

1 H 1,00794±7 ДОРОД	2 He 4,002602±2
9 F 18,998403±1 ФТОР	10 Ne 20,179±1 НЕОН
17 Cl 35,453±1 ХЛОРОД	18 Ar 39,948±4
25 Mn 54,9380±1 МАРГАНЕЦ	26 Fe 55,847±3 ЖЕЛЕЗО
35 Br 79,904±1 БРОМ	36 Kr 83,80±1 КРИПТОН
43 Tc 98,9072 ТЕХНЕЦИЙ	44 Ru 101,07±2 РУТЕНИЙ
53 I 126,9045±1 ЙОД	54 Xe 131,29±3 КСЕНОН
75 Re 186,207±1 РЕНИЙ	76 Os 190,2±1 ОСМИЙ
85 At 210±1 АСТАТ	86 Rn 222,0176 РАДОН
107 Bh [262] БОРИЙ	108 Hs [265] ХАССИЙ
*ЛАНТАНОИДЫ	
64 Gd 157,25±3 ДОЛИНИЙ	65 Tb 158,9254±1 ТЕРБИЙ
** АКТИНОИДЫ	
96 Cm 247,0703 КУРИЙ	97 Bk 247,0703 БЕРКЛИЙ

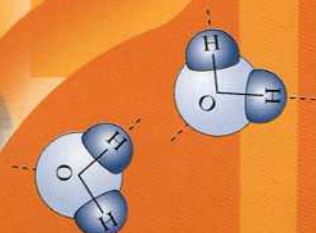
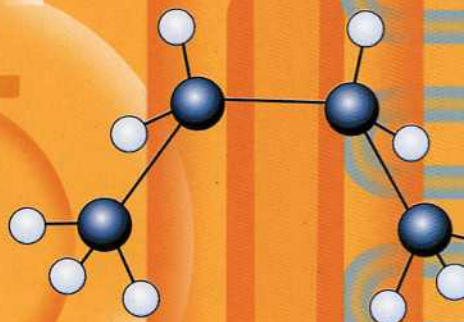
# Химия

## 10

Базовый уровень



Вентана-Граф



Н.Е. Кузнецова  
Н.Н. Гара

# Химия 10

класс

**Базовый уровень**

Учебник для учащихся  
общеобразовательных  
учреждений

Рекомендовано  
Министерством образования и науки  
Российской Федерации



Москва  
Издательский центр  
«Вентана-Граф»  
2012



## Учебник включён в федеральный перечень

**Кузнецова Н.Е.**

К89 Химия : 10 класс : базовый уровень : учебник для учащихся общеобразовательных учреждений / Н.Е. Кузнецова, Н.Н. Гара. — М. : Вентана-Граф, 2012. — 288 с. : ил.

ISBN 978-5-360-03177-2

Учебник предназначен для изучения химии в старшей школе на базовом уровне. Разделение текста на основной и дополнительный позволит использовать его также в тех образовательных учреждениях, которые имеют возможность выделить на изучение химии дополнительный час в неделю. В этом случае рекомендуется изучение материала, отмеченного знаком ■, выделенного в учебнике шрифтом, отличным от основного, и дополнительного материала, приведённого в конце каждой главы. Учебник может быть использован также при изучении химии в образовательных учреждениях среднего профессионального образования.

Соответствует федеральному компоненту государственных образовательных стандартов среднего (полного) общего образования (2004 г.).

ББК 24я72

## Условные обозначения



Вопросы, над которыми полезно подумать, собираясь на очередной урок химии, а также вопросы по ходу урока



Химический опыт



Простые вопросы, для ответа на них необходимо внимательно прочитать текст учебника



Вопросы и задания посложнее



Наиболее трудные задания



Творческие задания

## Предисловие

Дорогие старшеклассники!

В основной школе вы познакомились с важнейшей областью химической науки — неорганической химией, с её основными объектами: химическими элементами, веществами, химическими реакциями — и с её фундаментальными понятиями, законами и теориями. Вы изучали ведущие теоретические основы химии — периодический закон и периодическую систему Д.И. Менделеева, а также электронную теорию строения веществ, которые будут необходимы вам и для изучения химии в старших классах. В 8–9 классах вы получили представление не только о теоретической, но и о прикладной стороне этой науки. Вы поняли огромную значимость данной науки, её проникновение во все области нашей жизни. Она позволила вам глубже познать окружающий мир, правильно применять вещества и материалы в быту. Полученные вами из курса химии в 8 и 9 классах знания, умения и своё позитивное отношение к миру веществ вы будете активно использовать при дальнейшем изучении химии в старших классах.

В 10 классе общеобразовательной школы вам предстоит изучать органическую химию, имеющую много общих понятий и теоретических представлений с неорганической химией, но в то же время — свою специфику и свой предмет изучения, которые выделяют её в самостоятельную область науки, очень тесно связанную с жизнью.

Кроме собственно химического содержания, направленного на усвоение основ органической химии, в курс химии для 10 класса авторами включены вопросы, обеспечивающие понимание научной картины природы; исторические сведения, отражающие этапы становления и развития органической химии как науки; экологические вопросы, связанные с производством и применением органических веществ, с современным синтезом важнейших органических соединений, которые имеют огромное практическое значение, с проблемами окружающей среды; вы познакомитесь с основами химии живого с опорой на знания курса биологии, с включением некоторых медицинских аспектов, отражающих участие органической химии в сохранении и преобразовании окружающей среды, жизни и здоровья человека, в формировании здорового образа жизни.

Учебник для 10 класса — двухуровневый. *Первый уровень* ориентирован на государственный стандарт образования, является базовым, т. е. обязательным для всех учащихся.

*Второй уровень* предназначен для учащихся начальных средних профессиональных учебных заведений нехимического направления, а также для учеников, которые хотят более глубоко изучить отдельные вопросы школьного курса химии. Этот материал дан шрифтом, отличным от основного, и отмечен знаком ■. После каждой главы учебника приводится дополнительный материал теоретического, прикладного, биохимического, медицинского и исторического характера, предназначенный всем любознательным ученикам.



Для актуализации знаний, служащих опорой для изучения нового материала, и выработки умений использовать их на практике в начале каждого параграфа вам предложены вопросы и задания, дифференцированные по уровню сложности.

С учётом ваших знаний в области органической химии, полученных в 9 классе, курс химии 10 класса начинается блоком теоретического материала о строении органических соединений и их реакциях, далее учебный материал разделов и тем изложен по принципу «от общего к частному». Для развития ваших творческих способностей в текст параграфов включены проблемные задания. Проверить, как усвоен материал, вам помогут помещённые в конце параграфов вопросы и задания, которые различаются по уровню сложности. В них включены межпредметные проблемы и комплексные творческие задания, которые дают возможность реализовать ваш творческий потенциал, повышают интерес к органической химии.

Обобщающие выводы в конце глав, выделение в конце параграфов основных понятий, которые должны быть обязательно усвоены, классификационные схемы, сравнительные и обобщающие таблицы способствуют пониманию и систематизации полученных знаний. Осознанно воспринять и усвоить учебный материал вам помогут рисунки, описания демонстрационных и лабораторных экспериментов, инструкции к практическим работам, алгоритмы решения качественных заданий и расчётных химических задач.

Вместе с тем вы должны понимать, что даже самый хороший учебник не обеспечит вам прочного и действенного усвоения данного курса, если в процессе его изучения вы не будете систематически работать самостоятельно над овладением материала этого курса химии. Только в этом случае вы сможете свободно оперировать знаниями и применять их для решения разнообразных задач и проблем, а химия станет понятной, интересной и нужной, независимо от того, какую вы выберете профессию.

Авторы учебника желают вам успехов в изучении увлекательного курса органической химии!

### § 1. Органическая химия. Отличительные признаки органических соединений

**?** Вспомните, какие вещества называют органическими. Какая химия называется органической?

Какое место занимают органические вещества в химии живого?

Приведите примеры некоторых органических веществ. В чём их сходство?

Выясним, почему углерод называют элементом жизни.

Вы уже знаете, что углерод — уникальный химический элемент, имеющий огромное значение в жизни природы. Углерод образует множество органических соединений. В настоящее время их число достигло десяти миллионов и продолжает расти. Всё живое на нашей планете — это мир элемента углерода. Начальным этапом появления жизни было первичное образование на земной поверхности **органических веществ**, из которых состоят все без исключения живые существа. Химия жизни — это химия углерода.

Из органических веществ состоит весь растительный и животный мир. Углеродные соединения составляют разнообразнейшие белки, жиры, углеводы, витамины, входящие в состав клеток и тканей живых организмов. Они являются основным компонентом пищи человека. Многие органические вещества и материалы стали необходимы людям.

Органическая химия прошла длительный путь исторического развития.

■ С древних времён человек использовал органические вещества для своих нужд. Позже он стал изучать их, постепенно создавая базу для возникновения органической химии как науки.

Такие органические вещества, как сахар, крахмал, жиры, спирт, уксус, природные красители и др., были известны человечеству с глубокой древности. Многие органические соединения были получены в Средние века. Но наиболее интенсивно открытие, изучение и получение новых веществ, особенно таких, которые не существуют в природе, происходило в последние столетия, когда органическая химия превратилась в самостоятельную науку. Исследовательская деятельность учёных направлялась на поиск новых путей синтеза органических веществ, а также на развитие теоретических представлений об их строении и свойствах, о закономерностях протекания их химических реакций.



*Органическая химия* — большая самостоятельная область химии. Как наука она представлена постоянно развивающейся системой знаний о многочисленных и разнообразных соединениях углерода.

Поэтому, прежде чем приступить к систематическому изучению курса органической химии, следует уточнить, что же является предметом её исследования.

**Предметом органической химии** являются органические вещества, их строение и свойства, химические реакции, методы изучения и получения, а также возможные области практического применения этих веществ.

Чтобы понять и лучше усвоить, чем занимается органическая химия, важно дать её определение.

**Органическая химия** — раздел химической науки, изучающий соединения углерода и их превращения, за исключением простых соединений этого элемента (оксидов углерода —  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , угольной и других кислот и их солей).

В истории имели место разные определения этой науки.

■ Термин «органическая химия» впервые ввёл в науку известный шведский химик Й. Берцелиус в 1808 г., понимая под её предметом химию соединений углеродов, а в 1889 г. немецкий химик К. Шорлеммер определил органическую химию как химию углеводородов и их производных.

Это и другие определения данной науки не являются строгими, так как трудно установить чёткую границу между неорганическими и органическими веществами, что подтверждают и их генетические связи. Кроме этого, в состав органических веществ наряду с углеродом входит водород, часто — кислород и азот, и несколько реже — галогены, сера, фосфор и другие элементы. В настоящее время активно развивается химия металлоорганических соединений, имеющих большое практическое значение. Вместе с тем выделение органической химии в самостоятельную науку оказалось целесообразным, поскольку органические соединения и их реакции имеют свои особенности по сравнению с неорганическими веществами, а органическая химия имеет свой предмет, теории, специфические методы исследования и свой особый язык описания, т. е. она приобрела статус самостоятельной современной науки.

Органическая химия как химия углеродных соединений на современном этапе её развития переживает бурный период своего расцвета. Органические соединения составляют в настоящее время самую обширную область известных веществ, которых сейчас уже более пятнадцати миллионов, в то время как неорганических веществ менее одного миллиона. Органические вещества представлены соединениями, непосредственно созданными природой, но в ещё большей степени — синтетическими, созданными умом и руками человека. Большинство из них не встречается в природе.

Стремительному росту числа органических соединений способствует научно-технический и социально-экономический прогресс, вызывающий интен-

сивное развитие науки и промышленных технологий, а также постоянно растущие потребности человека в пище, одежде, лекарствах, обуви, тепле, в обустройстве жилища и т. д. Велики потребности в органических веществах различных производств, сельского хозяйства, строительства, культуры, индустрии развлечений, информационных и телекоммуникативных технологий, охраны окружающей среды и прочих областей жизнедеятельности. Удовлетворение всё возрастающих потребностей уже немыслимо без разнообразных полимерных материалов (красителей, фармацевтических препаратов, пищевых добавок, новых моющих средств, нефтепродуктов и др.).

**Задание.** Приведите примеры применения органических соединений: а) в сельском хозяйстве; б) в промышленности; в) в быту; г) в искусстве; д) в медицине.

■ Число органических веществ и материалов быстро растёт также благодаря такому характерному для этой науки методу, как органический синтез.

На примере органической химии и технологии производства органических соединений особенно очевидна роль химии в создании «второй рукотворной природы», т. е. таких веществ и материалов, которые крайне необходимы современному человеку, но которые не созданы в природе, — они синтезированы человеком.

**Задание.** Приведите примеры синтетических веществ и материалов, важных для жизни человека, но не имеющих аналогов в природе.

Без органической химии и химической технологии человечество уже не может существовать. Вместе с тем возрастающие потребности и зависимость человека от продуктов химической промышленности имеет и обратную сторону. Происходит загрязнение окружающей среды твёрдыми, жидкими и газообразными отходами органического происхождения, что создаёт серьёзные экологические проблемы. Но надо знать то, что только *химия создаёт средства для очистки окружающей среды от производственных загрязнений и бытовых отходов*. Химические знания необходимы каждому современному человеку, чтобы правильно ориентироваться и вести себя в мире окружающих его веществ, охранять здоровье и природу. В современных условиях жизни знания органической химии являются элементом как химической, так и общей культуры человека.

Для ориентации в мире веществ рассмотрим отличительные признаки органических соединений.

**Задание.** Проанализируйте качественный состав следующих органических веществ:  $C_2H_6$ ;  $C_2H_5-OH$ ;  $C_6H_5-NO_2$ ;  $CH_3-Cl$ ;  $CH_3-NH_2$ .  
Какие элементы входят в состав этих соединений и сколько их?

Из курса химии вы узнали, что органические вещества состоят из малого числа элементов, одним из которых обязательно является *углерод*.

**Проблема.** Почему элемент *углерод* образует множество соединений?

При всем многообразии органических соединений они обычно состоят из небольшого числа элементов. В их состав кроме углерода почти всегда



входит водород, часто кислород, азот, а иногда сера, фосфор. Эти элементы названы *органогенами*, т. е. из их атомов образованы молекулы органических веществ, составляющих основу жизни: белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот, витаминов и др.

Органогены (C, H, N, P, O, S) имеют свои особенности и функции в организме.

■ **Водород** в живых системах встречается либо в связанном виде с другими органогенными элементами, либо в виде катиона  $H^+$  — носителя кислотных свойств в обменных и окислительно-восстановительных реакциях, происходящих в организме.

**Углерод** в органических соединениях образует достаточно прочные ковалентные связи как между своими атомами, так и с атомами других элементов. В углеродсодержащих соединениях элемент углерод — главный органоген.

**Азот** как элемент образует прочную молекулу азота  $N_2$ . Из-за высокой стабильности молекулярного азота большинство живых существ его не усваивают. В то же время атомы азота — необходимый компонент аминокислот, белков, нуклеиновых кислот, а также других органических веществ.

**Задание.** Используя знания биологии и химии, вспомните, как происходит усвоение азота живыми организмами. Как называется этот процесс и каковы пути его осуществления?

**Фосфор** в природе встречается в основном в составе минералов в горных породах в виде фосфатов. Процессы природного выветривания выщелачивают фосфор из горных пород, и тот попадает в почву, где используется растениями и бактериями. В живых организмах фосфаты играют две важные роли: служат структурным компонентом скелета, клеточных мембран и нуклеиновых кислот, а также аккумулируют и переносят энергию к протекающим в организме процессам.

С развитием химии стали получать органические соединения, содержащие и многие другие элементы (практически все элементы периодической системы). Соединения, в которых атом углерода связан ковалентной химической связью с атомами металлов и некоторых неметаллов, были названы *элементоорганическими*.

Итак, небольшое число химических элементов образует великое множество органических соединений. Обязательным химическим элементом является углерод, соединённый преимущественно с другими элементами-органогенами, и, как правило, элемент водород.

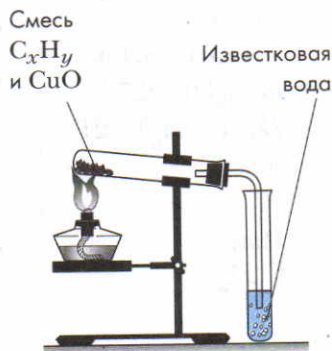
Одна из отличительных особенностей органических соединений заключена в *своеобразном их отношении к нагреванию*. Их температуры плавления, в отличие от многих неорганических соединений, низкие, они легко плавятся.

**Проблема.** Как экспериментально отличить органическое вещество от неорганического?

Органические вещества имеют молекулярное строение и хорошо горят. Проведём опыт, используя горючесть органических соединений (рис. 1).

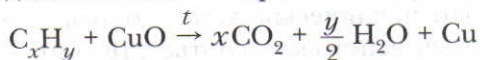


**Лабораторный опыт.** Смешайте выданное вам органическое вещество (например, парафин, вазелин и др.) с порошком оксида меди (II) и поместите смесь в сухую пробирку. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, согнутой под прямым углом. Пробирка с исходными веществами должна быть закреплена в штативе под прямым углом или с небольшим наклоном. Пробирку со смесью осторожно нагревайте в пламени горелки, и лишь затем опустите газоотводную трубку в другую пробирку, на  $\frac{1}{4}$  заполненную известковой водой — насыщенным раствором гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 1). Что наблюдаете? Какую роль в данном эксперименте играют оксид меди и гидроксид кальция? Какие элементы, входящие в состав органического вещества, вы обнаружили с помощью этого опыта? Когда вы обнаружите слой восстановленной меди, нагревание прекратите, и только подняв лапку штатива, выньте газоотводную трубку из пробирки с известковой водой. Почему это надо сделать именно так?



**Рис. 1.** Определение углерода и водорода в составе органического вещества

По помутнению известковой воды вы могли определить, что при накоплении органического вещества выделился углекислый газ, следовательно, в его составе был углерод. По капелькам воды, которая сконденсировалась на стенках нагреваемой пробирки, можно сделать вывод о наличии в составе испытуемого вещества водорода. Это превращение органического соединения можно выразить следующей схемой:



■ Если вещество состоит не только из элементов углерода и водорода, остальные его составные части **минерализуются**, т. е. переходят в неорганические соединения. Содержащиеся в нём такие элементы, как сера, фосфор и др., обычно обнаруживаются с помощью качественных реакций на соответствующие им ионы.

На основе результатов качественного и количественного анализа вещества можно установить его молекулярную формулу. Приведём пример такой расчётной задачи.

**Задача.** При сжигании газообразного углеводорода с плотностью по водороду 21 получено 8,4 л оксида углерода (IV) (н. у.) и 6,75 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода.



Дано:

$$V(\text{CO}_2) = 8,4 \text{ л}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 6,75 \text{ г}$$

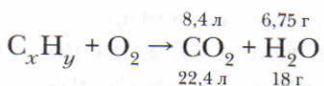
$$D_{\text{H}_2}(\text{C}_x\text{H}_y) = 21$$

н. у.

Найти:



Решение:



$$m(\text{C}): \quad \begin{matrix} 22,4 \text{ л CO}_2 - 12 \text{ г C} \\ 8,4 \text{ л CO}_2 - x \text{ г C} \\ x = 4,5 \text{ г} \end{matrix}$$

$$m(\text{H}): \quad \begin{matrix} 18 \text{ г H}_2\text{O} - 2 \text{ г H} \\ 6,75 \text{ г H}_2\text{O} - y \text{ г H} \\ y = 0,75 \text{ г} \end{matrix}$$

$$x : y = \frac{4,5}{12} : \frac{0,75}{1} = 0,375 : 0,75 = 1 : 2$$

следовательно, простейшая формула  $\text{CH}_2$ ;

$$D_{\text{H}_2} = \frac{M}{2}; \quad M = 2 \cdot D_{\text{H}_2}$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = 2 \cdot 21 = 42 \text{ г/моль}; \quad M(\text{CH}_2) = 42 \text{ г/моль}$$

$$\frac{M(\text{C}_x\text{H}_y)}{M(\text{CH}_2)} = 3$$

следовательно, молекулярная формула  $\text{C}_3\text{H}_6$

Ответ:  $\text{C}_3\text{H}_6$

Молекулы органических веществ образованы достаточно прочными ковалентными связями, следовательно, эти вещества весьма устойчивы.

