакций, схемы которых:
а) $C_{17}H_{35}COONa + HCl \rightarrow$; в) $C_{15}H_{31}COONa + KCl \rightarrow$.
б) $C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \rightarrow$;
- Укажите, какая из этих реакций протекает при использовании мыла в жесткой воде.
8. Объясните, почему при использовании мыла в кислой среде теряются его моющие свойства.
 9. Тристеарат массой 222,5 кг подвергли щелочному гидролизу в присутствии гидроксида натрия с выходом продукта, равным 0,8. Полученный стеарат натрия использовали для изготовления мыла, в котором его доля составляла 72 %. Рассчитайте, сколько кусков мыла массой по 200 г было получено. ($M_{\text{тристеарата}} = 890 \text{ г/моль.}$)

Лабораторный опыт 7

Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств

1. Налейте в три пробирки следующие растворы (объемом по 3—4 см³): хозяйственного мыла; синтетического моющего средства, предназначенного для стирки хлопчатобумажных тканей; синтетического моющего средства, предназначенного для стирки шелковых и шерстяных тканей.
2. Добавьте в каждую пробирку по несколько капель фенолфталеина и отметьте реакцию среды.
3. Налейте в три другие пробирки жесткой воды (воды, содержащей ионы кальция и магния) объемом по 3—4 см³. Затем в пробирки последовательно добавьте по каплям растворы мыла и синтетических моющих средств. Пробирки хорошо встряхните до образования устойчивой пены. Отметьте, что наблюдаете.
4. Поясните, почему раствор мыла имеет щелочную реакцию. Сделайте вывод о преимуществе использования различных моющих средств в жесткой воде.



! Органические соединения, содержащие в составе молекул наряду с карбонильной $\text{C}=\text{O}$ несколько гидроксильных групп —OH , называют углеводами (сахарами).

Углеводы можно разделить на:

моносахариды (глюкоза, фруктоза, рибоза, дезоксирибоза);

дисахариды (сахароза, мальтоза);

полисахариды (крахмал, целлюлоза, гликоген).

Классификация определяется числом молекул моносахаридов, образующихся при кислотном гидролизе дисахаридов и полисахаридов. Моносахариды не подвергаются гидролизу, дисахариды (олигосахариды) при гидролизе образуют от двух до десяти одинаковых или различных моносахаридов, а полисахариды — огромное число молекул моносахаридов.

Полисахариды так же, как белки и нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК), относятся к высокомолекулярным биоорганическим соединениям.

Углеводы являются одним из самых распространенных классов природных органических веществ и составляют до 80 % сухого вещества растений. Человек и животные получают углеводы, необходимые для жизнедеятельности, с пищевыми продуктами растительного происхождения.

§ 44. Моносахариды. Глюкоза и фруктоза

В зависимости от числа атомов углерода в молекуле моносахариды разделяют на несколько групп:

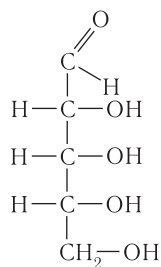
тетрозы (четыре атома углерода);

пентозы (пять атомов углерода);

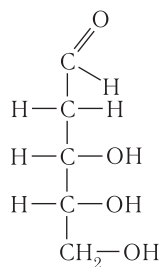
гексозы (шесть атомов углерода).



К пентозам относятся *рибоза* $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ и *дезоксирибоза* $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, которые входят в состав нуклеиновых кислот и подробно изучаются в университетских курсах. Их структурные формулы:



рибоза

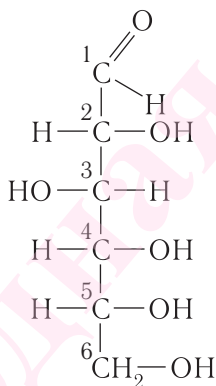


дезоксирибоза

К наиболее известным гексозам относятся **глюкоза** и **фруктоза**.

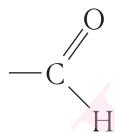
Строение глюкозы

Состав глюкозы выражается молекулярной формулой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ее структурная формула:



линейная форма молекулы глюкозы

Глюкоза в линейной (открытой) форме содержит альдегидную группу



и пять гидроксильных групп. Поэтому глюкоза относится к полифунк-

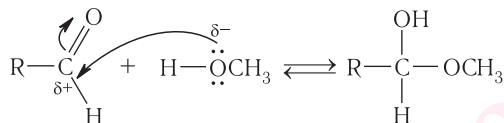
циональным органическим соединениям: одновременно является альдегидом и многоатомным спиртом.

По систематической номенклатуре ИЮПАК альдегидная группа по сравнению с гидроксильной группой является старшей функциональной группой. По этой причине нумерация атомов углерода в молекуле глюкозы начинается с атома углерода альдегидной группы.

Изучение строения глюкозы показало, что приведенная выше линейная форма молекулы существует только в разбавленных растворах небольшой концентрации. В твердом виде глюкоза существует в циклических формах.



Образование циклической формы глюкозы легче понять, если рассмотреть *межмолекулярную* реакцию присоединения спирта к альдегиду:



Следует обратить внимание, что в результате реакции присоединения из карбонильного атома кислорода альдегида образуется новая гидроксильная группа.

Образование связей в молекуле глюкозы происходит таким же образом, но *внутримолекулярно*, так как в ее составе имеются и альдегидная, и гидроксильные группы.

Образование циклической формы происходит за счет взаимодействия неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы с атомом углерода карбонильной группы молекулы глюкозы (рис. 85).

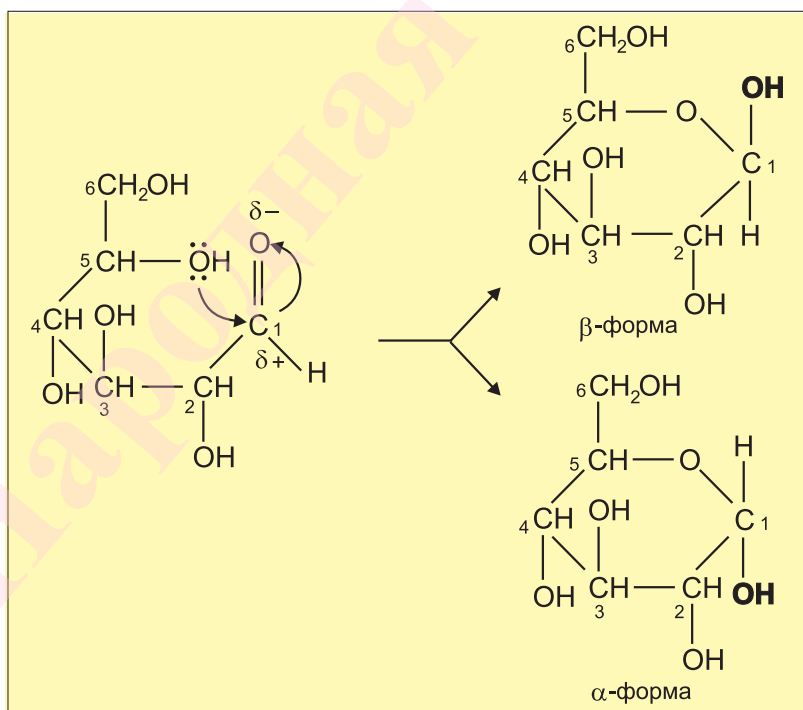


Рис. 85. Схема образования циклических форм глюкозы

Двойная связь при этом разрывается, и атом водорода гидроксильной группы присоединяется к кислороду карбонильной группы.

Расположение групп атомов в циклической форме молекулы глюкозы не является произвольным, а строго соответствует ее пространственному строению. При таком способе записи циклической формы молекулы глюкозы предполагается, что плоскость цикла перпендикулярна плоскости листа бумаги, а заместители у атомов углерода расположены над и под плоскостью цикла.

Образовавшаяся новая гидроксильная группа (выделена шрифтом) может находиться под циклом или над циклом, что приводит к **двум циклическим формам** молекулы глюкозы: **α -** и **β -формам**.

Две циклические формы молекулы глюкозы являются разными веществами. Они отличаются друг от друга физическими свойствами ($t_{пл}$ α -формы глюкозы 140°C , $t_{пл}$ β -формы глюкозы 150°C) и пространственным расположением заместителей у атома углерода под номером 1.

В β -форме глюкозы гидроксильная группа у первого углеродного атома и группа $-\text{CH}_2\text{OH}$ находятся по одну сторону цикла, в α -форме — по разные стороны цикла (см. рис. 85).



Почему образуются две циклические формы глюкозы? Все три атома альдегидной группы молекулы глюкозы в пространстве находятся в одной плоскости. По этой причине неподеленная электронная пара атома кислорода гидроксильной группы углерода C5 может образовывать химические связи с атомом углерода альдегидной группы как сверху — образуется одна форма, так и снизу — образуется другая форма, т. е. образуются разные пространственные изомеры.

Таким образом, в водном растворе глюкоза одновременно находится в линейной и циклических формах, между которыми устанавливается равновесие.

Модель молекулы глюкозы приведена на рисунке 86.

Фруктоза. Изомерия моносахаридов

В природе существуют другие моносахариды, имеющие такой же молекулярный состав, как и глюкоза, одним из которых является фруктоза. Молекулярная формула

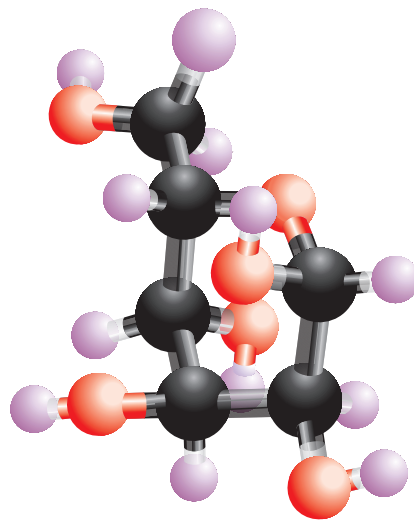
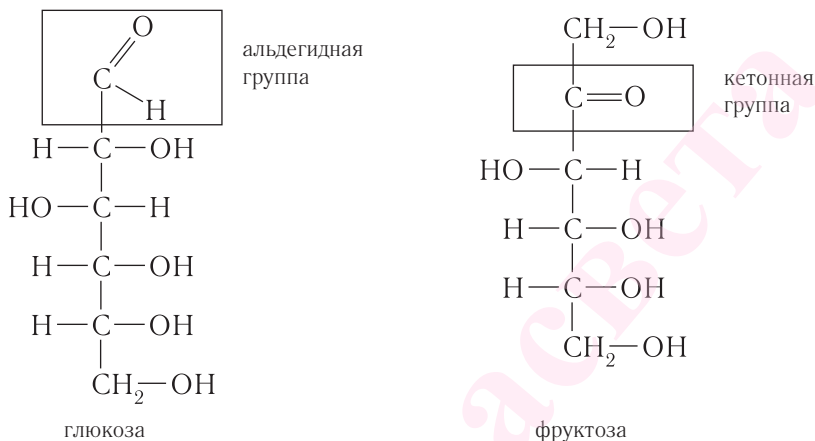


Рис. 86. Шаростержневая модель молекулы глюкозы

фруктозы такая же, как и глюкозы, — $C_6H_{12}O_6$, поэтому фруктоза является *изомером* глюкозы. Для сравнения приведены структурные формулы глюкозы и фруктозы:

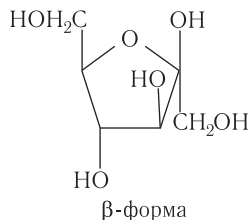
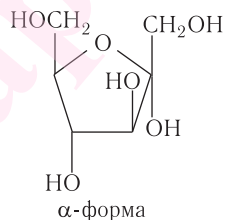


Из структурных формул двух моносахаридов видно отличие в их строении.

В молекуле фруктозы содержится кетонная группа $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$, а в молекуле глюкозы — альдегидная $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{H} \diagdown \end{array}$.



В отличие от молекулы глюкозы, в цикле которой находится пять атомов углерода, цикл молекулы фруктозы содержит четыре атома. Строение циклических форм фруктозы (не для запоминания) изображают следующим образом (обратите внимание, что с целью упрощения символы атомов углерода и связанных с ними атомов водорода опущены):



Физические свойства моносахаридов

Глюкоза и фруктоза — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, сладкие на вкус. В свободном состоянии глюкоза и фрук-

тоза находятся в ягодах, фруктах и сладких овощах. Особенно много глюкозы и фруктозы в равных концентрациях содержится в винограде. В сладких яблоках, грушах и арбузах фруктозы содержится приблизительно в два раза больше, чем глюкозы. Мед (рис. 87) состоит из смеси глюкозы и фруктозы.

В крови человека также содержится глюкоза, ее массовая доля составляет примерно 0,1 %. Содержание глюкозы в крови в процессе жизнедеятельности регулируется естественно образующимся гормоном инсулином. При диабете (сахарной болезни) глюкоза содержится в крови и моче в повышенной концентрации, поэтому людям, страдающим от диабета, требуются ежедневные инъекции инсулина.

Среди всех моносахаридов фруктоза обладает самым сладким вкусом (табл. 32).



Рис. 87. Мед

Таблица 32. Условная шкала сладости

Вещество	Молекулярная формула	Относительная сладость	Вещество	Молекулярная формула	Относительная сладость
Глицерин	$C_3H_8O_3$	0,65	Фруктоза	$C_6H_{12}O_6$	1,65
Глюкоза	$C_6H_{12}O_6$	1,00	Аспартам	$C_{14}H_{16}O_5N$	290
Сахароза	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1,45	Сахарин	$C_7H_5O_3NS$	300

Молекула глюкозы содержит альдегидную группу и пять гидроксильных групп.

В твердом виде глюкоза существует в двух циклических формах.

Глюкоза и фруктоза являются изомерами.

Вопросы и задания

1. Назовите известные вам пентозы и гексозы, укажите их нахождение в природе.
2. Распределите предложенные формулы — $C_6H_{12}O_6$, $C_4H_8O_4$, $C_5H_{10}O_5$ — в следующем порядке: а) тетроза; б) пентоза; в) гексоза.
3. Какие функциональные группы входят в состав молекул глюкозы?
4. Составьте структурные формулы двух циклических форм глюкозы.
5. Объясните, как образуются циклические формы глюкозы.
6. Вычислите объем (н. у.) углекислого газа, который образуется при полном сгорании глюкозы химическим количеством 2 моль.
7. Назовите глюкозу по систематической номенклатуре ИЮПАК.
8. Рассмотрите с помощью рисунка 85 образование цикла с участием альдегидной группы и гидроксильной группы, связанной с углеродом под номером 4. Определите число атомов в образующемся цикле.

§ 45. Химические свойства, получение и применение глюкозы

Химические свойства

Глюкоза является представителем бифункциональных органических соединений, содержащих в составе молекул две разные функциональные группы ($—CHO$ и $—OH$). Глюкоза одновременно является альдегидом и многоатомным спиртом. Химические свойства глюкозы подтверждают наличие в ее молекуле и альдегидной группы, и гидроксильных групп.

1) Окисление

При взаимодействии раствора глюкозы даже с таким слабым окислителем, как бромная вода, образуется глюконовая кислота:



При этом происходит обесцвечивание раствора брома, поэтому данную реакцию можно использовать для определения присутствия альдегидной группы в молекулах глюкозы.

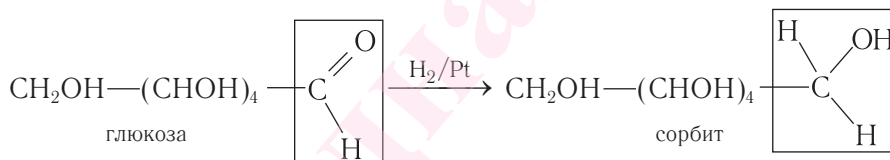
Качественной реакцией на присутствие альдегидной группы служит взаимодействие водного раствора глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра(I) при нагревании. Если проводить эту реакцию в пробирке при слабом нагревании, то в результате на стенках пробирки появляется зеркальный налет серебра — *реакция серебряного зеркала*. Глюкозу относят по этой причине к восстанавливающим сахарам.

Если к свежеполученному гидроксиду меди(II) прибавить раствор глюкозы, появляется интенсивное синее окрашивание, характерное для соединений, содержащих в молекуле две и более гидроксильные группы (*качественная реакция на многоатомные спирты*). При нагревании вещества наблюдается еще одна *качественная реакция* окисления глюкозы с образованием красного осадка оксида меди(I). Эту реакцию применяют для количественного определения глюкозы.

Глюкоза при нагревании с аммиачным раствором оксида серебра(I) или щелочным раствором гидроксида меди(II) окисляется в сложную смесь продуктов.

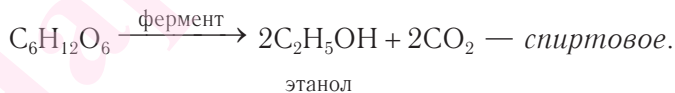
2) Восстановление

Восстановление глюкозы происходит с образованием шестиатомного спирта — *сорбита*:

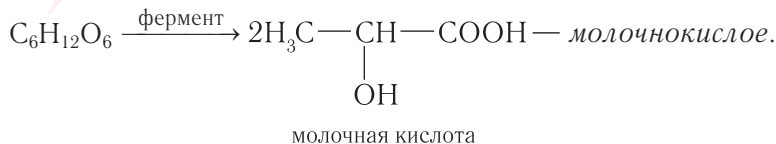


3) Брожение

Глюкоза обладает также некоторыми специфическими свойствами, такими как брожение — деструктивное разложение под действием ферментов. Возможны несколько типов брожения:



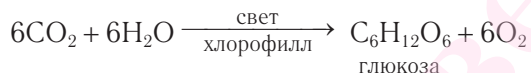
Реакции спиртового брожения лежат в основе производства спирта, вин, пива, хлебопечения.



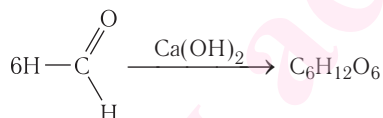
Молочнокислое брожение, вызываемое бактериями рода *Lactobacillus*, происходит в процессах получения ряда пищевых продуктов (простокваша, кефир и др.), в текстильной и кожевенной промышленности, а также при силосовании кормов.

Получение и применение

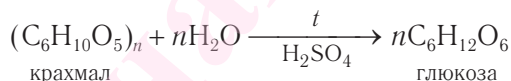
В природе глюкоза образуется в процессе фотосинтеза — взаимодействия оксида углерода(IV) и воды в зеленых частях растений под действием солнечного света и в присутствии хлорофилла:



Впервые синтез сахаристых веществ из муравьиного альдегида осуществил в 1861 г. русский ученый А. М. Бутлеров:



В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты:



Глюкоза — ценный питательный продукт. Наиболее важная функция глюкозы в организме — обеспечение энергией. При окислении глюкозы в организме выделяется энергия, необходимая для жизнедеятельности человека.

Глюкозу применяют в медицине как питательное вещество и компонент кровозаменяющих протившоковых жидкостей. Кроме того, в медицине широко применяется кальциевая соль глюконовой кислоты (глюконат кальция).

Глюкоза используется для получения витамина С (аскорбиновая кислота), сорбита и биополимеров, а также в кондитерской промышленности.

Для глюкозы характерны реакции окисления, восстановления и ферментативного брожения.

В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты.

Глюкоза используется для получения витамина С (аскорбиновая кислота), сорбита и биополимеров, в кондитерской промышленности.

Вопросы и задания

1. На каком основании глюкозу относят к бифункциональным органическим соединениям?
2. Изобразите строение молекулы глюкозы в линейной и циклических формах.
3. На основании каких опытов можно доказать строение глюкозы? Приведите уравнения реакций.
4. Приведите схему реакции молочнокислого брожения.
5. В двух пронумерованных пробирках находятся растворы глицерина и глюкозы. Как можно определить каждое вещество? Составьте уравнения соответствующих реакций.
6. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



7. В процессе фотосинтеза растение поглотило оксид углерода(IV) объемом (н. у.) 44,8 дм³. Вычислите массу образовавшейся глюкозы.
8. Запишите уравнение реакции окисления глюкозы бромной водой.
9. В процессе брожения глюкозы массой 180 г выделился углекислый газ, который пропустили через раствор гидроксида натрия объемом 728 см³ с массовой долей NaOH 10 % и плотностью 1,099 г/см³. Рассчитайте состав образовавшегося раствора. Какая соль при этом образовалась?

Лабораторный опыт 8***Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди(II)***

1. В пробирку налейте раствор гидроксида натрия объемом 2 см³ с массовой долей NaOH 10 % и добавьте 4 капли раствора сульфата меди(II) с массовой долей соли 5 %. Что наблюдаете?
2. К полученному гидроксиду меди(II) добавьте готовый раствор глюкозы равного объема и взболтайте смесь. Что наблюдаете?
3. Нагрейте осторожно содержимое пробирки. Что наблюдаете?
4. Опишите наблюдаемые изменения.

§ 46. Дисахариды. Сахароза

Дисахариды — углеводы, в состав которых входят остатки двух молекул моносахаридов.

Наиболее известными дисахаридами являются **сахароза** C₁₂H₂₂O₁₁, или обыкновенный сахар, **мальтоза** C₁₂H₂₂O₁₁ и **лактоза** C₁₂H₂₂O₁₁, которая содержится в молоке. Мальтоза и лактоза относятся к восстанавливающим углево-

дам. Мальтоза получается при ферментативном гидролизе крахмала и служит промежуточным продуктом в производстве пива и этилового спирта.



Около 80 % людей, особенно в пожилом возрасте, страдают «непереносимостью» молока и молочных продуктов, и это объясняется небольшой концентрацией или отсутствием фермента лактазы, который участвует в расщеплении углевода лактозы на два моносахарида. У младенцев в организме образуется достаточно лактазы, однако с возрастом ее количество уменьшается.

Сахарозу в быту называют сахаром, это общеизвестный продукт питания. Сахароза содержится в сахарной свекле (17—19 %) и сахарном тростнике (13—15 %), из которых и получают свекловичный или тростниковый сахар.

Строение

Молекулярная формула сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. В составе молекулы имеются гидроксильные группы, как и в молекуле глюкозы. Убедимся в этом на опыте: проведем реакцию раствора сахарозы со свежеприготовленным гидроксидом меди(II). Образующийся ярко-синий раствор свидетельствует о наличии нескольких гидроксильных групп в составе молекулы сахарозы.

Нагревание раствора сахарозы с аммиачным раствором оксида серебра(I) или с гидроксидом меди(II) не приводит к реакции серебряного зеркала и образованию осадка оксида меди(I). Это говорит о том, что в молекуле сахарозы отсутствует альдегидная группа. Сахарозу по этой причине, в отличие от глюкозы, относят к **невосстанавливающим** углеводам.

Физические свойства

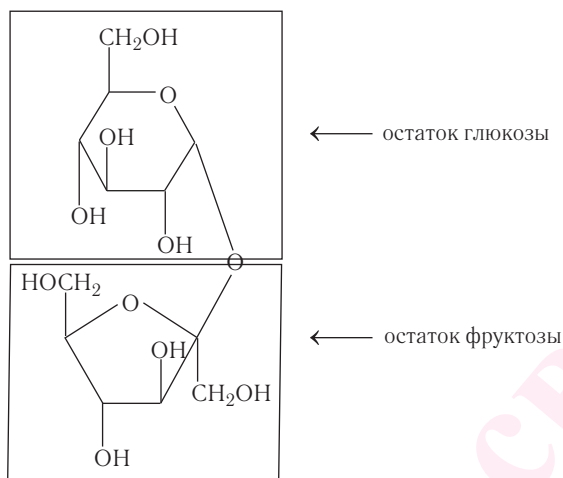
Сахароза — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления от 160 до 185 °С, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус. Расплавленная сахароза при застывании превращается в смесь аморфных веществ — *карамель*, а при выливании на вращающийся холодный барабан превращается в *сахарную вату*.

Химические свойства

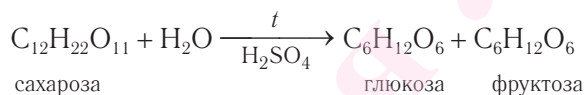
Доказательством того, что сахароза представляет собой дисахарид, служит реакция кислотного *гидролиза*. При нагревании раствора сахарозы с разбавленной серной кислотой образуются глюкоза и ее изомер фруктоза.



Установлено, что в молекуле сахарозы глюкоза содержится в циклической α -форме, а фруктоза — в циклической β -форме:



Упрощенное уравнение кислотного гидролиза:



Продукты кислотного гидролиза сахарозы дают реакцию серебряного зеркала.



Под действием концентрированной серной кислоты сахароза способна отщеплять воду (дегидратироваться) с образованием продуктов черного цвета (рис. 88), имеющих сложное циклическое строение. Кроме того, в процессе реакции выделяются значительные количества CO и CO_2 .



Рис. 88. Дегидратация сахарозы

Получение и применение

В *промышленных* масштабах сахарозу получают из сока сахарной свеклы или сахарного тростника. Эти два растения обеспечивают около 90 % мирового производства сахарозы.



Производство сахарозы из сахарной свеклы состоит из нескольких этапов. Вначале клубни сахарной свеклы отмывают от различных загрязнений, измельчают в тонкие стружки, помещают в специальные сосуды, куда пропускают горячую воду. В результате экстрак-

ции водой в раствор переходит почти вся сахароза, но одновременно туда переходят различные органические кислоты, белки и красящие вещества.

Полученный раствор обрабатывают известковым молоком (раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Сахароза образует растворимые в воде молекулярные комплексы с гидроксидом кальция. Примеси кислого характера осаждаются в виде кальциевых солей. На следующем этапе через полученный раствор пропускают оксид углерода(IV), в результате чего комплексы с гидроксидом кальция разлагаются с выделением чистой сахарозы, а в осадок выпадает карбонат кальция. Осадок карбоната кальция фильтруют и из оставшегося раствора после упаривания в вакуумных аппаратах сахарозу отделяют центрифугированием. В остатке получают бурый раствор (мелассу), который содержит до 50 % сахарозы. Из мелассы дополнительно извлекают до 70 % содержащейся в ней сахарозы.