Одной из причин многообразия органических соединений является способность атомов углерода химически связываться друг с другом, образуя углеродные цепи (углеродный скелет) разной длины и структуры. В зависимости от структуры углеродного скелета органические вещества делятся на *циклические* и *ациклические*. Напомним, что циклические углеводороды имеют углеродную цепь, замкнутую в цикл, а ациклические соответственно — незамкнутую. Примерами первых могут служить бензол, циклогексан и др., вторых — алканы, алкены, алкины и др.

Другая причина многообразия и особенность органических веществ заключена в их изомерии. В 9 классе было дано определение изомерии. В этом курсе вы познакомитесь с различными видами изомерии на примере разных классов органических соединений.

Чем сложнее по составу органическое вещество, тем большее число изомеров оно имеет. Так, например, молекулярную формулу  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  имеет 21 вещество, а  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$  — уже 336 319 веществ!

Явление изомерии является одной из причин многообразия органических соединений.

**Задание.** Вспомните, какие вещества называются структурными изомерами. Приведите примеры разных видов таких изомеров, напишите их структурные формулы и названия.

У многих органических соединений молекулы неполярные. Такие соединения плохо растворимы в воде и хорошо — в неполярных растворителях. Они, как правило, не являются электролитами. Есть среди органических веществ и такие, которые относятся к электролитам (например, карбоновые кислоты и их соли).

И наконец, необходимо ещё раз отметить *важную биологическую роль органических соединений*. Часть из них является непосредственными носителями, участниками или продуктами процессов, протекающих в живых организмах. Они также могут быть ферментами, гормонами, витаминами — биологическими катализаторами, инициаторами и регуляторами этих процессов. Биологические функции органических соединений также обусловлены строением и реакционной способностью биологически значимых органических соединений.

■ В живом организме протекает множество химических реакций. Совокупность этих реакций называется **обменом веществ**, или **метаболизмом**. Вещества, образующиеся в клетках, тканях и органах растений и животных в процессе метаболизма, называются **метаболитами**. Тесная связь химии, особенно органической, с биологией и медициной имеет длительную историю. Глубокое взаимопроникновение этих наук на современном уровне их развития приводит к появлению новых направлений их взаимодействия, многих новых веществ (биополимеров, биорегуляторов и др.), новых наук интегративного характера.

### Выводы

1. Многообразие органических соединений обеспечивается небольшим числом элементов-органогенов.
2. Атомы углерода как центрального для органических соединений элемента способны связываться друг с другом, образуя цепи разного типа, или углеродный скелет соединения.
3. Среди органических соединений особенно распространено явление изомерии.
4. Органические соединения имеют прочные ковалентные связи, обуславливающие химическую природу этих соединений и их свойства.
5. Как молекулярные вещества органические соединения легкоплавки, а при более сильном нагревании, как правило, происходит их обугливание или они полностью разлагаются.
6. Большинство органических веществ малополярны, неэлектролиты, плохо растворяются в воде и хорошо — в неполярных неводных растворителях (бензине, бензоле и др.).
7. Органические вещества в живой клетке выполняют разнообразные биологические функции.



**Основные понятия.** Органические вещества • Органическая химия • Элементы-органогены • Изомеры • Структурная изомерия • Особенности органических соединений

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества относятся к органическим и откуда происходит это название?
- 2. Приведите примеры органических веществ природного и синтетического происхождения и укажите области их применения.
- ▲ 3. Раскройте особенности состава и строения органических веществ.
- 4. Как экспериментально можно установить элементный состав и молекулярную формулу органических соединений?
- 5. Укажите отличительные особенности органических соединений и причины их проявления.
- 6. Какие вещества называются изомерами? Напишите структурные формулы всех изомерных гексанов.
- 7. При сгорании алкана массой 4,4 г образовался оксид углерода (IV) объёмом 6,72 л (н. у.) и 7,2 л водяных паров. Плотность этого вещества равна 1,97 г/л. Вычислите его молекулярную формулу. Соотнесите эту задачу с той, которая дана в параграфе.
- \* 8. Опираясь на знания особенностей органических веществ, предложите способ удаления пятна от смолы с одежды из хлопчатобумажной ткани.

## История зарождения и развития органической химии

(Дополнительный материал к главе 1)

На этапе *раннего эмпирического периода своего развития* (середина XVII — конец XVIII в.) органическая химия, по определению Й. Берцелиуса, была химией «растительных и животных веществ». В этот период был накоплен большой фактологический материал, но ещё не возникли теоретические представления для его обобщения и объяснения. Изучение веществ ограничивалось эмпирическим описанием. Основной причиной, побуждающей к изучению органических веществ на этом этапе, была необходимость в их практическом использовании (получение из природных источников красителей, масел, смол, жиров, спирта, вина и др.). С древних времён были известны процессы приготовления вина из виноградного сока, хмельных напитков из мёда путём брожения. Развивалось и другое направление практического использования природных веществ — ятрохимия, или медицинская химия, основателем которой был врач эпохи Возрождения Парацельс (1493–1541). Он изучал лекарственное действие различных органических веществ и считал химическими все происходящие в организме процессы. Поиски лекарственных начал в природном сырье привели к открытию многих неизвестных в те времена органических веществ: эфирных масел, древесного уксуса, получаемого путём сухой перегонки

дерева, виннокислоты из осадка, выпадающего при хранении виноградного сока, и др.

Следующим был **аналитический период развития органической химии** (конец XVIII — середина XIX в.). Развивались экспериментальные методы изучения полезных веществ. С их помощью производились исследования по установлению состава веществ, в результате которых стало очевидным, что все органические вещества содержат углерод. Экспериментальные методы способствовали выделению из растений таких органических соединений, как щавелевая, яблочная, лимонная и другие кислоты, а также веществ, являющихся продуктами жизнедеятельности животных (мочевая кислота и др.). К середине XVIII в. из животных и растительных организмов было выделено значительное количество веществ. Они имели много общего с неорганическими веществами, но заметно отличались от них. В начале XIX в. Й. Берцелиус в своём руководстве по химии провёл чёткую грань между неорганическими и органическими веществами. Однако он считал, что последние синтезируются только в живых организмах под действием «жизненной силы», а потому такие вещества в лаборатории синтезировать нельзя.

Ошибочность таких взглядов на природу и происхождение органических веществ была доказана уже в первой половине XIX в. синтезом многих органических веществ. В этот период началось бурное **развитие органического синтеза, ознаменовавшее собой новый этап в органической химии**. В 1845 г. немецкий химик А. Кольбе синтезировал известную с древних времён уксусную кислоту. Быстро развивающийся органический синтез позволил получать и более сложные органические вещества: синтезировать жиры, сахаристые вещества и др. Органический синтез постепенно становился важнейшим методом получения и исследования органических веществ.

С накоплением знаний об органических веществах всё яснее становилась необходимость объяснения их природы. Первые такие попытки были сделаны ещё в 20–30-х гг. XIX в. Й. Берцелиусом с помощью его **теории радикалов**. Эта теория рассматривала органическое соединение как состоящее из двух частей, которые учёный называл радикалами.

В 40–50-х гг. того же века теорию радикалов сменила **теория типов** французского химика Ф. Жерара. Сторонники теории типов каждое органическое соединение представляли как целое, а не состоящее из двух частей. Кроме того, все органические вещества они рассматривали как производные простейших неорганических веществ: водорода, хлорида водорода, воды, аммиака. Но внутреннее строение молекул, по их мнению, было в принципе непознаваемо. Помимо этих основных теорий существовало немало других, но и они не давали ответа на основные вопросы: каково строение органических соединений и как зависят свойства веществ от их строения? Накапливались данные о том, что разные вещества имеют одинаковый качественный и количественный состав, но отличаются по свойствам. Такие вещества Берцелиус назвал **изомерами**. Явление изомерии наблюдалось и в неорганической химии.

Однако теоретические представления первой половины XIX в. не позволяли объяснить явление изомерии и решить задачу выявления зависимости свойств веществ от их состава и строения.

Химия как наука не стояла на месте. В 50-х гг. XIX в. благодаря работам многих учёных в науку вошло понятие «валентность», что позволило уточнить формулы многих неорганических и органических соединений, установлена четырёхвалентность углерода,



утвердилась идея о возможности атомов углерода связываться между собой и образовывать цепи. Эти теоретические положения сыграли исключительно важную роль в развитии органической химии и теории химического строения.

Наука нуждалась в систематизации множества накопленных фактов и новой теории, способной обобщать, предсказывать, объяснять и описывать свойства веществ на основе их строения. Такой теорией стала **теория химического строения**, выдвинутая в 1861 г. выдающимся русским химиком Александром Михайловичем Бутлеровым. Ещё при жизни учёного многие положения этой теории нашли развитие в трудах его учеников, в первую очередь В.В. Марковникова, который разрабатывал его идею о взаимном влиянии атомов в молекуле. Развитию теории химического строения способствовали также работы многих зарубежных учёных. Теория химического строения прочно вошла в науку и стала фундаментом не только органической, но и неорганической химии. Эта теория способствовала быстрому развитию органической химии. Уже в конце XIX — начале XX в. органическая химия стала основой многих отраслей промышленности — анилиноокрасочной, коксохимической, взрывчатых веществ, фармацевтической и др.

В XX в. начался современный период развития органической химии, характеризующийся активным внедрением в науку физико-химических методов. Это способствовало интенсификации исследований, получению качественно новой информации, углубляющей представление о строении и свойствах органических соединений. В этот период идёт формирование новых самостоятельных направлений: химия элементоорганических, высокомолекулярных, гетероциклических соединений, нанохимия и др.

#### **Творческие задания**

1. Если вы хотите подробнее узнать о жизни и научной деятельности учёных, которые указаны в тексте, прочтите книгу: Волков В.А., Вонский В.А., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира : биографический справочник. М. : Высшая школа, 1991.
2. Подготовьте реферат по истории органической химии или её отдельных периодов.

Теория (от греч. *theoria* — «исследование») — это система обобщённых знаний, объясняющих те или иные стороны действительности. Ядро любой теории составляют её основные понятия и законы, а суть теории выражают её основные положения. Теория является важным инструментом научного познания, направлена на обобщение, систематизацию, объяснение и предсказание явлений. Изученная и усвоенная теория становится средством добывания новых знаний.

## § 2. Теория химического строения А.М. Бутлерова

**?** Повторите из курса 9 класса основные положения теории химического строения. Какое значение они имели для развития химии?

К концу 50-х гг. XIX в. органическая химия накопила массу фактов об органических веществах и их свойствах. Методом экспериментального анализа были определены качественный и количественный состав многих природных органических соединений и их молекулярные формулы. Но этот материал не был достаточно систематизирован. Ряд особенностей органических соединений (они рассмотрены в § 1) не находили объяснения на основе имеющихся в то время теоретических представлений, например явление изомерии, открытое ещё в 20-е гг. XIX столетия. Учёных смущало и то, что многие органические соединения имели несколько химических формул. Например, хорошо известной уксусной кислоте приписывали два десятка формул.

В науке насущными стали вопросы: являются ли молекулы органических веществ беспорядочным нагромождением атомов, или же они имеют упорядоченное строение, и можно ли его установить путём экспериментального исследования веществ?

■ Большинство химиков середины XIX в. вообще отрицали возможность познать структуру органических веществ. Теории, которая могла бы объяснить структуру молекул, ещё не было. Но база для этого была уже создана. Так, Э. Франкланд ввёл понятие «валентность». Ф.-А. Кекуле и А. Кольбе определили четырёхвалентность углерода и одновременно с А. Купером установили способность углерода образовывать углеродные цепи. Они предложили связи между атомами углерода обозначать чёрточкой (C—C). Но эти учёные отрицали возможность устанавливать истинное строение органических соединений по их химическим превращениям.

Убеждённым сторонником познаваемости строения органических веществ был А.М. Бутлеров.





Александр  
Михайлович  
Бутлеров  
(1828–1886)

К 50-м гг. XIX в. острой стала задача выявления зависимости свойств веществ не только от состава, но и от их строения. Требовалась теория, способная обобщить и систематизировать накопленный материал, объяснить строение органических веществ. Её отсутствие заметно тормозило развитие науки.

Такую теорию в 60-е гг. создал известный русский химик Александр Михайлович Бутлеров, назвавший её **теорией химического строения**. Основную идею и положения своей теории А.М. Бутлеров сформулировал в 1861 г. в статье «О химическом строении вещества». *Под химическим строением он понимал последовательность соединения атомов в молекулах.*

При создании теории учёный опирался на известные к тому времени представления о четырёхвалентности атома углерода, способности его атомов соединяться между собой, образуя углеродные цепи, а также на уже разграниченные понятия «атом» и «молекула». А.М. Бутлеров отмечал, что чёткие представления о химической частице и определение понятий «атом» и «молекула» были самым существенным успехом химии, позволившим перейти к выявлению химического строения веществ.

■ В создании своей теории А.М. Бутлеров исходил из научных и философских представлений о реальном существовании атомов и молекул, о возможности познания химической связи между атомами. Большое значение имел учёт особенностей элемента углерода и его соединений. Бутлеров доказал, что строение молекулы можно установить опытным путём, изучая превращение вещества, и, наоборот, зная строение молекулы, можно предсказать его свойства. Главным в создании теории было познание внутренней структуры молекул, которую учёный называл «химическим строением». Важной была идея Бутлерова о том, что атомы, соединяясь в молекулу в определённой последовательности и согласно их валентности, взаимно влияют друг на друга. Взаимное влияние атомов изменяет и их собственную природу. Например, вам уже известно, что свойства атома водорода в соединениях  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  в водных растворах существенно различны. Так же можно сравнить между собой и органические вещества, имеющие одинаковые элементы или группы атомов, но по-разному связанные между собой и влияющие друг на друга.

В основу теории химического строения были положены фундаментальные понятия: «химические частицы (атомы, молекулы)», «валентность», «химическое строение», «изомерия».

### Основные положения теории химического строения

1. Атомы в молекулах соединены в определённой последовательности химическими связями. Порядок связи атомов называется **химическим строением**. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами.

2. Соединение атомов в молекулу происходит в соответствии с их валентностью. Валентность углерода в органических веществах равна IV.

3. Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от того, в каком порядке атомы в молекуле соединены, т. е. от химического строения их молекул.

4. Многие органические вещества способны к изомерии.

5. Порядок связи атомов (химическое строение молекул) можно изучать и устанавливать химическими методами.

6. Атомы или группы атомов в молекуле взаимно влияют друг на друга, что сказывается на реакционной способности молекулы. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой. Это положение в равной степени относится как к органическим, так и к неорганическим веществам.

### Следствия теории химического строения

- Возможность предсказывать химические свойства и пути синтеза веществ, установить для каждого органического вещества истинную формулу.

- Объяснение явления изомерии, взаимного влияния атомов в молекулах и других свойств.

- Возможность систематизировать огромный практический материал, предсказывать существование новых веществ и пути их получения.

Изомерия — важнейший объект, явление и понятие теории химического строения.

**?** Вспомните из курса химии 9 класса, какое явление называется изомерией и что такое изомеры. Приведите примеры изомеров.

Важным положением теории А.М. Бутлерова является объяснение способности многих органических веществ к изомерии, установление причины этого явления. Утверждению этого положения теории способствовало предсказание Бутлеровым существования двух *изомеров бутана с общей формулой*  $C_4H_{10}$ :  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$  (нормальный бутан) и  $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_3$  (изобутан)

с последующим синтезом предсказанного изобутана.

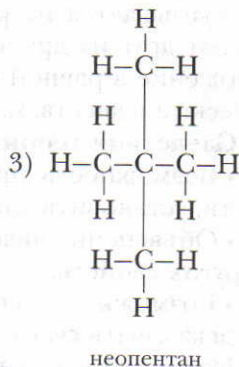
Предсказание и синтез изомеров бутана стали блестящим подтверждением правильности теории Бутлерова и выявили её *основные функции — объяснение и прогнозирование*.

А.М. Бутлеров вскрыл причину изомерии. Она состоит в том, что вещества с одинаковой общей формулой могут иметь разную последовательность соединения атомов в молекуле, то есть различаться *химическим строением*. Позднее такие соединения были названы *структурными изомерами*.

**Структурная изомерия** — это явление существования соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но отличающихся последовательностью связывания атомов в молекуле, а следовательно, строением и свойствами.



Например, вещества с молекулярной формулой  $C_5H_{12}$  можно изобразить следующими структурными формулами, которые отражают строение трёх разных соединений, отличающихся друг от друга физическими и химическими свойствами:



Структурные формулы отражают только последовательность соединения атомов в молекуле, но не показывают, как эти атомы расположены в пространстве.

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \qquad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

При изучении органических соединений, их разных классов, радикалов и других частиц используется **номенклатура органических соединений**. Теория химического строения послужила её упорядочению.

**Номенклатура** — это часть языка науки, представленная системой правил, позволяющей дать каждому соединению однозначное название и осуществлять презентацию веществ в словесной форме.

Номенклатура основывается на знании классов органических соединений (см. рис. 10, с. 36).

В органической химии используются разные номенклатурные системы, однако общепризнанной является международная систематическая номенклатура IUPAC (ИЮПАК — Международный союз теоретической и прикладной химии).

Номенклатура «этикетировывает» элементы, вещества и частицы, помогает отличать их друг от друга.

Вы будете постоянно использовать в единстве химические формулы и уравнения, номенклатуру и терминологию, дополняющие друг друга.

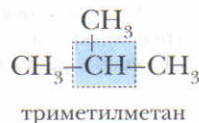
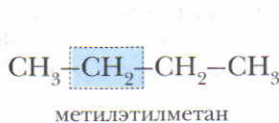
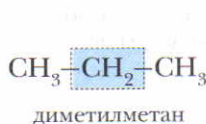
В современной органической химии и в процессе её изучения для наименования соединений используется несколько номенклатур: историческая, рациональная и международная IUPAC.

**Историческая (тривиальная) номенклатура**, возникшая ещё в древние времена, присваивала названия веществам преимущественно по их происхождению (муравьиная, яблочная, янтарная, щавелевая, винная кислоты, древесный спирт, мочевины и т. д.). Исторические названия наиболее распространённых в быту веществ используются и в наше время. По мере развития химии историческую номенклатуру сменила рациональная.

**Рациональную номенклатуру** целесообразно применять для простейших углеводородов с разветвлённой цепью. Например, все предельные углеводороды рассматривают как производные метана, где один или все четыре атома водорода замещены на одновалентный радикал. При этом атом углерода, связанный с одним атомом углерода, называется *первичным* ( $-\text{CH}_3$ ), с двумя —

*вторичным* ( $-\text{CH}_2-$ ), с тремя — *третичным* ( $-\text{CH}-$ ), с четырьмя — *четвертичным* ( $-\text{C}-$ ).

Например:



Рациональная номенклатура позволяет сравнительно легко называть простые вещества, и мы будем использовать её при изучении таких соединений, но она весьма затрудняет составление названий сложных веществ и разных изомеров. Поэтому ведущей в современной органической химии является **международная номенклатура IUPAC**.



В основу международной номенклатуры IUPAC положены названия предельных углеводов. Класс соединений согласно этой номенклатуре обозначается функциональным окончанием или суффиксом. Для обозначения предельных углеводов используется суффикс *-ан* (пропан  $C_3H_8$ ), для этиленовых *-ен* (пропен  $C_3H_6$ ), для ацетиленовых *-ин* (пропин  $C_3H_4$ ), для спиртов *-ол* (пропанол  $C_3H_7-OH$ ), для альдегидов *-аль* (пропаналь  $C_2H_5-CHO$ ), для кислот *-овая* (пропановая кислота  $C_2H_5COOH$ ).

С номенклатурой разных классов соединений вы уже знакомы в курсе химии 9 класса и продолжите её изучение в курсе органической химии в 10 классе.

Далее мы покажем принципы составления названий и формул органических соединений на более простых, знакомых вам соединениях, преимущественно на углеводородах и их изомерах.

### Правила составления названий органических соединений

1. Выбирается главная цепь — самая длинная непрерывная углеродная цепь, которая содержит функциональную группу или характерную для углеводов двойную либо тройную связь.

2. Нумерация углеродных атомов главной цепи начинается с того конца, к которому ближе заместитель или функциональная группа.

3. Положение углеводородного радикала (начиная с простейшего) определяется атомом углерода главной цепи, с которым он связан.

4. Называется предельный углеводород, соответствующий главной цепи, и изменяется или прибавляется суффикс, соответствующий данному классу соединений.

5. Углеводородные остатки или радикалы, находящиеся в боковой цепи, рассматриваются как заместители водородных атомов в главной цепи. Заместителями могут быть галогены и некоторые функциональные группы, например аминогруппа  $-NH_2$ , нитрогруппа  $-NO_2$  и др.