Для получения сахара белого цвета сахарозу растворяют в воде и фильтруют через активированный уголь или ионообменные смолы.

Сахароза является важным продуктом питания, а также используется для приготовления некоторых лекарственных веществ и сиропов для детей. Смесь глюкозы и фруктозы, получающаяся после кислотного гидролиза сахарозы, называют *искусственным медом* и используют в пищевой промышленности.

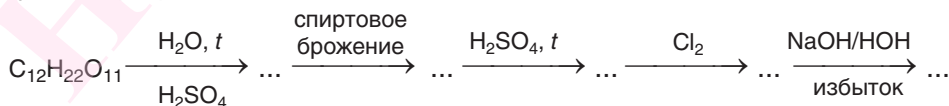
Представителями дисахаридов являются сахароза, или обыкновенный сахар, мальтоза и лактоза.

Сахароза относится к невосстанавливающим углеводам.

При кислотном гидролизе сахарозы образуются глюкоза и фруктоза.

Вопросы и задания

1. Приведите определение дисахаридов. Назовите некоторых представителей дисахаридов.
2. Запишите реакции, доказывающие наличие гидроксильных групп и отсутствие карбонильной группы в молекуле сахарозы.
3. Гомологом или изомером глюкозы является фруктоза? Дайте обоснованный ответ.
4. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



5. При полном гидролизе сахарозы в присутствии серной кислоты образовалась смесь глюкозы и фруктозы массой 190 г. Определите массу использованной сахарозы.
6. При брожении глюкозы массой 80 г был получен этанол массой 32 г. Определите выход спирта в этом процессе.

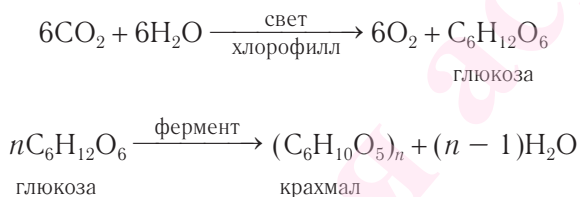
§ 47. Полисахариды. Крахмал



Полисахариды — углеводы, в состав которых входят остатки большого числа молекул моносахаридов.

К полисахаридам относятся **крахмал, гликоген и целлюлоза**. Полисахариды играют двойственную роль в живой природе: являются источниками химической энергии в организме (крахмал и гликоген) и элементом структуры растений (целлюлоза). Гликоген — резервный полисахарид животных организмов, синтезируется и хранится в печени и мышцах.

В зеленых листьях растений в процессе фотосинтеза образуется глюкоза, из которой в результате реакции поликонденсации, протекающей под действием ферментов, получается крахмал:



Крахмал является наиболее распространенной на земле биомолекулой после целлюлозы. Он содержится во многих растениях и находится в них в виде крахмальных зерен. Больше всего крахмала в злаках. Рис, например, содержит до 86 % крахмала. В клубнях картофеля крахмала меньше (около 25 %) (табл. 33).

Таблица 33. Содержание крахмала в некоторых продуктах

Название	Крахмал, %
Рис	62—86
Пшеница	65—75
Кукуруза	70
Картофель (клубни)	25

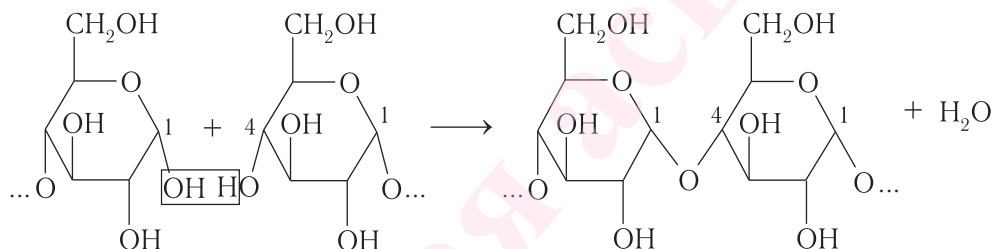
Строение

Крахмальные зерна отличаются по форме и размеру для каждого рода растений и представляют собой смесь двух разных по строению и свойствам полисахаридов: **амилозы** (20 % по массе) и **амилопектина** (80 %).

Амилоза — полимер линейного, неразветвленного строения, амилопектин — полимер разветвленного строения. Как амилоза, так и амилопектин состоят из остатков глюкозы в циклической α -форме. Амилоза лучше растворима в воде, чем амилопектин. Некоторые сорта гороха содержат 66—80 % амилозы, а одна из разновидностей кукурузы — практически чистый амилопектин.

! Макромолекулы крахмала построены из остатков глюкозы в циклической α -форме.

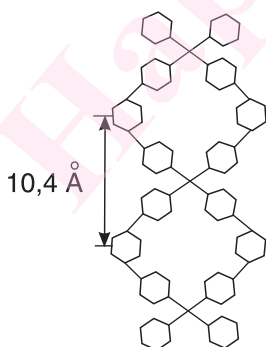
Образование фрагмента макромолекулы крахмала неразветвленного строения в растениях можно представить следующим образом:



Химическая связь —O— между двумя остатками глюкозы образуется с участием гидроксильной группы, связанной с атомом углерода C1 одной молекулы глюкозы, и гидроксильной группы атома углерода C4 другой молекулы глюкозы.

Формулу крахмала изображают в виде $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Образование крахмала в растениях является примером **реакции поликонденсации**, которая сопровождается выделением побочного продукта — молекул воды. Макромолекулы крахмала имеют вид левозакрученной простой или двойной спирали. Каждое звено двойной спирали состоит из шести остатков глюкозы, соединенных друг с другом кислородными мостиками. Упрощенная схема двойной спирали показана на рисунке 89.



Шесть звеньев спирали образуют пространственную структуру крахмала, внутри которой имеются пустоты, частично заполненные молекулами воды («водяные каналы»).

Рис. 89. Схематическое изображение двойной спирали крахмала

Физические свойства

Крахмал — белый аморфный порошок, нерастворимый в холодной воде. При комнатной температуре крахмал может содержать около 20 % воды. Если приготовить суспензию крахмала в воде и нагревать ее, поглощается большее количество воды, и гранулы могут увеличиваться в 100 раз по сравнению с исходным объемом. Крахмал набухает, образуя вязкий гелеподобный раствор, который называют *клейстером*.

Средняя относительная молекулярная масса амилозы 10^6 , а амилопектина — 10^9 , она различна для разных образцов крахмала.

Макромолекулы крахмала состоят из остатков молекул глюкозы в циклической α -форме.

Крахмал состоит как из макромолекул линейного строения (амилоза), так и макромолекул разветвленного строения (амилопектин).

Вопросы и задания

1. Приведите среднее значение относительной молекулярной массы крахмала.
2. Приведите схему образования глюкозы и крахмала в процессе фотосинтеза.
3. Объясните отличие реакций поликонденсации от реакций полимеризации. Поясните, как образуется крахмал из молекул глюкозы.
4. Составьте структурную формулу фрагмента молекулы крахмала, состоящего из трех остатков α -глюкозы (линейное неразветвленное строение).
5. В структурной формуле фрагмента крахмала, составленной в задании 4, к среднему остатку глюкозы с участием его гидроксильной группы при атоме углерода C6 присоедините один остаток молекулы глюкозы (гидроксильная группа углерода C2). Вы получите структурную формулу фрагмента амилопектина, в которой все остатки глюкозы связаны друг с другом химической связью —O—.
6. В процессе фотосинтеза растение поглотило оксид углерода(IV) объемом 680 м^3 . Определите массу образовавшегося крахмала.
7. Рассчитайте число структурных звеньев в амилозе, если средняя молекулярная масса образца амилозы равна 10^6 .

§ 48. Химические свойства, получение и применение крахмала

Химические свойства

1) Взаимодействие с раствором иода

Характерной реакцией крахмала является его взаимодействие с раствором иода. При действии спиртового раствора иода на раствор клейстера образуется синее окрашивание (*качественная реакция*). Эта окраска исчезает при нагре-

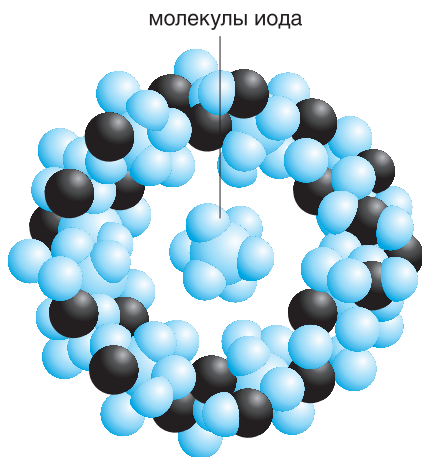


Рис. 90. Схема образования соединения включения крахмала с иодом

вании и вновь появляется при охлаждении. Реакция применяется для *качественного определения* крахмала в пищевых и других продуктах, содержащих крахмал.

Как видно из рисунка 90, молекулы иода входят в полости макромолекулы крахмала с образованием соединений сложного строения (соединения включения). Подобные соединения крахмал образует также с некоторыми спиртами (например, бутанолом-1), жирами и растворителями линейного строения.



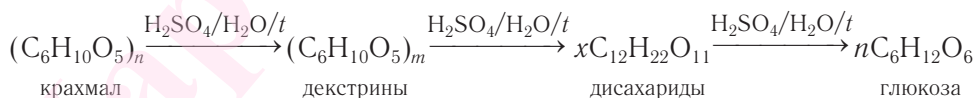
Селективное поглощение крахмалом определенных веществ является частным случаем «молекулярного узнавания», когда молекулы некоторых органических соединений реагируют (процесс «узнавания») только с конкретными неорганическими или органическими веществами.

2) Гидролиз

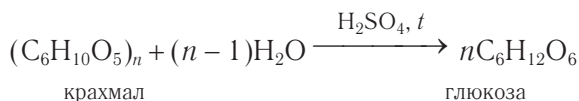
Гидролиз крахмала при кипячении с небольшим количеством серной кислоты (**кислотный гидролиз**) идет через несколько стадий. Конечным продуктом гидролиза является моносахарид глюкоза.

Промежуточными продуктами кислотного гидролиза крахмала являются *декстрины*, имеющие молекулярную массу меньше, чем у крахмала, и дисахарид мальтоза.

Общая схема процесса:



Так как происходит постепенное расщепление макромолекул крахмала на более короткие цепи, число m , показывающее количество остатков глюкозы в декстринах, значительно меньше числа n . Уравнение реакции гидролиза крахмала можно описать в упрощенном виде:



При **ферментативном гидролизе** образуется преимущественно дисахарид мальтоза, что широко применяется в производстве спирта и пива.

Если вначале выполним гидролиз крахмала, а затем нейтрализуем раствор и при нагревании проведем реакцию с гидроксидом меди(II), то сможем наблюдать осадок оксида меди(I) красного цвета. Это доказывает, что происходит расщепление макромолекул крахмала и образуются вещества, содержащие альдегидную группу. Исходный крахмал не образует осадок красного цвета при нагревании с гидроксидом меди(II), так как не содержит альдегидную группу.

Получение и применение

В промышленности крахмал получают из картофеля, кукурузы или риса. Способ выделения заключается в промывании водой, которая растворяет крахмал легче, чем остальные компоненты.

Крахмал является важнейшим источником углеводов для организма. Углеводы, необходимые организму, поступают в достаточном количестве в виде крахмала, содержащегося в хлебе, картофеле и различных крупах. Под действием ферментов пищеварительного тракта крахмал и дисахариды подвергаются гидролизу до глюкозы. Избыток глюкозы сохраняется организмом в мышцах и печени в виде полисахарида гликогена.

Крахмал применяется в пищевой и фармацевтической промышленности, в качестве клеев в текстильной, бумажной и полиграфической промышленности, для производства глюкозы.

Качественной реакцией на крахмал является реакция с иодом.

Промежуточными продуктами гидролиза крахмала являются декстрины и мальтоза. Конечным продуктом гидролиза является глюкоза.

Вопросы и задания

1. Какие углеводы относятся к полисахаридам?
2. Назовите характерную реакцию для качественного определения крахмала в пищевых и других продуктах.
3. Назовите и охарактеризуйте промежуточные продукты гидролиза крахмала.
4. Как распознать растворы глюкозы и клейстера, находящиеся в разных пробах?
5. Вареный картофель иногда используют в качестве клея. Объясните его клеящее действие.

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



7. Вычислите объем этанола (плотность 0,789 г/см³), который можно получить из картофеля массой 1 т, содержащего крахмал с массовой долей 0,15. Выход продуктов на обеих стадиях составляет 70 %. Приведите уравнения реакций описанных превращений.

Лабораторный опыт 9

Взаимодействие крахмала с иодом. Гидролиз крахмала

1. Приготовьте крахмальный клейстер объемом около 5—6 см³ и разлейте его в две пробирки.

2. К одной части клейстера добавьте несколько капель иодной воды, имеющей соломенно-желтую окраску. Что наблюдаете?

3. Во вторую пробирку добавьте серную кислоту объемом 0,5 см³ (1 : 5) и прокипятите смесь в течение 2—3 мин. Докажите образование глюкозы в полученном растворе.

§ 49. Целлюлоза

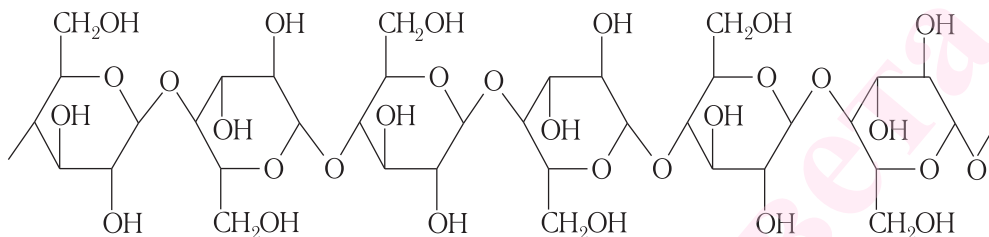
Целлюлоза, как крахмал и гликоген, относится к природным полимерам. Макромолекулы целлюлозы входят в состав оболочек клеток всех растений. Название вещества происходит от латинского слова «cellula», что в переводе означает «клетка». Волокна хлопка, льна и конопли в основном состоят из целлюлозы (до 99 %), а в древесине она составляет около 50 % в расчете на сухое вещество. Образцом практически чистой целлюлозы является вата, полученная из хлопка.

Строение

Формула целлюлозы $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ такая же, как и крахмала. Но на самом деле крахмал и целлюлоза — совершенно различные вещества. В отличие от крахмала, макромолекулы которого построены из остатков глюкозы в α -форме, макромолекулы целлюлозы построены из остатков глюкозы в циклической **β -форме**. Степень полимеризации макромолекул целлюлозы колеблется от нескольких сотен до нескольких тысяч, а относительная молекулярная масса целлюлозы достигает нескольких миллионов. Для макромолекул целлюлозы характерно линейное строение ее цепей.

! Макромолекулы целлюлозы построены из остатков глюкозы в циклической β -форме.

Схема строения макромолекулы целлюлозы:



Обратите внимание, что в структуре макромолекул целлюлозы каждое второе кольцо остатка глюкозы повернуто на 180° относительно первого, что обеспечивает плотную упаковку цепей макромолекул целлюлозы. Так как каждый остаток глюкозы содержит три гидроксильные группы, то между цепями макромолекул целлюлозы образуются прочные межмолекулярные водородные связи. Это также увеличивает механическую прочность целлюлозы по сравнению с прочностью крахмала. Благодаря механической прочности целлюлоза служит конструкционным материалом растений.

!? Подобно целлюлозе в растениях, основным компонентом наружного скелета ракообразных (рис. 91) и некоторых насекомых является аминополисахарид *хитин*. Отличие хитина от целлюлозы в том, что каждый остаток глюкозы вместо одной из гидроксильных групп содержит ацетамидную группу $—NH—COCH_3$.

В организме человека отсутствует фермент, способный расщеплять химические связи целлюлозы, образованные за счет остатков глюкозы в циклической β -форме. Поэтому целлюлоза не может служить источником питания для человека. Однако многие микроорганизмы могут расщеплять целлюлозу. Такие микроорганизмы живут в почве, желудках жвачных животных, муравьев-древоточцев и др. Поедая погибшие деревья, опавшие листья и остатки бумаги, микроорганизмы таким образом помогают очищать от мусора нашу планету.

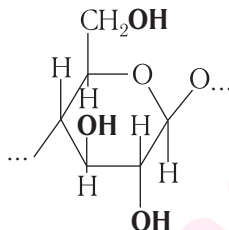


Рис. 91. Лангуст



Кроме остатков глюкозы, в составе древесины находятся другие органические вещества, среди которых наиболее известен *лигнин*. Макромолекула лигнина в основном состоит из остатков ароматических соединений. Древесина хвойных пород содержит до 30 % лигнина. Лигнин является негидролизуемой частью древесины.

Изучение строения целлюлозы свидетельствует о том, что каждый остаток глюкозы в макромолекуле целлюлозы содержит три гидроксильные группы. Поэтому формулу структурного звена целлюлозы можно записать в таком виде:



Наличие гидроксильных групп в структурном звене макромолекулы целлюлозы позволяет получать различные ее производные, которые будут описаны в следующем параграфе.

Физические свойства

Целлюлоза представляет собой белое аморфное вещество. Она не растворяется ни в воде, ни в обычных органических растворителях, однако может поглощать около 10 % воды. При нагревании целлюлоза обугливается и образует смеси различных органических соединений.

Формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$.

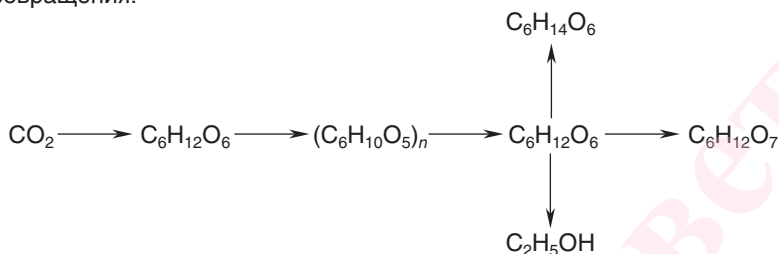
Макромолекулы целлюлозы построены из остатков глюкозы в циклической β -форме и по этой причине плотно упакованы друг около друга.

Вопросы и задания

1. Приведите названия известных вам природных полисахаридов.
2. Поясните, что общего в составе и строении макромолекул крахмала и целлюлозы.
3. Приведите формулу целлюлозы.
4. Какие факторы объясняют механическую прочность целлюлозы?
5. Рассчитайте объем (н. у.) углекислого газа, выделяющегося при полном сгорании древесины сосны массой 2 т. Предположите, что все содержащиеся в сосне углеводы (около 70 %) являются остатками глюкозы (сгоранием лигнина можно пренебречь).

6. Вычислите массу уксусной кислоты, которую можно получить с выходом 55 % сухой перегонкой из древесины массой 1 т (содержание уксусной кислоты в древесине березы достигает 5 %).

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



§ 50. Химические свойства и применение целлюлозы

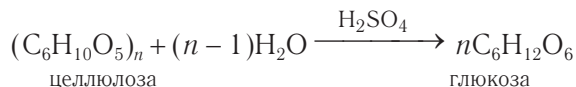
Целлюлоза является чрезвычайно важным сырьем для различных отраслей промышленности, хотя и имеет низкую реакционную способность. Например, текстильная промышленность использует природные волокна льна, хлопка и др., не подвергая их химической обработке.

Наиболее старым химическим способом переработки древесины является сухая перегонка. Нагреванием древесины без доступа воздуха получают *древесный уголь*. В этих условиях при разложении древесины одновременно образуются метан, метанол, уксусная кислота и ацетон CH_3COCH_3 .

Для получения *искусственных волокон* целлюлозу подвергают химической обработке. Химической переработке подвергается в основном целлюлоза, получаемая из древесины, хотя в некоторых случаях можно использовать целлюлозу соломы или различных трав. Вначале из древесины сульфитной или сульфатной варкой в жестких условиях получают сырую целлюлозу, которую затем отбеливают различными способами. Для получения вискозных волокон целлюлозу в щелочном растворе обрабатывают сероуглеродом CS_2 . Образующийся вязкий раствор — *вискозу* — продавливают через тонкие отверстия в раствор кислоты, где происходит регенерация целлюлозы, и образующиеся нити подвергают различным операциям для получения необходимых свойств.

1) Гидролиз

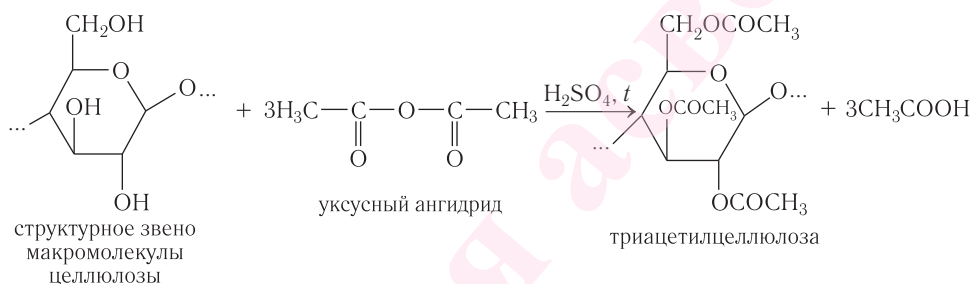
Целлюлоза так же, как и крахмал, может подвергаться гидролизу с образованием конечного продукта — глюкозы:



Глюкозу, полученную из остатков древесины в результате спиртового брожения, перерабатывают в этиловый спирт и используют в смеси с бензином в качестве *биотоплива*. Полученный этиловый спирт называют *гидролизным* и используют также в качестве технического спирта, потому что он может содержать небольшое количество токсичного метилового спирта.

2) Образование сложных эфиров

Для целлюлозы, благодаря наличию гидроксильных групп, характерна реакция этерификации с образованием сложных эфиров. Для получения триацетилцеллюлозы целлюлозу обрабатывают ангидридом уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOSCOCH}_3$ в присутствии серной кислоты при нагревании:

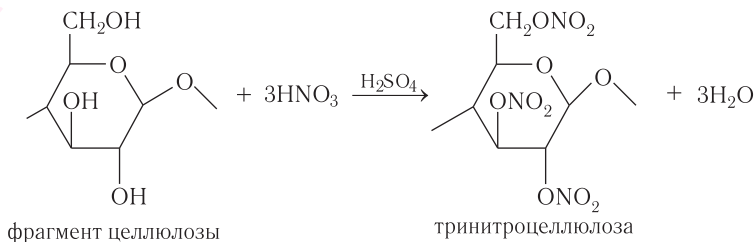
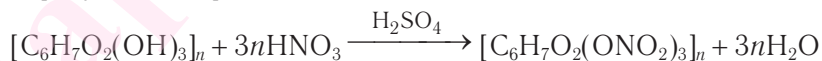


Этерификация целлюлозы уксусным ангидридом приводит к тому, что триацетилцеллюлоза оказывается способной растворяться в органических растворителях.

При использовании в качестве ацилирующего агента уксусной кислоты из целлюлозы образуется смесь моно- и диацетилцеллюлозы.

При частичном омылении триацетилцеллюлозы получают ацетилцеллюлозу, раствор которой в ацетоне применяют для формования нитей ацетатного волокна. Ацетатное волокно относится к химическим искусственным волокнам (см. рис. 77).

Сложные эфиры образуются также при обработке целлюлозы азотной кислотой в присутствии серной кислоты:



Тринитропроизводные целлюлозы (пироксилин) находят применение в качестве сырья для производства бездымного пороха.

Хлопковые, льняные и другие волокна используются как текстильное сырье, а древесина в основном применяется для производства бумаги.

Целлюлоза подвергается гидролизу с образованием конечного продукта — глюкозы.

Благодаря наличию гидроксильных групп целлюлоза реагирует с кислотами с образованием сложных эфиров.

Вопросы и задания

1. В чем заключаются различия в строении целлюлозы и крахмала?
2. Составьте схему гидролиза целлюлозы. Какой конечный продукт образуется при этом?
3. Опишите способ получения этанола из древесины. Составьте уравнения происходящих реакций.
4. Перечислите основные продукты, получаемые в результате химической переработки целлюлозы.
5. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. Составьте уравнение реакции структурного звена макромолекулы целлюлозы с азотной кислотой химическим количеством 1 моль.
7. В результате обработки древесины массой 1 т избытком уксусного ангидрида получили триацетилцеллюлозу массой 630 кг с выходом 65 %. Вычислите массовую долю целлюлозы в данной древесине.

Практическая работа 3

Решение экспериментальных задач

Вариант 1

Задача 1. Докажите опытным путем, что в выданном вам растворе, полученном при растирании в воде зерен риса или пшеницы, содержится крахмал.

Задача 2. В двух пронумерованных пробирках находятся бесцветные растворы глюкозы и глицерина. Определите, в какой пробирке находится каждое из выданных веществ.

Задача 3. Используя в качестве исходного вещества уксусную кислоту, получите ацетат магния двумя способами.

Задача 4. В трех пронумерованных пробирках находятся бесцветные растворы уксусной кислоты, СМС и мыла. Определите, в какой пробирке находится каждое из выданных веществ.

Вариант 2

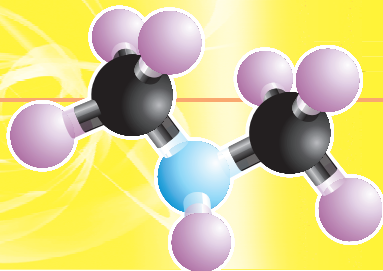
Задача 1. Докажите опытным путем, что сахара содержат углерод.

Задача 2. В двух пронумерованных пробирках находятся бесцветные растворы глюкозы и мыла. Определите, в какой пробирке находится каждое из выданных веществ.

Задача 3. Используя в качестве исходного вещества уксусную кислоту, получите ацетат натрия двумя способами.

Задача 4. В трех пронумерованных пробирках находятся бесцветные растворы уксусной кислоты, глицерина и крахмальный клейстер. Определите, в какой пробирке находится каждое из выданных веществ.

Амины. Аминокислоты. Белки



В органической химии существуют соединения, в состав которых, кроме углерода, водорода, кислорода, входит азот. Такие соединения относят к *азотсодержащим органическим соединениям*. Они широко распространены в природе, разнообразны по составу, строению и химическим свойствам. В данной главе вы познакомитесь с азотсодержащими органическими соединениями, в молекулах которых азот входит в состав функциональной группы —NH_2 .

§ 51. Амины

! Аминами называют органические производные аммиака, в молекулах которого один или несколько атомов водорода замещены на углеводородный заместитель.

При замещении одного атома водорода образуются *первичные* амины, двух — *вторичные*, трех — *третичные* (рис. 92).

Первичные амины можно рассматривать как производные углеводов, в молекулах которых атом водорода замещен на функциональную группу —NH_2 , называемую *аминогруппой*. Общая формула первичных насыщенных и ароматических аминов R—NH_2 , где R — углеводородный заместитель, а общую формулу первичных насыщенных аминов можно записать как $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$.

! Общая формула первичных насыщенных аминов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$.

Строение

Рассмотрим электронное строение функциональной аминогруппы. Атом азота в молекулах аминов, как и в молекулах аммиака, имеет тетраэдрическую ориентацию орбиталей, поэтому

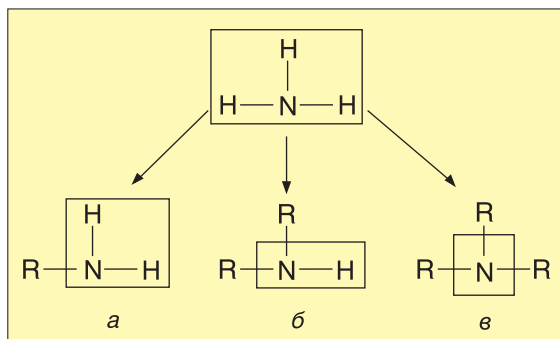
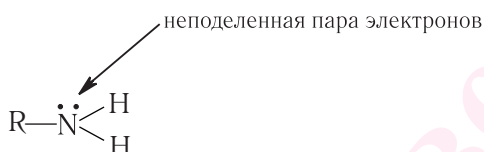


Рис. 92. Амины: а — первичные; б — вторичные; в — третичные

валентный угол близок к тетраэдрическому. Молекулы аминов по форме напоминают тригональную пирамиду. Связи $C \rightarrow N$ и $N \leftarrow H$ поляризованы, так как атом азота обладает большей электроотрицательностью, чем атомы углерода и водорода. Основной отличительной чертой электронного строения аминов является наличие у атома азота, входящего в функциональную группу, **неподеленной** электронной пары:



Номенклатура

Названия первичных алифатических насыщенных аминов по номенклатуре ИЮПАК составляют, взяв за основу названия исходных углеводородов и прибавляя слово **-амин**. Например, CH_3-NH_2 — метанамин (*метиламин*), $C_2H_5NH_2$ — этанамин (*этиламин*). Метанамин и этанамин — гомологи.

Шаростержневая модель молекулы простейшего амина — **метиламина** — представлена на рисунке 93, а.



Вторичные амины в соответствии с правилами номенклатуры ИЮПАК называют, указывая наличие атома азота символом N, далее после дефиса перечисляют углеводородные заместители в алфавитном порядке и добавляют слово **-амин**.

Например: $CH_3-NH-C_2H_5$ — N-метилэтанамин.

Изомерия

Для первичных насыщенных аминов характерна **структурная изомерия**, которая обусловлена *изомерией углеродного скелета* и *изомерией положения*

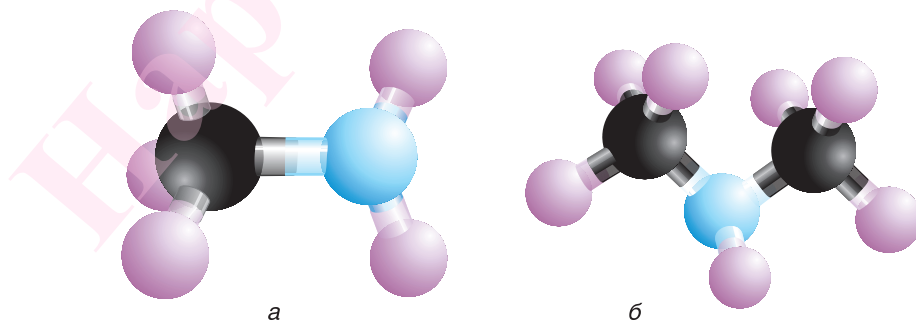
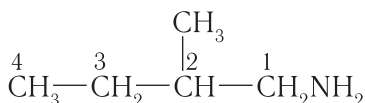
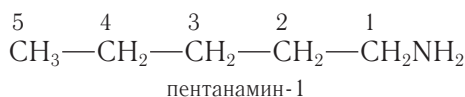
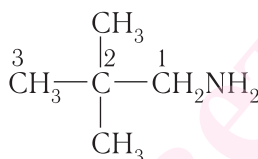


Рис. 93. Шаростержневые модели молекул метиламина (а) и диметил-амина (б)

функциональной группы. Например, изомерия углеродного скелета представлена изомерами:



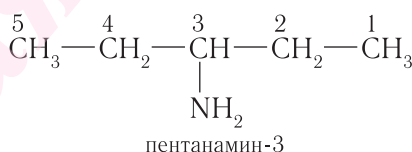
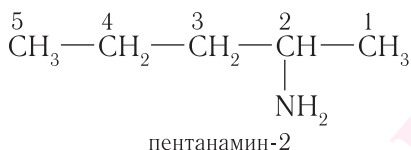
2-метилбутанамин-1



2,2-диметилпропанамин-1

Для названия первичных аминов с разветвленной углеродной цепью выбирают самую длинную цепь, содержащую функциональную группу, и нумеруют с того конца, к которому ближе расположена аминогруппа. Названия заместителей, если они различные, перечисляют в алфавитном порядке с указанием номера атома углерода, с которым они связаны.

Изомерия положения функциональной группы:



При названии первичных аминов с неразветвленной углеродной цепью цифрой указывается атом углерода, с которым связана аминогруппа. Нумерация углеродных атомов начинается с того конца, ближе к которому расположена аминогруппа.



Первичные, вторичные и третичные амины с одинаковым числом атомов углерода изомерны друг другу. Например, этиламин $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ изомерен диметиламину. Шаростержневая модель молекулы диметиламина приведена на рисунке 93, б.

Амины широко распространены в природе. Многие биологически активные вещества относятся к классу аминов. Некоторые амины образуются в живых организмах, их принято называть биогенными аминами.



Например, в картофеле, яичном желтке, грибах содержится в свободном виде биогенный амин — *холин*, образующийся в организме в результате обмена веществ. Холин оказывает на организм человека лечебное действие — способствует понижению кровяного давления. В организме человека почти во всех тканях обнаруживается биоген-

ный амин — *гистамин*, который усиленно выделяется при некоторых аллергических состояниях и вызывает целый ряд болезненных симптомов. Лечение аллергии основано на приеме лекарств, подавляющих влияние гистамина. Такие препараты называют антигистаминными, их синтезируют на основе аминов.

Органические производные аммиака, в молекулах которого один или несколько атомов водорода замещены на углеводородный заместитель, называют аминами.

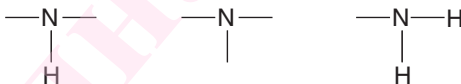
Общая формула первичных насыщенных аминов $C_nH_{2n+1}NH_2$.

Для первичных насыщенных аминов характерна структурная изомерия (изомерия углеродного скелета и положения функциональной группы).

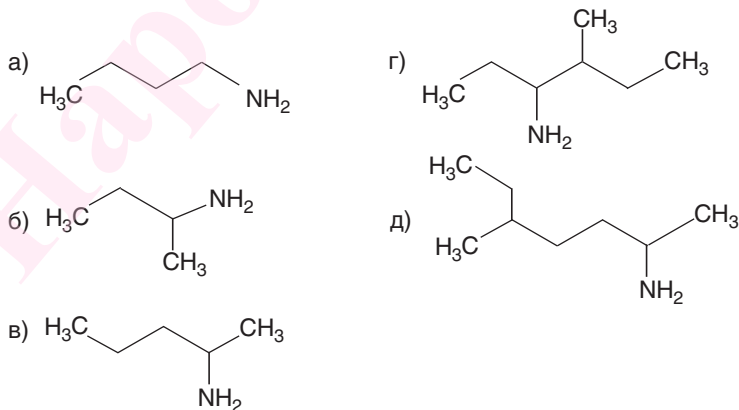
К первичным аминам относятся производные углеводородов (насыщенных и ароматических), в молекулах которых атом водорода замещен на функциональную аминогруппу $—NH_2$.

Вопросы и задания

1. Какие органические соединения относят к классу аминов?
2. Укажите признаки классификации аминов.
3. Назовите, какая из указанных функциональных групп содержится в молекулах первичных и вторичных аминов:



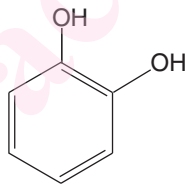
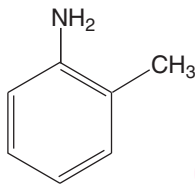
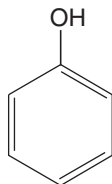
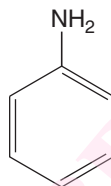
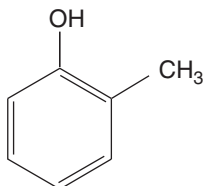
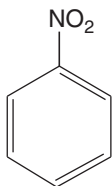
4. Запишите структурные и молекулярные формулы аминов, скелетные формулы которых:



5. Укажите гомологи среди веществ, формулы которых приведены, и признак, в соответствии с которым сделан выбор: $C_6H_5NH_2$, CH_3NH_2 , $C_2H_5NO_2$, $C_4H_9NH_2$, $C_6H_5NO_2$, $(CH_3)_3C-CH_2NH_2$, $CH_3-NH-CH_3$, $C_2H_5NH_2$.

6. Чем обусловлена структурная изомерия первичных насыщенных аминов? Составьте структурные формулы изомеров на примере аминов состава $C_5H_{13}N$ и назовите их.

7. Какие из веществ, формулы которых:



являются гомологами? Ответ поясните.

8. Рассчитайте объем (н. у.), который занимает этиламин, содержащий $4,816 \cdot 10^{23}$ молекул вещества.

9. Какой объем (н. у.) занимает метиламин, масса которого равна 158,1 г?

10. Массовая доля азота в молекуле неизвестного первичного насыщенного амина равна 19,18 %. Рассчитайте молярную массу амина, установите молекулярную формулу и составьте две структурные формулы изомерных аминов, назовите вещества.

§ 52. Физические и химические свойства аминов.

Получение аминов

Алифатические насыщенные амины

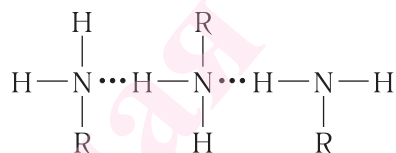
Физические свойства

Простейшие представители насыщенных аминов — метиламин, этиламин, диметиламин и триметиламин — газообразные вещества при обычных условиях. Средние члены гомологического ряда аминов — жидкости, высшие — твердые вещества. Некоторые сведения о физических свойствах аминов приведены в таблице 34.

Таблица 34. Некоторые сведения о физических свойствах аминов

Амины		Растворимость в воде	Агрегатное состояние (25 °С)	Температура, °С	
формула	название			кипения	плавления
CH ₃ NH ₂	Метиламин	Растворим	Газ	–6,5	–92,5
C ₂ H ₅ NH ₂	Этиламин	Неограниченна	Газ	16,6	–80,6
(CH ₃) ₂ NH	Диметиламин	Растворим	Газ	7,5	–96,0
(CH ₃) ₃ N	Триметиламин	Растворим	Газ	3,0	–117,0
C ₃ H ₇ NH ₂	Пропиламин	Растворим	Жидкость	48,7	–83,0
C ₄ H ₉ NH ₂	Бутиламин	Неограниченна	Жидкость	77,8	–50,5

Как вы знаете, амины являются полярными соединениями в силу того, что связь $\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{N}}$ поляризована. По этой причине первичные и вторичные амины ассоциируются в результате образования межмолекулярных водородных связей:



Благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию низшие амины хорошо растворимы в воде, по мере увеличения числа атомов углерода растворимость в воде уменьшается. Высшие амины в воде не растворимы. Амины растворяются в органических растворителях.

Низшие амины обладают неприятным запахом. Запах метиламина и этиламина напоминает аммиак. Триметиламин присутствует в селедочном рассоле. Впервые триметиламин выделили из продуктов перегонки селедочного рассола в середине XIX в., и он получил название «рыбный газ». Высшие амины в основном запаха не имеют.

Химические свойства

Амины, являясь производными аммиака, как и аммиак, проявляют ярко выраженные основные свойства, что обусловлено наличием неподеленной электронной пары у атома азота функциональной аминогруппы $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, способной к образованию химической связи по донорно-акцепторному механизму. Именно наличие неподеленной электронной пары у атома азота обуславливает свойства аминов как органических оснований в реакциях с водой, минеральными и органическими кислотами.

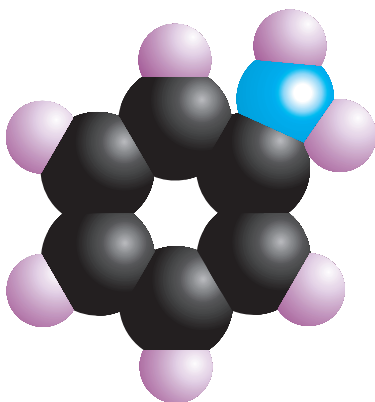
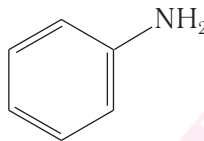


Рис. 94. Масштабная модель молекулы анилина

Анилин (фениламин) $C_6H_5NH_2$ — простейший ароматический амин. Структурная формула анилина:



Название «анилин» для $C_6H_5NH_2$ принято по рекомендации ИЮПАК.

Масштабная модель молекулы анилина приведена на рисунке 94.

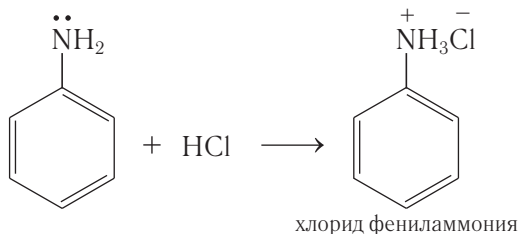
Анилин — бесцветная маслянистая жидкость со своеобразным запахом, малорастворимая в воде, но хорошо растворимая в этаноле и бензоле. Анилин — ядовитое вещество, поэтому опыты с ним так же, как с бензолом и фенолом, в школьном химическом кабинете не проводятся.

Химические свойства

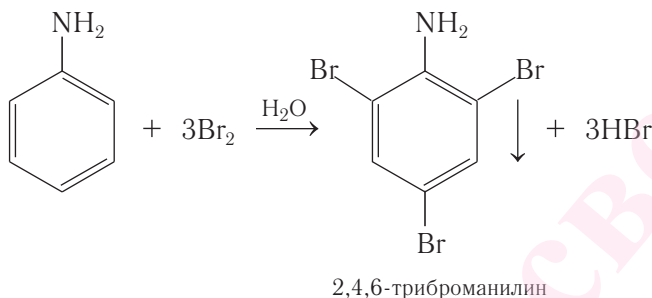
Химические свойства ароматического амина анилина обусловлены строением его молекул. Рассмотрим кратко электронное строение молекулы анилина.

Неподеленная электронная пара атома азота функциональной аминогруппы вступает в сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца, что приводит к перераспределению электронной плотности — увеличению ее на втором, четвертом и шестом атомах углерода и уменьшению на атоме азота. Эти процессы можно выразить схемой, показанной на рисунке 11. Перераспределение электронной плотности в молекуле анилина увеличивает реакционную способность соединения в реакциях замещения в бензольном кольце и уменьшает основность. Основность анилина ниже, чем алифатических аминов и аммиака. Его водный раствор не вызывает окраски фенолфталеина, т. е. практически не содержит гидроксид-ионов.

Основные свойства анилина проявляются в реакциях с сильными минеральными кислотами, в результате которых образуются соли фениламмония:



Анилин вступает в реакции замещения в бензольном кольце, которые протекают намного легче, чем у бензола. Так, при действии на раствор анилина бромной воды наблюдается обесцвечивание и образование белого осадка 2,4,6-триброманилина (рис. 95):



Реакцию бромирования используют для *качественного* обнаружения анилина.



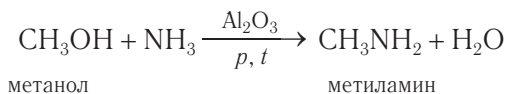
При окислении анилина смесью хромата калия с серной кислотой образуются промежуточные продукты разных цветов — от зеленого до черного. Такие окислительные превращения лежат в основе производства анилиновых красителей.

Получение аминов

В *лаборатории* первичные амины получают восстановлением нитросоединений водородом в присутствии никелевого катализатора:



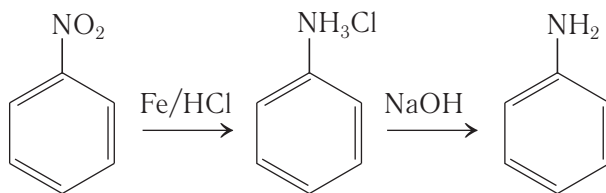
В *промышленности* метиламин и этиламин получают в реакции насыщенного одноатомного спирта и аммиака под давлением над поверхностью катализатора:



Анилин в *лаборатории* получают восстановлением нитробензола действием металлического железа в присутствии соляной кислоты:

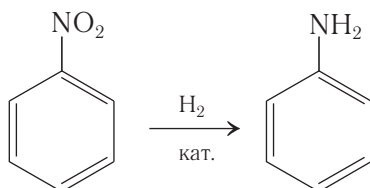


Рис. 95. Качественная реакция на анилин с бромной водой



Образующуюся соль анилина разлагают щелочью.

В промышленности анилин получают гидрированием нитробензола под давлением:



Впервые синтетический анилин был получен восстановлением нитробензола русским ученым Н. Н. Зининым в середине XIX в. Данная реакция известна как *реакция Зинина*. В качестве восстановителя Н. Н. Зинин использовал сульфид аммония. В настоящее время для получения анилина в лаборатории используют олово в солянокислой среде.

Анилин служит исходным веществом в синтезе разнообразных анилиновых красителей (рис. 96), лекарственных препаратов (например, парацетамола), пластмасс (например, аниноформальдегида) и др.



Рис. 96. Нити, окрашенные анилиновыми красителями



Николай Николаевич Зинин
(1812—1880)

Российский химик-органик. Открыл реакцию восстановления нитробензола в анилин. Синтезировал много новых органических веществ — продуктов восстановления нитросоединений.

Амины — органические основания, они взаимодействуют с кислотами, образуя соли, аналогичные солям аммония.

Ароматический амин анилин — более слабое основание, чем алифатические насыщенные амины.

Химические свойства анилина обусловлены наличием в молекуле аминогруппы (взаимодействие с кислотами) и бензольного кольца (бромирование).

Получают амины восстановлением нитросоединений. В промышленности метиламин и этиламин получают в реакции одноатомных насыщенных спиртов с аммиаком.

Вопросы и задания

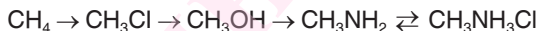
1. Поясните, как влияет наличие водородной связи между молекулами первичных аминов на их физические свойства.

2. Можно ли получить насыщенные растворы этиламина и бутиламина при комнатной температуре?

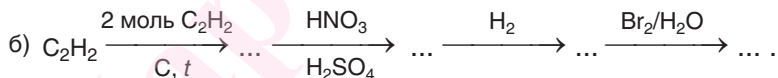
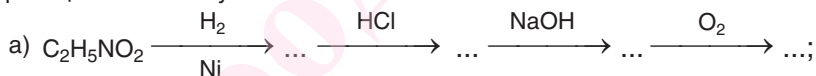
3. Какие изменения и почему произойдут с растворами метиламина, этанола и этановой кислоты, если к ним прилить раствор метилоранжа?

4. Составьте уравнения реакций, которые произойдут при приливании бромной воды к растворам анилина и фенола в бензоле.

5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



6. Вместо точек запишите формулы веществ, которые можно получить, выполнив реакции согласно указанным схемам:



7. Смешали метиламин объемом (н. у.) 200 дм³ и хлороводород массой 200 г. Какой газ и в каком объеме (н. у.) останется в колбе после завершения реакции?

8. Смесь метиламина с пропаном пропустили через раствор серной кислоты, взятой в избытке, при этом объем (н. у.) смеси уменьшился в три раза. Рассчитайте массовую долю метиламина в исходной смеси.

9. При сгорании первичного насыщенного амина массой 53,1 г получен азот объемом (н. у.) 10,08 дм³. Установите формулу амина.

10. Объем (н. у.) газообразных продуктов сгорания метиламина равен 39,648 дм³. Рассчитайте массу сгоревшего метиламина и химическое количество кислорода, затраченного в реакции.

§ 53. Аминокислоты

Строение

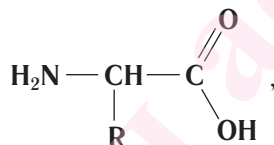


Аминокислоты — это органические соединения, в состав молекул которых входят карбоксильная группа —COOH и аминогруппа —NH₂.

Аминокислоты могут рассматриваться как производные карбоновых кислот, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы.

Аминокислоты, в молекулах которых аминогруппа —NH₂ и карбоксильная группа —COOH связаны с одним и тем же атомом углерода, относятся к так называемым *α-аминокислотам*. Такие аминокислоты в виде аминокислотных остатков входят в состав природных белков.

Общая формула *α-аминокислот*:



где R — атом водорода или группа атомов.

Простейшим представителем *α-аминокислот* является **аминоуксусная кислота** CH₂(NH₂)COOH (или *2-аминоэтановая кислота*, или *глицин*), структурная формула которой:

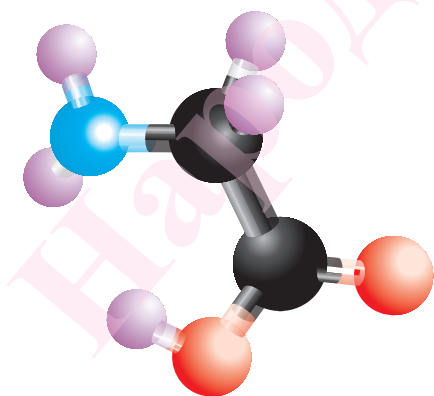
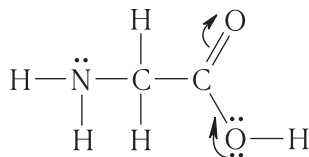


Рис. 97. Шаростержневая модель молекулы аминокислоты

Шаростержневая модель молекулы аминокислоты приведена на рисунке 97.

Примеры некоторых природных аминокислот, входящих в состав белков в виде аминокислотных остатков, и их тривиальные названия представлены в таблице 35. В таблице (в ознакомительном плане) приведены условные трехбуквенные обозначения, образованные от английских названий аминокислот. Такие обозначения принято использовать в биологии и биохимии при изучении состава и строения белков.

Таблица 35. Некоторые представители α -аминокислот

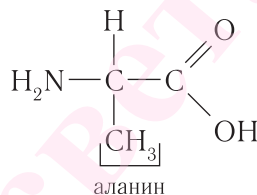
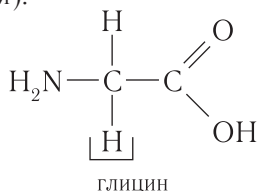
Название (тривиальное)	Сокращенное обозначение	Структурная формула
Глицин	Gly	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Аланин	Ala	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Серин	Ser	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Цистеин*	Cys	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Валин*	Val	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Фенилаланин*	Phe	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Тирозин	Tyr	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Лизин*	Lys	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Глутаминовая кислота	Glu	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Организм человека не способен синтезировать десять из двадцати аминокислот, остатки которых входят в состав собственных белков. Эти кислоты называются *незаменимыми*. Они должны поступать в организм вместе с пищей. Знаком * в таблице 35 отмечены четыре из десяти незаменимых для человека аминокислот.

Обращаем ваше внимание на то, что формулы аминокислот даны в ознакомительном плане и не требуют запоминания.

α -Аминокислоты классифицируют в зависимости от свойств боковой группы — заместителя R (см. общую формулу α -аминокислот). Этот заместитель может иметь нейтральную, основную или кислотную природу.