**Название = префикс + корень + суффикс**

функциональные  
группы (кроме  
старшей), радикалы

главная углеродная  
цепь или радикал

старшая (характеристическая)  
или функциональная группа,  
кратные связи

■ **Корень** — его название зависит от количества атомов углерода в цепи:

$C_1$  — «мет»;  $C_2$  — «эт»;  $C_3$  — «проп»;  $C_4$  — «бут»;  $C_5$  — «пент»;  $C_6$  — «гекс»;  $C_7$  — «гепт»;  $C_8$  — «окт»;  $C_9$  — «нон»;  $C_{10}$  — «дек».

**Суффикс** указывает на определённый вид связи атомов углерода в соединении:

$-C-C-$  (алканы) *-ан*;  $>C=C<$  (алкены) *-ен*;  $\geq C \equiv C \leq$  (алкины) *-ин*.

**Префикс** используется в названиях более сложных соединений для обозначения каких-либо атомов или групп, входящих в их состав.

Кроме префикса, корня и суффикса для составления названий сложных соединений используют локанты и множительные приставки.

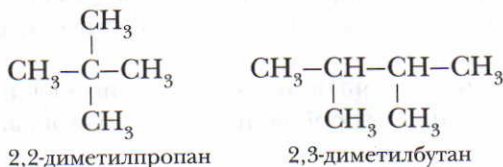
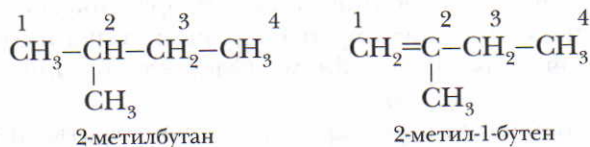
**Локанты** — цифры или буквы, которые указывают положение заместителей и кратных связей, они могут ставиться перед префиксом или после суффикса.

**Множительные приставки** указывают число одинаковых заместителей или кратных связей:

два — «ди-»; три — «три-»; четыре — «тетра-»; пять — «пента-»; шесть — «гекса-»; семь — «гепта-»; восемь — «окта-»; девять — «нано-». Например:



Примеры составления названий углеводородов, известных вам из 9 класса:



Для раскрытия содержания той или иной теории и реализации её функций важно придерживаться определённого плана, или алгоритма, её описания.

### План-характеристика теории

1. Предпосылки создания теории (исторический аспект).
2. Экспериментальная база и фундаментальные понятия теории.
3. Суть теории и её основные положения, их формулирование.
4. Следствия теории, её функции.
5. Доказательства действенности теории.
6. Границы применения теории.
7. Аппарат её описания (химический язык и модели конкретной теории).
8. Значение теории для науки и практики, дальнейшее её развитие.



■ Теория химического строения А.М. Бутлерова прочно вошла в науку и приобрела большое научное и практическое значение. Она стала важнейшей частью теоретического фундамента органической химии, руководящей основой всех её исследований. По своей значимости теория химического строения сопоставима с периодической системой химических элементов Д.И. Менделеева. Подобное признание вклада А.М. Бутлерова в науку и оценку его теории сделал дважды лауреат Нобелевской премии, крупнейший химик XX в. Л. Полинг: «Среди великих химиков мира я хотел бы назвать также Бутлерова (наряду с Менделеевым), установившего, что каждое вещество состоит из молекул, имеющих различную структуру, которая определяет качество вещества» (1975).

Теория химического строения обеспечила бурный расцвет синтеза органических веществ и химической промышленности. Как фундаментальная теория она нашла своё дальнейшее развитие на основе новых данных о строении и свойствах органических веществ и современных методов их исследования.

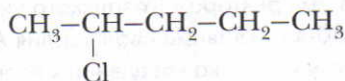
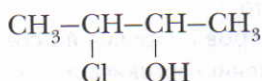
### Выводы

1. Стержнем теории А.М. Бутлерова является понятие «химическое строение», под которым понимается последовательность соединения атомов в соответствии с их валентностью, их взаимное влияние друг на друга.
2. Основная идея теории — зависимость свойств органических веществ от их химического строения (что в равной степени относится и к неорганическим соединениям). Сущность теории раскрывают её основные положения.
3. Химическое строение органических соединений кратко и однозначно отражают структурные формулы и дополняя их номенклатура. Каждое вещество имеет только одну структурную формулу.
4. Важнейшей функцией теории является объяснение явлений. Теории также присущи функции обобщения, прогнозирования и систематизации.
5. Каждое вещество любого класса имеет своё название. Для наименования органических соединений применяют разные номенклатуры: тривиальную (историческую), рациональную и международную систематическую (IUPAC).
6. Для написания названий и формул соединений следует знать правила их составления.

**Основные понятия.** Теория химического строения • Химическое строение • Структурная изомерия • Структурная формула • Номенклатура органических соединений

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Раскройте основные исторические этапы создания теории химического строения.
- ▲ 2. Изложите основные положения и следствия теории химического строения.
- 3. Составьте структурные формулы: а) углеводорода пентана  $C_5H_{12}$ ; б) сероводорода; в) оксида углерода (IV). Какую информацию о химическом соединении они несут?
- 4. Назовите следующие соединения по номенклатуре IUPAC:



- \* 5. Какое значение имела теория химического строения для науки и практики? Используя дополнительную литературу и другие источники информации, составьте тезисы кратких сообщений по этому вопросу (по выбору).

### Жизнь, научная и общественная деятельность

#### А.М. Бутлерова

(Дополнительный материал к главе 2)

Александр Михайлович Бутлеров родился 25 августа 1828 г. в городе Чистополе. Химией и биологией начал увлекаться ещё в гимназии, которую окончил в 1844 г. По окончании гимназии Бутлеров поступил на естественное отделение физико-математического факультета Казанского университета.

В первые университетские годы он увлекался биологией, но затем, под влиянием лекций известных химиков, профессоров Казанского университета К. Клауса и Н.Н. Зинина, внимание которых обратил на себя с первых занятий, заинтересовался химией и стал серьёзно изучать её. В 1849 г. Бутлеров окончил Казанский университет в звании кандидата наук и был оставлен при университете. Едва достигнув 22 лет, Бутлеров приступил к преподавательской и научной деятельности. В 1850–1851 гг. А.М. Бутлеров выполнил и защитил магистерскую диссертацию по теме «Об окислении органических соединений», получил степень магистра, звание адъюнкта и стал старшим преподавателем химии данного университета. Одновременно с чтением курса химии и работой в лаборатории он завершил докторскую диссертацию по теме «Об эфирных маслах», защитил её в Московском университете в 1854 г. и был утверждён в учёной степени доктора химии. Большое влияние на Бутлерова оказал Н.Н. Зинин, который в это время был уже профессором химии Медико-хирургической академии в Петербурге.

Летом 1857 г. Бутлеров посетил химические лаборатории виднейших химиков в Париже и Берлине. В Париже было в то время организовано химическое общество. Бутлеров был избран его членом и активно участвовал в его работе.



В 1861 г. А.М. Бутлеров на собрании Общества немецких естествоиспытателей и врачей в городе Шпейере выступил со своим знаменитым докладом «О химическом строении веществ». Этот доклад был затем опубликован на немецком и русском языках.

В Казанском университете Бутлеров переоборудовал химическую лабораторию. Он активно включился в работу по исследованию реакций этилового спирта с алкоголятом натрия и синтезу органических соединений. Одновременно с экспериментальными исследованиями и преподаванием органической химии Бутлеров интенсивно развивал теоретические представления о строении органических соединений. В 1860–1863 гг. А.М. Бутлеров был ректором Казанского университета.

В начале 60-х гг. главные свои усилия А.М. Бутлеров направил на создание и подготовку к выпуску учебника «Введение к полному изучению органической химии», в котором изложение учебного материала основывалось на теории химического строения. В книге было уделено внимание раскрытию смысла и применению структурных формул, которые благодаря Бутлерову приобрели современный вид. Первый выпуск этого учебника был сделан в 1864 г. и сразу же привлёк внимание учёных. В полном виде книга была опубликована в 1866 г. Эта книга, по словам В.В. Марковникова, «составила тогда эпоху в развитии теоретических представлений, положенных в основу современной химии, и открыла обширный горизонт для совершенствования новых исследований». Уже в 1867 г. книга появилась на немецком языке, что было первым случаем перевода русского учебника по химии за рубежом, и сделала автора известным во всём мире.

Проводимые в 60-х гг. XIX в. исследования были подчинены дальнейшей разработке теории химического строения, экспериментальному подтверждению новых гипотез, вытекающих из положений этой теории. Представления Бутлерова об изомерии, раскрытые на основе теории химического строения и экспериментально доказанные, вскоре стали общепризнанными.

Теория химического строения стала инструментом для решения таких новых важных проблем органической химии, как изомерия, таутомерия, полимеризация, строение неопределённых углеводов, выявление зависимости свойств веществ от их строения. Синтез предсказанных А.М. Бутлеровым соединений стал сильнейшим аргументом в пользу теории химического строения.

В 1868 г. А.М. Бутлеров по предложению Д.И. Менделеева был избран профессором органической химии Петербургского университета. В отзыве, который Д.И. Менделеев писал в связи с представлением Бутлерова к званию, говорилось: «Александр Михайлович Бутлеров — один из замечательных русских учёных. Он русский и по учёному образованию, и по оригинальности своих трудов. Ученик знаменитого нашего академика Зинина, он сделался химиком не в чужих краях, а в Казани, где и продолжает развивать самостоятельную химическую школу». К бутлеровской школе химиков принадлежали известные своими открытиями и вкладом в развитие теории химического строения учёные В.В. Марковников, А.М. Зайцев, А.Н. Попов, Е.Е. Вагнер, А.Е. Фаворский, И.Л. Кондаков, С.Н. Реформатский и многие другие.

В 1868 г. А.М. Бутлеров переезжает в Петербург и становится профессором Петербургского университета, а вскоре, в 1871 г., его избирают и академиком Академии наук.

Научная и общественная деятельность А.М. Бутлерова весьма широка и разнохарактерна. Он был почётным членом многих научных обществ, выступал с публичными лекциями. Был поборником высшего образования для женщин. В 1870 г. он принимал участие в организации Высших женских курсов, получивших название «Бестужевских», читал там лекции по химии. Активно работал в Петербургской академии наук, боролся за признание академией заслуг русских учёных. Его целенаправленная научная деятельность способствовала не только избранию в Академию видных русских учёных, но и развитию и признанию за рубежом российской науки. Позже (1878–1882) А.М. Бутлеров становится председателем отделения Русского физико-химического общества. Широки были интересы учёного и в других областях науки и практики. Он интересовался вопросами биологии, сельского хозяйства: занимался садоводством, пчеловодством и др.

Кипучая деятельность А.М. Бутлерова оборвалась внезапно. 5 августа 1886 г. он почувствовал себя плохо и скоропостижно скончался. Он похоронен в деревне Бутлеровке.

Выдающаяся научная и общественная деятельность создала А.М. Бутлерову и русской школе химиков-органиков огромный авторитет.

По этому поводу Д.И. Менделеев сказал: «Все открытия А.М. Бутлерова истекали из одной общей идеи: она-то и сделала школу, она-то и позволяет утверждать, что имя его навсегда останется в науке».

### **Творческие задания**

1. Прочитайте следующие книги: 1. Быков Г.В. А.М. Бутлеров. Основные положения теории органических соединений : пособие для учащихся. М. : Просвещение, 1978. 2. Волков В.А., Вонский В.А., Кузнецова Г.И. выдающиеся химики мира : биографический справочник. М. : Высшая школа, 1991.
2. Выберите из полученной информации названия основных теоретических и экспериментальных работ А.М. Бутлерова.
3. Дайте краткую характеристику исследований известных химиков-органиков, учеников Бутлерова, и оценку их значения для науки и практики. (Для выполнения задания используйте Интернет.)



## Особенности строения и свойств органических соединений и их классификация

При изучении органической химии важно опираться не только на общие фундаментальные теории, законы и понятия химии. Необходимо учитывать особенности строения и проявления свойств, индивидуальность каждого изучаемого соединения. Единство всеобщего — особенного — индивидуального, взаимосвязь строения и свойств, генетические связи органических соединений разных классов и видов — таковы принципы, которых мы будем придерживаться при изучении органической химии. Для этого надо хорошо знать не только химическое, но также электронное и пространственное строение изучаемых веществ. На этой основе вы сможете предсказывать, моделировать и объяснять свойства и химические реакции органических соединений.

### § 3. Развитие теоретических представлений об электронном и пространственном строении органических соединений\*

**?** Запишите электронную формулу метана. Какую информацию о веществе даёт эта формула?

Какая связь называется ковалентной? Приведите примеры веществ с различными видами ковалентной связи.

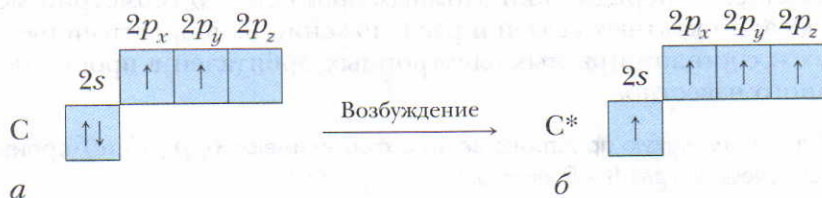
А.М. Бутлеров не считал теорию химического строения органических соединений абсолютной и неизменной. Он предсказывал её дальнейшее развитие, которое в науке шло в двух направлениях. Сначала развивалось учение о пространственном строении молекул, позднее шло представление об электронном строении веществ, но его мы изложим первым, как более известное вам из курса.

*Рассмотрим развитие представлений об электронном строении органических веществ.* Создание электронной теории строения веществ стало возможным благодаря успехам физики конца XIX–XX вв. в изучении явления радиоактивности, строения атомов, природы химической связи, а также в результате совершенствования методов и аппаратуры исследования электронного строения атомов и веществ. Достижения науки в этой области глубоко проникли в органическую химию, наполнив теорию химического строения органических соединений конкретным физическим смыслом.

\* Этот параграф рекомендуется изучать при наличии дополнительного часа или двух часов в неделю.

Изучая химию в основной школе, вы уже применяли знания *электронной теории* для объяснения строения и свойств органических веществ, использовали электронные схемы строения атомов и химических соединений. Вспомните, что углерод является центральным химическим элементом всех органических соединений, в которых его атомы находятся в возбуждённом состоянии и проявляют валентность, равную IV.

**Задание.** Рассмотрите схемы основного и возбуждённого состояния атома углерода (рис. 2), дайте объяснения этому явлению, используя знания электронной теории.



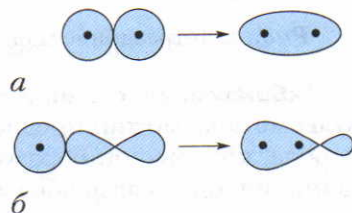
**Рис. 2.** Схемы состояний атома углерода: а – основного; б – возбуждённого

Большинство химических связей в молекулах органических соединений являются *ковалентными*. Вы уже знаете их основные характеристики: энергия, длина, насыщенность и пространственная направленность.

**Энергия связи.** Процесс образования ковалентной химической связи экзотермический, сопровождается выделением значительного количества энергии, следовательно, образованные ковалентной связью молекулы органических веществ устойчивы, прочны. Энергия измеряется в килоджоулях на 1 моль (кДж/моль). Переход атома в возбуждённое состояние сопряжён с поглощением энергии, что затем с избытком компенсируется процессом образования химических связей атомом углерода (рис. 3). Например, при образовании одного моля метана избыток энергии равен 1662 кДж. Чем больше энергии выделяется при образовании связи, тем прочнее эта химическая связь.

Молекулярные соединения при изменении условий легко переходят из одного состояния в другое. В твёрдом виде они (например, глюкоза) имеют молекулярную кристаллическую решётку, в узлах которой размещены молекулы с невысокой энергией связи друг с другом.

**Длина связи** определяется расстоянием между центрами ядер связывающихся атомов и измеряется в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Она зависит от природы атомов и характера связи между ними (одинарная, двойная, тройная). С повышением кратности связи длина уменьшается.



**Рис. 3.** Схема перекрывания электронных орбиталей атома углерода при образовании ковалентных связей:  
а – s-s; б – s-p



Под *насыщаемостью связи* понимают способность атомов углерода образовывать строго определённое число ковалентных связей.

*Направленность ковалентной связи* определяется взаимным расположением электронных облаков, участвующих в образовании этой связи.

Другим направлением развития теории строения органических соединений было учение о пространственном строении их молекул, ещё в 70–80-е гг. XIX в. названное стереохимией (от греч. *stereos* — «пространственный»). В развитии пространственных представлений большую роль сыграли понятия: о формах *s*-, *p*-, *d*-электронных орбиталей и их положении в пространстве, о гибридизации атомных орбиталей, о геометрии молекул, об образовании кратных связей и расположении их в пространстве.

О формах и состоянии разных электронных орбиталей в пространстве вам уже немного известно.

**?** Вспомните, какую пространственную форму имеют *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбитали (см. учебники для 8 и 9 классов).

Вы также знакомились с геометрией молекул простейших органических соединений (см. учебники для 9 класса). Эту геометрию молекул отражают их объёмные модели, помогающие понять пространственное строение органических веществ.

Рассмотрим пространственное строение метана (рис. 4).

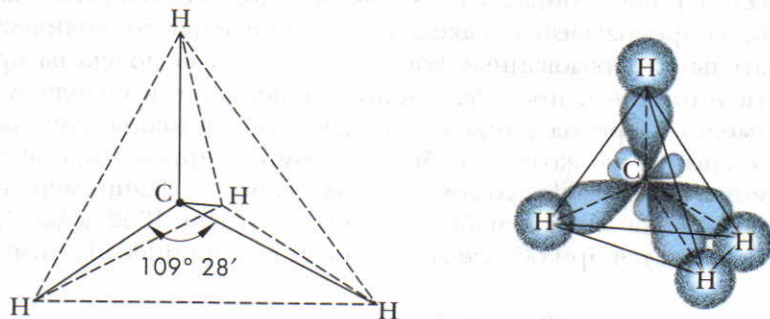


Рис. 4. Тетраэдрическая модель молекулы метана

**Гибридизация атомных орбиталей.** Опираясь на знания о строении молекулы метана, можно предположить, что четыре ковалентные связи атома углерода, которые он образует с водородом в молекуле метана, будут неравноценными: одна связь образована его *s*-электроном и три связи — *p*-электронами. Однако экспериментально доказано, что в действительности все связи C—H в метане равноценны и направлены к вершинам правильного тетраэдра под углом  $109^\circ 28'$ .

Возникает противоречие между теоретическими и экспериментальными данными, которое было успешно устранено идеей о *гибридизации атомных орбиталей*. Её предложил дважды лауреат Нобелевской премии Л. Полинг

в 1931 г. для объяснения пространственного (геометрического) строения молекул и ионов с учётом направленности ковалентной связи (т. е. их формы).

Он доказал, что в молекулах веществ нет изолированных друг от друга связей. При образовании связей электронные облака перекрываются, смешиваются, и образуются *гибридные* электронные орбитали. Таким образом Полинг предложил *модельное* объяснение выравнивания электронных орбиталей.

■ В возбуждённом атоме углерода при образовании ковалентных связей одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали гибридизируются (смешиваются). Они образуют четыре равноценных, смешанных, или гибридных, облака с одинаковой формой и энергией. Симметрично расположенные в пространстве гибридные  $sp^3$ -орбитали направлены под одинаковым углом, равным  $109^\circ 28'$ , вытянуты по направлению к вершинам тетраэдра. Атом углерода как бы находится в центре тетраэдра, или правильной четырёхгранной пирамиды, а четыре соединённых с ним атома водорода — в её вершинах (см. рис. 4).