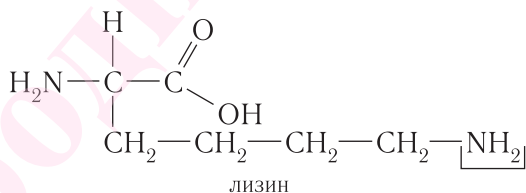
Аминокислоты с неполярными заместителями R (нейтральная природа заместителя):



Аминокислоты с кислотными боковыми группами R:

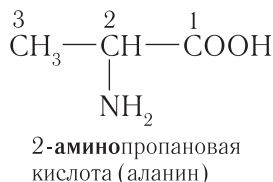
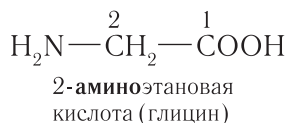


Аминокислоты с основными боковыми группами R:

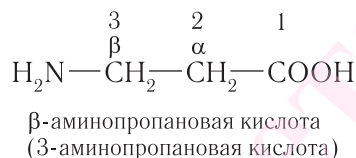
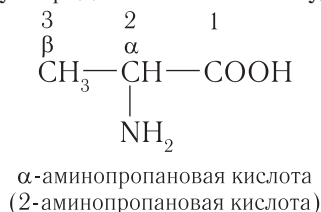


Номенклатура и изомерия

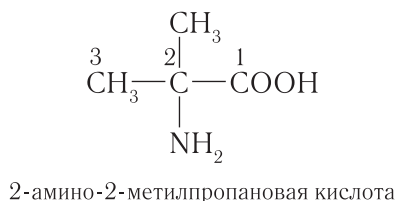
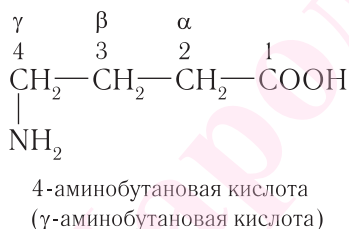
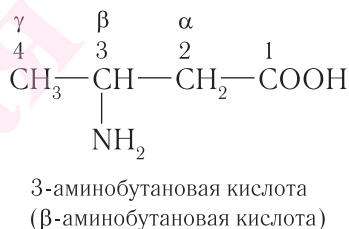
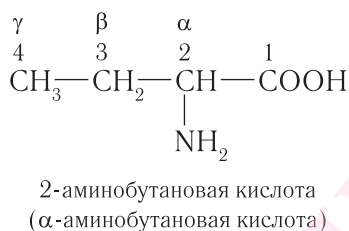
По систематической номенклатуре ИЮПАК названия аминокислот производят от названий соответствующих карбоновых кислот с добавлением префикса **амино-**, а нумерация атомов углерода производится, начиная с атома углерода карбоксильной группы:



Взаимное расположение обеих функциональных групп в углеродной цепи обозначают обычно цифрами, а в некоторых случаях буквами греческого алфавита: α (альфа), β (бета), γ (гамма) и т. д. Греческая буква при атоме углерода обозначает его удаленность от карбоксильной группы:



Структурная изомерия аминокислот обусловлена *взаимным расположением аминогруппы и карбоксильной группы* в открытой углеродной цепи и *различным строением углеродного скелета*. Например, 2-аминобутановая, 3-аминобутановая, 4-аминобутановая и 2-амино-2-метилпропановая кислота — изомеры аминокислот состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$:



Физические свойства

Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и малорастворимые в органических (неполярных) растворителях. Многие из них имеют сладкий вкус.

Аминокислоты хорошо кристаллизуются, имеют высокую плотность и высокие температуры плавления, например для серина температура плавления -253°C , для лейцина — -337°C .

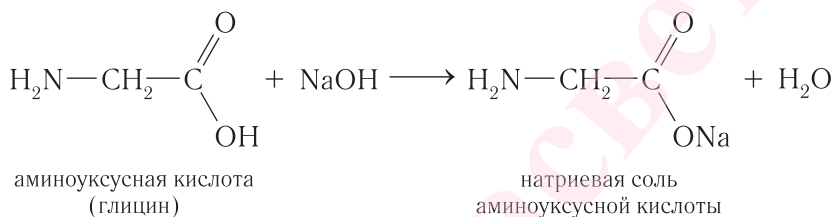
Химические свойства α-аминокислот

Химические свойства α-аминокислот определяются функциональными группами противоположного характера: карбоксильной группой с кислотными свойствами и аминогруппой с основными свойствами. Аминокислоты реагируют как с основаниями, так и с кислотами, проявляя при этом *амфотерные свойства*.

Рассмотрим химические свойства α-аминокислот на примере глицина.

1) Реакция по карбоксильной группе

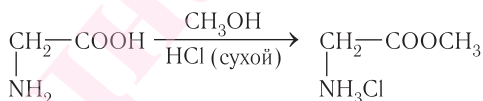
Как кислоты аминокислоты реагируют с основаниями с образованием солей:



Для аминокислот, аминогруппа которых защищена солеобразованием, реакции по карбоксильной группе протекают аналогично превращениям карбоновых кислот. Аминокислоты легко образуют соли, сложные эфиры.



Реакция аминокислот со спиртами в присутствии сухого хлороводорода (HCl) приводит к образованию сложных эфиров аминокислот в виде соли по аминогруппе:



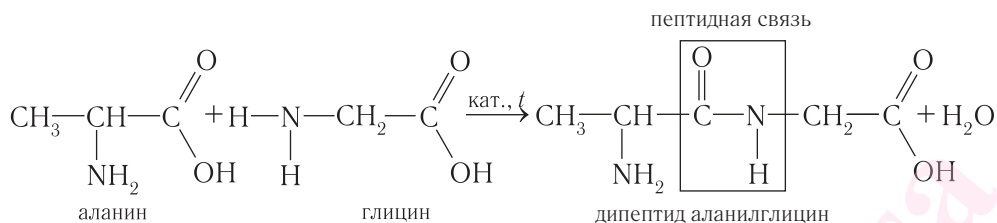
2) Реакции аминогруппы

Реакции аминогруппы аминокислот аналогичны превращениям аминов. Как амины аминокислоты взаимодействуют с сильными минеральными кислотами, присоединяя протон:



3) Специфические свойства

Важнейшее свойство аминокислот — их способность взаимодействовать друг с другом. При определенных условиях карбоксильная группа одной молекулы аминокислоты может реагировать с аминогруппой другой молекулы. При этом отщепляется молекула воды и образуется соединение, в котором остатки аминокислот связаны так называемой *пептидной связью* —CO—NH—. Продукт реакции называют *дипептидом*. Например:



Группу атомов $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$, образующуюся при взаимодействии молекул

аминокислот, называют *пептидной* или *амидной*.

Шаростержневая модель молекулы дипептида аланилглицина приведена на рисунке 98.

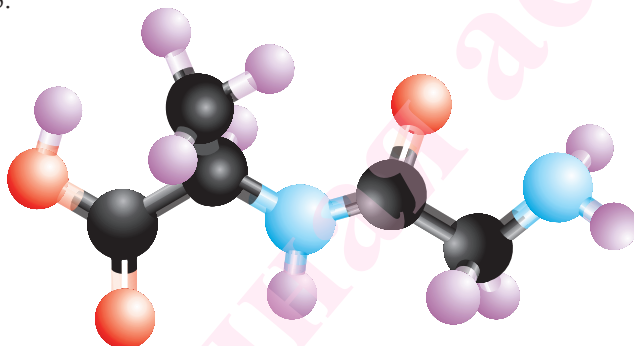


Рис. 98. Шаростержневая модель молекулы дипептида

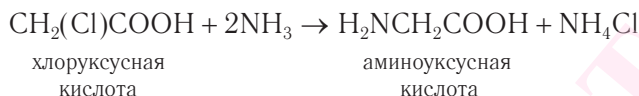
Дипептид так же, как и аминокислота, содержит две функциональные группы — аминогруппу и карбоксильную группу и может реагировать еще с одной молекулой аминокислоты с образованием *трипептида*. В процессе дальнейшей реакции могут быть получены *тетра-*, *пентапептиды* и т. д., вплоть до образования *полипептида*. Природные полипептиды называют *белками*. Термин *пептид* предложен Э. Фишером. К пептидам относятся органические вещества, молекулы которых построены из остатков α -аминокислот, соединенных в цепь пептидными связями $-\text{CO}-\text{NH}-$.



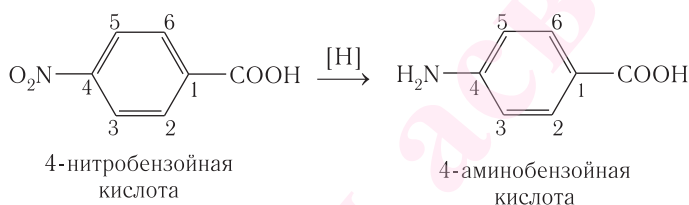
Многие пептиды, состоящие даже из небольшого числа аминокислотных остатков, являются биологически активными веществами. Так, трипептид *глутатион* относится к группе гормонов, ответственных за детоксикацию чужеродных соединений в организме человека. В состав этого гормона входят остатки аланина, цистеина и глутаминовой кислоты. Гормон *окситоцин* — нонапептид, вызывающий сокращение гладких мышц, содержит остатки девяти аминокислот.

Получение. Применение

Синтетически α -аминокислоты можно получать различными способами. Общим *лабораторным* способом синтеза α -аминокислот является реакция аммиака с α -галогензамещенными карбоновыми кислотами. При этом галоген замещается на аминогруппу:



Ароматические аминокислоты получают при восстановлении нитропроизводных ароматических кислот по реакции Зинина:



Природные α -аминокислоты (а точнее, их смесь) можно получить гидролизом белков.

Аминокислоты, необходимые для построения белков организма, человек получает в составе белковой пищи. Некоторые аминокислоты используют как лекарственные средства в *медицине*, в пищевой промышленности, как пищевые добавки (например, натриевая соль глутаминовой кислоты со вкусом мяса и др.). Применяют аминокислоты в фармацевтической промышленности, в производстве красителей, пластмасс, синтетических волокон (капрон, нейлон).

Аминокислоты — это органические амфотерные соединения, содержащие в составе молекул две различные функциональные группы: карбоксильную группу и аминогруппу. Они проявляют как кислотные, так и основные свойства.

Для аминокислот характерна структурная изомерия (изомерия углеродного скелета и изомерия, обусловленная взаимным расположением аминогруппы и карбоксильной группы в открытой углеродной цепи).

Аминокислоты способны взаимодействовать друг с другом с образованием пептидов.

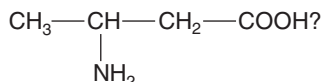
α -Аминокислоты и их производные имеют важнейшее биологическое значение для жизнедеятельности человека.

Вопросы и задания

1. Какие соединения называются: а) аминокислотами; б) α -аминокислотами? Какие функциональные группы содержатся в их молекулах?

2. Составьте структурные формулы простейшей α -аминокислоты — глицина и ее гомолога — аланина. Приведите названия аминокислот по систематической номенклатуре.

3. Какие из названий — β -аминобутановая кислота, 2-аминобутановая кислота, 3-аминобутановая кислота, аминобутановая кислота — соответствуют аминокислоте:

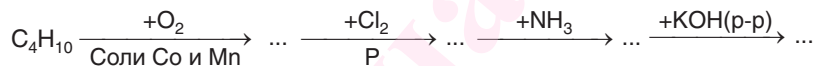


4. Докажите, что аминокислоты: а) 2-амино-2-метилпропановая и 2-аминобутановая; б) β -аминопентановая и 2-аминопентановая — являются изомерами.

5. Сколько изомерных дипептидов можно получить из двух аминокислот — глицина и аланина? При помощи какой связи соединены аминокислотные остатки в пептидах?

6. Составьте условные буквенные модели возможных изомерных трипептидов, содержащих по одному остатку глицина (G), аланина (A) и валина (V). Укажите число возможных изомеров.

7. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



8. Составьте уравнения реакций, в результате которых можно осуществить превращение этилена в аминокислоту.

9. Рассчитайте массу соли, образующейся при взаимодействии раствора аминокислоты массой 90 г с массовой долей аминокислоты, равной 0,25, и раствора гидроксида натрия, содержащего щелочь химическим количеством 0,375 моль.

10. Водный раствор аминокислоты и уксусной кислот массой 50 г для солеобразования требует хлороводород объемом (н. у.) 5,376 дм³ и гидроксид натрия массой 17,6 г. Рассчитайте массовую долю уксусной кислоты в первоначальном растворе.

§ 54. Полиамидные волокна. Капрон

Как вам известно, некоторые высокомолекулярные соединения могут использоваться для получения химических волокон — искусственных и синтетических (см. рис. 77).

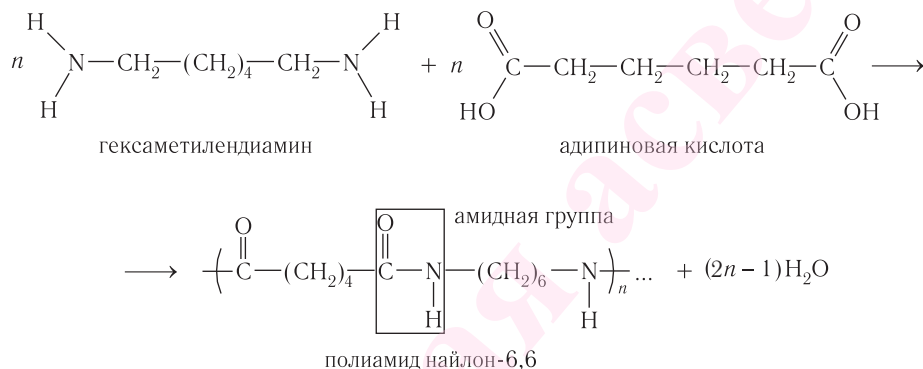
Искусственные волокна, например ацетатные, получают на основе природных высокомолекулярных соединений, главным образом целлюлозы. Син-

ную структуру. На рисунке 99, а приведена модель фрагмента макромолекулы капрона.

Полимер представляет собой смолу, из расплава которой формуют волокна так же, как и полиэфирное волокно лавсан. Капроновые волокна вытягивают, после чего они становятся высокопрочными. Прочность волокон объясняется образованием межмолекулярных водородных связей.



К полиамидным волокнам относится **найлон-6,6** (рис. 99, б), который получают поликонденсацией гексаметилендиамина и адипиновой кислоты:

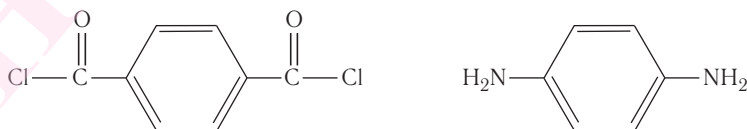


Свойства волокна капрон. Применение

Капроновые волокна отличаются высокой прочностью, устойчивостью к истиранию, не впитывают влагу. Поэтому они применяются для получения различных видов ткани, из которых изготавливают одежду, искусственный мех, ковровые изделия, кордную ткань. Из капроновой смолы получают пластмассы для изготовления различных деталей машин и других предметов.



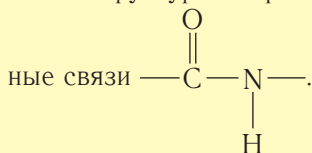
К полиамидным волокнам относится также **кевлар**, образующийся из дихлорангидрида терефталевой кислоты и *p*-фенилендиамина:



Кевлар находит применение при изготовлении пуленепробиваемых жилетов, сверхлегких летательных аппаратов и т. д. Прочность кевлара в 5 раз выше прочности стали и в 10 раз выше прочности алюминия (на одну массу).

Волокно капрон относится к синтетическим полиамидным волокнам.

В структуре макромолекул полиамидных полимеров содержатся амид-



Капроновые волокна отличаются высокой прочностью и используются для производства разнообразных тканей и изделий.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте физические свойства волокна капрон.
2. Почему полимер капрон относят к высокомолекулярным синтетическим соединениям?
3. Приведите названия веществ, которые используют для получения полимеров капрона и лавсана, и названия групп атомов, связывающих остатки мономеров в полимерной цепи.
4. Укажите названия реакций, схемы которых приведены, и названия основного продукта:
 - а) 6-аминогексановая кислота $\rightarrow \dots + \text{вода}$;
 - б) целлюлоза + уксусная кислота $\rightarrow \dots + \text{вода}$;
 - в) терефталевая кислота + этиленгликоль $\rightarrow \dots + \text{вода}$.
5. Выберите из приведенных названий — полиэфирное, полиамидное, высокомолекулярное, искусственное, синтетическое, химическое — те, которые характеризуют волокно: а) капрон; б) триацетатное.
6. Как практически можно отличить: а) ткани, изготовленные из капрона и лавсана; б) волокно капрон от волокна лавсан?
7. Укажите названия веществ, в структуре которых имеются амидные связи: ацетатное волокно, капрон, лавсан, целлюлоза, капролактамы, нейлон, крахмал, аланин.
8. Определите среднюю степень полимеризации в образце полимера капрона, средняя относительная молекулярная масса которого равна 192 100.
9. Для производства полиамида капрона затратили 6-аминогексановую кислоту массой 288 200 кг и получили полимер с выходом продукта, равным 0,92. Рассчитайте массу продукта реакции.
10. На заводе «Химволокно» получили волокно капрон массой 1 005 700 кг. Рассчитайте массу хлопка, необходимого для производства хлопчатобумажного волокна, в котором общее число структурных звеньев будет такое же, как в указанной массе волокна капрон. Со скольких гектаров необходимо собрать этот хлопок, если известно, что урожай чистого хлопка с одного гектара составляет 320 кг?

§ 55. Белки

Белки входят в состав всех живых организмов и выполняют важнейшие функции в обеспечении жизнедеятельности всего живого на Земле.

Белки содержатся в ядре и протоплазме всех растительных и животных клеток. Они составляют основу костной и соединительных тканей человека и животных, а также основу шерсти, роговых образований. Белки есть в коже, крови, нервных тканях. Содержание белков в пересчете на сухое вещество в растительных организмах достигает в среднем 15 %, а в животных — 50 %.



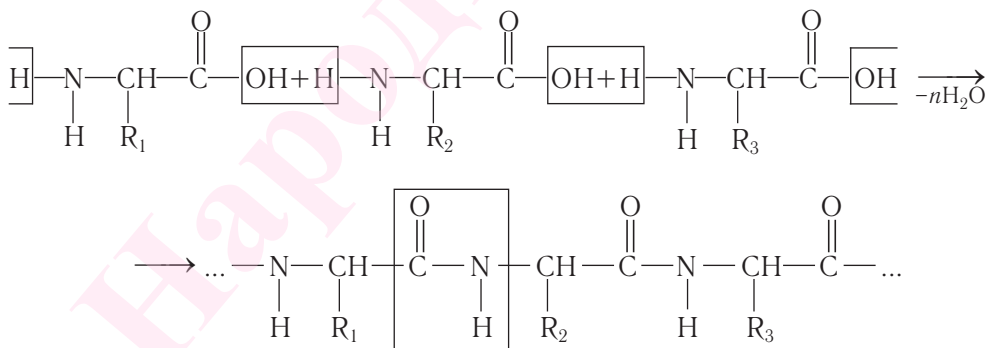
В основе важнейших процессов жизнедеятельности живого организма лежит функционирование белков. Белки выполняют разнообразные биологические функции: каталитические (*ферменты*), регуляторные (*гормоны*), структурные (*коллаген*), двигательные (*миозин*), транспортные (*гемоглобин*), защитные (*интерферон*), запасные (*казеин*) и др. Среди белков встречаются антибиотики и вещества, оказывающие токсическое действие.

Строение



Белки — это природные высокомолекулярные соединения, полипептиды, построенные из остатков α -аминокислот.

Практически все белки построены из 20 видов α -аминокислот (см. табл. 35), связь между которыми осуществляется за счет карбоксильной группы одной аминокислоты и аминогруппы другой аминокислоты. Образование макромолекул белка схематично может быть представлено так:



В белковых молекулах остатки аминокислот связаны *пептидной связью* —CO—NH—.



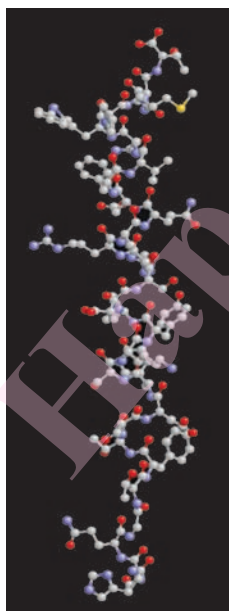
В начале XX в. немецкий химик Э. Фишер доказал, что белки построены из остатков α -аминокислот, связанных пептидной связью.

Белковая молекула может содержать от одной до нескольких сотен, а иногда и более тысячи аминокислотных остатков, поэтому относительные молекулярные массы белков могут составлять от нескольких десятков тысяч до десятков миллионов.

Молекулы многих белков имеют не только значительные относительные молекулярные массы, но и большие размеры (табл. 36).

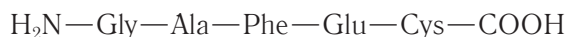
Таблица 36. Относительные молекулярные массы и размеры молекул некоторых белков

Название белка	Относительная молекулярная масса	Размер, нм
β-Липопротеид сывороточный	1 300 000	18,5 · 18,5
Коллаген	350 000	1,4 · 300
γ-Глобулин сывороточный	300 000	4,4 · 28,5
Фибриноген	450 000	4,70
Пепсин	35 000	3,7 · 7,4
Рибонуклеаза	13 000	2,9 · 4,5



Различают три уровня организации белковых молекул — *первичную, вторичную, третичную* структуры.

Каждый индивидуальный белок имеет свою строгую последовательность аминокислотных остатков. Последовательность аминокислотных остатков в линейной полипептидной цепи называют **первичной структурой** молекулы белка. Такая структура определяет порядок повторяемости аминокислотных остатков и выражает химическое строение белков, например:



Возможности образования различных первичных структур неисчислимы. В организме человека большинство белков содержит сотни аминокислотных остатков. В настоящее время расшифрована первичная структура значительного числа белков, в том числе и очень сложного строения (рис. 100),

Рис. 100. Модель молекулы инсулина

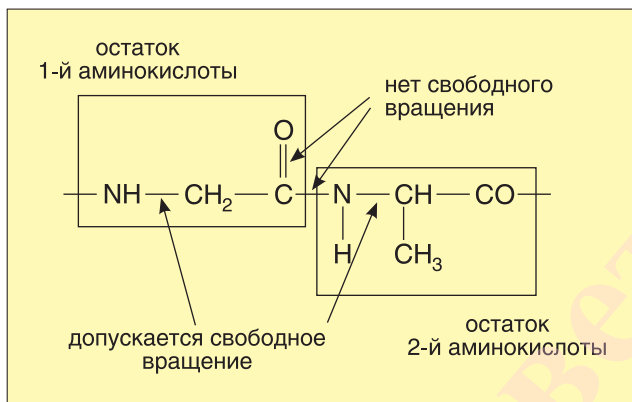


Рис. 101. Схема участка полипептидной цепи

содержащих 1400 и более аминокислотных остатков. Первый белок, у которого была расшифрована первичная структура (1955), — *инсулин*, гормон, регулирующий содержание глюкозы в крови. Инсулин содержит всего 51 аминокислотный остаток, но на установление его структуры потребовалось почти десять лет.

Полипептидная цепь обычно свернута в спираль. Несмотря на плоскую жесткую структуру пептидной связи, в полипептидной цепи имеются места, допускающие свободное вращение вокруг одинарных связей (рис. 101). Благодаря этому в результате изгибания и сворачивания полипептидной цепи возможно взаимодействие между ее отдельными участками. Это взаимодействие приводит к образованию водородных связей между группами $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{NH}-$, которые регулярно чередуются вдоль оси спирали. Водородные связи между этими группами способствуют образованию регулярной спиралевидной структуры, которая и называется **вторичной структурой** белковой молекулы (рис. 102). В одном витке α -спирали укладывается четыре аминокислотных остатка.

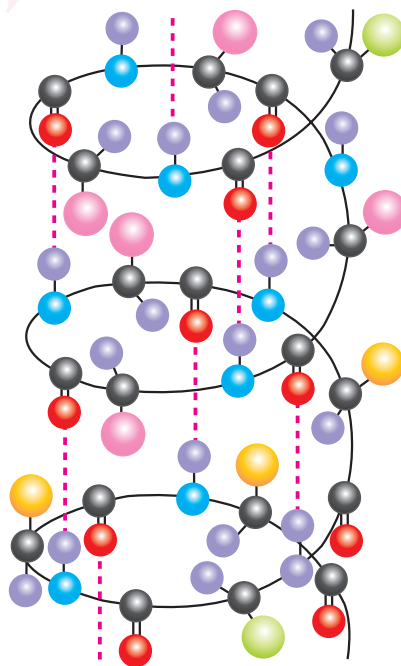


Рис. 102. Схематичное изображение вторичной структуры белка



Лайнус Карл Полинг
(1901—1994)

Американский химик. Один из авторов модели альфа-спирали молекулы белка. Нобелевский лауреат (1954) за исследование природы химической связи. Нобелевский лауреат премии Мира (1962) за вклад в борьбу против атмосферных испытаний ядерного оружия.

В расшифровке вторичной структуры белков принимали участие многие выдающиеся ученые различных стран. В середине XX в. было доказано существование в белке вторичной структуры, в том числе α -спирали, предсказанной Л. Полингом, который за исследование природы химической связи в 1954 г. получил Нобелевскую премию.



В процессе закручивания полипептидной цепи в спираль функциональные группы —SH , —OH , —NH_2 , —COOH могут строго определенным способом взаимодействовать между собой с образованием дисульфидных —S—S— , сложнэфирных и других мостиков. Кроме того, между карбонильными и аминогруппами, а также с участием обеих групп и молекул воды возникают водородные связи. В результате этого спираль как бы изгибается, происходит стабилизация структуры, напоминающей по форме клубок. Такая структура называется **третичной** (рис. 103), именно она обуславливает специфическую биологическую активность белковой молекулы.



Рис. 103. Схематичное изображение третичной структуры белка

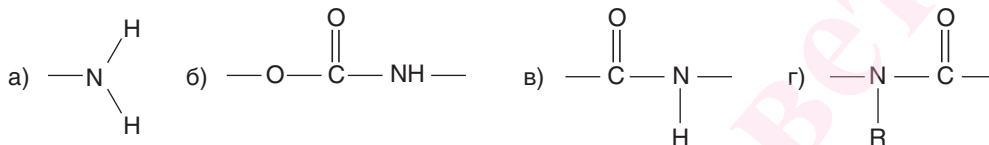
Белки — природные высокомолекулярные полипептиды, построенные из остатков α -аминокислот, соединенных пептидной связью.

Каждый индивидуальный белок характеризуется специфической последовательностью остатков α -аминокислот и индивидуальной пространственной структурой.

Различают первичную, вторичную, третичную структуры белков.

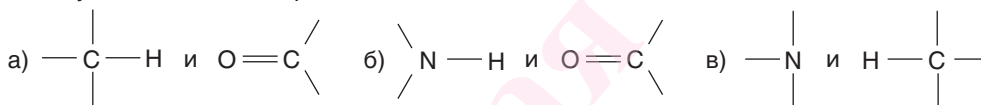
Вопросы и задания

1. Какие вещества называют белками? Какие низкомолекулярные вещества служат мономерами для построения белковых молекул?
2. Что называется первичной структурой белка? Приведите названия нескольких аминокислот, остатки которых входят в состав белковых молекул.
3. Какой химической связью в полимерной цепи белков связаны друг с другом соседние остатки аминокислот?
4. Укажите среди приведенных групп атомов пептидную группу:



Назовите вещества, в молекулах которых содержится пептидная группа.

5. Что называется вторичной структурой белка? Какую роль играют различные виды химических связей в формировании вторичной структуры белковых молекул?
6. Укажите группы атомов, между которыми в полипептидной цепи белковых молекул возникают водородные связи:



7. Охарактеризуйте состав простых и сложных белков.
8. Выберите верные утверждения:
 - а) при образовании первичной структуры белка важнейшим видом связи является водородная связь;
 - б) белками называются природные полимеры, молекулы которых построены из остатков α -аминокислот;
 - в) спиралевидное состояние полипептидной цепи является вторичной структурой белка;
 - г) в полимерной цепи белков соседние остатки аминокислот связаны друг с другом пептидной связью;
 - д) сложные белки (протеиды) состоят только из остатков α -аминокислот.
9. В состав молекулы белка входят 12 остатков α -аминокислот, содержащих по одному атому серы. Массовая доля серы в белке равна 0,028. Рассчитайте относительную молекулярную массу белка.

§ 56. Свойства белков

Физические свойства

Различают белки *твердые, жидкие, полужидкие* (студнеобразные). Твердые белки нерастворимы в воде и солевых растворах. Жидкие и полужидкие белки растворяются в воде и солевых растворах. Растворимость белков также

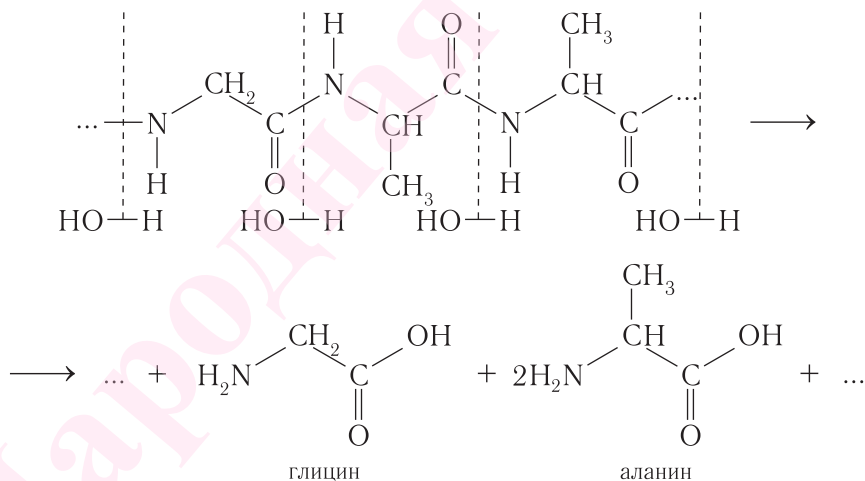
связана с их молекулярной массой и строением. Белки, имеющие небольшую массу, растворяются в воде лучше. Примером может быть белок *альбумин*, содержащийся в яичном белке.



Белки принято подразделять по их растворимости на *глобулярные* (от лат. globulus — шарик) — растворимые в воде или образующие в ней коллоидные растворы, например такие белки, как *гемоглобин*, *ферменты*, многие *гормоны*, и *фибриллярные* (от лат. fibrilla — волоконец, ниточка) — нерастворимые в воде, например такие белки, как *коллагены* (белки, содержащиеся в коже и соединительных тканях), *эластины* (белки, содержащиеся в легких, артериях), *кератины* (белки, содержащиеся в волосах, ногтях).

Химические свойства

1) Важное свойство белка — способность **подвергаться гидролизу**. Ферментативный, кислотный или щелочной гидролиз белков проходит последовательно с образованием полипептидов и затем пептидов все меньшей молярной массы, а далее аминокислот, из которых построен индивидуальный белок. Рассмотрим для примера схему гидролиза участка молекулы белка:



В процессе гидролиза разрушаются все пептидные связи белковых молекул. Это процесс, обратный процессу синтеза белков. Белки пищи в желудке и кишечнике подвергаются гидролизу до аминокислот под действием ферментов.

2) При действии сильных кислот, щелочей, солей тяжелых металлов, радиации и нагревании происходит разрушение пространственной структуры белка с сохранением его первичной структуры, т. е. без разрыва пептидных связей. Это явление называют **денатурацией** (слово «денатурация» происходит от лат.

denature, de — отделение и nature — природа). Один из примеров денатурации белка известен практически каждому человеку. Это пример «свертывания» яичных белков при варке яиц (рис. 104). В процессе денатурации белок теряет свойственные ему качества. Денатурация белка, как правило, процесс необратимый.

3) При сильном нагревании может происходить не только денатурация, но и разложение молекул белка с образованием летучих веществ, обладающих специфическим запахом.

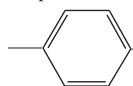


Рис. 104. Денатурация белка: а — белок до денатурации; б — денатурированный белок



Белки горят с образованием азота, углекислого газа, воды, а также некоторых других веществ. Горение белков сопровождается характерным запахом жженных перьев. Если сжигать шерстяные или шелковые нити, то на конце нити образуется шарик черного цвета, который легко растирается в порошок.

4) Белки дают ряд цветных реакций, обусловленных наличием в их составе определенных аминокислотных остатков или химических группировок ($-\text{SH}$,



и др.).

К важнейшим цветным реакциям относится универсальная

биуретовая реакция. Если к раствору любого белка в щелочной среде прилить раствор соли двухвалентной меди, то наблюдается сине-фиолетовое окрашивание, указывающее на наличие в белках пептидных связей (рис. 105, а).

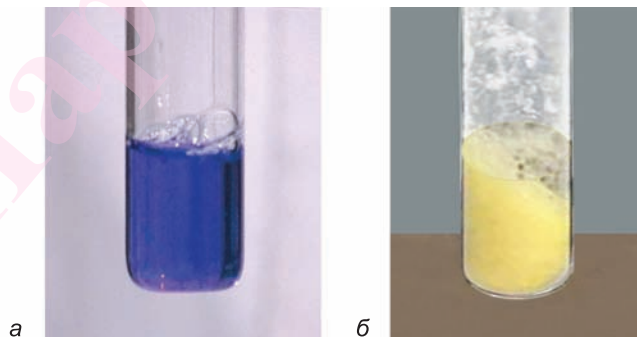


Рис. 105. Биуретовая (а) и ксантопротеиновая (б) реакции белков

Биуретовая реакция может использоваться не только для *качественного обнаружения* белков в растворе, но также для определения концентрации белков.

Существует также несколько специфических цветных реакций, указывающих на наличие в составе остатков аминокислот белка конкретных *группировок* атомов. Так, если раствор белка обработать концентрированной *азотной* кислотой, то появится желтая окраска. Эта реакция доказывает наличие бензольных колец в остатках аминокислот и называется **ксантопротеиновой** (от греч. ксантос — желтый) (рис. 105, б).

Роль белков как питательных веществ

В организме человека содержатся тысячи различных индивидуальных белков, которые синтезируются в организме и отличаются по структуре от белков, поступающих с пищевыми продуктами. Основой для синтеза индивидуальных белков являются те аминокислоты, из остатков которых состоят белки пищи.

Под влиянием ферментов, содержащихся в желудке и кишечнике, белки пищи подвергаются гидролизу. Конечным результатом гидролиза являются аминокислоты. Эти аминокислоты через лимфу поступают в кровь, которая доставляет их во все ткани и клетки организма. Некоторые аминокислоты, необходимые человеку для синтеза *собственных* белков и не содержащиеся в пищевых продуктах, могут синтезироваться из других, близких по строению, аминокислот. Но существует десять аминокислот, которые организм человека не может синтезировать из других, поэтому они должны обязательно поступать с белком пищи. Такие кислоты получили название **незаменимые**. К ним относятся *фенилаланин, треонин, лизин, валин, метионин, лейцин, изолейцин, триптофан, гистидин и аргинин*.

Большая часть аминокислот расходуется на синтез собственных белков человека, который происходит с поглощением энергии под действием специфических ферментов. Часть аминокислот подвергается постепенному распаду и окислению. Эти процессы идут с выделением энергии.

Различают белки твердые, жидкие, полужидкие.

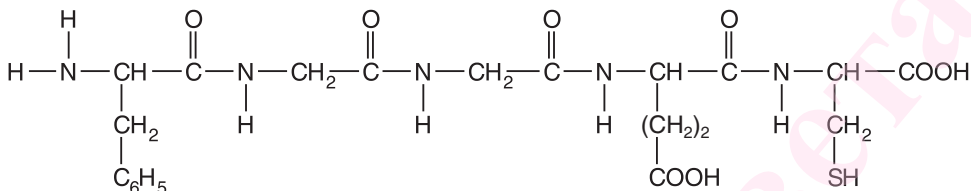
Белки подвергаются гидролизу, денатурации; им свойственны цветные реакции, по которым можно качественно различать белки.

Белковая пища должна обязательно входить в ежедневный рацион питания человека, так как продукты ее гидролиза — аминокислоты — являются основой синтеза индивидуальных специфических белков человека.

Вопросы и задания

1. Приведите классификацию белков по степени их растворимости и агрегатному состоянию.

2. Напишите формулы и названия аминокислот, образующихся при гидролизе следующего пентапептида, используя для этого данные таблицы 35:



3. Рассчитайте массу воды, которая потребуется для гидролиза пентапептида химическим количеством 100 моль.

4. Белки являются одним из важнейших компонентов пищи человека. Приведите название реакции, которая лежит в основе усвоения белка в желудочно-кишечном тракте. При усвоении еще каких органических веществ, содержащихся в продуктах питания, протекает аналогичная реакция?

5. Какие изменения происходят с белком при действии на него сильных кислот или щелочей? Длительном нагревании?

6. Какое из приведенных утверждений верно описывает денатурацию, какое — гидролиз белков:

а) происходит расщепление полипептидной цепи с образованием смеси аминокислот;

б) происходит частичное или полное разрушение пространственной структуры белков при сохранении первичной структуры?

7. Назовите известные вам качественные реакции на белки. С помощью каких реагентов они проводятся и каким визуальным эффектом сопровождаются?

8. Предложите простой способ, с помощью которого можно отличить друг от друга нити шерстяные, вязкие и синтетические.

9. В пяти пронумерованных пробирках находятся водные растворы следующих веществ: 1 — белка; 2 — метиламина; 3 — глюкозы; 4 — глицерина; 5 — глутаминовой кислоты. С помощью каких реакций можно доказать, что указанное вещество находится в пробирке? Предложите наиболее рациональный путь определения веществ.

10. Определите молярную массу дипептида, при полном гидролизе которого массой 70,4 г образовалась смесь аминокислот массой 77,6 г.

Лабораторный опыт 10

Свойства белков: денатурация, цветные реакции

1. Налейте в пробирку раствор куриного белка объемом 2—3 см³. Рассмотрите содержимое пробирки и сделайте вывод о растворимости белка в воде.

Медленно нагревайте раствор в пламени спиртовки. Наблюдайте, что при этом происходит.

2. После охлаждения содержимого пробирки прилейте в нее воду объемом 1—2 см³. Наблюдайте, растворяется ли в воде осадок, полученный после нагревания белка.

3. Прокипятите в пробирке с водой небольшой кусочек мяса. Проведите характерную реакцию на белки. Для этого отлейте в другую пробирку раствор белка объемом примерно 1 см³ и добавьте к нему щелочь равного объема и несколько капель раствора сульфата меди(II) до появления сине-фиолетового окрашивания.

Практическая работа 4

Решение экспериментальных задач

Вариант 1

Задача 1. Докажите опытным путем, что в растительном масле в молекулах триглицеридов содержатся остатки ненасыщенных карбоновых кислот.

Задача 2. Докажите опытным путем, что в составе молекул глицерина отсутствует альдегидная группа.

Задача 3. В трех пронумерованных пробирках находятся бесцветные растворы белка, глюкозы и карбоновой кислоты. Определите опытным путем каждое из трех предложенных вам веществ.

Задача 4. Опишите теоретически, какие реакции необходимо провести, чтобы доказать, что анилин обладает основными свойствами.

Вариант 2

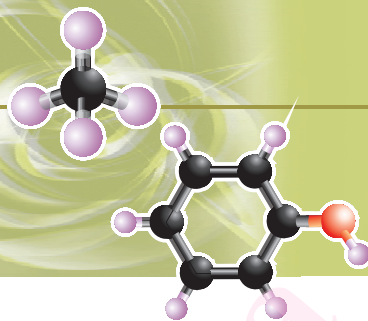
Задача 1. Докажите опытным путем, что выданный вам прозрачный раствор содержит белок.

Задача 2. Докажите опытным путем, что в составе молекул глюкозы имеются функциональные группы двух различных видов.

Задача 3. В трех пронумерованных пробирках находятся бесцветные растворы мыла, глицерина и крахмального клейстера. Определите опытным путем каждое из трех предложенных веществ.

Задача 4. Опишите теоретически, какие реакции необходимо провести, чтобы доказать, что аминокислота относится к амфотерным соединениям.

Обобщение и систематизация знаний по органической химии



§ 57. Классификация и номенклатура органических соединений.

Классы органических соединений

Классификация органических соединений

Органические соединения в зависимости от состава и строения разделяют на углеводороды и их производные, в которых атом водорода замещен на функциональную группу.

В зависимости от строения углеродного скелета органические соединения разделяют на *ациклические (алифатические)* и *циклические*. К ациклическим относят органические соединения с открытой цепью атомов углерода.

Углеводороды в зависимости от типа углерод-углеродных связей разделяют на *насыщенные* (с одинарными связями), *ненасыщенные* (с кратными связями) и *ароматические* (табл. 37).

Таблица 37. Классификация углеводородов

Тип химической связи	Класс	Общая формула	Название простейшего представителя	Структурная формула простейшего представителя
Одинарная	Алканы	C_nH_{2n+2}	Метан	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$
Одинарная	Циклоалканы	C_nH_{2n}	Циклопропан	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2-CH_2 \end{array}$
Двойная	Алкены	C_nH_{2n}	Этен	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$
Двойные	Диены	C_nH_{2n-2}	Бутадиен-1,3	$\begin{array}{c} H & & & & H \\ & \diagdown & & / & \\ & C=CH-CH=C & \\ & / & & \diagdown & \\ H & & & & H \end{array}$

Продолжение

Тип химической связи	Класс	Общая формула	Название простейшего представителя	Структурная формула простейшего представителя
Тройная	Алкины	C_nH_{2n-2}	Этин	$H-C \equiv C-H$
Особая	Арены	C_nH_{2n-6}	Бензол	

Номенклатура углеводов

1. Названия насыщенных углеводов с **неразветвленной цепью** от C_5 и выше по систематической номенклатуре образуют из греческих названий чисел и добавлением суффикса **-ан**. Присутствие двойной связи указывается изменением суффикса **-ан** на **-ен**; тройной связи — изменением суффикса **-ан** на **-ин**. Цифру, указывающую атом углерода, за которым следует кратная связь, по номенклатуре ИЮПАК записывают после суффикса.

2. Названия классов углеводов с одинарными связями — **алканы** и **циклоалканы**, с двойными — **алкены**, с тройными — **алкины**.

3. Соединения с **разветвленной цепью** углеродных атомов рассматривают как производные углеводов с неразветвленной цепью. Основу названия определяет наиболее длинная цепь атомов углерода, а для ненасыщенных углеводов эта цепь должна содержать кратную связь.

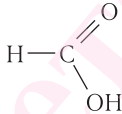
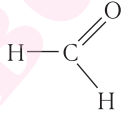
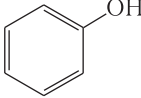
4. Цепь нумеруют арабскими цифрами, начиная с того конца, ближе к которому находится **заместитель**; при наличии кратных связей наименьший номер должен получить атом углерода, за которым следует кратная связь.

5. Во всех случаях записи названий веществ предпочтительнее использовать заместительную номенклатуру ИЮПАК, а названия заместителей приводить в алфавитном порядке с указанием их положения.

6. Основу названия ароматических соединений составляет слово «бензол», к которому в виде префикса добавляют название заместителя. Наличие в кольце бензола нескольких заместителей указывают цифрами, причем нумерацию атомов углерода кольца производят таким образом, чтобы при выборе из нескольких вариантов первая отличающаяся цифра положения заместителя была наименьшей.

Соединения, содержащие функциональные группы, приведены в таблице 38.

Таблица 38. Классификация соединений с функциональными группами

Класс	Общая формула	Название простейшего представителя	Структурная формула простейшего представителя
Карбоновые кислоты	$C_nH_{2n+1}COOH$	Метановая кислота	
Альдегиды	$C_nH_{2n+1}CHO$	Метаналь	
Спирты	$C_nH_{2n+1}OH$	Метанол	H_3C-OH
Фенолы	$Ph-OH$	Фенол	
Амины	$C_nH_{2n+1}NH_2$	Метанамин	H_3C-NH_2
α -Аминокислоты	$R-CH(NH_2)-COOH$	Глицин	H_2N-CH_2-COOH

Номенклатура соединений, содержащих функциональные группы

1. Названия соединений образуют добавлением к названию соответствующего насыщенного углеводорода **суффикса**, характеризующего функциональную группу:

карбоксильная группа — **-овая кислота**;

альдегидная группа — **-аль**;

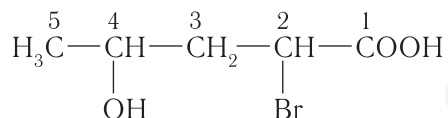
гидроксильная группа — **-ол**;

аминогруппа — **-амин**.

2. Нумерацию углеродных атомов в случае альдегидов и карбоновых кислот начинают с атома углерода функциональной группы; в других случаях атом углерода, с которым связана функциональная группа, должен получить наименьший номер.

3. В приведенной таблице функциональные группы расположены по старшинству, начиная с карбоксильной группы, которая является самой старшей. Самая младшая группа — аминогруппа.

Если в соединении присутствуют две различные функциональные группы, в суффиксе должно быть название только старшей функциональной группы; название другой функциональной группы должно находиться в префиксе как название заместителя (префикс для гидроксильной группы — **гидрокси**; аминогруппы — **амино**). Например, соединение



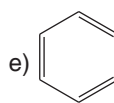
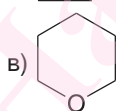
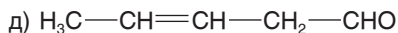
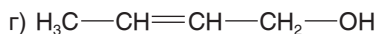
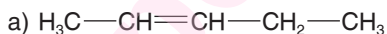
называют 2-бром-4-гидроксипентановой кислотой.

Органические соединения в зависимости от строения углеводородной цепи можно разделить на ациклические и циклические; в зависимости от наличия функциональных групп — на углеводороды и функциональные производные углеводородов.

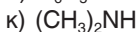
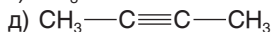
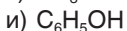
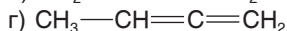
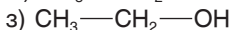
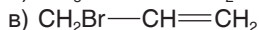
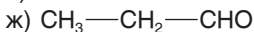
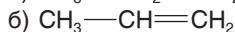
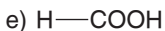
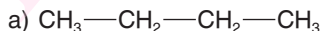
Во всех случаях записи названий веществ предпочтительнее использовать заместительную номенклатуру.

Вопросы и задания

1. Приведите классификацию органических соединений в зависимости от строения углеродного скелета.
2. На основании каких признаков классифицируют углеводороды?
3. Какие из приведенных соединений относят к алифатическим органическим соединениям?



4. Приведите названия веществ по номенклатуре ИЮПАК:



5. Напишите структурные формулы и названия трех соединений различных классов по номенклатуре ИЮПАК.

6. Запишите функциональные группы, в которых массовые доли кислорода равны соответственно 0,94; 0,55; 0,71.

§ 58. Многообразие органических соединений

Многообразие органических соединений

В настоящее время известно более 60 млн органических соединений природного и синтетического происхождения, что намного превышает число неорганических веществ. Многообразие органических соединений объясняется *существованием* большого числа *различных классов органических соединений* и *явлением изомерии*.

Изучая **углеводороды** — вещества, образованные только двумя элементами, вы познакомились с несколькими классами углеводородов (*алканами, алкенами, алкинами, алкадиенами, аренами*), представленными большим числом соединений. Многообразие углеводородов не исчерпывается только изученными примерами. Например, в молекулах *ненасыщенных углеводородов* могут содержаться несколько тройных связей или содержаться одновременно двойные и тройные связи. Существуют также разнообразные карбоциклические, ароматические соединения и др. *Существование* разнообразных углеводородов обусловлено, прежде всего, свойством *атомов углерода* образовывать цепи, циклы, различные химические связи — одинарные, кратные.

Кроме углеводородов, в природе существуют различные **функциональные производные углеводородов**, в состав функциональных групп которых входят атомы кислорода или азота. Это *спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, амины* и др. Представители этих классов органических соединений могут быть так же, как и углеводороды, насыщенными, ненасыщенными, ароматическими. Они могут содержать в молекуле одну или несколько функциональных групп, одинаковых для монофункциональных (спирты, карбоновые кислоты) или различных для бифункциональных соединений (аминокислоты), и т. д. В живой природе содержится большое число разнообразных углеводов, белков, жиров.

В настоящее время число органических соединений увеличивается за счет синтеза веществ, которые не существуют в живой природе. К ним относятся многие лекарственные препараты, полимеры, красители и др.

Многообразие органических веществ также обусловлено существованием изомеров.

Изомерами называют вещества, имеющие одинаковый состав молекул, но различное химическое строение и поэтому обладающие различными физическими и химическими свойствами.

Изомеры имеют один и тот же молекулярный состав, поэтому для их обозначения часто используют *структурные формулы*, отражающие порядок соединения атомов, а иногда и их пространственное расположение.

Существование органических соединений, имеющих одинаковый молекулярный состав, но различный порядок соединения атомов в молекулах или различное расположение атомов в пространстве, называется **изомерией** (от греч. *isos* — равный и *meros* — доля, часть). Термин «изомерия» ввел в химию Й. Берцелиус в 1830 г., а подлинное объяснение этот термин получил во второй половине XIX в. на основе теории химического строения А. М. Бутлерова и стереохимического учения Я. Вант-Гоффа.

Различают изомерию *структурную* и *пространственную*.

Структурная изомерия

Структурная изомерия — результат различий в химическом строении веществ. К структурной изомерии относят (рис. 106):

- изомерию углеродного скелета, обусловленную различным порядком связи атомов углерода;
- изомерию положения, обусловленную различным положением функциональных групп или кратных связей при одинаковой углеродной цепи.

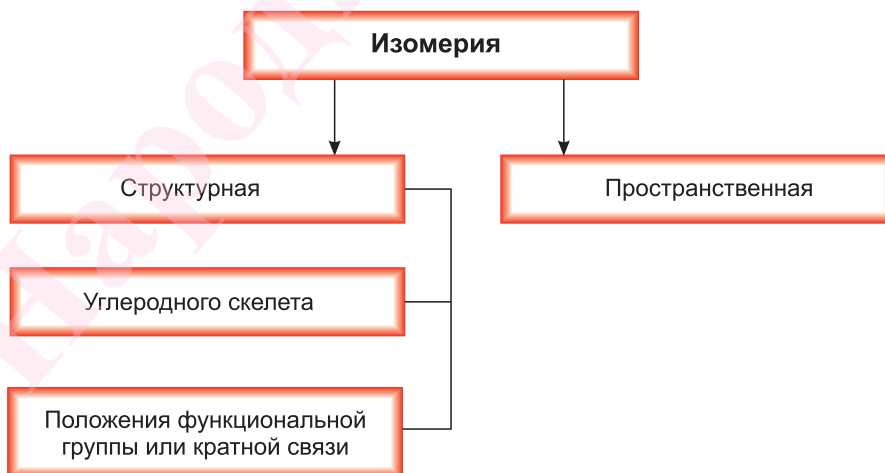


Рис. 106. Виды структурной изомерии

Рассмотрим на конкретных примерах изомеры веществ различных классов органических соединений.

Изомерия углеродного скелета характерна для любых классов органических соединений алифатического ряда. Явление изомерии в алифатическом ряду обусловлено разветвлением углеродного скелета. В таблице 39 приведены изомеры алканов, алкинов, спиртов, карбоновых кислот, сложных эфиров.

Таблица 39. **Изомерия углеродного скелета**

Молекулярная формула	Структурная формула	Название
C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ $\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \\ CH_3-CH-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	Бутан 2-Метилпропан
C_5H_8	$CH_3-CH_2-CH_2-C \equiv CH$ $\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3-CH-C \equiv CH \\ \\ CH_3 \end{array}$	Пентин-1 3-Метилбутин-1
$C_5H_{10}O_2$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ $\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3-CH_2-CH-COOH \\ \\ CH_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3-CH-CH_2-COOH \\ \\ CH_3 \end{array}$	Пентановая кислота 2-Метилбутановая кислота 3-Метилбутановая кислота
$C_5H_{12}O$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$ $\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ CH_3-CH_2-CH-CH_2OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	Пентанол-1 2-Метилбутанол-1

Продолжение

Молекулярная формула	Структурная формула	Название
$C_4H_8O_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	Пропилметаноат
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропилметаноат

Шаростержневые модели молекул бутана и 2-метилпропана приведены на рисунке 107.