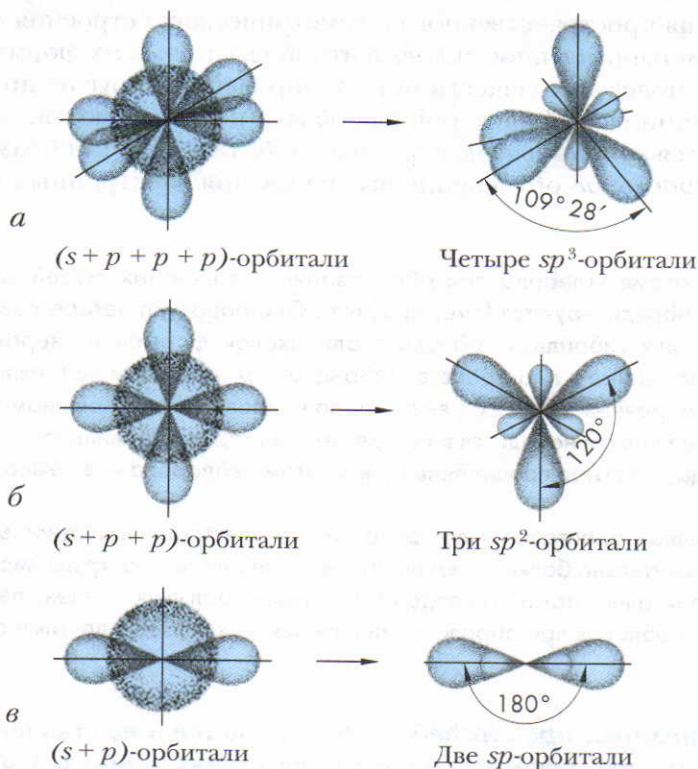
Особенностью гибридных орбиталей является то, что их электронная плотность по одну сторону ядра значительно больше, чем по другую. Следовательно, грушевидная форма гибридных орбиталей атома углерода обеспечивает большую степень перекрывания электронных облаков при образовании ковалентных связей с другими атомами.

**Гибридизация атомных орбиталей** — это модельное представление о смешении разных, но близких по энергии орбиталей данного атома, с возникновением того же числа новых гибридных орбиталей, одинаковых по энергии и форме.

В зависимости от числа вступивших в гибридизацию орбиталей атом углерода может находиться в одном из трёх состояний гибридизации:  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$  (рис. 5, 6).

- 1)  **$sp^3$ -гибридизация** происходит при смешивании одной  $s$ - и трёх  $p$ -орбиталей, возбуждённого атома углерода. Возникают четыре одинаковые электронные орбитали, расположенные относительно друг друга под тетраэдрическими углами  $109^\circ 28'$  (рис. 5, а). Мы уже рассматривали выше  $sp^3$ -гибридизацию на примере атома углерода в молекуле метана. Такое состояние гибридизации характерно для атомов углерода в насыщенных углеводородах (см. учебник химии для 9 класса).
- 2)  **$sp^2$ -гибридизация** осуществляется при смешивании одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей возбуждённого атома углерода. Образуются три гибридные орбитали с осями, расположенными в одной плоскости и направленными к вершинам треугольника под углом  $120^\circ$  (рис. 5, б). Негибридизованная орбиталь находится в перпендикулярной плоскости. Атом углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации имеет электронную конфигурацию  $1s^2(2sp^2)^32p$ . Такой атом углерода характерен для ненасыщенных углеводородов — алкенов (например, для этилена) и соответствующих им ради-










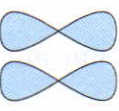
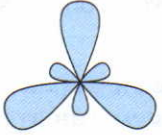


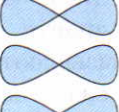
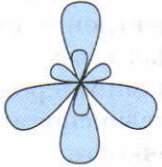

**Рис. 5.**  $sp$ -Гибридизация валентных орбиталей: а —  $sp^3$ -гибридизация; б —  $sp^2$ -гибридизация; в —  $sp$ -гибридизация

калов, а также для некоторых функциональных групп (например, карбонильной, карбоксильной и др.) и неорганических соединений ( $\text{BF}_3$  и др.).

3)  **$sp$ -гибридизация** происходит при смешивании одной  $s$ - и одной  $p$ -орбиталей возбуждённого атома углерода. Образуются две равноценные  $sp$ -гибридные атомные орбитали, расположенные линейно под углом  $180^\circ$  и направленные в разные стороны от ядра атома углерода (рис. 5, в). Две оставшиеся негибридизированные  $p$ -орбитали располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Такое состояние гибридизации характерно для соединений, имеющих тройную ковалентную связь, например в молекулах ацетилена и других алкинов, в  $\text{BeCl}_2$  и др.

В гибридизованном состоянии могут находиться и атомы других элементов. Например, атом азота в ионе аммония  $\text{NH}_4^+$  находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.

Представления о гибридизации связаны и с понятием *геометрии молекул*, позволяющим предсказать их форму (рис. 6). Орбитали и их гибридизация — это лишь модельные представления квантовой химии, удобные для объяснения геометрии молекул.

$s$	$p$	Гибридные орбитали	Пространственная форма молекулы	Примеры
$sp$  Одна $s$ -орбиталь	 Одна $p$ -орбиталь	 Две $sp$ -орбитали		$C_2H_2$ и другие алкины
$sp^2$ 	 Две $p$ -орбитали	 Три $sp^2$ -орбитали	 Плоская тригональная	$C_2H_4$ и другие алкены
$sp^3$ 	 Три $p$ -орбитали	 Четыре $sp^3$ -орбитали	 Тетраэдрическая	$CH_4$ и другие алканы

**Рис. 6.** Схемы гибридизации атомов углерода в молекулах углеводородов

Особое положение элемента углерода в IVA-группе периодической системы, уникальное соотношение заряда ядра и радиуса (оба имеют небольшие значения), а также равенство числа валентных электронов числу валентных орбиталей обуславливает его способность соединяться с другими атомами углерода в цепи, одинаково легко присоединять и отдавать электроны.

Представления о гибридизации можно применить к молекулам, содержащим кратные связи.

**Простая и кратная ковалентные связи.** Способность атома углерода проявлять разные степени окисления (от  $-4$  до  $+4$ ) в различных соединениях, ( $sp^3$ -,  $sp^2$ -,  $sp$ -гибридизация) позволяют атому углерода образовывать **простые** (одинарные) и **кратные** (двойные и тройные) связи не только с другими атомами углерода, но и с атомами других элементов-органогенов.



Какие углеводороды называются непредельными? Приведите примеры.



В 9 классе вы уже рассматривали строение молекул этана, этилена и ацетилена и знаете, что в соединениях с двойной и тройной связью существуют два типа ковалентных связей:  $\sigma$  (сигма) и  $\pi$  (пи).

**Задание.** Напишите структурные формулы этилена, этана и ацетилена. Вспомните схемы образования ковалентных связей в этих молекулах. Что представляют собой  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи? Каковы особенности образования  $\pi$ -связи?

Итак, между соединёнными атомами в молекулах могут возникать одна, две и три ковалентные связи. Это особое свойство ковалентной связи называется *кратностью связи*.

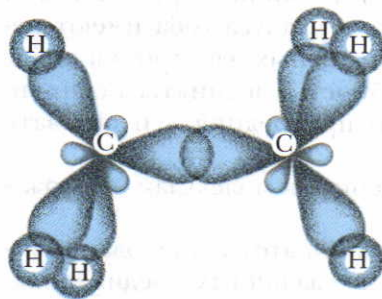
**Кратность ковалентной связи характеризуется числом общих электронных пар между соединяемыми атомами.**

При образовании одной общей электронной пары между взаимодействующими атомами устанавливается простая, или одинарная, ковалентная связь, например в молекулах  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и др.

При наличии у соединяемых атомов двух ( $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$  и др.) и трёх ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$  и др.) общих электронных пар между ними возникает двойная или тройная связь — кратная связь. Как вы уже знаете, углеводороды с кратными связями между атомами углерода в цепи называются непредельными или ненасыщенными. С увеличением кратности связи всегда уменьшается её длина и повышается прочность.

■ В образовании простой и кратной ковалентных связей есть особенности.

1. **Простая ковалентная связь**  $\text{C}-\text{C}$  или  $\cdot\dot{\text{C}}:\dot{\text{C}}\cdot$  (например, в молекуле этана) образуется путём перекрывания двух  $sp^3$ -орбиталей по линии, соединяющей центры связываемых атомов. Такая связь называется  $\sigma$ -связью.

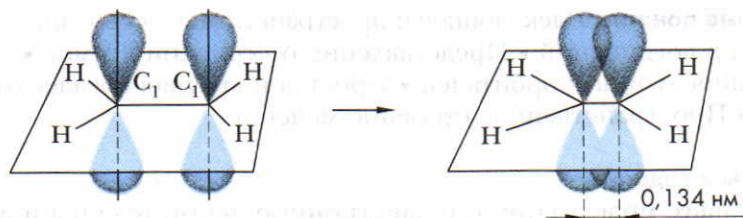


**Рис. 7.** Схема перекрывания электронных орбиталей при образовании ковалентных связей в молекуле этана

Чем больше объём перекрывания атомных орбиталей взаимодействующих атомов, тем прочнее связь (рис. 7).

2. Природа образования кратных углерод-углеродных связей иная, чем одинарных.

В образовании **двойной ковалентной связи**  $\text{C}=\text{C}$  участвуют одна  $s$ - и две  $p$ -орбитали (это  $sp^2$ -гибридизация, при которой образуются три гибридные орбитали, лежащие в одной плоскости под углом  $120^\circ$ ). Одна  $p$ -орбиталь каждого атома углерода не участвует в гибридизации, но участвует в образовании второй углерод-углеродной связи. Негибридизированные  $p$ -орбитали располагаются перпендикулярно плоскости молекулы. Перекрываясь по обе стороны оси, негибридизи-



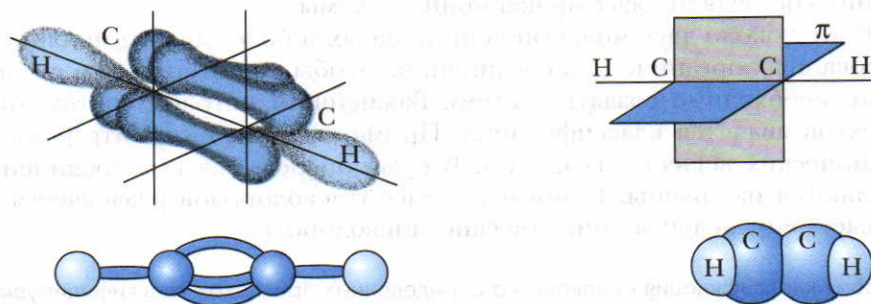
**Рис. 8.** Схема образования  $\pi$ -связи в молекуле этилена

рованные  $p$ -орбитали образуют качественно новую ковалентную связь, менее прочную, чем  $\sigma$ -связь (рис. 8).

Таким образом, одна из электронных пар в связи  $C=C$  осуществляет  $\sigma$ -связь, вторая —  $\pi$ -связь. Следовательно, двойная связь  $C=C$  представляет собой сочетание одной  $\sigma$ -связи и одной  $\pi$ -связи.

**Тройная связь  $C\equiv C$**  образуется одной  $\sigma$ -связью и двумя  $\pi$ -связями.

Например, в молекуле ацетилена у каждого из атомов углерода в гибридизации участвует одна  $s$ - и только одна  $p$ -орбиталь ( $sp$ -гибридизация). Облака двух других  $p$ -электронов каждого атома углерода в гибридизации участия не принимают. Сохраняя свою прежнюю конфигурацию (в виде гантели), они образуют две  $\pi$ -связи. Следовательно, в молекуле ацетилена три  $\sigma$ -связи (одна  $C-C$  и две  $C-H$ ), направленные вдоль одной оси, и две  $\pi$ -связи  $C=C$ , образованные путём их перекрывания над и под плоскостью, в которой находятся  $\sigma$ -связи, расположенные в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 9).  $\pi$ -Связи образуются негибридизованными  $p$ -электронами, сохраняющими форму объёмной восьмёрки. Кратные (т. е. двойные и тройные) связи обладают высокой реакционной способностью и при реакциях легко переходят в простые.



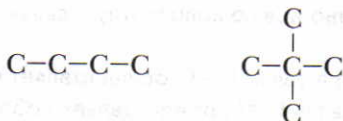
**Рис. 9.** Схема образования  $\pi$ -связей в молекуле ацетилена и модели молекулы ацетилена



**Основные понятия.** Электронное и пространственное строение органических соединений • Представление о строении атомов • Гибридизация атомных орбиталей • Простая и кратная ковалентные связи • Пространственное строение молекул

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Составьте молекулярную и электронную формулу этана и этилена.
- 2. Составьте структурные и электронные формулы веществ, имеющих следующие углеродные цепи:



- 3. В чём различие между  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями в молекуле этилена?
- 4. Сравните геометрическое строение молекул аммиака и метана, ацетилен и этилена. В чём их сходство и различия?

## § 4. Классификация и методы познания органических соединений

- ? Для чего науке нужны классификации объектов?  
Какие классификации веществ вам известны?

В процессе изучения химии и других предметов вы знакомились с разными классификациями познаваемых объектов, для обзорности и удобства их применения составляли классификационные схемы.

Существует около двух миллионов природных и более десяти миллионов синтезированных органических соединений. Чтобы не потеряться в их многообразии, необходимо создать систему. Важнейшим методом систематизации объектов является классификация. Примером может служить разделение органических веществ на классы. В свою очередь, классы соединений подразделяются на группы. Например, класс углеводородов разделяется на предельные, непредельные, циклические углеводороды.

■ Любая классификация основана на определённых признаках классифицируемых объектов. Основу **классификации органических соединений** составляют особенности их строения и зависящих от него свойств. Огромное число органических соединений классифицируют с учетом строения углеродной цепи и присутствующих в молекуле функциональных групп. Для осуществления классификации необходимо выделить классификационные признаки.

## Классификационные признаки органических соединений

1. Структура углеродной цепи.

2. Природа функциональных групп.

Выбор этих классификационных признаков не случаен.

**Углеродная цепь**, или **углеродный скелет**, является наиболее устойчивой и менее изменяемой частью органического вещества.

**Задание.** Охарактеризуйте известные вам виды строения углеродных цепей и приведите примеры веществ с такими цепями.

Углеродные цепи могут иметь *неразветвлённое, разветвлённое и циклическое строение*.

Примеры:



гексан



изогексан



циклогексан

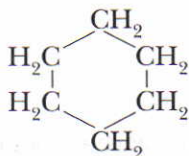
Органическую химию можно рассматривать как химию углеводородов и их производных.

**Углеводородами** называются органические вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода.

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения делят:

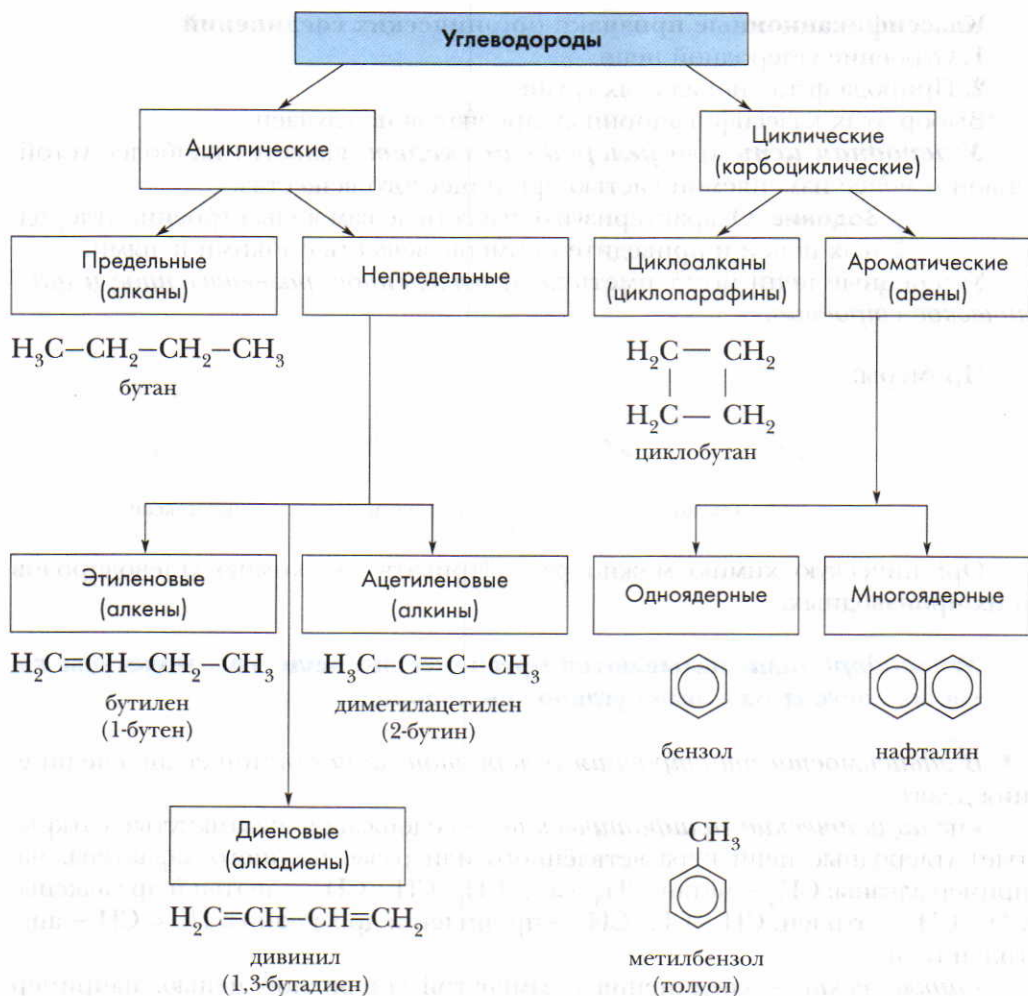
- на *ациклические (алифатические)* – содержащие незамкнутые (открытые) углеродные цепи неразветвлённого или разветвлённого характера, например алканы:  $\text{CH}_4$  – метан;  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$  – пентан и др.; алкены:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  – этилен;  $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$  – пропилен и др.; алкины:  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  – ацетилен и др.;

- *циклические* – соединения с замкнутой углеродной цепью, например циклогексан  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ :



Химические связи в углеродной цепи могут быть простыми и кратными (см. с. 32). Учитывая это, можно дать следующую классификацию (рис. 10).





**Рис. 10.** Схема классификации углеводородов по строению углеродного скелета и кратности связей

Номенклатура органических соединений тесно связана с классификацией (см. § 2) и названиями их классов. С основными из них вы уже познакомились в 9 классе.

Для использования международной номенклатуры IUPAC надо знать некоторые исходные номенклатурные термины: *органический радикал, родоначальная структура, углеродная цепь, углеродный цикл, заместители, функциональные группы.*

**Органический углеводородный радикал** — остаток молекулы углеводорода, из которой удалены один или несколько атомов водорода, при этом остаются свободными одна или несколько валентностей:

$\text{CH}_4$  (метан),  $\text{CH}_3-$  (метил),  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$  (метилен);

$\text{C}_2\text{H}_6$  (этан),  $\text{C}_2\text{H}_5-$  (этил),  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$  (этилиден);

$\text{C}_3\text{H}_8$  (пропан),  $\text{C}_3\text{H}_7-$  (пропил),  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{}$  (пропилиден);

$\text{C}_6\text{H}_6$  (бензол);  $\text{C}_6\text{H}_5-$  (фенил) и др.

**Родоначальная структура** — это химическая структура, составляющая основу органического соединения. Родоначальная структура в ациклических соединениях — это их главная углеродная цепь, в циклических (карбоциклических и гетероциклических) — это цикл.

**Функциональная группа** — это группа, связанная с родоначальной структурой или входящая в её состав, определяющая характерные для данного класса соединений химические свойства ( $-\text{OH}$  — гидроксильная группа,  $>\text{C}=\text{O}$  — карбонильная,  $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  — альдегидная,  $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  — карбоксильная группы и др.).

**Заместители** — это любые атомы (F, Cl, Br, I) или группы атомов ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$  и др.), замещающие атомы водорода в радикале.

**Методы познания органических соединений.** Органическая химия — экспериментально-теоретическая наука, поэтому при её изучении в школе используются как экспериментальные (опыты, наблюдения, измерения и др.), так и теоретические (объяснение, прогнозирование, моделирование и др.) методы изучения органических соединений.

**Химический эксперимент** (рис. 11) — обязательный метод изучения органической химии, но его использование имеет некоторые особенности, связанные со строением органических веществ, а следовательно, с их некоторыми свойствами, такими как плохая растворимость в воде, способность оказывать вредное влияние на окружающую среду. Кроме этого, некоторые свойства и признаки реакций этих веществ сложны для наблюдения, а сами реакции требуют иногда значительного времени для осуществления. С учётом этих особенностей наряду с натуральным экспериментом, доступным для наблюдения, выполнения и понимания, часто используют виртуальные эксперименты. Благодаря виртуальному эксперименту можно осуществить показ



**Рис. 11.** Современная химическая лаборатория



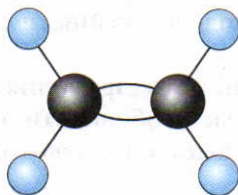
сложных, длительных, а также опасных в исполнении и вредных для здоровья, но важных для понимания органической химии опытов. Мультимедийная презентация ускоряет процесс проведения виртуального эксперимента, увеличивает доступность восприятия опыта в целом и его отдельных деталей и происходящих явлений, обеспечивает целенаправленность наблюдения.

*Виртуальные аналитические лаборатории* позволяют самостоятельно исследовать состав некоторых соединений (с этими лабораториями можно познакомиться на сайтах Интернета).

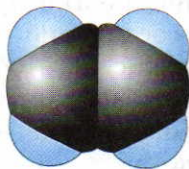
При изучении органической химии большое значение имеют *методы теоретического познания*: решение проблем, прогнозирование, моделирование, теоретическое и модельное описание строения, свойств и процессов органических соединений. Все эти методы будут активно использоваться вами при изучении разных классов органических соединений.

*Важнейшими методами познания органических соединений* служат наблюдения, химический эксперимент, моделирование. В 8 классе вы приобрели знания о таких методах, как наблюдение, сравнение, химический эксперимент. Особое значение для органической химии имеют **методы моделирования** и модельного объяснения, например гибридизации атомных орбиталей и др.

Изучение органической химии невозможно без использования разнообразных *моделей* молекул, помогающих понять пространственное строение органических соединений. В нашем курсе мы часто будем обращаться к шаростержневым и масштабным моделям (рис. 12).



*a*

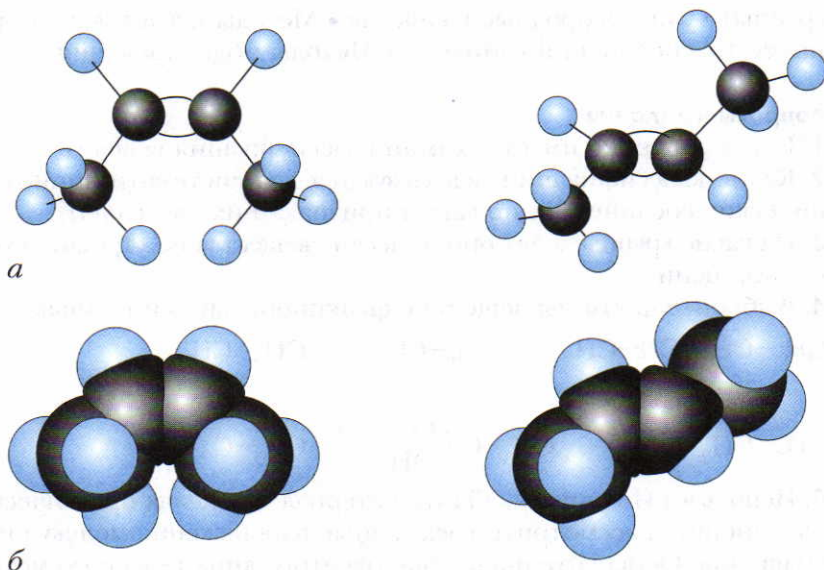


*б*

**Рис. 12.** Модели молекул этилена: *a* — шаростержневая; *б* — масштабная модель Стюарта — Бриглеба

**Задание.** Используя комплект для составления моделей или пластилин и спички, соберите шаростержневые модели молекул ацетилен и изомеров пропилена.

■ В зависимости от цели изучения в органической химии используют те или другие модели молекул. В масштабных моделях атомы имитируются шаровыми сегментами, причём соотношение расстояний между центрами таких сегментов такое же, как и соотношение расстояний между ядрами в реальных молекулах. Шаростержневые модели раскрывают пространственное расположение атомов в молекуле, порядок



**Рис. 13.** Модели пространственных изомеров молекул 2-бутена:  
*а* — шаростержневые; *б* — масштабные

и характер их связей. Такие модели широко используются для отражения особенностей строения изомеров и других сложных соединений (рис. 13).

### Выводы

1. Для упорядочения множества органических соединений применяют классификации веществ. За основу классификации берут: а) углеродную цепь (неразветвлённая, разветвлённая, циклическая); б) функциональные группы (гидроксильная, альдегидная, карбоксильная, нитрогруппа и др.).
2. В молекулах углеводородов атомы углерода могут соединяться с помощью одинарной, двойной и тройной связей, а в некоторых соединениях образовывать циклы и бензольные кольца (см. рис. 10).
3. В зависимости от строения углеродной цепи соединения делят на ациклические и циклические, по функциональной группе — на классы соединений (спирты, альдегиды, кислоты и др.).
4. Важнейшими методами познания строения органических соединений являются: наблюдение, химический эксперимент и моделирование.

**Основные понятия.** Классификация органических соединений

- Углеродная цепь (углеродный скелет)
- Классификационные признаки (характер углеводородной цепи и функциональные



группы) • Углеводородные радикалы • Методы исследования органических соединений • Модели • Методы моделирования

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какое значение имеет в химии классификация веществ?
- ▲ 2. Какие классификации используются для систематизации органических соединений, по каким признакам их разделяют?
- ▲ 3. На какие группы делят органические вещества по строению углеродной цепи?
- 4. Выберите формулы веществ с функциональными группами:  
$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 & \text{CH}_3-\text{Cl} & \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} & \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{//} \\ \text{OH} \end{array} & \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{//} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$$
- \* 5. Используя Интернет, найдите материал о моделях органических соединений, рассмотрите трёхмерные изображения молекул и их вращения. Обоснуйте преимущества этого динамического метода изучения молекул.

## Методы исследования органических соединений

(Дополнительный материал к § 4)

Для выделения, очистки, анализа и идентификации органических соединений используют химические и физико-химические методы исследования. Конечным результатом этих исследований является установление структуры и свойств органических соединений. Многие из используемых в органической химии методов являются универсальными, применяемыми в разных областях химии. С некоторыми из них вы уже познакомились в курсе химии основной школы.

**?** Зачем необходимо очищать вещества? Какие методы очистки веществ вам известны?

Что такое смесь и чем она отличается от химического соединения? Какие вы знаете способы разделения смесей и как практически очистить вещество?

Что такое идентификация веществ? Приведите примеры её практического осуществления.

Для исследования органических веществ и получения точных данных относительно их строения и свойств прежде всего необходимо их очистить.

**1. Для очистки органических соединений используются уже известные вам традиционные методы.**

- **Отстаивание и фильтрация.**

- **Перегонка** (дистилляция) — способ, основанный на разных температурах кипения в системе: жидкость → пар (испарение) → жидкость (конденсация). Современные устройства для перегонки — ректификационные колонки, позволяющие разделять вещества, температура кипения которых отличается всего лишь на несколько градусов.

- **Возгонка** — метод, при котором используется способность ряда веществ переходить из твёрдого состояния в парообразное, минуя жидкое. Этот эффективный способ очистки применяют в органической химии крайне редко.

- **Кристаллизация и перекристаллизация** — способы очистки, основанные на растворимости и температурах кипения и плавления веществ: твёрдая фаза → жидкость (растворение) → твёрдая фаза (выпаривание и кристаллизация).

- **Экстракция** основана на разделении веществ путём распределения их между не смешивающимися жидкостями в делительной воронке, куда помещают водный раствор органического вещества и малополярные органические растворители (эфир, бензол и др.). При встряхивании делительной воронки с растворами органическое вещество из водного слоя переходит в слой органического растворителя. Таким образом отделяют органические вещества от неорганических, а последние — друг от друга. В научных лабораториях и на заводах существуют автоматические приборы для проведения многократной и сложной экстракции.

- **Хроматография** — распространённый метод очистки веществ в органической химии, основан на различиях адсорбционных свойств веществ, т. е. на различной поглощаемости компонентов смеси определённым веществом — адсорбентом. Основы этого метода заложил русский ученый М.С. Цвет (1903). Существуют различные виды хроматографии, широко применяемые в лабораториях и на производствах. Для проведения хроматографии используют разные установки. В наиболее наглядном и простом виде этот процесс проходит в хроматографической колонке и в тонком слое сорбента (рис. 14, а, б). С помощью хроматографии можно разделять и идентифицировать жидкие и газовые смеси, что бывает невозможно сделать другими методами. В лаборатории используют также хроматографию на бумаге, с помощью которой разделяют и идентифицируют малые количества веществ (рис. 14, в).

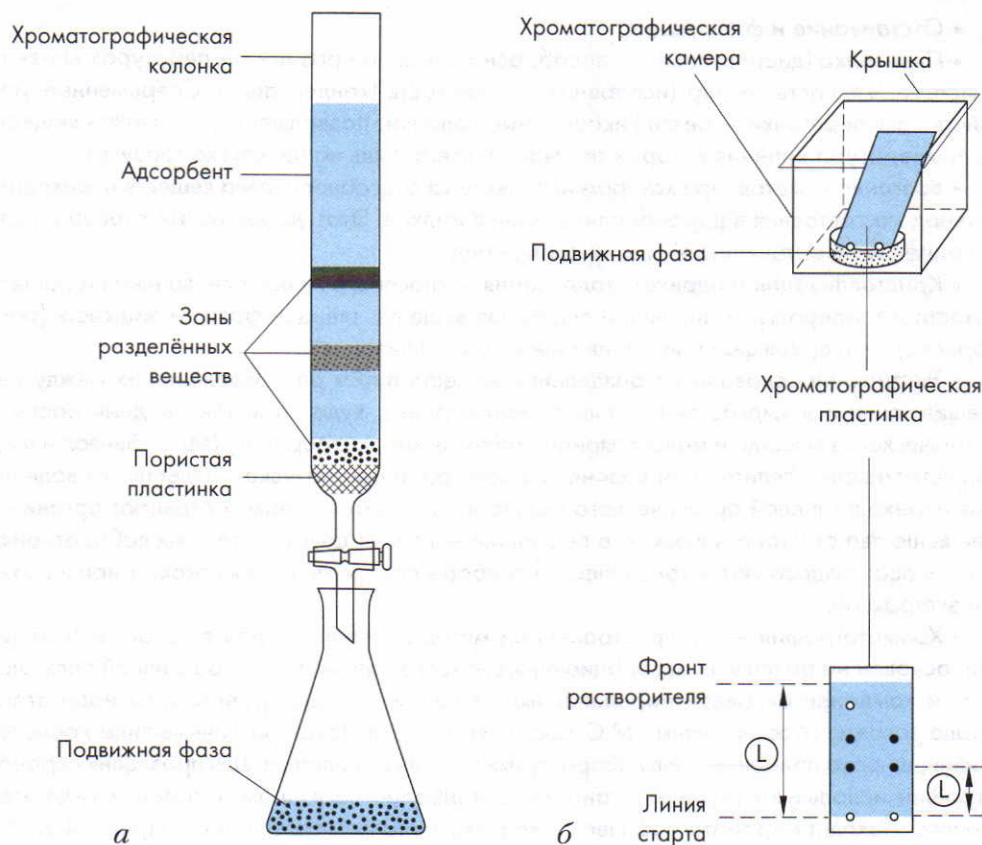
Все описанные выше методы используются и для идентификации, и для очистки органических веществ как в лаборатории, так и в промышленности.

## **2. Качественный и количественный анализы органических соединений.**

Исследование выделенного в чистом виде органического соединения обычно начинается с выявления того, из каких элементов оно состоит (с элементарным качественным анализом веществ и установлением их молекулярной формулы вы уже познакомились при изучении главы 1).

Элементарный количественный анализ органических веществ проводится путём их сжигания в приборах, позволяющих количественно уловить продукты сгорания. Обычно в простых случаях (когда органическое вещество содержит атомы углерода, водорода, кислорода и азота) улавливают и взвешивают образовавшиеся при его сгорании диоксид углерода и воду (азот выделяется в виде  $N_2$ ). Если в составе соединения имеются ещё и другие элементы, то для их обнаружения к прибору подключают дополнительные поглощающие трубки для улавливания продуктов их сжигания. В научных и промышленных





**Рис. 14.** Виды хроматографии: *а* – в колонке; *б* – в тонком слое сорбента; *в* – на бумаге

условиях используются разные, более сложные установки, улавливающие и автоматически анализирующие и измеряющие образуемые продукты сгорания органических веществ. Чтобы уменьшить расход веществ и ускорить работу установок, используют микроанализ (микроопределение), т. е. работают с такими аппаратами и при таких условиях, которые позволяют использовать для анализа 3–5 мг вещества.

### **3. Химические методы исследования строения органических веществ и их структурных формул.**

Несмотря на преимущественное значение в выполнении этой задачи физико-химических методов, задачу установления структурной формулы можно решить и химическими методами. Примером может служить установление строения и структурной формулы этилового спирта с помощью количественного опыта, с которым вы подробнее познакомитесь в дальнейшем. Их установление может быть осуществлено и посредством изучения свойств вещества. Например, вещество, имеющее формулу  $C_3H_6O_2$ , представляет собой жидкость с резким запахом, с температурой кипения  $118,1^\circ\text{C}$  и плавления  $16,8^\circ\text{C}$ , хорошо растворимую в воде, водный раствор окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет, т. е. имеет кислую реакцию. По этому признаку можно предположить, что это может быть карбоновая кислота. Предположение о наличии в составе соединения карбоксильной группы  $-\text{COOH}$  можно подтвердить исследованием химических свойств соединения.

### **4. Физические методы исследования структуры и свойств органических соединений.**

Среди них выделяют **спектральные** и **дифракционные** физические методы.

**Спектральные методы** связаны с воздействием на вещество электромагнитного излучения. Важнейшими из них являются: а) электронная, или ультрафиолетовая, спектроскопия (УФ); б) колебательная, или инфракрасная, спектроскопия (ИК); в) спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Эти методы основаны на излучении спектров поглощения. Общий принцип сводится к тому, что любое электромагнитное излучение, в том числе и свет, проходит через вещество, которое может его поглощать.

• **Электронная (или УФ) спектроскопия** применяется для идентификации и установления структуры соединений, анализа их смесей и закономерностей протекания реакций в видимой области, что связано с поглощением света органическими соединениями в ближайшей ультрафиолетовой (200–380 нм) и видимой (380–800 нм) областях спектра. Физическая сущность её состоит в том, что энергия света частично превращается во внутреннюю энергию вещества — энергию его молекул, атомов, электронов, ядер. Этим поглощением управляют квантовые законы. Поглощение энергии в этой области связано с возбуждением валентных электронов. Поэтому УФ-спектры особенно хорошо отражают строение веществ с подвижными электронами, например ароматических соединений.

• **Инфракрасная (или ИК) спектроскопия** осуществляется в области длинноволнового излучения. Кванты длинноволнового излучения (инфракрасные лучи) несут относительно небольшую энергию, которая может лишь возбудить колебание атомов в молекулах, зависящее от их собственной природы и от характера связи в молекуле. Поэтому данный метод даёт особенно ценную информацию о строении молекул органических соединений.

• **Метод ЯМР (или ядерно-магнитного резонанса)** — наиболее мощный из применяемых в настоящее время методов исследования органических соединений. ЯМР основан на способности ядер некоторых атомов поглощать магнитное излучение, когда они



находятся во внешнем магнитном поле. Он даёт информацию не только о химическом и пространственном строении веществ, но позволяет экспериментально оценить электроотрицательность отдельных групп атомов, направление и силу индукционных и закономерных электронных сдвигов. Он связан с измерением поглощения электромагнитных излучений очень высоких частот, т. е. с областью радиоволн. С помощью метода ЯМР получают точную характеристику атомов углерода, имеющих в исследуемом соединении. Для использования этого метода служат установки — спектрометры ЯМР.

**Дифракционные методы** включают в себя рентгенографию и электронографию.

• **Рентгенография** основана на явлении дифракции рентгеновских лучей, которые имеют длины волн, соизмеримые с междядерными расстояниями в исследуемом соединении. Рентгенография, или рентгеноструктурный анализ, используется для исследования пространственного расположения атомов в соединениях, находящихся в кристаллическом состоянии, т. е. для изучения кристаллических решёток. При облучении кристаллов рентгеновскими лучами происходит рассеивание (отражение) лучей электронами атомов.

### **Творческие задания**

1. Составьте схему классификации методов исследования органических соединений и дайте её обоснование.
2. Составьте таблицу, характеризующую цели, суть, области и примеры применения разных методов исследования органических соединений.
3. Используя химическую энциклопедию, Интернет и другие источники, найдите более полную информацию о заинтересовавших вас методах исследования веществ.

**Теоретические основы, механизмы  
и закономерности протекания реакций  
органических соединений**

В процессе изучения углеводородов вы познакомились с органическими реакциями и их важнейшими типами. Химические реакции — основной объект науки химии. В процессе химических реакций осуществляется превращение одних веществ в другие, проявляются их химические свойства, синтезируются необходимые человеку новые соединения и материалы, многие из которых не существуют в природе.

Реакции с участием органических соединений подчиняются их общим законам (закон сохранения массы и др.) и проявляют общие закономерности протекания. В их описании участвуют общие понятия химии — энергия активации, реакционная способность, скорость химической реакции, тепловой эффект реакции, обратимые реакции, катализ и др. Вместе с тем органические реакции имеют и отличительные особенности, которые будут раскрыты в данной главе. Чтобы усвоить материал об органических реакциях, повторим и расширим знания о химических реакциях, полученные в основной школе.

## **§ 5. Теоретические основы протекания реакций органических соединений\***

Поскольку реакции органических соединений подчиняются общим теориям и закономерностям протекания химических реакций, из курса химии основной школы необходимо вспомнить следующие общие понятия:

- сущность химических реакций и условия их протекания;
- тепловой эффект реакций;
- влияние природы вещества на его реакционную способность;
- условия и направление протекания химической реакции;
- скорость химической реакции и факторы, влияющие на неё;
- химическое равновесие и факторы его смещения;
- катализаторы;
- типы реакций и закономерности их протекания.

**Задание.** Каковы причины протекания химических реакций? Раскройте их на примере реакции синтеза воды. Что такое тепловой эффект химической реакции и как он обозначается? На примере горения метана в кислороде раскройте сущность этого процесса и запишите термохимическое уравнение.

\* Этот параграф рекомендуется изучать при наличии дополнительного часа или двух часов в неделю.



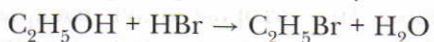
Реакции органических соединений подчиняются *общим законам*:

- сохранения массы и энергии;
- зависимости их протекания от природы (строения и энергетики) реагирующих веществ и внешних факторов, влияющих на реакцию.

Эти реакции объясняются и прогнозируются положениями *изученных теорий и закономерностями их протекания*.

Вы уже встречались с понятием «система» и в курсе биологии, и в курсе химии основной школы (в частности, знакомы с молекулой, веществом, раствором как системами). В химии под системой понимают *вещество* или *совокупность веществ*, а также их процессы. В химической реакции вещества и их частицы являются реагентами и продуктами реакции. Поэтому **химическую систему** рассматривают и как реакцию смесь. Химические системы подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

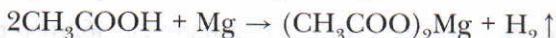
**Гомогенная система** — это химическая система, в которой компоненты находятся в одной фазе или в одном агрегатном состоянии (чаще всего жидком, или газообразном), где между компонентами практически отсутствует граница. Примером может служить состояние веществ в реакции:



где все вещества находятся в жидкой фазе.

**Гетерогенная система** — это химическая система, в которой компоненты находятся в разных агрегатных состояниях (фазах) или в виде не смешивающихся жидкостей. В отличие от гомогенных реакций гетерогенные протекают на поверхности раздела между реагентами.

Примером может служить реакция:



где вещества находятся и в жидком, и в твёрдом, и в газообразном состоянии.

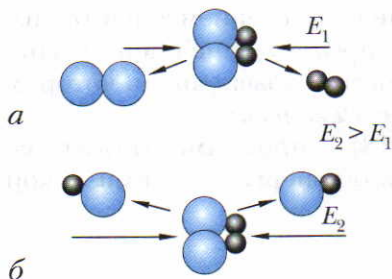
В соответствии с приведёнными выше примерами, химические реакции делятся на гомогенные и гетерогенные.

Для установления зависимости строения и свойств веществ, для характеристики их химических реакций важно использовать понятие «реакционная способность».