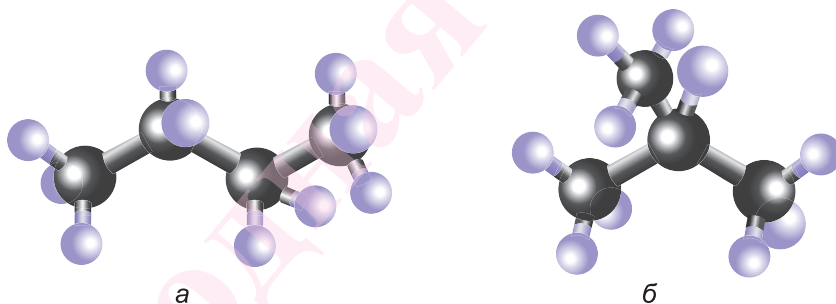
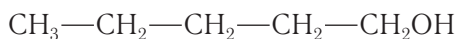
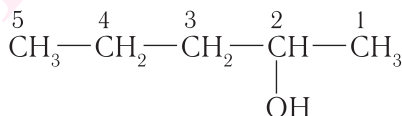


Рис. 107. Шаростержневые модели молекул бутана (а) и 2-метилпропана (б)

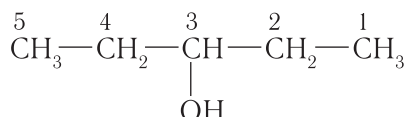
Изомерия положения функциональных групп характерна для спиртов, аминов. Например, для соединения состава $C_5H_{12}O$ такими изомерами являются:



пентанол-1



пентанол-2

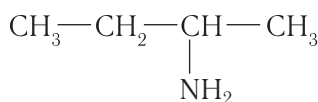


пентанол-3

Примерами изомеров первичных насыщенных аминов состава $C_4H_{11}N$ являются амины:

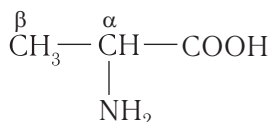


бутанамин-1

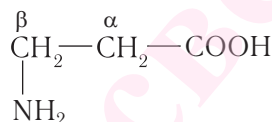


бутанамин-2

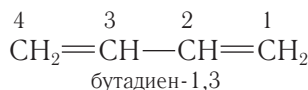
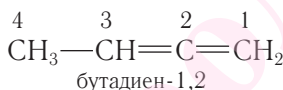
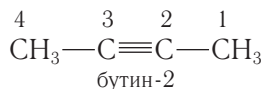
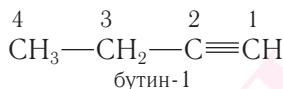
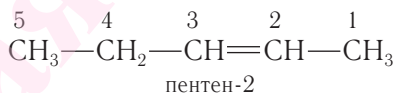
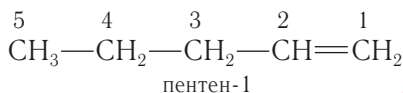
Примерами изомерии взаимного расположения функциональных групп являются аминокислоты:

 α -аминопропановая кислота

и

 β -аминопропановая кислота

Изомерия положения кратных связей характерна для алкенов, алкинов, диенов. Например:



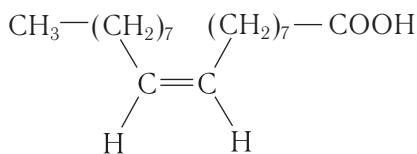
К структурной изомерии также относят изомерию, обусловленную различным положением и сочетанием атомов в молекулах веществ, имеющих одинаковую молекулярную формулу, но принадлежащих к разным классам органических соединений. К таким изомерам относятся бутин-1 и бутадиен-1,3 (алкины и диены), этановая кислота и метилметаноат (насыщенные одноосновные карбоновые кислоты и сложные эфиры), нециклические формы молекул глюкозы и фруктозы (углеводы).

Пространственная изомерия

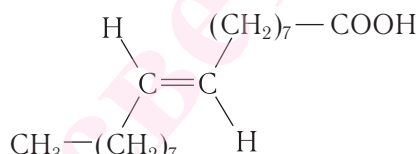
Пространственная изомерия (стереоизомерия) возникает в результате различий в пространственной конфигурации молекул, имеющих одинаковое химическое строение.

Одним из видов пространственной изомерии, характерной для соединений, содержащих двойные связи, является *цис-транс-изомерия*.

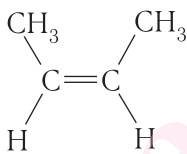
К *цис-транс-изомерам* относятся соединения, содержащие разные заместители у каждого из атомов углерода, образующих двойную связь. В этом случае изомеры отличаются друг от друга пространственным расположением заместителей относительно плоскости двойной связи. Заместители могут располагаться либо по одну сторону плоскости двойной связи (*цис-положение*), либо по разные стороны (*транс-положение*). Например:



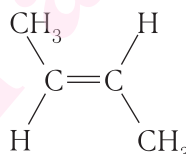
олеиновая кислота
цис-изомер



элаидиновая кислота
транс-изомер



цис-бутен-2



транс-бутен-2

Масштабные модели молекул *цис-транс-изомеров* бутена-2 представлены на рисунке 108.

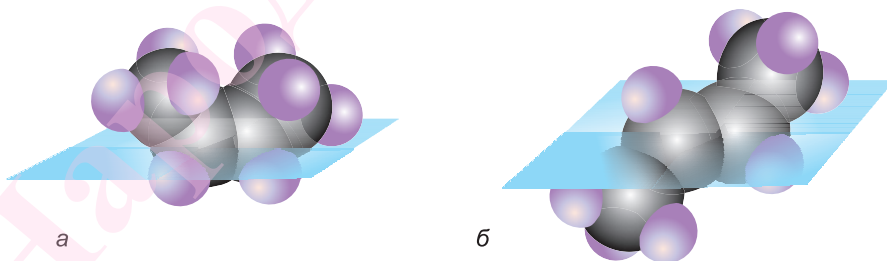
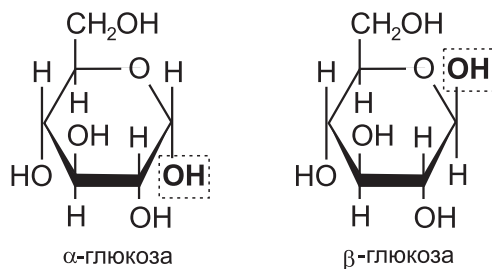


Рис. 108. Масштабные модели молекул бутена-2: *а* — *цис-изомер*; *б* — *транс-изомер*

Другим примером пространственных изомеров являются циклические α - и β -формы глюкозы, различающиеся положением гидроксильных групп у первого атома углерода:



Существуют и другие виды пространственной изомерии, изучение которых предусмотрено в высших учебных заведениях.



Явление изомерии в значительной степени способствует росту числа известных и потенциально возможных соединений. Например, возможное число структурных изомерных дециловых спиртов $C_{10}H_{22}O$ более пятисот, а пространственных изомеров здесь более тысячи пятисот.

Многообразие органических соединений объясняется существованием веществ различных классов органических соединений и явлением изомерии.

Явление изомерии в значительной степени способствует росту числа известных и еще в большей степени числа потенциально возможных изомеров.

Различают изомерию структурную и пространственную.

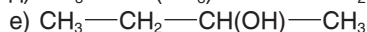
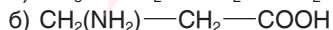
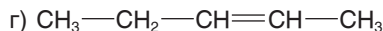
Вопросы и задания

1. Дайте определения понятий «изомерия» и «изомеры». Какие типы изомерии вам известны?

2. Какие из перечисленных веществ не имеют изомеров и почему: пропанол-2, этанол, метилэтанат, пропен-1, уксусная кислота, этиламин, метилметанат, 2-метилпропан, аминоксусная кислота, бутен-1?

3. Назовите классы монофункциональных органических соединений, у которых нет изомерии функциональных групп, и объясните почему. Приведите примеры.

4. Выберите формулы изомерных веществ и назовите их, укажите вид структурной изомерии:

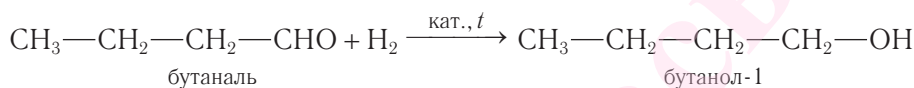
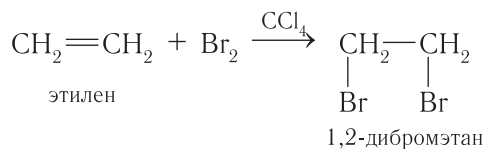


5. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров сложных эфиров состава $C_4H_8O_2$ и первичных аминов состава $C_4H_{11}N$. Назовите вещества по номенклатуре ИЮПАК.

Такие реакции характерны для алканов, ароматических соединений, галогенуглеводородов, спиртов, фенолов, карбоновых кислот и углеводов, хотя и протекают по различным механизмам.

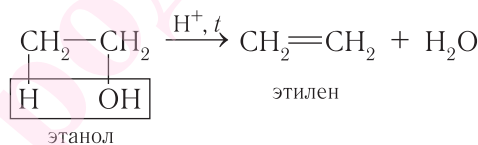
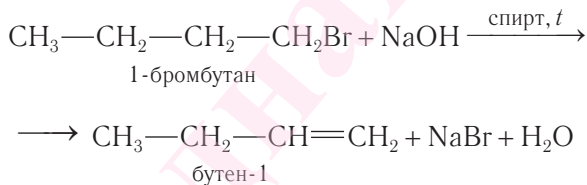
2. Реакции присоединения

В реакциях присоединения происходит разрыв π -связи и присоединение к атомам углерода и гетероатомам фрагментов реагентов.



Реакции присоединения характерны для углеводородов с кратными связями, альдегидов, кетонов, моносахаридов и в жестких условиях возможны для ароматических соединений.

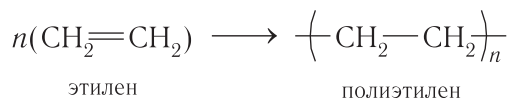
3. Реакции отщепления



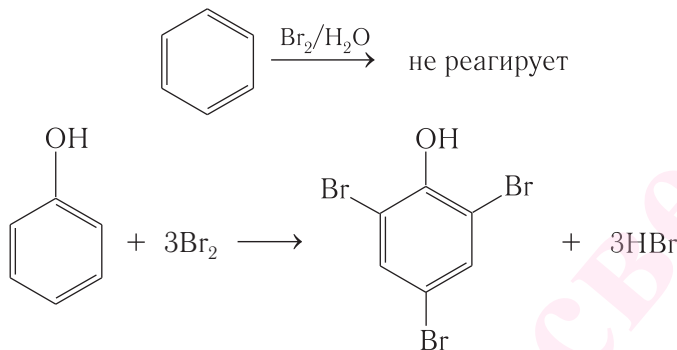
Реакции отщепления характерны в основном для галогенуглеводородов и спиртов.

Особым видом органических реакций являются *реакции полимеризации* и *реакции поликонденсации*.

4. Реакции полимеризации

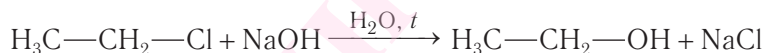


реагирует с бромной водой, однако у фенола гидроксильная группа, связанная с ароматическим кольцом, активирует к реакциям замещения атомы углерода бензольного кольца в положениях 2, 4, 6:



Бензольное кольцо, в свою очередь (взаимное влияние), влияет на свойства гидроксильной группы: фенол обладает более сильными по сравнению со спиртами кислотными свойствами (отщепление водорода в виде протона).

В химических реакциях, кроме реагирующих веществ, — принимает участие также и растворитель. Рассмотрим взаимодействие галогеналканов с гидроксидами щелочных металлов. В водных растворах образуются соответствующие спирты, в спиртовых растворах — алкены:

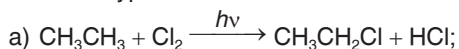


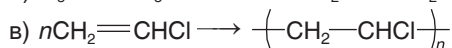
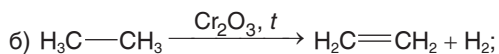
Реакции органических соединений подразделяют на следующие типы: замещения, присоединения и отщепления.

Химические свойства каждого конкретного класса органических соединений определяет функциональная группа и условия проведения реакции.

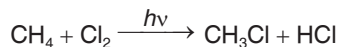
Вопросы и задания

1. Приведите определение функциональной группы, назовите известные вам функциональные группы.
2. Определите, к какому типу относятся реакции, представленные следующими химическими уравнениями:





3. Укажите, на основании каких признаков реакции хлорирования метана:



и этилена:



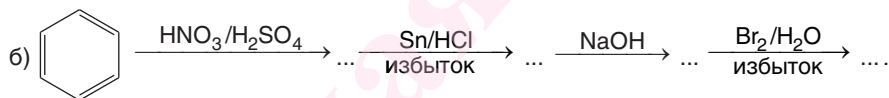
относят к разным типам.

4. На bromирование этена израсходован раствор брома в хлороформе массой 100 г с массовой долей брома 6,4 %. Определите массу продукта реакции.

5. При хлорировании и облучении светом метана химическим количеством 3 моль получены моно- и дихлорпроизводные метана в количественном отношении 2 : 1. Определите массу образовавшегося хлорметана.

6. Неизвестный алкен массой 7,0 г присоединяет бромоводород объемом (н. у.) 2,24 дм³. Определите молярную массу и строение этого углеводорода, если известно, что он является *транс*-изомером.

7. Приведите формулы продуктов в схемах реакций:



§ 60. Взаимосвязь между органическими соединениями различных классов

Изучив курс органической химии, вы познакомились со строением, химическими свойствами и способами получения веществ различных классов органических соединений, относящихся к углеводородам и кислород- и азотсодержащим функциональным производным углеводородов. При этом вы узнали, что органические соединения различных классов связаны между собой взаимными переходами. Знания о взаимных превращениях органических соединений необходимы для поиска рациональных и экономически выгодных путей получения заданных и новых веществ.

Рассмотрим последовательно схемы взаимных превращений углеводородов, кислородсодержащих и азотсодержащих соединений.

На рисунке 109 представлена схема взаимных превращений углеводородов. Анализ схемы показывает, что реальны самые разнообразные переходы одних углеводородов в другие. Пути получения продукта могут состоять из разного числа химических реакций в зависимости как от исходного вещества, взятого для

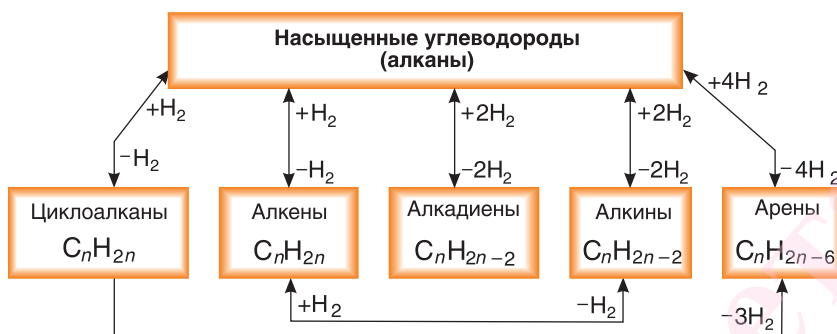
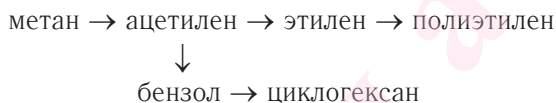


Рис. 109. Схема взаимных превращений углеводородов

синтеза, так и знаний химических свойств веществ. Например, из метана можно получать следующие вещества различных классов углеводородов:



Переходы между углеводородами осуществляются в процессе реакций гидрирования или дегидрирования.

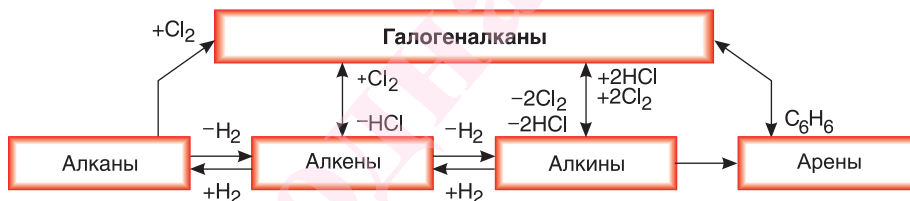
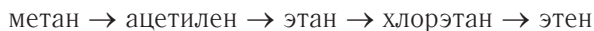


Рис. 110. Схема взаимных превращений галогеналканов и углеводородов

На рисунке 110 отражена связь между галогенопроизводными углеводородов и углеводородами. Взаимные превращения галогеналканов и углеводородов можно осуществить в процессе реакций замещения, присоединения, отщепления. Например, из метана можно получить этен по следующей схеме превращений:



Взаимные переходы галогенопроизводных углеводородов и кислородсодержащих органических соединений представлены на рисунке 111. Например, исходя из хлорэтана, можно в результате нескольких реакций получить хлорзамещенную карбоновую кислоту по следующей схеме превращений:

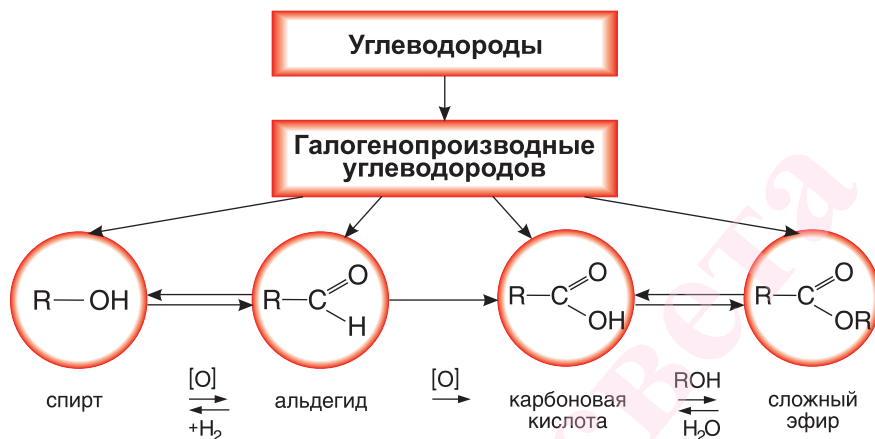
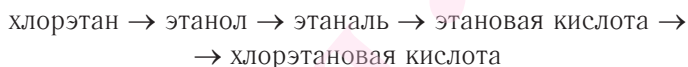
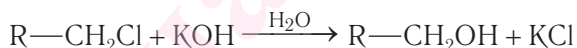


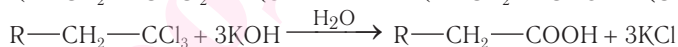
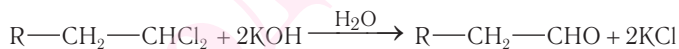
Рис. 111. Схема взаимных превращений кислородсодержащих органических соединений



В лабораторных условиях первичные насыщенные спирты могут быть получены в результате щелочного гидролиза моногалогеналканов:



Альдегиды и карбоновые кислоты можно также получить в одну стадию, в процессе щелочного гидролиза из дигалогензамещенных и тригалогензамещенных алканов:



Взаимные превращения спиртов, альдегидов, карбоновых кислот и эфиров осуществляются в реакциях окисления, восстановления, отщепления, гидролиза.

Взаимные переходы между углеводородами, кислород- и азотсодержащими функциональными производными углеводородов показаны на рисунке 112. Рассмотрите схему и определите, с помощью каких типов реакций можно осуществить указанные превращения.

Особую роль знания о взаимных превращениях органических соединений играют в органических синтезах, благодаря которым можно получать органические соединения различных классов часто на основе одного вещества. Рассмотрим в качестве примера схему превращения этена в аминокислоту, которая включает несколько стадий. Процесс превращения начнем рассматривать,

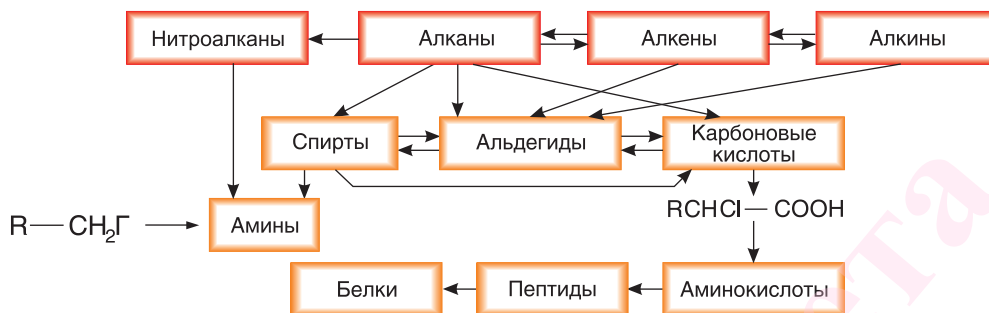
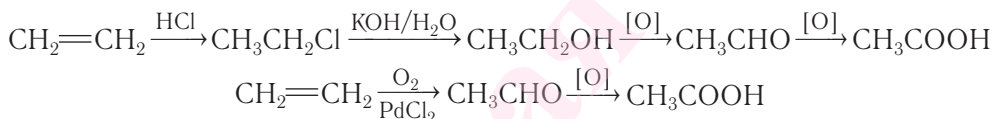


Рис. 112. Схема взаимных превращений кислородсодержащих и азотсодержащих органических соединений

исходя из конечного продукта. Последняя стадия получения аминуксусной кислоты осуществляется взаимодействием аммиака с монохлоруксусной кислотой. В свою очередь, монохлоруксусная кислота получается хлорированием уксусной кислоты. Следовательно, главная проблема заключается в поиске путей синтеза уксусной кислоты. Ее можно получить из этена несколькими способами:



Анализ приведенных схем позволяет выбрать более рациональный путь получения указанной кислоты, который требует меньшего числа стадий, времени и расхода реактивов. Запишем процесс получения аминуксусной кислоты из этена в виде одной схемы:



Разнообразные примеры переходов органических веществ служат доказательством взаимной связи между различными классами органических соединений. Понимание этой взаимосвязи позволяет уяснить сущность процессов, происходящих в природе, на производстве, в быту. На основе знаний о взаимосвязи между различными классами органических соединений ученые синтезируют тысячи разнообразных веществ, не только существующих в природе, но и не существующих, а также веществ с заранее заданными свойствами.

Фундаментальной основой для получения органических веществ являются углеводороды. Природными источниками углеводородов служат нефть и фракции ее переработки. Используются также природный газ и попутные нефтяные газы, продукты коксования угля.

Органические вещества связаны друг с другом взаимными переходами.

Фундаментальной основой органических веществ являются углеводороды.

Знание химических свойств веществ и их взаимных превращений позволяет выбирать рациональные пути получения заданных органических веществ и синтеза новых веществ.

Вопросы и задания

1. Перечислите известные вам классы углеводородов, кислородсодержащих и азотсодержащих органических соединений.

2. Укажите названия классов органических соединений, которые следует вписать вместо пропусков в следующие схемы превращений:

а) алкан $\rightarrow$... $\rightarrow$ алкен $\rightarrow$... $\rightarrow$ галогеналкан;

б) алкен $\rightarrow$ насыщенный одноатомный спирт $\rightarrow$... $\rightarrow$... $\rightarrow$ натриевая соль насыщенной одноосновной карбоновой кислоты.

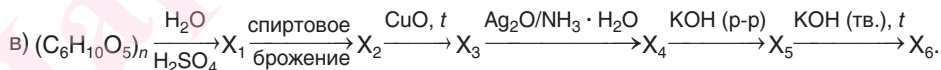
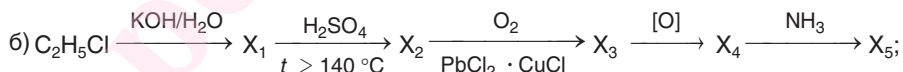
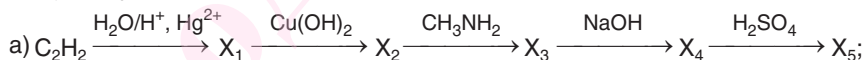
3. Составьте схемы превращений органических соединений, исходя из предложенных, записав вместо названий формулы указанных в схемах веществ:

а) этен $\rightarrow$ этанол $\rightarrow$ этаналь $\rightarrow$ этановая кислота $\rightarrow$ хлоруксусная кислота $\rightarrow$ 2-аминоэтановая кислота;

б) бутен-1 $\rightarrow$ бутан $\rightarrow$ уксусная кислота $\rightarrow$ пропиленат $\rightarrow$ ацетат магния;

в) пропанол-1 $\rightarrow$ пропаналь $\rightarrow$ пропановая кислота $\rightarrow$ этилпропаноат $\rightarrow$ этанол $\rightarrow$ бромэтан.

4. Впишите в предложенные схемы превращений формулы органических веществ X_1 — X_6 и назовите их:



5. Запишите над стрелками формулы реагентов и условия осуществления реакций согласно следующим схемам:



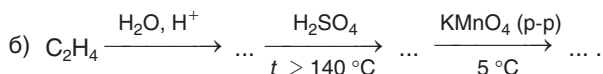
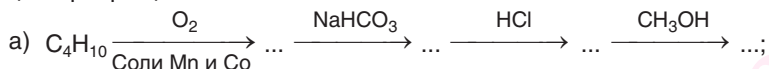
6. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) бензол → нитробензол → анилин → триброманилин;



7. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



8. Приведите названия реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

а) алкан → алкен → алкин → алкан → алкадиен;

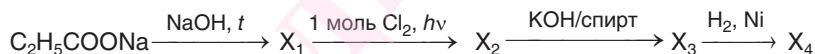
б) хлоралкан → насыщенный одноатомный спирт → бромалкан → алкен;

в) насыщенный одноатомный спирт → сложный эфир → алкоголят натрия → насыщенный одноатомный спирт → галогеналкан → насыщенный одноатомный спирт;

г) алкен → альдегид → насыщенная одноосновная карбоновая кислота → соль карбоновой кислоты → насыщенная одноосновная карбоновая кислота → α-хлорзамещенная насыщенная одноосновная карбоновая кислота → α-аминокислота.

9. Составьте схемы превращений органических соединений, исходя из предложенных в задании 8. За исходное вещество принимайте: а) бутан; б) хлорэтан; в) этанол; г) пропен.

10. Органическое вещество X_4 получено в результате следующих превращений:



Рассчитайте максимальную массу органического продукта X_4 , который можно было бы получить, зная, что исходное вещество в цепи превращений взято химическим количеством 1,8 моль.