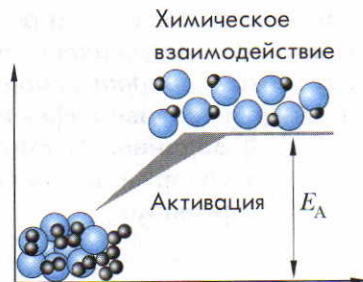
**Реакционная способность соединения** — это его способность взаимодействовать с другими веществами с определённой скоростью.

Реакционная способность веществ, участвующих в химической реакции, измеряется скоростью данной химической реакции. Как вы знаете из курса основной школы, *скорость химической реакции ( $v$ ) определяется изменением концентрации одного из вступивших в реакцию или образующихся в результате реакции веществ в единицу времени и выражается в молях на литр в секунду ( $\text{моль/л} \cdot \text{с}$ ).*

На скорость химической реакции влияют многие факторы: катализатор, поверхность соприкосновения веществ, температура, давление, природа реагентов и др. Даже в какой-либо конкретной реакции реакционная



**Рис. 15.** При недостаточной для эффективного столкновения молекул энергии  $E_1$  их взаимодействия не происходит (а). При достаточной для эффективного столкновения молекул энергии  $E_2$  образуются новые вещества (б)



**Рис. 16.** Энергия активации

способность одного из реагентов может широко варьироваться под влиянием другого.

**Задание.** Приведите примеры опытов, доказывающих влияние отдельных факторов на скорость химической реакции.

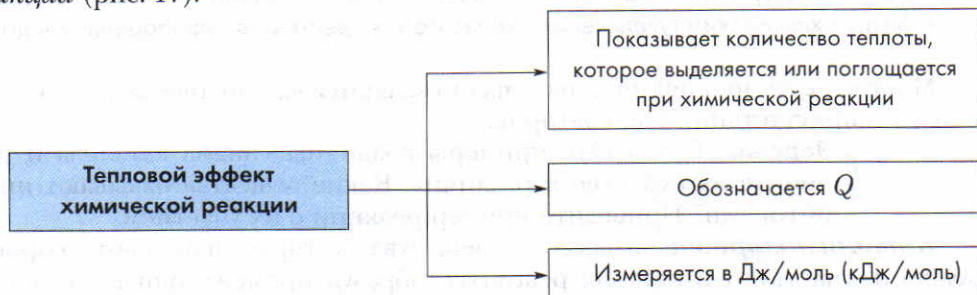
Химическая реакция и образование частиц — продуктов реакции происходит в том случае, если частицы реагентов обладают достаточной энергией (рис. 15).

Энергия, необходимая для начала химического взаимодействия, называется **энергией активации** (рис. 16). Она нужна для эффективного столкновения молекул, приводящего к их взаимодействию. Чем меньше величина энергии активации, тем выше скорость реакции.

Все реакции (как органических, так и неорганических соединений) сопровождаются **изменением энергии** химической системы.

**Энергия химической реакции** в целом — это энергия, которая выделяется или поглощается в результате реакции.

Из курса 9 класса вы уже знаете, что количество выделенного или поглощённого в ходе реакции тепла называется **тепловым эффектом химической реакции** (рис. 17).

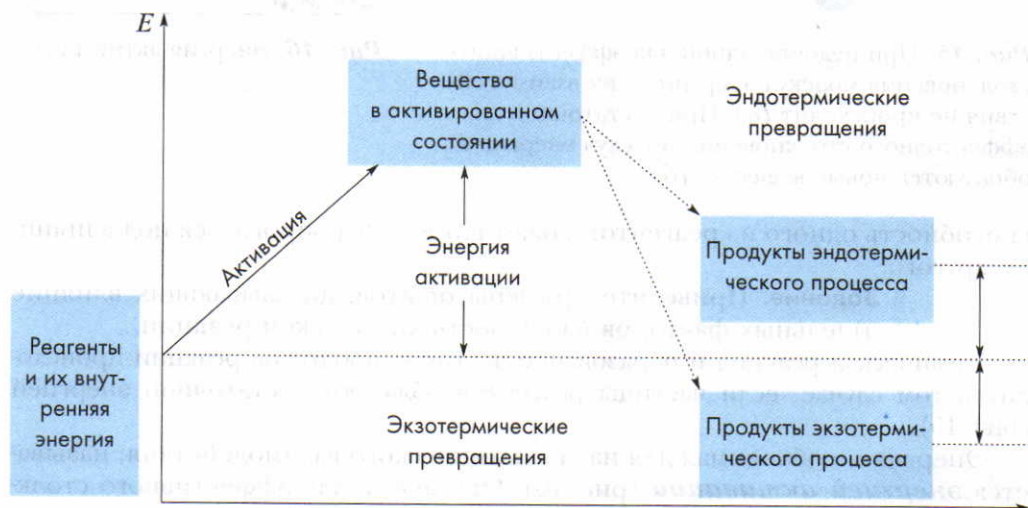


**Рис. 17.** Схема теплового эффекта химической реакции



Вы знаете также, что реакции, протекающие с выделением теплоты, называются *экзотермическими* ( $+Q$ ), а реакции, протекающие с поглощением теплоты, — *эндотермическими* ( $-Q$ ). Химическое уравнение, в котором указывается тепловой эффект, называется *термохимическим*.

**Задание.** Рассмотрите схему (рис. 18) и прокомментируйте её содержание, используя ваши знания об энергетике химической реакции.



**Рис. 18.** Зависимость направления химической реакции от запаса энергии веществ

■ Изменять реакционную способность, и в первую очередь энергетическое состояние конкретного вещества, можно различными путями:

- физическим (нагреванием, охлаждением, действием света, механическими операциями);
- химическим (участием катализатора, ингибитора, растворителя, стенок сосудов);
- физико-химическим (увеличением концентрации реагентов, растворением и др.).

Многие реакции органических веществ являются каталитическими, т. е. протекают в присутствии катализаторов.

**Задания.** Приведите примеры различных видов катализа и раскройте их сходство и различия. Какие вещества называют ингибиторами? Приведите пример реакции с их участием.

**Катализаторами** называются вещества, которые изменяют скорость реакции, участвуют в ней как реагенты, образуя промежуточные активные комплексы (ПАК), но не входят в состав конечных продуктов реакции.

Вещества, снижающие скорость реакции, называют **ингибиторами**.

■ В реакциях органических веществ имеют место следующие **виды катализа**.

**1. Гомогенный катализ** осуществляется преимущественно в газовой и жидкой среде, где катализатор и реагенты находятся в одной фазе. Функции катализаторов здесь чаще всего выполняют кислоты и основания. Примером гомогенного катализа может служить каталитическое окисление этилена до уксусного альдегида, промышленное получение уксусной кислоты из углеводов нефти и др.

**2. Гетерогенный катализ** протекает при реакциях на поверхности раздела фаз, где катализатор находится в другой фазе (как правило, твёрдой) по сравнению с реагентами, например гидрирование ацетилена в присутствии Ni или Pt.

**3. Ферментативный катализ** имеет место в биохимических процессах, протекающих в живых организмах; катализаторами здесь являются ферменты.

**Ферменты** — это сложные вещества белкового происхождения, обладающие узко специфическим каталитическим действием. Каждая из биохимических каталитических реакций имеет свой определённый фермент. Природой фермента будут определяться конкретные виды связей реагента в реакции. Примерами таких реакций, протекающих в нашем организме, могут служить ферментативные гидролизы углеводов, жиров, белков.

Следует иметь в виду, что катализаторы чувствительны к ядам. Например, металлические катализаторы гидрирования отравляются соединениями серы, мышьяка, ртути и др.

**Яды катализатора** — вещества, «отравляющие» катализатор активнее, чем молекулы реагента, и выводящие катализатор из сферы применения. Как правило, катализатор — весьма дорогой компонент производства. Поэтому в промышленности уделяют большое внимание очистке реагентов от каталитических ядов.

Часто в каталитических реакциях используются специальные вещества — промоторы.

**Промоторы** — добавки, увеличивающие активность катализатора.

В разработку теории катализа и практику подбора и применения катализаторов большой вклад внёс отечественный учёный Г.К. Боресков, основатель Института катализа РАН.

**Основные понятия.** Реакции органических соединений как химические системы • Гомогенные и гетерогенные системы • Реакционная способность • Энергия активации • Тепловой эффект реакции • Катализаторы • Ингибиторы • Виды катализа • Ферментативный катализ

#### **Вопросы и задания**

- ▲ 1. Что такое химическая реакция, какие признаки и условия её протекания вы знаете?
- 2. Что такое тепловой эффект реакции? Приведите примеры термохимического уравнения экзотермической и эндотермической органических реакций.
- 3. Сколько граммов эфира можно получить при нагревании 30 г уксусной кислоты и 40 г этилового спирта (в присутствии



катализатора), если выход эфира составляет 70 % от теоретического?

- 4. Каковы различия и взаимосвязи между понятиями «химические свойства» и «реакционная способность» соединений? Прокомментируйте это на конкретных примерах органических веществ.
- 5. Приведите примеры гомогенных и гетерогенных каталитических органических реакций, раскройте роль механизмов действия в них катализаторов.
- \* 6. Используя Интернет, подготовьте сообщение об истории разработки теории катализа.

## § 6. Особенности и классификация органических реакций



Что происходит с веществами в процессе химической реакции? На примере конкретной реакции дайте пояснение.

Реакции с участием органических соединений подчиняются тем же общим законам, что и реакции неорганических веществ, их протекание также идёт по тем же закономерностям.

Вместе с тем органические реакции имеют **специфические особенности**.

1. Большинство изученных вами реакций неорганических веществ осуществляется преимущественно в водных растворах с участием ионов и поэтому такие реакции протекают очень быстро. Органические реакции протекают значительно медленнее, чем неорганические, часто требуют жёстких условий для осуществления (повышенные температуры, давление, катализаторы).

2. Органические реакции, в отличие от неорганических, часто протекают в несколько стадий, т. е. получение их продукта идёт не через одну, а через несколько реакций, поэтому они редко дают высокий выход продукта.

3. При записи органических реакций не используют знак равенства, отражающий стехиометрические соотношения между реагентами и продуктами реакций, а приводят схемы реакций, где вместо знака равенства ставят стрелку, указывающую направление реакции, над ней записывают условия протекания реакции (температура, давление, катализатор и др.).

4. В большинстве биохимических реакций, т. е. органических реакций, протекающих в живых организмах, изменению подвергается не вся молекула органического соединения, а только её часть — реакционные центры молекулы.

Важнейшими взаимосвязанными между собой характеристиками химической реакции являются: реакционная способность реагентов, скорость и механизм реакции, её энергетика. Их важно учитывать и при описании конкретных органических реакций. Три характеристики реакций вам уже известны, поэтому кратко охарактеризуем ещё одну — *механизм реакции*.

**Механизм реакции** — это описание её пути, т. е. последовательность элементарных стадий, через которые проходят реагенты, превращаясь в продукты реакции. Большинство реакций органических веществ и практически все биохимические реакции — сложные.

Механизм реакции служит *основой одной из классификаций реакций в органической химии.*

■ Химическая реакция между двумя реагентами может рассматриваться как атака одной частицы (молекулы, атома, радикала, иона и т. д.) на другую. Среди атакующих частиц различают нуклеофил и электрофил.

**Нуклеофил** — это частица, которая атакует атом углерода, предоставляя ему электронную пару (т. е. является донором электронов). Как правило, такие частицы обладают основными свойствами. К нуклеофилам относятся  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}-\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$  и др.

**Электрофил** — это частица, которая атакует атом углерода органического соединения, отнимая у него электронную пару (является акцептором электронов), размещаемую на свободную орбиталь электрофила. Примерами частиц-электрофилов могут служить:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др.

Итак, нуклеофилы — доноры электронов, электрофилы — их акцепторы. Если мы обратимся к ряду напряжений, то обнаружим, что ряд катионов (восстановители) проявляют нуклеофильные свойства, а анионы (окислители) — электрофильные.

В зависимости от способа разрыва ковалентных связей в атакующем реагенте определяется механизм реакции.

В органической химии выделяют два основных механизма реакции: **радикальный** (гомолитический) и **ионный** (гетеролитический).

Вы уже знаете, что при химических реакциях происходит разрыв одних и образование других химических связей. Эти два противоположных процесса осуществляются в единстве. Разрыв ковалентной связи в исходных соединениях в органических реакциях может осуществляться двумя способами.

**1. Радикальный (гомолитический) разрыв ковалентной связи (гомоллиз)** (от греч. *homos* — «равный», «одинаковый» и *lysis* — «растворение», «распад»).

В этом случае происходит симметричный разрыв ковалентной связи (общей электронной пары) и у каждой образующейся частицы остаётся по одному неспаренному электрону.



Образовавшиеся частицы называются **радикалами**.

■ Радикалы могут быть нейтральными и заряженными — ион-радикалы (катион- и анион-радикалы).

Примерами свободных радикалов являются частицы:  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2$  и др.

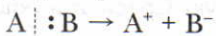
Радикальному (гомолитическому) разрыву, или гомолизу, обычно подвергаются неполярные или малополярные ковалентные связи (C—C, C—H, Cl—Cl, N—N, Br—Br



и др.). Гомолиз осуществляется при определённых условиях (высокая температура, действие света, радиоактивное облучение), а также при проведении реакций в газовой фазе, например:  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot + \cdot\text{CH}_3$ .

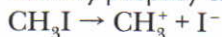
**Радикалами** называются частицы с неспаренными электронами на внешних орбиталях, обладающие высокой реакционной способностью.

**2. Ионный (гетеролитический) разрыв ковалентной связи (гетеролиз)** (от греч. *heteros* — «другой», «иной» и *lysis* — «распад»).



■ В этом случае происходит несимметричный разрыв ковалентной связи. Частица А теряет электрон, который был предоставлен ею для образования общей электронной пары, связывающей атомы или частицы  $\text{A} \vdots \text{B}$ , приобретает положительный заряд и превращается в катион  $\text{A}^+$  (электрофил).

Частица В, захватывая чужой электрон, превращается в отрицательно заряженный ион — анион  $\text{B}^-$  (нуклеофил). Происходит гетеролиз ковалентной связи. К гетеролитическому разрыву склонны полярные и легко поляризуемые связи. Например:



Гетеролизу способствуют полярные растворители.

### Классификация реакций органических соединений

Чтобы ориентироваться в многообразии реакций органических соединений и облегчить процесс их усвоения, необходима их классификация. Для осуществления этой логической операции надо выбрать наиболее общие классификационные признаки.

Безусловно, реакции органических веществ, как и неорганических, могут быть: экзотермическими и эндотермическими; гомогенными и гетерогенными, каталитическими и некаталитическими, обратимыми и необратимыми и т. д. Их также можно классифицировать по составу исходных веществ и продуктов реакции. Все они имеют одинаковые общие признаки и подчиняются общим законам протекания химических реакций.

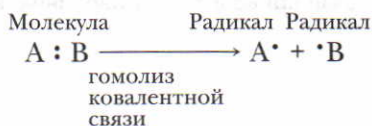
Вместе с тем эти реакции имеют свои особенности, которые обусловлены особенностями строения органических соединений.

Большинство реакций органических соединений включает несколько последовательных процессов, или стадий. Они характеризуются определённым направлением, а образование продуктов реакции идёт через определённые стадии. В связи с этим их принято классифицировать по механизмам протекания, по направлению и конечным продуктам реакции.

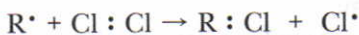
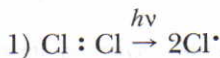
### Классификация реакций органических веществ по механизму реакции (по характеру разрыва ковалентной связи реагента)

**1. Гомолитические (радикальные) реакции** идут с образованием радикалов — частиц с неспаренным электроном. Их течение сопровождается

гомолитическим разрывом ковалентной связи. Эти реакции протекают в газообразной фазе или в неполярных растворителях, требуют высокой температуры или воздействия светом. Запишем схему процесса:

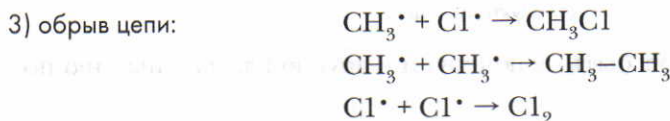
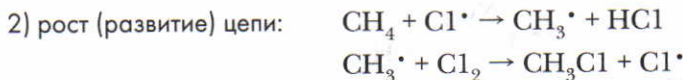


Примером гомолитической реакции является хлорирование алканов по свободнорадикальному цепному механизму. Эта реакция идёт через определённую последовательность элементарных процессов, или стадий, она является *цепной*, т. к. первая стадия инициирует развитие последующих стадий:



■ Для многих свободнорадикальных реакций характерен цепной механизм, который включает три стадии: **зарождение**, **развитие** и **обрыв цепи**. Эти реакции прекращаются при исчезновении в системе свободных радикалов.

Таким образом, механизм цепной реакции, рассмотренный выше, например хлорирования метана, принимает следующий вид:

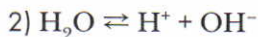
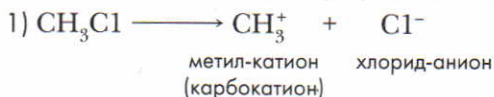


**2. Гетеролитические (электрофильные-нуклеофильные, или ионные) реакции** происходят без разрыва электронных пар, образующих химические связи: оба электрона переходят на орбиталь одного из атомов продукта реакции с образованием катиона и аниона. Такие реакции сопровождаются гетеролитическим расщеплением ковалентной полярной связи и образованием ионов. К гетеролитическому разрыву склонны сильно полярные и легко поляризуемые связи.

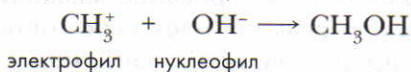


■ В отличие от гомолитических реакций гетеролитические реакции протекают в полярных растворителях, например в воде, и требуют умеренной температуры и иногда катализатора.

Гетеролитический распад ковалентной полярной связи приводит к образованию нуклеофилов (анионов) и электрофилов (катионов):



Образовавшиеся органические ионы вступают в дальнейшие превращения, например:



В зависимости от природы атакующего реагента реакции могут быть нуклеофильными или электрофильными.

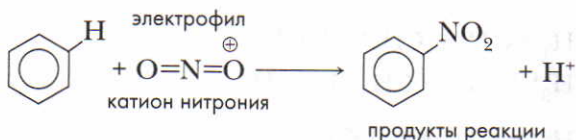
**Нуклеофильными** называются реакции органических соединений с нуклеофильными реагентами (нуклеофилами), т. е. анионами или молекулами, которые предоставляют свою пару электронов на образование новой связи.

Примером такой реакции может служить взаимодействие бромметана с гидроксидом натрия:



**Электрофильными** называются реакции органических соединений с электрофильными реагентами (электрофилами), т. е. катионами или молекулами, которые имеют свободную орбиталь, готовую принять электроны для образования новой связи.

Примером такой реакции может служить реакция нитрования бензола:



Эти же реакции могут быть включены и в другую классификацию по продуктам реакции.

### Классификация по направлению и конечному результату (продукту) химического превращения

По этим признакам органические реакции делят на три основных типа: замещения, присоединения, элиминирования, перегруппировки. Часто выделяют и такие, как окисление и восстановление. С примерами всех этих типов реакций вы уже знакомы из курса химии 9 класса.

**1. Реакции замещения.** Под замещением понимают замену атома или группы атомов на другой атом или группу атомов. В результате реакции заме-

щения образуются два разных продукта. К таким реакциям относятся: галогенирование и нитрование алканов; этерификация и алкилирование карбоновых кислот; многочисленные реакции простых полярных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и др.) с эфирами, спиртами, галогенопроизводными.

**Общая схема:**  $\text{A}-\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{A}-\text{C} + \text{B}$

**Примеры:** 1)  $\text{CH}_3-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{HBr}$

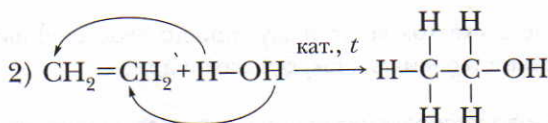
2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaCl}$

**Задание.** Приведите примеры каждого из перечисленных выше видов замещения и доказите принадлежность к данному типу и виду реакций.

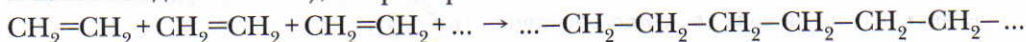
**2. Реакции присоединения.** Под реакцией присоединения понимают введение атома или группы атомов в молекулу неопределённого соединения, что сопровождается разрывом в этом соединении  $\pi$ -связей. В ходе взаимодействия двойные связи превращаются в одинарные, а тройные — в двойные или одинарные.

**Общая схема:**  $\text{>C=C<} + \text{A}-\text{B} \rightarrow \begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{A} \quad \text{B} \end{array}$

**Примеры:** 1)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$



К реакциям присоединения относятся и реакции полимеризации (см. учебник химии для 9 класса), например:



**Проблема.** Докажите принадлежность реакции полимеризации к типу реакций присоединения и приведите пример такой реакции.

**3. Реакции элиминирования, или отщепления.** Это реакции, в ходе которых происходит отщепление атомов или их групп от органической молекулы с образованием кратной связи (дегидрования, дегидратации и др.).

**Общая схема:**  $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{A} \quad \text{B} \end{array} \rightarrow -\text{C}=\text{C}- + \text{A}-\text{B}$

**Примеры:** 1)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}), t} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

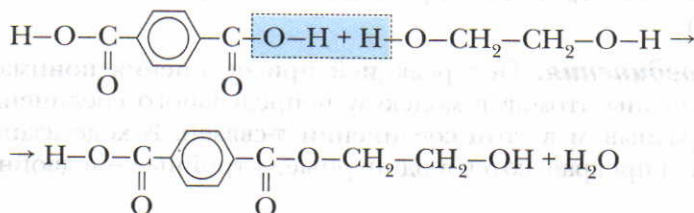
2)  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Br} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{спирт. р-р щёлочи}} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr}$



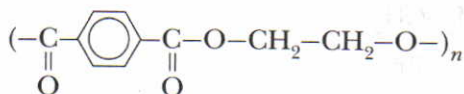
Реакции отщепления возможны при достаточно высоких температурах. При этом отщепляются, как правило, энергетически стабильные частицы — молекулы веществ ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и др.).

■ **Реакции поликонденсации** относятся к реакциям замещения, но их часто выделяют как особый тип органических реакций, имеющих специфику и большое практическое значение. Это реакции, в ходе которых из низкомолекулярных веществ получаются высокомолекулярные соединения (полимеры) и как побочный продукт образуется новое низкомолекулярное вещество (вода и др.).

Пример — получение полиэфира лавсана:



Вначале при отщеплении одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  образуется сложный эфир, на одном конце молекулы которого карбоксильная группа, а на другом — группа  $-\text{OH}$ . Затем они вступают в реакцию с такими же молекулами, образуя полимер лавсан:



Полиэфир лавсан (на этикетках часто пишут просто «лавсан») широко используют для изготовления разных тканей, плёнок, бутылок и др.

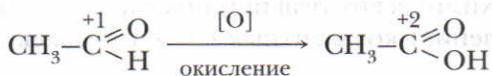
**Реакции окисления и восстановления** сопровождаются изменением степени окисления атома углерода в соединениях, где атом углерода — реакционный центр. Обратите внимание, что значения валентности и степени окисления углерода в органических соединениях не всегда совпадают (табл. 1).

**Таблица 1.** Соотношение значений валентности и степени окисления атома углерода в соединениях

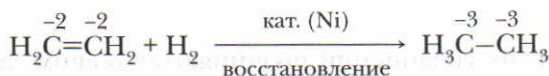
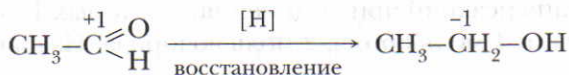
Формула соединения	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$
Валентность атома углерода	IV	IV	IV	IV
Степень окисления атома углерода	-4	-2	0	+2

Рассмотрим примеры реакций окисления и восстановления органических веществ.

Пример 1. Реакция окисления характеризуется образованием новых связей углерода с более электроотрицательным элементом (галогеном, кислородом, азотом, серой и др.) и повышением положительной степени окисления атома углерода. Атом-окислитель (или восстановитель) указан в квадратных скобках.



Пример 2. Реакция восстановления характеризуется увеличением отрицательной степени окисления атома углерода и образованием новых связей C—H:



В ходе изучения органической химии вы будете иметь дело с самыми разнообразными реакциями органических веществ, относящимися к различным типам. Вы будете постоянно обращаться к данной главе, дающей общие представления об этих реакциях и их типах, конкретизируя их и расширяя знания о них. Алгоритм описания реакций поможет вам в решении этой задачи.

### Алгоритм описания химической реакции

1. Схема реакции, особенности и условия её протекания.
2. Общая характеристика природы исходных веществ (реагентов), их реакционной способности (на примере конкретной реакции).
3. Принципиальная возможность и направление химической реакции.
4. Скорость химической реакции, влияние факторов на неё.
5. Характеристика химической реакции (тепловой эффект, обратимость, катализ и т. д.).
6. Сущность и механизм химической реакции.
7. Закономерности протекания данной химической реакции.
8. Тип химической реакции и доказательство её принадлежности к данному типу.

**Основные понятия.** Особенности реакций органических соединений • Механизм реакций • Нуклеофил и электрофил • Радикал • Классификация по механизму реакций: гомолитические и гетеролитические (нуклеофильные-электрофильные) • Классификация по направлению и продуктам: замещения, присоединения, элиминирования, поликонденсации, окисления и восстановления



### Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте определение и примеры реагентов — нуклеофилов и электрофилов.
- ▲ 2. Что такое механизм реакции? (Объясните на примере галогенирования метана.)
- 3. На примере знакомых химических реакций покажите, как происходит разрыв (расщепление) ковалентных связей в молекулах исходных веществ.
- 4. Приведите примеры реакций взаимодействия хлора с пропаном, пропиленом. Составьте схемы (уравнения) соответствующих реакций и укажите их тип.
- 5. Напишите уравнения реакций присоединения, в которых 1 моль пропина присоединяет: 1 моль брома; 2 моль водорода. Назовите продукты реакции.

### Выводы

- 1. Реакции органических соединений подчиняются общим законам (закону сохранения массы и энергии и др.) и общим закономерностям их протекания (энергетическим, кинетическим — раскрывающим влияние природы веществ и различных факторов на скорость реакции).
- 2. Они имеют общие для всех реакций признаки, но имеют и свои характерные особенности.
- 3. По механизму протекания реакции органических веществ делятся на гомолитические (свободнорадикальные) и гетеролитические (электрофильно-нуклеофильные).
- 4. По направлению и конечному результату химического превращения различают реакции: замещения, присоединения, элиминирования, поликонденсации, окисления и восстановления.

## Раздел II

# Классы органических соединений

## Глава 5

### Углеводороды

Вы уже знакомы с самыми известными представителями органических соединений. В 10 классе мы более подробно изучим мир органических веществ, их реакции и области применения. Начнём снова с самых простых веществ — с класса углеводородов, состоящих из двух химических элементов — углерода и водорода. Все остальные классы органических соединений можно рассматривать как производные углеводородов.

### §7. Предельные углеводороды. Алканы. Гомологический ряд алканов

**?** Какие углеводороды называются предельными?  
Что такое гомологи? Приведите два примера гомологов предельных углеводородов. Что такое гомологический ряд и гомологическая разность?

Изучение этого класса органических соединений начнём с предельных углеводородов, как более простых соединений и родоначальников других классов.

**Предельные углеводороды** — это углеводороды, молекулы которых содержат только простые (одинарные)  $\sigma$ -связи:  $C-H$  и  $C-C$ .

К предельным углеводородам относятся *алканы*.

**Алканами** называют углеводороды, в которых все валентности атомов углерода, не затраченные на образование простых  $C-C$ -связей, насыщены атомами водорода.

Молекулы алканов могут иметь неразветвлённую (нормальную) цепь, когда атомы углерода соединены не более чем с двумя атомами углерода.

■ Молекулы нормальных алканов имеют неразветвлённое строение и содержат только первичные и вторичные атомы углерода:

первичные атомы углерода

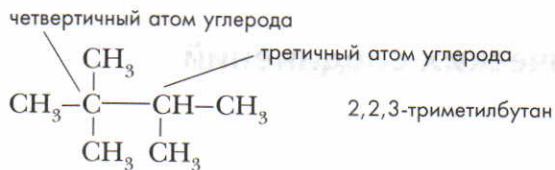


бутан

вторичные атомы углерода

Соответствующим алканам с нормальной углеродной цепью изомерны алканы с разветвлённой углеродной цепью. Их молекулы кроме первичных и вторичных атомов углерода содержат третичные и четвертичные атомы углерода (см. § 2).

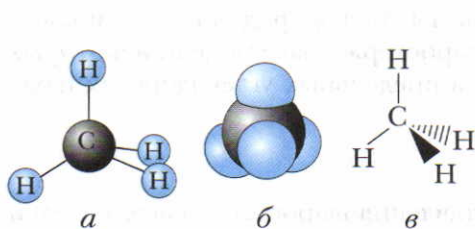




Самый простой углеводород — метан. Он является родоначальником гомологического ряда алканов (табл. 2).

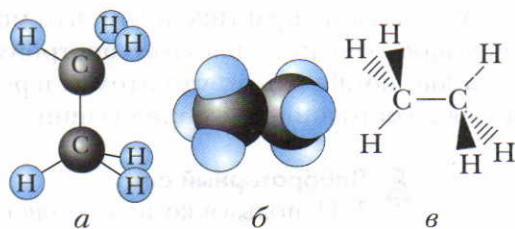
**Таблица 2.** Гомологический ряд алканов

Угле- водород	Формула		Агрегатное состояние (20–25 °С)	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
	молеку- лярная	структурная			
Метан	$\text{CH}_4$	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H} - \text{C} - \text{H} \\    \\  \text{H}  \end{array}  $	Газ	–184	–162
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	Газ	–172	–89
Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Газ	–190	–42
Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$	Газ	–135	–0,5
Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	Жидкость	–131,6	+36
Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	Жидкость	–94,3	+69
Гептан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	Жидкость	–90,5	+98,4
Октан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$	Жидкость	–56,5	+125,8
Нонан	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$	Жидкость	–53,7	+150,8
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_3$	Жидкость	–30	+174
...					
Пента- декан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{13} - \text{CH}_3$	Жидкость	+10	+270,5
Гекса- декан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$	Твёрдый	+20	+287,5
Общая формула алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$					



**Рис. 19.** Модели пространственного строения молекулы метана:

*а* — шаростержневая; *б* — масштабная; *в* — структурная формула



**Рис. 20.** Модели пространственного строения молекулы этана:

*а* — шаростержневая; *б* — масштабная; *в* — структурная формула

**Гомологическим рядом** называют ряд соединений, сходных по своему строению и свойствам, но отличающихся друг от друга по составу на одну или несколько групп  $-\text{CH}_2-$ .

Все углеводороды в этом гомологическом ряду имеют одинаковое строение и обладают одинаковыми свойствами.

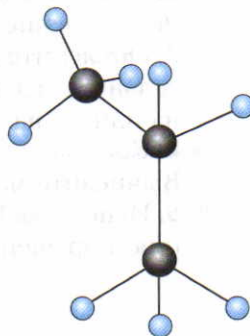
Итак, в гомологическом ряду алканов имеют место следующие закономерности, определяемые увеличением относительной молекулярной массы:

- 1) осуществляется переход агрегатного состояния от газообразного к жидкому, затем к твёрдому;
- 2) увеличиваются, как правило, температура плавления и кипения.

**Задание.** Рассмотрите таблицу 2 и ответьте: как изменяются с увеличением относительной молекулярной массы физические свойства алканов? Повторите материал о гибридизации атомных орбиталей (§ 3).

■ **Электронное и пространственное строение алканов.** Вы уже знаете, что все атомы углерода при образовании ковалентных связей находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и соединены между собой  $\sigma$ -связями. Молекулы метана в пространстве имеют тетраэдрическое строение. Это идеальный тетраэдр с валентным углом  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ , равным  $109^\circ 28'$  (см. рис. 4, с. 28). Рассмотрите модели пространственного строения молекул метана (рис. 19) и этана (рис. 20).

Начиная с пропана, атомы углерода расположены в пространстве не по прямой линии, а зигзагообразно (рис. 21). Валентные углы в молекулах гомологов метана отличаются от идеальных значений, например, в пропане угол  $\text{C}-\text{C}-\text{C}$  равен  $112,5^\circ$ , а валентные углы  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  могут иметь значения от  $104$  до  $106^\circ$ .



**Рис. 21.** Шаростержневая модель молекулы пропана



Убедимся на практике в том, что молекулы углеводородов имеют зигзагообразное строение. Для этого построим шаростержневые модели некоторых алканов, помня о том, что атом углерода в предельных углеводородах находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.



### Лабораторный опыт

1. Используя комплект для составления шаростержневых моделей или пластилин двух цветов и спички, соберите шаростержневую модель молекулы метана (см. рис. 19). Для изображения атомов углерода используйте шарики чёрного цвета, а для изображения атомов водорода — шарики белого цвета. Если для составления моделей вы будете применять пластилин, то изготовьте шарики двух цветов (атомы углерода и водорода) и скрепите их между собой с помощью спичек (помните, что атомный радиус углерода больше атомного радиуса водорода).
2. Соберите шаростержневую модель молекулы этана (см. рис. 20). Для этого в модели метана замените один атом водорода на группу атомов  $-CH_3$ .
3. Самостоятельно соберите шаростержневые модели молекул бутана и пентана. Убедитесь, что атомы в молекулах могут свободно вращаться вдоль химических связей.

**Основные понятия.** Предельные углеводороды (алканы) • Гомологи • Гомологический ряд • Шаростержневые и масштабные модели молекул углеводородов

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Зная общую формулу алканов, составьте молекулярные формулы углеводородов, в молекулах которых содержится: а) 15 атомов углерода; б) 19 атомов углерода.
- 2. Запишите структурную формулу пропана, показав зигзагообразное строение углеродной цепи.
- 3. Объясните механизм  $sp^3$ -гибридизации атомов углерода в предельных (насыщенных) углеводородах на примере молекулы метана или этана.
- 4. Составьте молекулярные формулы двух гомологов пропана. Вычислите массовую долю углерода в одном из них.
- \* 5. Используя Интернет, рассмотрите динамические модели строения и вращения молекул разных углеводородов.

## §8. Номенклатура и изомерия алканов

**?** Повторите номенклатуру предельных углеводородов и алгоритм построения структурных формул изомеров (§ 2; см. также учебник химии для 9 класса, § 35, 36).

Чем определяется многообразие углеводородов?

Что такое изомерия? Какие соединения называются изомерами?

Вы уже знакомы с химической номенклатурой и явлением **изомерии**. Химическое строение часто называют структурой вещества, поэтому такие изомеры называются *структурными*, а вид изомерии — *структурной изомерией* или *изомерией углеродного скелета* (см. § 2).

Рассмотрите таблицу 3, в которой приведены числа возможных изомеров алканов.

**Таблица 3. Возможные и полученные изомеры алканов**

Углеводород	Молекулярная формула	Число возможных изомеров
Бутан	$C_4H_{10}$	2
Пентан	$C_5H_{12}$	3
Гексан	$C_6H_{14}$	5
Гептан	$C_7H_{16}$	9
Октан	$C_8H_{18}$	18
Нонан	$C_9H_{20}$	35
Декан	$C_{10}H_{22}$	75
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	366 319

Изомерия углеродного скелета — одна из причин многообразия органических соединений. Из приведённой таблицы видно, что с увеличением относительной молекулярной массы углеводорода увеличивается число изомеров.

**Задание.** Запишите структурные формулы возможных изомеров гексана.

**Проблема.** Органических соединений очень много. Вы только что убедились на практике — пять разных веществ имеют одну и ту же молекулярную формулу. Как узнать, о каком веществе идёт речь? Ваши объяснения.



**?** Для чего нужна номенклатура веществ? Дайте ей определение.

Чтобы составить названия органических соединений, надо знать радикалы углеводородов (табл. 4) и их названия, структурные формулы и правила номенклатуры. Учёные используют международную, или систематическую, номенклатуру, разработанную Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). Вы с ней уже знакомы (см. § 2).

**Таблица 4.** Предельные углеводороды и их одновалентные радикалы

Предельные углеводороды		Одновалентные радикалы	
Название	Молекулярная формула	Название	Молекулярная формула
Метан	$\text{CH}_4$	Метил	$-\text{CH}_3$
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6$	Этил	$-\text{C}_2\text{H}_5$
Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8$	Пропил	$-\text{C}_3\text{H}_7$
Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Бутил	$-\text{C}_4\text{H}_9$
Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Пентил (амил)	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$

**Задание.** Повторите правила составления названий алканов (см. § 2 и 4), составьте их структурные формулы и дайте названия построенным вами изомерам гексана по международной номенклатуре.

Вы можете поупражняться в изготовлении шаростержневых моделей изомеров. Для этого нужно снова воспользоваться набором шариков для составления шаростержневых моделей или пластилином и спичками.



### Лабораторный опыт

1. Соберите, как вы это делали на прошлом уроке, две шаростержневые модели молекулы бутана. Одну из них оставьте без изменений, а в другой модели поменяйте местами концевую группу атомов  $-\text{CH}_3$  и один из атомов водорода, находящихся у среднего атома углерода. Сравните модели. Запишите в тетради структурные формулы соединений, которые соответствуют изготовленным вами моделям, и дайте им названия по международной номенклатуре.

2. Соберите шаростержневую модель молекулы пентана с неразветвлённой цепочкой атомов углерода. Составьте модели возможных изомеров пентана. В тетради запишите структурные формулы, которые соответствуют изготовленным вами моделям, дайте им названия по международной номенклатуре.

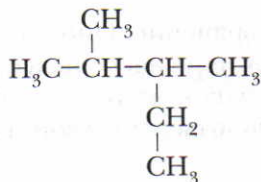
**Основные понятия.** Структурная изомерия алканов • Изомеры • Номенклатура алканов • Шаростержневые модели молекул алканов

**Вопросы и задания**

- ▲ 1. Запишите структурные формулы изомеров гептана и дайте им названия по систематической номенклатуре.

- 2. Выберите правильный ответ.

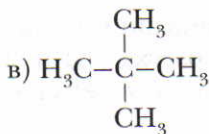
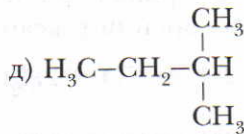
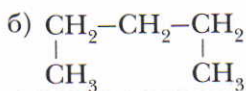
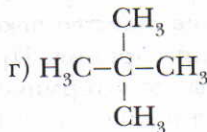
Углеводород разветвлённого строения



имеет название

- а) 2,3-диметилпентан  
б) 2-метил-3-этилбутан  
в) 3,4-диметилпентан

- 3. Сколько веществ изображено предложенными структурными формулами?



- 4. Чем отличаются гомологи от изомеров? Приведите примеры.

- 5. Какой объём воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 5 л пропан-бутановой смеси, массовая доля пропана в которой составляет 5%?



## §9. Физические и химические свойства алканов и их применение

- ? Какие углеводороды называются предельными, или насыщенными, и почему они так называются? В каком валентном состоянии находится каждый атом углерода в предельных углеводородах? Какие химические свойства можно ожидать у алканов, исходя из их строения?

Явление гомологии в химии имеет важное значение. Оно позволяет изучить свойства целого класса соединений на примере нескольких представителей гомологического ряда и установить закономерности изменения физических свойств гомологов, чтобы сделать выводы о свойствах других гомологов.

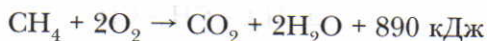
**Задание.** Изучив таблицу 2 на с. 60, установите закономерности изменения физических свойств алканов.

Рассмотрим свойства предельных углеводородов. Предельные углеводороды являются малоактивными и имеют ещё одно название — **парафины** (от лат. *parum* — «мало» и *affinis* — «родство»).

**Проблема.** Объясните причину невысокой химической активности алканов, рассмотрев их строение (см. § 2).

**Химические свойства алканов** проявляются в реакциях.

**1. Реакция горения.** При горении алканов выделяется большое количество теплоты (экзотермическая реакция), поэтому некоторые углеводороды используются в качестве топлива. Однако они горят по-разному, например, метан, этан, пропан, бутан сгорают полностью и горят бесцветным пламенем, а при горении гексана и гептана образуется много копоти. Почему?