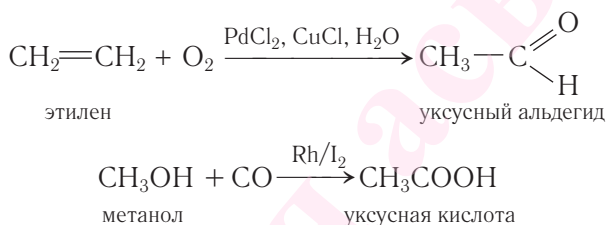
§ 61. Промышленный органический синтез

Можно считать, что синтез органических веществ в промышленных масштабах начался в 1856 г., когда У. Перкин случайно получил нагреванием смеси анилина и гомолога анилина первый синтетический краситель *мовейн* — продукт пурпурного цвета. Синтетический краситель заменил натуральный, который по стоимости был дороже золота, потому что его извлекали из средиземноморских улиток. Вскоре было организовано промышленное производство природных красителей *ализарина* и *индиго*. Успехи органического синтеза в XX в.

привели к получению большого числа сложных природных продуктов, например *хинина* и *витамина B₁₂*.

Особенностью промышленной органической химии XXI в. являются экологически безопасные и безотходные технологии с комплексной переработкой отходов и *защитой окружающей среды*. Любая современная технология с учетом расхода сырья и воздействия на природу характеризуется *количеством* отходов в килограммах на 1 кг конечного продукта *экологическим фактором E*, который находится в пределах 0,1—100.

Примерами новых промышленных реакций, которые характеризуются очень низкими величинами экологического фактора E, являются синтез уксусного альдегида и уксусной кислоты:



Более 50 % производимой в мире уксусной кислоты получают показанным способом.

Другой важной особенностью технологий XXI в. является получение в промышленных масштабах *пространственных изомеров* органических веществ. Например, из коры тиса было выделено эффективное противораковое химическое вещество — *таксол*. Химикам удалось получить синтетический таксол, идентичный природному изомеру, из более чем 4000 возможных пространственных изомеров. Кроме того, были спасены тысячи деревьев, так как на одну порцию лекарства требовалась кора одного дерева.

Промышленный синтез должен обеспечивать получение экономически выгодных органических веществ в больших количествах. В промышленности часто применяют или получают смеси веществ. В лабораториях химии наоборот стремятся получить индивидуальные вещества и выбирают такие способы и такие реакции, которые приводят к единственному продукту и минимальным побочным реакциям. Лабораторные способы обычно применяют для получения от нескольких граммов до нескольких сот граммов вещества. Кроме того, стоимость получаемого вещества часто не является таким важным фактором по сравнению со временем, затраченным на синтез этого вещества.

Большинство крупных химических производств основано на химической переработке нефти и продуктов ее перегонки — это нефтехимическая промыш-

ленность. Каждый день во всем мире перерабатывается около 10 млн дм^3 сырой нефти. Приблизительно 95 % нефти используется для получения различных видов топлива, оставшаяся часть является сырьем для промышленного органического синтеза.

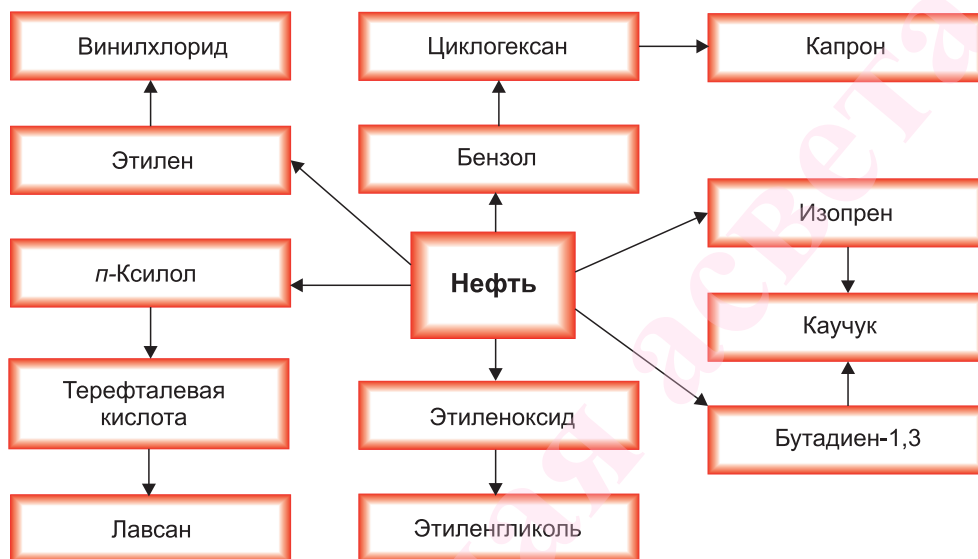


Рис. 113. Схема химической переработки нефти

Основное направление переработки нефти (рис. 113) в промышленности связано с получением из нефти исходных соединений для синтеза высокомолекулярных веществ: полиэтилена, поливинилхлорида, синтетических каучуков, полиэфирных и полиамидных волокон.

Таковыми исходными органическими соединениями являются: бутан, изопентан, этилен, бензол, толуол (метилбензол), изопропилбензол, *n*-ксилол и др.

В меньшей степени нефть служит источником исходных веществ для получения спиртов, альдегидов и карбоновых кислот.

Одно из крупнейших нефтехимических предприятий (рис. 114) в нашей стране расположено в Новополюцке. Его



Рис. 114. ОАО «Нафтан» в Новополюцке

продукцией являются: бензин, керосин, газойль, мазут, дизельное топливо, смазочные материалы, парафины, нефтяные битумы, бензол, толуол, ксилолы, присадки для минеральных масел.

Сведения о некоторых белорусских предприятиях промышленного синтеза органических веществ приведены в таблице 40.

Таблица 40. Предприятия промышленного синтеза некоторых органических веществ

Получаемое вещество	Предприятия
Капрон	ОАО «Гроднохимволокно», г. Гродно
Полиэтилентерефталат (лавсан)	ОАО «Могилевхимволокно», г. Могилев
Полиэтилен высокого давления	ОАО «Полимир», г. Новополоцк
Бензол и другие ароматические углеводороды	ОАО «Нафтан», г. Новополоцк
Технический этанол	Бобруйский гидролизный завод, г. Бобруйск

Проблемы охраны здоровья людей

С целью сохранения здоровья людей и охраны окружающей среды установлены санитарные нормы содержания вредных веществ в окружающей среде — *предельно допустимая концентрация* (ПДК). ПДК вредного вещества указывает на то, что данная концентрация вещества в атмосфере, воде или почве практически не влияет на здоровье человека. ПДК некоторых веществ приведены в таблице 41.

Таблица 41. Предельно допустимые концентрации веществ

Название вещества	ПДК, мг/м ³			Временно допустимая концентрация, мг/м ³
	в воздухе рабочей зоны	среднесуточная в воздухе	в воде (мг/дм ³)	
Этен	100	3	0,5	
Бутены	100	3	0,2	
Бензол	5	0,1	0,5	
Стирол	10	0,002	0,1	
1,2-Дихлорэтан	10	1	0,02	

Продолжение

Название вещества	ПДК, мг/м ³			Временно допустимая концентрация, мг/м ³
	в воздухе рабочей зоны	среднесуточная в воздухе	в воде (мг/дм ³)	
Хлорэтен	5	1	0,05	0,005
Метаналь		0,003	0,00005	
Фенол		0,003		

Наиболее опасными для здоровья людей и загрязнителями окружающей среды являются:

1) оксид углерода(II), который образуется при неполном сгорании различных видов горючего, а также оксиды азота и серы;

2) токсичные отходы промышленных предприятий (ненасыщенные углеводороды, формальдегид, фенолы, производные кислот и др.);

3) разливы сырой нефти и продуктов ее переработки в результате аварий при транспортировке.

На каждом промышленном предприятии существуют установки для обезвреживания токсичных отходов: улавливание золы и копоти; очистка сточных вод микробиологическим способом; замкнутое водоснабжение; сжигание токсичных веществ. Правильное функционирование таких установок является основной задачей соответствующих экологических служб.

Большинство крупных химических производств основано на химической переработке нефти и продуктов ее перегонки.

Вопросы и задания

1. Составьте уравнения реакций получения полиэтилена и поливинилхлорида из продуктов переработки нефти.

2. Какие вещества необходимо использовать для получения лавсана?

3. Составьте схему превращения метана в метанол.

4. Составьте уравнения реакций превращения циклогексана в анилин.

5. Рассчитайте, будет ли превышен ПДК для этилена в кабинете химии объемом (н. у.) 80 м³ при отсутствующей тяге и проведении синтеза этилена из этанола с выходом продукта 70 %. В кабинете химии находится 26 учащихся, которые проводят синтез парами. Для проведения каждого синтеза расходуется раствор спирта массой 3 г с массовой долей этанола 0,94.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Основные виды органического сырья

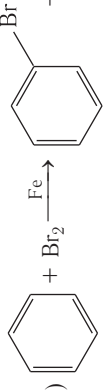
Виды сырья	Основной состав	Применение
Нефть	Смесь алканов $C_1—C_{50}$ Смесь циклоалканов (нафтенy)	Бензин, керосин, соляровые масла, смазочные масла, мазут, гудрон
Попутные газы	Смесь ароматических углеводородов Соединения серы и др. Метан, этан, пропан, бутан, алканы $C_5—C_7$	Химическая переработка нефти
Природный газ	Метан — более 95 % Этан, пропан, бутан, изобутан	Топливо Синтез-газ Химическая переработка
Каменный уголь (бурый)	Элементный состав (%): C — 62—69; H — 4,5—5,5; N — 0,5—1,5; гуминовые кислоты — 35—70	Кокс Каменноугольная смола (бензол и гомологи, фенол и гомологи) Раствор аммиака Коксовый газ (водород, метан, этилен)
Торф	Элементный состав (%): C — 50—60; H — 5—6,5; O — 30—40; N — 1—3; S — 0,1—1,5 Компонентный состав (%): битумы — 2—10; легкогидролизуемые соединения — 20—40; целлюлоза — 4—10; гуминовые кислоты — 15—50; лигнин — 5—20	Топливо
Древесина (ель)	Целлюлоза — 58 %; лигнин — 28 %; пентозаны — 11 %; гексозаны — 1,8 %	Топливо Химическая переработка
Жиры	Сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот	Продукты питания Глицерин Карбоновые кислоты Мыла

Продолжение

Состав. Строение	Химические свойства	Методы получения	Применение
	<i>4. Дегидрирование</i> $\text{CH}_3-\text{CH}_3 \xrightarrow{t} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow$ гексан $\xrightarrow[500^\circ\text{C}, 15 \text{ атм}]{\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3} \text{циклогексан} + \text{H}_2$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow$ гексан $\xrightarrow[500^\circ\text{C}, 15 \text{ атм}]{\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3} \text{бензол} + 4\text{H}_2$		
Ненасыщенные углеводороды (алкены)			
Общая формула C_nH_{2n} Плоское строение с валентными углами связей 120°	<i>1. Реакции присоединения</i> Алкены могут присоединять H_2, Br_2, Cl_2, H_2O, HBr, HCl: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	В промышленности: из продуктов переработки нефти	В качестве сырья для химической промышленности

Длина связей $C \equiv C$ 0,133 нм	<u>2. Реакции окисления</u> а) Раствором $KMnO_4$ в нейтральной или слабощелочной среде при низкой температуре: $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} \xrightarrow{KMnO_4} \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}-\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{OH} \end{array}$ б) Окисление с разрывом $C=C$-связи: $3CH_3-CH=CH-CH_3 + 4Na_2Cr_2O_7 + 16H_2SO_4 \xrightarrow{t} 6CH_3COOH + 4Cr_2(SO_4)_3 + 4Na_2SO_4 + 16H_2O$ в) Горение: $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$ г) Получение уксусного альдегида: $2H_2C=CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2} 2H_3C-C(=O)H$ <u>3. Реакции полимеризации</u> $n(CH_2=CH_2) \xrightarrow[(CH_3CH_2)_3Al, TiCl_4, Li]{ROOR \text{ или}} \left(CH_2-CH_2 \right)_n$	В лаборатории: 1) дегидратация спиртов $CH_3CH_2OH \xrightarrow[t]{H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$ или отщепление галогеноводородов от галогеналканов $R-CH-\overset{\boxed{\begin{array}{ c } \hline Cl \\ \hline \end{array}}}{CH_2} + KOH \xrightarrow{\text{спирт}} R-CH=CH_2 + KCl + H_2O$ алкен 2) гидрирование алкинов $R-CH_2-C \equiv CH + H_2 \xrightarrow[t]{\text{кат.}} R-CH_2-CH=CH_2$	В качестве сырья для получения высокомолекулярных веществ
Общая формула C_nH_{2n-2} Плоское строение с валентными углами связей 120° Длина связей $C=C-C=C$ 0,134 нм и 0,148 нм	Ненасыщенные углеводороды (алкадиены) <u>1. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения:</u> $\begin{array}{c} 1 & 2 & 3 & 4 \\ CH_2 = & CH - & CH = & CH_2 \longrightarrow \\ & \text{бутадиен-1,3} & & \end{array}$ $\longrightarrow CH_2Br-CHBr-CH=CH_2 +$ 3,4-дибромбутен-1 $+ CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$ 1,4-дибромбутен-2	В промышленности: из продуктов переработки нефти	В качестве сырья для получения высокомолекулярных веществ

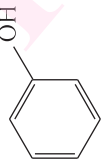
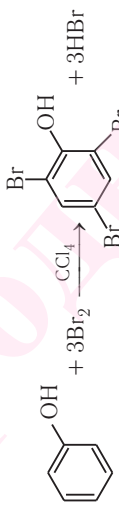
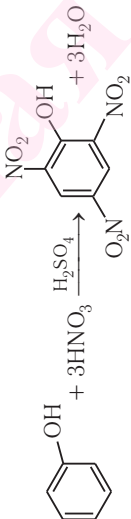
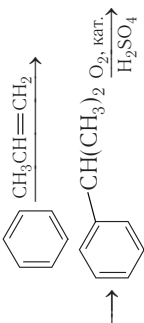
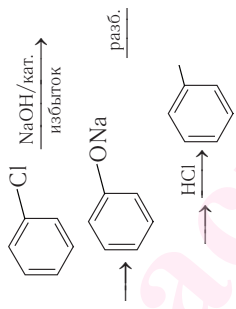
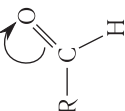
Продолжение

Состав. Строение	Химические свойства	Методы получения	Применение
	<u>2. Реакции полимеризации</u> $n(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2) \xrightarrow{\text{ROOR или } (\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al, TiCl}_4, \text{Li}} \rightarrow \left(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_n$		
Ненасыщенные углеводороды (алкины)			
Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ Линейное строение с валентными углами связей 180° Длина связи $\text{C}\equiv\text{C}$ 0,120 нм	<u>1. Реакции присоединения</u> Могут присоединять водород, галогены, воду, галогеноводороды $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{HBrC}=\text{CHBr} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{HBr}_2\text{C}-\text{CHBr}_2$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow[\text{H}^+, \text{Hg}^{2+}]{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CHO}$ <u>2. Реакции циклизации</u> $3\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{t}]{\text{C}} \text{C}_6\text{H}_6$ бензол	В промышленности: $6\text{CH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \rightarrow 2\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{CO} + 10\text{H}_2$ В лаборатории: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HC}\equiv\text{CH}$	Сырье для органического синтеза Для сварки и резки металлов
Ароматические углеводороды			
Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ Плоская структура с валентными углами связей 120°	<u>1. Реакции замещения (на примере бензола)</u> $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{Fe}} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ а)  бромбензол	Бензол и его гомологи: ароматизация продуктов перегонки нефти и при перегонке каменноугольной смолы	Для получения полимеров (капрон, полистирол и др.),

Длины всех С—С-связей одинаковы и равны 0,140 нм	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HONO}_2 \xrightarrow[\text{t}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 6)  2. <u>Реакции присоединения</u> $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{t}]{\text{Pt}} \text{C}_6\text{H}_{12}$  нитробензол циклогексан	красителей, фенола и ацетона
Насыщенные одноатомные спирты		
Общая формула RON Ковалентная связь O—H полярна, и атом водорода этой группы является реакционноспособным и подвижным Возможно образование водородной связи	1. <u>Взаимодействие со щелочными металлами</u> $2\text{RON} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{RONa} + \text{H}_2 \uparrow$ 2. <u>Взаимодействие с галогеноводородами</u> $\text{RON} + \text{HCl} \rightarrow \text{RCl} + \text{H}_2\text{O}$ 3. <u>Отщепление воды (дегидратация)</u> $\text{R—CH—CH}_2 \begin{array}{ c c } \hline \text{H} & \text{OH} \\ \hline \end{array} \xrightarrow[\text{конц.}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{R—CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 4. <u>Образование сложных эфиров</u> $\text{R'—OH} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{ c } \hline \text{R} \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \text{HO} \\ \hline \end{array} \xrightleftharpoons[\text{t}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{R—COOR'} + \text{H}_2\text{O}$	Этанол — для производства синтетических каучуков; получения уксусной кислоты, разнообразных эфиров; в качестве дезинфицирующего средства В промышленности: 1) гидратация алкенов $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{кат.}]{\text{t, p}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2) из синтез-газа — метанол: $2\text{H}_2 + \text{CO} \xrightarrow[\text{кат.}]{\text{t, p}} \text{CH}_3\text{OH}$ В лаборатории: 1) из моногалогензамещенных углеводородов $\text{R—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{HOH}]{\text{KOH}} \text{R—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH} + \text{KCl}$

Продолжение

Состав. Строение	Химические свойства	Методы получения	Применение
	5. Реакции окисления: а) частичное окисление: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ пропаналь б) полное окисление: $\text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{RCOOH}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	2) восстановление карбонильных соединений $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array} \xrightarrow[\text{или H}_2/\text{кат.}]{\text{LiAlH}_4} \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	
Насыщенные многоатомные спирты			
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{этиленгликоль} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHON} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{глицерин} \end{array}$	<u>1. Взаимодействие со щелочными металлами</u> $2\text{CH}_2\text{OHCHONCH}_2\text{OH} + 6\text{Na} \rightarrow \text{CH}_2\text{ONaCHONaCH}_2\text{ONa} + 3\text{H}_2$ <u>2. Взаимодействие с кислотами</u> $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OHCHONCH}_2\text{OH} + 3\text{HCl} \rightarrow \\ \rightarrow \text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{OHCHONCH}_2\text{OH} + 3\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{SO}_4) \rightarrow \\ \rightarrow \text{CH}_2\text{ONO}_2\text{CHONO}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \end{array}$ <u>3. Взаимодействие с гидроксидом меди (II):</u> глицерин + $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$ раствор ярко-синего цвета	В промышленности глицерин: 1) гидролиз жиров 2) синтетически из пропена	Этиленгликоль: для получения лавсана, органических соединений других классов; в качестве антифриза Глицерин: в фармакологии, медицине, парфюмерии; для получения взрывчатых веществ
Взаимное влияние друг на друга гидроксильных групп усиливает кислотные свойства многоатомных спиртов			

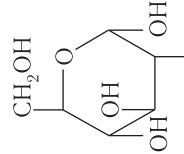
Фенолы			
Структурная формула  Гидроксильная группа активирует реакции замещения атомов водорода в положениях 2, 4, 6 бензольного кольца Фенильная группа повышает кислотность по сравнению со спиртами	1. Реакции гидроксильной группы а) Взаимодействие со щелочными металлами $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\uparrow$ б) Взаимодействие со щелочами $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ 2. Реакции замещения в бензольном кольце а) Реакция с галогенами  б) Реакция с азотной кислотой 	В промышленности: 1) выделяют из продуктов пиролиза каменного угля 2) синтетически из бензола  3) синтез из хлорбензола 	Для синтеза красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ Для производства синтетических смол и пластмасс
Альдегиды			
Общая формула $\text{R}-\text{CHO}$, или 	1. Реакции присоединения $\text{RCHO} \xrightarrow[\text{NaBH}_4]{\text{H}_2} \text{RCH}_2\text{OH}$ 2. Реакции окисления $\text{RCHO} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow[\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}]{t} \text{RCOOH} + 2\text{Ag}$	В промышленности: уксусный альдегид $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{CuCl}]{\text{PdCl}_2/\text{H}_2\text{O}} 2\text{CH}_3\text{CHO}$	Уксусный альдегид: производство уксусной кислоты

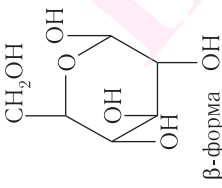
Продолжение

Состав. Строение	Химические свойства	Методы получения	Применение
Связь C=O сильно полярна	$\text{RCHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{RCOOH} + \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{RCHO} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{RCOOH}$ $2\text{CH}_3\text{CHO} + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{кат./}t} \text{R}-\text{CHO} + \text{H}_2$ В лаборатории: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CuO} \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ $\text{RCH}_2\text{CHCl}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCH}_2\text{CHO} + 2\text{NaCl}$	Формальдегид: производство фенолформальдегидных пластмасс
Насыщенные одноосновные карбоновые кислоты			
Общая формула R-COOH, или 	<u>1. Кислотные свойства</u> Растворимы в воде, диссоциируют в водном растворе и изменяют окраску индикатора: $\text{R}-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+$ <u>2. Реакции с металлами, оксидами, гидроксидами металлов и солями более слабых кислот</u> $2\text{RCOOH} + \text{Mg} \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Mg} + \text{H}_2$ $2\text{RCOOH} + \text{MgO} \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{RCOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{RCOOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	В промышленности: $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат./}t} 2\text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{\text{Rh/I}_2} \text{CH}_3\text{COOH}$ $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\text{соли Mn, Co}]{t} 4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	Уксусная кислота для получения полимеров, красителей, сложных эфиров

	<u>3. Реакции со спиртами</u> $RCOOH + ROH \xrightleftharpoons{H_2SO_4} RCOOR + H_2O$ <u>4. Реакции с галогенидами</u> $H_3C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH + Cl_2 \xrightarrow{\text{фосфор}} ClCH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH + HCl$ <u>5. НСООН + Ag₂O</u> $\xrightarrow{t, NH_3/H_2O}$ $\rightarrow CO_2 + H_2O + 2Ag$	Лабораторные способы: $RCH_2OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} RCOOH$ $RCHO \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH$ $(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$ $RCOOR' + H_2O \xrightleftharpoons{H_2SO_4} RCOOH + R'OH$	
Общие формулы RCOOR' сложные эфиры $\begin{array}{c} CH_2-OCOR \\ \\ CH-OCOR_1 \\ \\ CH_2-OCOR_2 \end{array}$ жиры	<u>1. Гидролиз</u> $RCOOR + NaOH \xrightarrow{t} RCOONa + ROH$ $\begin{array}{c} CH_2-OCOR \\ \\ CH-OCOR + 3NaOH \xrightarrow{t} \\ \\ CH_2-OCOR \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH + 3RCOONa \\ \\ CH_2-OH \end{array}$	В промышленности: $RCOOH + R'OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4} RCOOR' + H_2O$	Растворители и отдушки

Продолжение

Состав. Строение	Химические свойства	Методы получения	Применение
Углеводы			
Моносахариды и полисахариды $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array} $ глюкоза Циклические формы глюкозы  α-форма	<u>2. Гидрирование жиров</u> $ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OSOC}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CH} - \text{OSOC}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OSOC}_{17}\text{H}_{33} \end{array} \xrightarrow[t]{3\text{H}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OSOC}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{CH} - \text{OSOC}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OSOC}_{17}\text{H}_{35} \end{array} $ <u>1. Реакции окисления</u> $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array} + 2\text{HBr} $		Крахмал: для приготовления джемов, варенья, мармелада и конфет Целлюлоза: для получения бумаги, картона, тканей, искусственных волокон

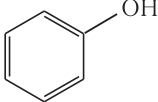
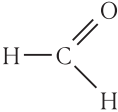
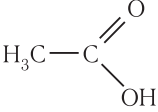
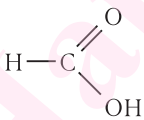
 β-форма глюкоза	<u>2. Реакции восстановления</u> $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} $ сорбит <u>3. Брожение</u> $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$		
Общая формула первичных аминов $\text{R}-\text{NH}_2$ Амины являются органическими основаниями за счет неподеленной пары электроннй пары атома азота	<u>1. Реакции с кислотами</u> $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ <u>2. Галогенирование ароматических аминов</u> $ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \end{array} + 3\text{HBr} $ <u>3. Горение</u> $4\text{CH}_3\text{NH}_2 + 9\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$	В промышленности: каталитическое восстановление нитросоединений $\text{R}-\text{NO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{R}-\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ В лаборатории: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 \xrightarrow[\text{p, t}]{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Для синтеза лекарственных веществ, пестицидов, пластмасс и красителей

Продолжение

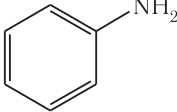
Состав. Строение	Химические свойства	Методы получения	Применение
Аминокислоты			
Общая формула α -аминокислот $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ Обладают свойствами аминов и карбоновых кислот Способны реагировать друг с другом с образованием дипептидов и белков	<i>1. Реакция аминокислот как аминов</i> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} + \text{HCl} \rightarrow \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_3^+ \text{Cl}^- \end{array}$ <i>2. Реакция аминокислот как карбоновых кислот</i> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} + \text{KOH} \rightarrow \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOK} + \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <i>3. Образование дипептидов</i> $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} + \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \rightarrow \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ дипептид <i>4. Поликонденсация ϵ-аминокапроновой кислоты</i> $n(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}) \rightarrow \left(\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO} \right)_n + (n-1)\text{H}_2\text{O}$	В промышленности: гидролиз белков В лаборатории: $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \\ \\ \text{Cl} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Остатки аминокислот входят в состав белковой пищи человека и животных
			В сельском хозяйстве для подкормки животных
			Некоторые аминокислоты для получения синтетических волокон

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Качественные реакции органических соединений

Формула и название вещества	Реактив/условия проведения реакции	Признаки реакции
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ этен (этилен)	$\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ $\text{KMnO}_4/+5^\circ\text{C}$	Обесцвечивание раствора, образование $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ Обесцвечивание раствора, образование $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ пропантриол-1,2,3 (глицерин)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Ярко-синий раствор
 фенол	$\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ Раствор FeCl_3	Белый осадок 2,4,6-трибром- фенола Раствор фиолетового цвета
 метаналь	$\text{Cu}(\text{OH})_2/t$ $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Красный осадок Cu_2O Осаждение серебра на стенках пробирки
 этановая кислота	Лакмус Раствор Na_2CO_3	Раствор красного цвета Выделение CO_2
 метановая кислота (муравьиная кислота)	Лакмус Раствор Na_2CO_3 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Раствор красного цвета Выделение CO_2 Осаждение серебра на стенках пробирки
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ олеиновая кислота	$\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ или KMnO_4	Обесцвечивание раствора

Продолжение

Формула и название вещества	Реактив/условия проведения реакции	Признаки реакции
$C_6H_{12}O_6$ глюкоза	$Cu(OH)_2/t$ $Ag_2O/NH_3 \cdot H_2O$	Ярко-синий раствор, после нагревания — красный осадок Cu_2O Осаждение серебра на стенках пробирки
$(C_6H_{10}O_5)_n$ крахмал	Раствор I_2	Раствор синего цвета
 анилин	Br_2/H_2O	Белый осадок 2,4,6-трибром- анилина
Белок (раствор)	HNO_3 $Cu(OH)_2$	Осадок желтого цвета Раствор фиолетового цвета

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Акриловая кислота 174

Аланин 245

Алкадиены 71

Алканов

— свойства 39, 41

— строение 28

Алканы 27

Алкенов

— получение 66

— свойства 55, 57

— строение 49

Алкены 48

Алкинов

— получение 82

— свойства 80, 81

— строение 78

Алкины 48, 77

Алкоголяты 114

Альдегид

— бензойный 155

— валериановый 146

— масляный 146

— муравьиный 146

— пропионовый 145

— уксусный 146

Альдегид уксусный

— получение 153

— свойства 150

Альдегидов

— номенклатура 145

— получение 152

— свойства 147, 149

— строение 144

Альдегидная группа, см. *Группа функциональная*

Альдегиды 143

Амилоза 221

Амилопектин 221

Аминов

— номенклатура 234

— свойства 238

— строение 233

Аминогруппа, см. *Группа функциональная*

Аминокислот

— изомерия 246

— получение 250

— свойства 248

— строение 244

Аминокислоты

— адипиновая 253

— аминокaproновая 252

— аминоксусная 244

Амины

— ароматические 240

— метиламин 234

— насыщенные 233

— фениламин, см. *Анилин*

— этиламин 233

Амфотерность аминокислот 248

Анилин 19, 240

Антифриз 127, 130

Ароматизация 90

Ассоциаты

— карбоновых кислот 163

— спиртов 111

Ацетальдегид, см. *Альдегид уксусный*

Ацетат 166

Ацетилен 19, 78

Ацетилцеллюлоза 230

Б

Белки

— простые 257

— сложные 29

Белков

— вторичная структура 257

— денатурация 260

— первичная структура 256

— третичная структура 260

— свойства 260

Бензин

- каталитического крекинга 96
- термического крекинга 95

Бензол 6, 19, 85

Бензольное кольцо 15, 85, 132

Биуретова реакция 261

Боковая цепь 246

Брожение

- молочнокислое 215
- спиртовое 215

Бромбензол 88

Бромэтан 20

Бутадиен-1,3 18, 46, 70

Бутан 15, 28, 33

Бутанолы 109

Бутены 53

Бутины 79

В

Вазелиновое масло 201

Вещества

- азотсодержащие 233
- кислородсодержащие 102

Взаимное влияние атомов в молекулах 134, 161, 240

Винилхлорид 64, 68

Водородная связь 111, 163

Волокна

- искусственные 229
- натуральные 192
- синтетические 192, 252
- полиамидные 252
- полиэфирные 192
- химические 251

Волокно

- ацетатное 230
- вискозное 229
- капроновое 252
- лавсан 192
- нейлон 253

Высокомолекулярные соединения 62

Г

Газ

- попутный нефтяной 94
- природный 94

Газойль 94

Галогеналканы 59

Гексан 28, 96

Гексен 52

Гексозы 208

Гептан 44, 95

Гидратация

Гидрирование

- алкенов 58
- ацетилена 81
- бензола 89, 92
- жиров 200

Гидролиз

- белков 260
- жиров 199
- крахмала 224
- сахарозы 218
- сложных эфиров 190
- целлюлозы 229

Гликоген 221

Глицерин 127

Глицин, см. *Аминокислотная кислота*

Глюкоза 5, 209

Глюкозы

- нахождение в природе 213
- получение 216
- строение 5, 209
- свойства химические 214

Гомолог 28

Гомологическая разность 28

Гомологический ряд

- алканов 28
- алкенов 49
- алкинов 78
- альдегидов 145
- карбоновых кислот 161
- спиртов 107

Группа

- алкильная 33
- метильная 34
- фенильная 133
- углеводородная 33, 34

Группа функциональная

- альдегидная 144
- аминогруппа 233
- гидроксильная 106
- карбоксильная 156
- карбонильная 143
- нитрогруппа 129
- пептидная 249
- сложнэфирная 185

Д

Дегидратация спиртов 115

Дегидрирование

- алканов 43, 76, 82
- циклогексана 90

Дезоксирибоза 208, 209

Декстрины 224

Денатурация 260

Детергенты 205

Детонация 95

Диацетилцеллюлоза 230

Дибромбутены 73

Дибромэтан 58

Дибромэтен 81

Дивинил, см. *Каучук*

Диенов

- получение 76
- свойства 72, 73
- строение 70

Диены 48, 70

Диоксин 141

Дипептиды 248

Дисахариды, см. *Сахароза*

Дихлорбутан 58

Дихлорметан 43

Дихлорэтан 82

Ж

Жиров

- применение 200
- свойства химические 199
- строение 196

Жиры

- жидкие 197
- твердые 197

З

Заряды частичные 19

И

Изобутан 15, 95

Изомеризация 97

Изомерия

- пространственная 37, 54
- структурная 37, 52

Изомерия

- алканов 36
- алкенов 52
- алкинов 79
- альдегидов 146
- аминов 234
- аминокислот 247
- диенов 71
- кислот карбоновых 163
- спиртов 109

Изомерия органических соединений 15, 36

Изомеры 15

Изооктан 95

Изопрен 71, 76

Изопропилбензол 91, 96, 139

К

Каменноугольная смола 90, 139

Капролактамы 252

Капрон 252

Карбонильные соединения 143

Карбоновые кислоты 156

Карбоновых кислот производные 157

Каучук

- бутадиеновый 74
- изопреновый 75
- натуральный 74
- нестереорегулярный 75
- стереорегулярный 75
- синтетический 74, 76

Каучука вулканизация 75

Керосин 94

Кетон 143, 147

Кислота

- аминокусусная 244
- акриловая 174
- бензойная 157, 158
- валериановая 161
- капроновая 161
- лимонная 158
- линолевая 176
- муравьиная 162
- олеиновая 175
- пальмитиновая 196
- стеариновая 196
- терефталевая 193
- уксусная 162
- хлоруксусная 250

Кислоты

- ароматические 156
- двухосновные 157
- высшие 171
- насыщенные 160
- низшие 163
- ненасыщенные 173
- одноосновные 160

Кислоты уксусной

- получение 169
- свойства химические 166
- строение 160

Классы органических веществ 22

Крахмал 216, 221

Крахмала

- нахождение в природе 221
- получение 225

— свойства химические 223

— строение 221

Крекинг

- каталитический 96
- термический 95

Кумол 138

Л

Лавсан 192

Лактоза 217

Лизин 246

М

Макромолекулы 62, 193, 252, 255

Мальтоза 217

Масла 197

Метан 27, 33

Метаналь 144

Метановая кислота 160

Метанол 106

Метиламин 234

Метиловый спирт, см. *Метанол*

Минеральные масла 201

Мономеры 62

Моющие вещества синтетические 205

Мыла 203

Н

Найлон 253

Нефтепродукты 94

Нефти

- нахождение в природе 94
- крекинг 44, 94
- перегонка 94
- свойства 95
- состав 94

Нефть 94

Нитробензол 88

Нитроглицерин 129

Номенклатура

- алканов 32
- алкенов 52

- алкинов 79
- альдегидов 145
- аминов 234
- диенов 71
- кислот карбоновых 162
- систематическая ИЮПАК 33
- спиртов 107
- тривиальная 33
- эфиров сложных 186

О

Окисление

- альдегидов 150
- насыщенных углеводородов 41
- ненасыщенных углеводородов 59
- спиртов 116

Октан 39

Октановое число 95

Олифа 199, 201

ППарафины, см. *Алканы*

Парниковый эффект 97

Пентан 28

Пентен 49

Пентозы 208

Пептид 249

Пикриновая кислота 137

Пиридин 22, 23

Пиримидин 23

Пластмассы 62

Пластмассы фенолформальдегидные 140

Плотность электронная 19, 21

Полибутадиен 74

Поливинилхлорид 68

Полиизопрен 75

Полимеры 62, 252

Полипептиды 249

Полипропилен 64

Полиэтилен 59, 62, 64

Пропан 28, 33

Пропанол 107

Пропен 52, 53

Р

Радикалы 33, 95

Реакции

- галогенирования 42
- гидратации 59, 159
- гидрирования 45, 58, 149, 201
- гидролиза 190, 199, 260
- дегидратации 115
- дегидрирования 43, 153
- замещения 42, 88, 113, 115, 128, 135, 167, 242
- изомеризации 44, 96, 97
- нитрования 88, 129, 137
- окисления 59, 61, 89, 116, 150, 169, 240
- полимеризации 59, 62
- поликонденсации 193, 222, 253
- присоединения 57, 73, 88, 149
- серебряного зеркала 150
- этерификации 189

Реакции галогенирования

- бромирования 58, 73, 81, 88
- хлорирования 42, 43, 58

Реакции качественные на

- алкены 58, 60
- алкины 81
- альдегиды 150
- белки 261
- глюкозу 215
- крахмал 223
- многоатомные спирты 129
- фенол 136

Реакция

- Зинина 242, 250
- Кучерова 82, 153
- Прилежаева 60

Резина 75

Рибоза 208, 209

С

Сахар, см. *Сахароза*

Сахароза 217

Сахарозы

- нахождение в природе 217
- получение 219
- свойства 218
- строение 218

Связи химической

- валентный угол 29, 50, 78, 86
- длина 31, 50, 71, 79, 86
- энергия 50, 86

Связь химическая

- водородная 111, 238, 257
- двойная 14, 18
- кратная 14, 45, 102
- неполярная 19
- одинарная 14
- пептидная 248
- полярная 19
- сопряженная 70
- тройная 14
- π -связь 18
- σ -связь 17

Серин 245

Синтез-газ 46, 85

Сопряжение

- в алкадиенах 70
- в бензоле 86
- в карбоновых кислотах 162
- в фенолах 134

Сорбит 215

Спирт

- метиловый 107, 119
- пропиловый 107
- этиловый 107, 120

Спиртов

- изомерия 109
- классификация 102
- номенклатура 107
- получение 118
- строение 106

Спиртов свойства

- физические 110
- химические 113

Спирты

- высшие 110, 120
- двухатомные 126
- многоатомные 126
- насыщенные 106
- ненасыщенные 102, 121
- низшие 110, 120
- одноатомные 106
- трехатомные 127

Стеараты натрия (калия) 203

Степень полимеризации 63

Стирол 90

Строение химическое 8

Структура белка 256

Структурное звено полимеров 62

Т

Теория химического строения 11, 13

Тетрабромэтан 81

Тетрахлорметан 43, 46

Тетрозы 208

Толуол 90, 96

Триацетилцеллюлоза 230

Триброманилин 241

Трибромфенол 136

Триглицерид 196

Тринитроцеллюлоза 230

Тристеарин 197

Трихлорметан 43, 46

У

Углеводороды

- алифатические 22
- ароматические 22, 85
- ациклические 22, 27
- диеновые 70
- насыщенные 27
- ненасыщенные 48
- циклические 22, 27, 85

Углеводы

- дисахариды 208, 217
- моносахариды 208
- полисахариды 208, 221

Ф

Фенил 133

Фениламин, см. *Анилин*

Фенол 19, 133

Фенола

- получение 138
- свойства 134, 135
- строение 134

Феноляты 135

Ферменты 222, 252, 262

Формалин 147

Формальдегид 18, 145

Формула общая

- алканов 28
- алкенов 49
- алкинов 78
- альдегидов 144
- аминов насыщенных первичных 233
- диенов 144
- кислот одноосновных насыщенных 160
- сложных эфиров 186
- спиртов насыщенных одноатомных 106

Формулы

- молекулярные 8
- структурные 15, 17
- электронные 17

Фруктоза 209, 211, 212

Функциональная группа 106, 143

Х

Хлорид

- метиламмония 239

- фениламмония 240

Хлорметан 20, 42, 43

Хлорэтан 59

Ц

Целлюлоза 226

Целлюлозы

- нахождение в природе 226
- свойства физические 228
- свойства химические 229
- строение 226

Циклогексан 89, 90, 92, 96

Циклопропан 53

Э

Эссенция 191

Этан 33

Этаналь 145

Этанол 107

Этиламин 234

Этилбензол 91

Этилен 18, 49

Этиленгликоль 126

Эфирные масла 201

Эфиров сложных

- нахождение в природе 187
- номенклатура 186
- получение 189
- свойства химические 190
- строение 185

Эфиры

- сложные 185
- целлюлозы 230

Я

Ядро бензольное 85

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Бертло М. 12, 196
Берцелиус Й. 270
Бутлеров А. М. 12, 13, 154, 216, 270
Вант-Гофф Я. 270
Велер Ф. 11
Гофман А. 153
Зелинский Н. Д. 182
Зинин Н. Н. 242
Кекуле Ф. 12, 85, 86
Кольбе А. 12
Кружалов Б. Д. 138
Купер А. 12
Кучеров М. Г. 154

Лебедев С. В. 76
Либих Ю. 153
Немцов М. С. 138
Нобель А. 131
Перкин У. 285
Полинг Л. 258
Прилежаев Н. А. 61
Сергеев П. С. 138
Удрис Р. Ю. 138
Фишер Э. 249, 255
Фокин С. А. 200
Шеврель М. 196
Шееле К. 127, 189

ОТВЕТЫ НА РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАЧИ

Глава 2. Насыщенные углеводороды

- § 5. 9. 82,76.
§ 6. 7. C_6H_{14} . 10. C_6H_{14} .
§ 7. 10. 285,7 дм³.
§ 8. 7. 4,26 дм³. 10. 0,35.

Глава 3. Ненасыщенные углеводороды

- § 10. 9. 900 дм³.
§ 11. 7. C_4H_8 . 10. C_3H_6 .
§ 12. 7. 86,6 %. 8. 17 000.
§ 13. 6. 270 дм³. 8. 33,3 %.
§ 14. 9. 3,1 м³. 10. 8,1 кг.
§ 16. 7. 88 дм³. 8. 1,12 дм³. 9. 5,4 кг.

Глава 4. Ароматические углеводороды (арены)

- § 17. 6. 95 %. 8. 284 дм³.
§ 18. 3. 87,1 %. 6. 79,4 %. 7. 1,3 г.
§ 19. 9. 79,317 м³.
§ 20. 1. C_2H_6 . 2. C_3H_6 . 3. C_5H_{12} . 4. C_3H_8 . 5. C_2H_6 .

Глава 5. Спирты и фенолы

- § 21. 9. Большая в C_3H_5OH .
§ 23. 6. 75,48 г. 7. В реакции метанола. 8. 0,89 моль CH_3CHO . 9. $CH_3-CH_2-CH_2OH$.
10. $C_5H_{11}OH$.
§ 24. 5. 1280 кг. 6. В 4 раза. 7. 275,52 м³. 8. 0,91. 9. а) $C_6H_{12}O_6$; б) C_2H_4 .
§ 25. 1. 77,4 г. 2. 24,64 дм³. 3. $C_5H_{12}O$; 4 изомера. 4. C_2H_5OH . 5. C_3H_8O . 6. $C_4H_{10}O$; насыщенный одноатомный спирт.
§ 26. 8. 73,6 г. 9. 2 : 3. 10. Три функциональные группы.
§ 27. 8. Полностью. 9. 3,96 г. 10. 30,74 г.
§ 28. 6. 1500 моль; 228,125 кг. 7. 87 %. 8. 101,520 кг.

Глава 6. Альдегиды и карбоновые кислоты

- § 29. 9. CH_3CHO , этаналь, уксусный альдегид. 10. CH_3CHO .
§ 30. 4. 22,4 дм³. 6. 5,375 дм³. 7. 11,2 дм³. 8. 134,4 г CH_3COOH . 9. 0,0075 моль. 10. C_4H_8O ; $CH_3-CH_2-CH_2-CHO$; бутаналь, масляный альдегид.
§ 31. 7. 448 дм³. 8. 4,032 дм³. 9. 413,6 г. 10. C_3H_7CHO .
§ 33. 8. 520 см³. 9. $C_3H_6O_2$. 10. $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$; масляная кислота.
§ 34. 7. а) 9,968 дм³; б) 19,936 дм³. 8. 3,42 моль. 9. 224,91 г. 10. 0,3 моль.
§ 35. 7. 39,96 C_2H_5COOH . 8. 561,6 кг. 9. 179,2 м³. 10. 7008,192 кг $HCOOH$.
§ 36. 7. 59,94 г. 8. 3 моль. 9. Одна двойная связь. 10. $C_{17}H_{33}COOH$.
§ 37. 1. 6,72 дм³. 2. 13,42 % CH_3COOK . 3. 128,5 см³. 4. $C_5H_{10}O$; пентаналь (валериановый альдегид). 5. $HCOOH$; метановая (муравьиная) кислота. 6. C_2H_5CHO ; C_3H_7OH ; нет изомеров альдегидов у пропанола.
§ 38. 6. 33,6 м³.

Глава 7. Сложные эфиры. Жиры

§ 39. 7. $C_4H_8O_2$. 8. $C_3H_7COOC_2H_5$; 116 г/моль.

§ 40. 5. 59,16 г. 6. 0,91. 7. 64,80 г CH_3COOH ; 34,56 г CH_3OH . 8. 127,6 г $CH_3COOC_4H_9$. 9. 98,56 dm^3 .

§ 41. 8. 40. 9. 16 600 кг.

§ 42. 8. 44,2 кг. 9. 1,78 кг. 10. 4530.

§ 43. 9. 1275.

Глава 8. Углеводы

§ 44. 6. 268,8 dm^3 . 8. 5 атомов.

§ 45. 7. 60 г. 9. 168 г $NaHCO_3$ и 720,6 г H_2O .

§ 46. 5. 180,5 г. 6. 78,2 %.

§ 47. 6. 820 кг. 7. 6172.

§ 48. 7. 53 dm^3 .

§ 49. 5. 1,2 m^3 . 6. 27,5 кг.

§ 50. 8. 54,5 %.

Глава 9. Амины. Аминокислоты. Белки

§ 51. 8. 17,92 dm^3 . 9. 114,24 dm^3 . 10. 73 г/моль $C_4H_9NH_2$.

§ 52. 7. 77,28 dm^3 CH_3NH_2 . 8. 0,5849 моль. 9. $C_3H_7NH_2$. 10. 36,58 г; 2,655 моль.

§ 53. 9. 29,1 г CH_2NH_2COONa . 10. 0,24.

§ 54. 8. 1700. 9. 228 712 кг. 10. 4505,625 га.

§ 55. 9. 13 714.

§ 56. 3. 7,2 кг. 10. 176 г/моль.

Глава 10. Обобщение и систематизация знаний по органической химии

§ 59. 4. 7,52 г. 5. 101 г. 6. 70 г/моль; C_5H_{10} .

§ 60. 10. 54 г C_2H_6 .

§ 61. 5. Превышен в 2 раза.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
-------------------	---

ГЛАВА 1. Теория химического строения органических соединений

§ 1. Предмет органической химии	6
§ 2. Теория химического строения органических соединений	11
§ 3. Химические связи в органических соединениях	16
§ 4. Классификация органических соединений	22

ГЛАВА 2. Насыщенные углеводороды

§ 5. Насыщенные углеводороды (алканы). Строение алканов	27
§ 6. Номенклатура алканов	32
§ 7. Изомерия и физические свойства алканов	36
§ 8. Химические свойства алканов. Получение и применение	41

ГЛАВА 3. Ненасыщенные углеводороды

§ 9. Алкены. Строение алкенов	48
§ 10. Номенклатура, изомерия и физические свойства алкенов	52
<i>Лабораторный опыт 1. Изготовление шаростержневых моделей молекул углеводородов</i>	57
§ 11. Химические свойства алкенов	—
§ 12. Реакция полимеризации алкенов	62
§ 13. Получение и применение алкенов	66
<i>Практическая работа 1. Получение этилена и изучение его свойств</i> ...	69
§ 14. Диены	70
§ 15. Алкины. Строение, номенклатура и изомерия алкинов	77
§ 16. Физические и химические свойства, получение и применение ацетилена	80

ГЛАВА 4. Ароматические углеводороды

§ 17. Бензол	85
§ 18. Получение и применение ароматических соединений	90
§ 19. Углеводороды в природе. Переработка нефти	94
§ 20. Решение расчетных задач	98

ГЛАВА 5. Спирты и фенолы

§ 21. Спирты	102
§ 22. Насыщенные одноатомные спирты	106
§ 23. Химические свойства спиртов	113
<i>Лабораторный опыт 2. Окисление этанола оксидом меди(II)</i>	117
§ 24. Получение и применение спиртов	118
§ 25. Решение расчетных задач	122
§ 26. Многоатомные спирты	126
<i>Лабораторный опыт 3. Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди(II)</i>	132
§ 27. Фенолы	—
§ 28. Получение и применение фенола	138

ГЛАВА 6. Альдегиды и карбоновые кислоты

§ 29. Альдегиды	143
§ 30. Химические свойства альдегидов	149
<i>Лабораторный опыт 4. Окисление этанала гидроксидом меди(II)</i>	152
§ 31. Получение и применение альдегидов	—
§ 32. Карбоновые кислоты	156
§ 33. Насыщенные одноосновные карбоновые кислоты	160
§ 34. Химические свойства насыщенных одноосновных карбоновых кислот	165
<i>Лабораторный опыт 5. Химические свойства карбоновых и минеральных кислот</i>	168
§ 35. Получение и применение насыщенных одноосновных карбоновых кислот	169
<i>Практическая работа 2. Получение уксусной кислоты и исследование ее свойств</i>	172
§ 36. Ненасыщенные одноосновные карбоновые кислоты	173
§ 37. Решение расчетных задач	178
§ 38. Взаимосвязь между углеводородами, спиртами, альдегидами, карбоновыми кислотами	181

ГЛАВА 7. Сложные эфиры. Жиры

§ 39. Сложные эфиры	185
§ 40. Получение и химические свойства сложных эфиров	189
§ 41. Полиэфирные волокна. Лавсан	192

§ 42. Жиры	196
<i>Лабораторный опыт 6.</i> Исследование свойств жиров (растворимость, доказательство ненасыщенного характера остатков карбоновых кислот) ..	202
§ 43. Мыла и синтетические моющие средства	203
<i>Лабораторный опыт 7.</i> Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств	207

ГЛАВА 8. Углеводы

§ 44. Моносахариды. Глюкоза и фруктоза	208
§ 45. Химические свойства, получение и применение глюкозы	214
<i>Лабораторный опыт 8.</i> Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди(II)	217
§ 46. Дисахариды. Сахароза	—
§ 47. Полисахариды. Крахмал	221
§ 48. Химические свойства, получение и применение крахмала	223
<i>Лабораторный опыт 9.</i> Взаимодействие крахмала с иодом. Гидролиз крахмала	226
§ 49. Целлюлоза	—
§ 50. Химические свойства и применение целлюлозы	229
<i>Практическая работа 3.</i> Решение экспериментальных задач	231

ГЛАВА 9. Амины. Аминокислоты. Белки

§ 51. Амины	233
§ 52. Физические и химические свойства аминов. Получение аминов	237
§ 53. Аминокислоты	244
§ 54. Полиамидные волокна. Капрон	251
§ 55. Белки	255
§ 56. Свойства белков	259
<i>Лабораторный опыт 10.</i> Свойства белков: денатурация, цветные реакции	263
<i>Практическая работа 4.</i> Решение экспериментальных задач	264

ГЛАВА 10. Обобщение и систематизация знаний по органической химии

§ 57. Классификация и номенклатура органических соединений. Классы органических соединений	265
§ 58. Многообразие органических соединений	269

§ 59. Классификация органических реакций	276
§ 60. Взаимосвязь между органическими соединениями различных классов	280
§ 61. Промышленный органический синтез	285
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Основные виды органического сырья	290
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Обобщение сведений о составе, строении, химических свойствах, получении и применении органических веществ	291
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Качественные реакции органических соединений ..	303
Предметный указатель	305
Именной указатель	312
Ответы на расчетные задачи	313

Учебное издание
Ельницкий Аркадий Петрович
Шарапа Елена Ивановна

ХИМИЯ

Учебник для 11 класса
учреждений общего среднего образования
с русским языком обучения

3-е издание, пересмотренное и дополненное

Зав. редакцией *В. Г. Бехтина*. Редактор *Л. В. Гринкевич*. Оформление *В. В. Маханько*.
Художественный редактор *Л. В. Павленко*. Технический редактор *Г. А. Дудко*.
Компьютерная верстка *И. И. Дроздовой, Л. И. Шевко*. Корректоры *Е. И. Даниленко,*
О. С. Козицкая, Д. Р. Лосик, В. С. Бабеня, А. В. Алешко.

Подписано в печать 14.02.2013. Формат 70×90¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 23,4. Уч.-изд. л. 16,0.
Тираж 108 670 экз. Заказ .

Издательское республиканское унитарное предприятие «Народная асвета»
Министерства информации Республики Беларусь.
ЛИ 02330/0494083 от 03.02.2009. Пр. Победителей, 11, 220004, Минск.

ОАО «Полиграфкомбинат им. Я. Коласа».
ЛП № 02330/0150496 от 11.03.2009.
Ул. Корженевского, 20, 220004, Минск.

Правообладатель Народная асвета

(Название и номер учреждения образования)

Учебный год	Имя и фамилия учащегося	Состояние учебника при получении	Оценка учащегося за пользование учебником
20 /			
20 /			
20 /			
20 /			
20 /			