**Помните: смесь метана с воздухом или кислородом взрывоопасна!**

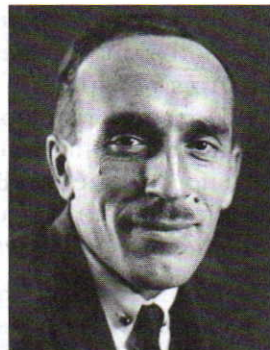
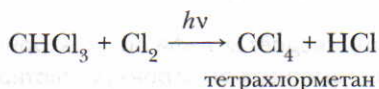
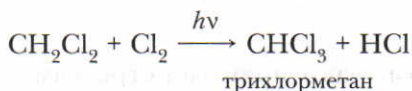
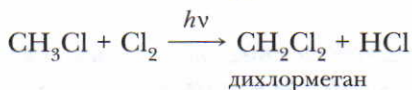
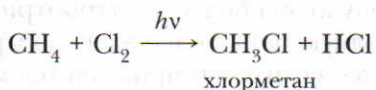
Наиболее сильный взрыв происходит при смешивании метана с кислородом в соотношении 1:2 или с десятью объёмами воздуха (1:10). Такая смесь может образовываться в каменноугольных шахтах, в котельных, в жилых помещениях.

- ? Какие реакции называются реакциями замещения и в чём их сущность?

**2. Реакции замещения.** Для алканов характерны **реакции радикального замещения**, в ходе которых атом водорода замещается на атом галогена или какую-нибудь группу атомов.

Атом углерода в предельных углеводородах находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Это значит, что химические реакции, в которые они вступают, связаны с разрывом весьма прочных  $\sigma$ -связей (C—C и C—H).

**А. Галогенирование.** Примером может служить реакция с хлором, при которой происходит последовательное замещение атомов водорода на атомы хлора под действием света или нагревания.



Николай Николаевич  
Семёнов  
(1896–1987)

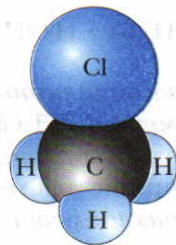
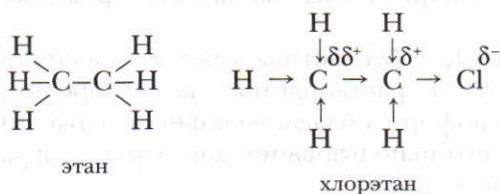
Механизм этой реакции рассмотрен в § 6.

В разработку *цепных реакций* большой вклад внесли отечественный физик, академик Н.Н. Семёнов и английский учёный С. Хиншелвуд, удостоенные Нобелевской премии.

**Проблема.** Как объяснить, что в реакциях радикального замещения (галогенирования) алканов легче всего замещаются атомы водорода у третичных, а затем у вторичных и первичных атомов углерода?

■ Решение этой проблемы связано с энергией связей C—H в простейших алканах. В этане она составляет 417 кДж/моль, для звена CH<sub>2</sub> в пропане — 396 кДж/моль, в изобутане для звена CH — 376 кДж/моль.

В реакции галогенирования алканов образуются вещества, которые называются *галогенуглеводородами*. Они являются одними из важнейших соединений в органическом синтезе. Реакционная способность галогеноалканов определяется характером связи «углерод — галоген» и структурой молекулы. В случае хлорирования метана в хлорметане образуется связь C—Cl, в результате чего молекула принимает форму неправильного тетраэдра (рис. 22). То же происходит и с этаном.



**Рис. 22.** Масштабная модель молекулы хлорметана



В итоге электронная плотность в молекуле хлорэтана по сравнению с молекулой этана смещена в сторону атома хлора. Связь «углерод — углерод» становится полярной.

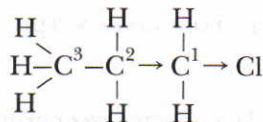
Полярность одной ковалентной связи является причиной смещения электронной плотности соседних  $\sigma$ -связей в сторону атома более электроотрицательного элемента. В случае введения в углеродную цепь более электроотрицательных или более электроположительных заместителей проявляется *индуктивный эффект*.

**Смещение электронной плотности  $\sigma$ -связей за счёт различия электроотрицательностей связанных атомов называется индуктивным эффектом (I).**

Смещение электронной плотности обозначают прямыми стрелками.

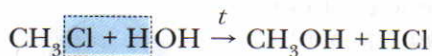
■ Атом углерода метильной группы, на котором создаётся дефицит электронной плотности, стремится компенсировать свой заряд, оттягивая электронную плотность от соседних атомов водорода. Связи C—H в хлорметане становятся менее прочными, атомы водорода легче замещаются на атомы хлора, чем первый атом водорода в молекуле метана. Так же и в молекуле этана.

Однако, влияние атома хлора в молекуле 1-хлорпропана на третий атом углерода практически не сказывается:



При увеличении углеводородного радикала индуктивный эффект в цепочке атомов быстро затухает.

*Влияние атомов в молекуле взаимно.* Радикал (метил), в свою очередь, влияет на атом хлора: метан не взаимодействует с водой, а хлорметан вступает в реакцию гидролиза:



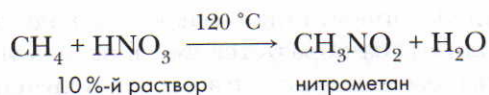
*Галогеналканы* широко используются в хозяйстве страны. Например, *хлорметан*  $\text{CH}_3\text{Cl}$  используется в качестве хладагента в холодильных установках. *Хлорэтан*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  — легкоиспаряющаяся жидкость, применяется в медицине для местной анестезии.

*Трихлорметан (хлороформ)*  $\text{CHCl}_3$  — бесцветная тяжёлая жидкость со сладковатым запахом. Негорюч, почти не растворяется в воде, хорошо растворяет жиры, смолы, каучуки. Хлороформ обладает сильным наркотическим действием. В настоящее время его использование для наркоза ограничено из-за сравнительно высокой токсичности.

**Трихлорметан (иодоформ)**  $\text{CHCl}_3$  – твёрдое вещество желтоватого цвета с резким характерным запахом. Применяется наружно как антисептическое средство в виде мазей и присыпок.

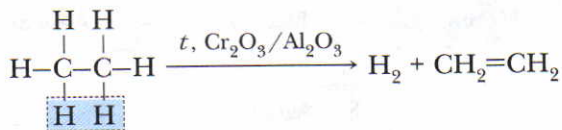
**Тетрахлорметан**  $\text{CCl}_4$  – тяжёлая бесцветная жидкость с характерным запахом. Плохо растворим в спирте, эфире, практически нерастворим в воде. Негорюч, при соприкосновении с огнём испаряется. Тяжёлые пары тетрахлорметана ограничивают доступ кислорода. На этом основано его использование в огнетушителях.

■ **Б. Нитрование.** Предельные углеводороды не взаимодействуют с кислотами при обычной температуре, даже с концентрированными. Однако при нагревании и небольшом повышении давления алканы вступают в реакцию замещения с разбавленной азотной кислотой. В результате этой реакции происходит замещение атома водорода в молекуле алкана на нитрогруппу  $-\text{NO}_2$ :

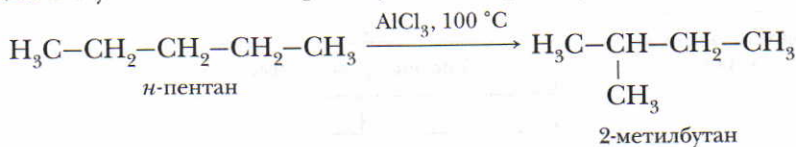


Впервые реакцию нитрования алканов провёл русский химик М.И. Коновалов в 1888 г. Эта реакция носит его имя. Реакция нитрования, как и реакция галогенирования, идёт по свободнорадикальному механизму. Нитроалканы используются для получения взрывчатых веществ и ракетного топлива.

**3. Реакция отщепления (дегидрирования).** В этой реакции от молекулы алкана отщепляется молекула водорода. Дегидрирование протекает в присутствии катализаторов (Ni, Pd) при повышенной температуре, при этом образуются этиленовые углеводороды.



**4. Реакция изомеризации (перегруппировки).** При нагревании алканов нормального строения в присутствии катализатора – хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3$  – происходит образование углеводородов разветвлённого строения. Такая реакция получила название *реакции изомеризации*.



## 5. Реакция разложения:

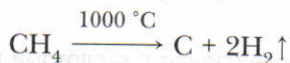
а) при высокой температуре происходит разложение предельных углеводородов – **крекинг** (от англ. *cracking* – «расщепление»). Крупные молекулы



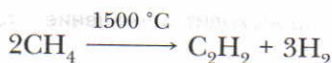
алканов превращаются в вещества с более короткой цепью атомов углерода. Если процесс проводится в присутствии катализатора, то крекинг называется *каталитическим*, без катализатора – *термическим*. Продуктом реакции является смесь предельных и непредельных углеводородов:



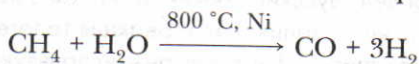
б) при нагревании алканов до  $1000^\circ\text{C}$  происходит разложение на простые вещества углерод и водород – *пиролиз*:



в) при нагревании до  $1500^\circ\text{C}$  происходит образование ацетилена и водорода:

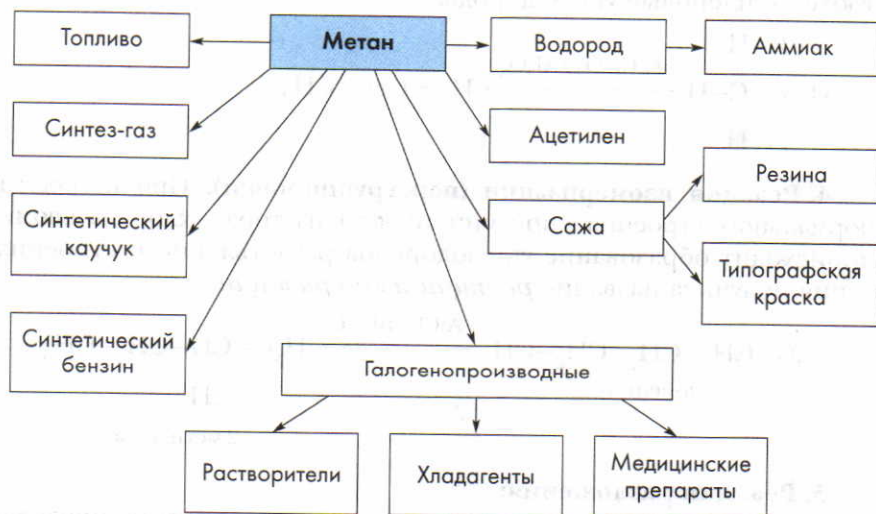


г) конверсия метана. При взаимодействии метана с нагретым водяным паром в присутствии никелевого катализатора образуется смесь оксида углерода (II) и водорода, называемая синтез-газом. Его используют для получения синтетического бензина и кислородсодержащих органических соединений:



**Применение.** Алканы широко используются как топливо и как сырьё химической промышленности.

**Задание.** Используя предложенную схему (рис. 23), расскажите о применении метана, основанном на его свойствах. Там, где возможно, запишите уравнения химических реакций.

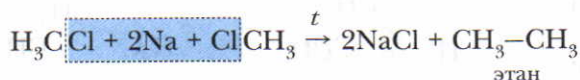


**Рис. 23.** Применение метана

**Получение алканов.** С промышленными способами получения алканов мы будем знакомиться позже.

■ Большой интерес вызывает лабораторный способ получения алканов — **реакция Вюрца**.

Когда требуется увеличить в углеродной цепи число атомов углерода, используют эту реакцию. Под действием атомов металла из молекул галогеналкана образуются два радикала, которые соединяются между собой и образуют новое вещество. Эту реакцию открыл французский учёный Ш.-А. Вюрц в 1855 г., и она носит его имя.



**Основные понятия.** Алканы • Реакция радикального замещения (галогенирование, нитрование) • Индуктивный эффект • Дегидрирование • Изомеризация • Крекинг • Пиролиз • Реакция Вюрца

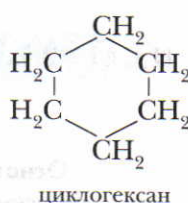
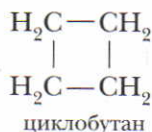
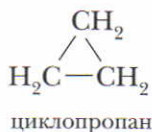
### Вопросы и задания

- 1. Напишите уравнения химических реакций горения этана, пропана. Вычислите по уравнению каждой реакции объём образовавшегося оксида углерода (IV) (н. у.), если прореагировало по 5 л алканов.
- 2. Составьте схему взаимодействия этана с хлором с указанием разрыва связи C—H.
- 3. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе следующих превращений:  
 $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CO}_2$
- 4. Выведите молекулярную формулу вещества, содержащего 81,8 % углерода и 18,2 % водорода, если относительная плотность по водороду равна 22.
- 5. На примере реакции нитрования метана раскройте её механизм.
- 6. Какие алканы экологически опасны и почему?
- \* 7. Назовите наиболее опасные для всей планеты вещества-загрязнители, являющиеся производными метана и этана. В чём состоит их опасность? Найдите информацию, используя Интернет.
- \* 8. Коэффициент перед формулой восстановителя в уравнении реакции горения пентана равен:  
а) 1; б) 2; в) 3; г) 4.



## §10. Циклоалканы\*

К углеводородам часто относят ещё один класс органических соединений — **циклоалканы (циклопарафины)**. Они имеют замкнутое строение. Общая формула циклоалканов —  $C_nH_{2n}$ . По размеру цикла циклоалканы делят на углеводороды с малым ( $C_3$ – $C_4$ ), средним ( $C_5$ – $C_7$ ) и большим ( $C_8$  и более) циклами. Их названия образуются добавлением приставки *цикло-* к названию соответствующего алкана:



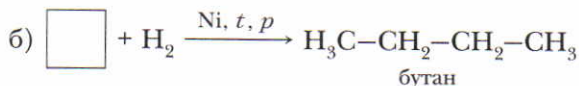
Часто пользуются упрощёнными графическими формулами:



**Физические свойства.** В гомологическом ряду циклоалканов физические свойства изменяются в зависимости от числа атомов углерода. Циклопропан и циклобутан — газы. Циклопентан и циклогексан — жидкости (они входят в состав некоторых сортов нефти, отсюда ещё одно их название — **нафтенны**); высшие циклоалканы — твёрдые вещества. В воде циклоалканы не растворяются. По физическим свойствам циклоалканы напоминают алканы, однако нафтенны имеют более высокие температуры кипения и плавления, чем соответствующие алканы.

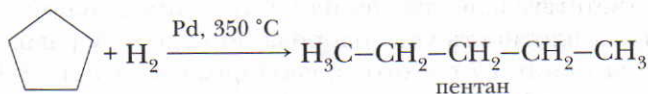
**Химические свойства.** Циклоалканы химически малоактивны, и их свойства схожи с алканами, т. е. для них характерны реакции замещения и горения. Однако свойства циклопропана и циклобутана отличаются от свойств остальных циклоалканов. Низшие циклоалканы вступают в реакцию присоединения.

**1. Реакция присоединения** сопровождается разрывом цикла. По месту разрыва связи присоединяются галогены, водород:



\* Этот параграф рекомендуется изучать при наличии дополнительного часа или двух часов в неделю.



Реакция гидрирования циклопропана и циклобутана происходит при 50–70 °С, циклопентан же гидрируется при 350 °С. Это доказывает устойчивость цикла:



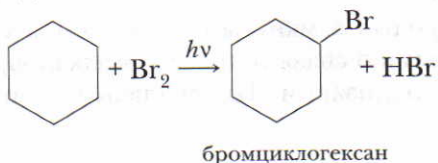
**Проблема.** Как с позиций электронного строения объяснить малую химическую активность циклоалканов? Ваши гипотезы и доказательства!

■ Циклопропан легко присоединяет иодид водорода с размыканием цепи и образованием иодистого алкила:

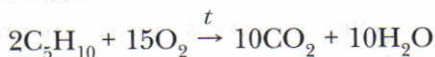


С циклобутаном  эта реакция не идёт. Циклопентан  и высшие циклы при нагревании не присоединяют галогеноводороды.

**2. Реакция замещения** характерна для циклоалканов с пятью и более углеродными атомами:



**3. Реакция горения.** Циклоалканы горят с образованием углекислого газа и воды:



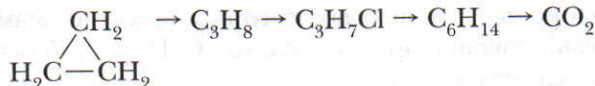
Из циклоалканов практическое значение имеют циклогексан, метилциклогексан. При ароматизации они превращаются в бензол и толуол соответственно.

**Основные понятия.** Циклоалканы (циклопарафины, или нафтань)

• Графические формулы циклоалканов • Реакции циклоалканов

**Вопросы и задания**

- ▲ 1. Приведите примеры циклоалканов и дайте их определение.
- 2. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:





- 3. Если подействовать на разные циклоалканы бромом на свету, то протекают следующие реакции: в одном случае идёт реакция присоединения, а в другом — замещения. Что это за циклоалканы? Запишите соответствующие уравнения химических реакций.
- 4. Относительная плотность углеводорода по водороду равна 42. При полном сжигании 0,7 г этого углеводорода получили 1,12 л углекислого газа (н. у.) и 0,9 г воды. Определите молекулярную формулу этого вещества.

### Выводы

1. Алканы — предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода соединены одинарными  $\sigma$ -связями. Общая формула алканов —  $C_n H_{2n+2}$ . Атом углерода у алканов находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.
2. При нормальных условиях алканы  $C_1$ – $C_4$  — газы,  $C_5$ – $C_{15}$  — жидкости, высшие алканы, начиная с  $C_{16}$ , — твёрдые воскоподобные вещества.
3. Алканы химически малоактивны. При нагревании или облучении они вступают в реакцию замещения. При обычных условиях на них не действуют окислители. Алканы горючи, поэтому их используют в качестве топлива.
- 4\*. Циклоалканы — углеводороды с замкнутым строением, атомы углерода соединены одинарными  $\sigma$ -связями и, как и у алканов, находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Циклоалканы химически малоактивны.

## § 11. Непредельные углеводороды. Гомологи и изомеры

- ?** Какова классификация углеводородов? Чем отличаются гомологи от изомеров? Приведите примеры. Что такое гомологический ряд? Как образуются кратные связи? Приведите примеры углеводородов с кратными связями и составьте схемы их образования.

Непредельные углеводороды — это общее название нескольких видов ненасыщенных углеводородов. Эти углеводороды имеют кратные связи: двойные и тройные (табл. 5, см. также § 4).

**Алкены** — углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется одна двойная связь. Общая формула алкенов  $C_n H_{2n}$ .

**Алкадиены** — углеводороды, в молекулах которых имеются две двойные связи. Общая формула алкадиенов  $C_n H_{2n-2}$ .

**Алкины** — углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеется тройная связь. Общая формула алкинов  $C_n H_{2n-2}$  (об особенностях образования кратных связей см. § 5).

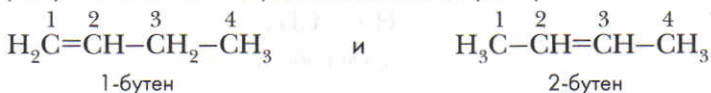
Таблица 5. Гомологические ряды углеводородов

Непредельные углеводороды		
Алкены	Алкадиены	Алкины
$C_2H_4$ $H_2C=CH_2$ этен	$C_3H_4$ $H_2C=C=CH_2$ пропадиен	$C_2H_2$ $HC\equiv CH$ этин
$C_3H_6$ $H_2C=CH-CH_3$ пропен	$C_4H_6$ $H_2C=CH-CH=CH_2$ 1,3-бутадиен	$C_3H_4$ $HC\equiv C-CH_3$ пропин
$C_4H_8$ $H_2C=CH-CH_2-CH_3$ 1-бутен и т. д.	или $H_2C=C=CH-CH_3$ 1,2-бутадиен и т. д.	$C_4H_6$ $HC\equiv C-CH_2-CH_3$ 1-бутин и т. д.

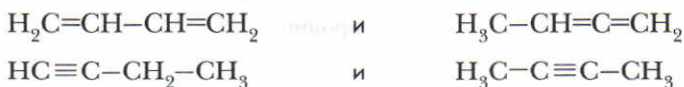
Номенклатура непредельных углеводородов, разработанная IUPAC, схожа с номенклатурой предельных углеводородов. Названия алкенов образуют путём изменения суффикса *-ан* соответствующего предельного углеводорода на *-ен*, названия алкадиенов — на *-диен*, названия алкинов — на *-ин*.

**Задание.** Вспомните правила составления названий органических соединений по номенклатуре IUPAC (см. § 4).

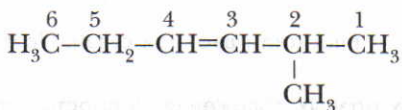
■ Выбирается самая длинная цепь атомов углерода, которая содержит двойную (или тройную) связь, и нумерация атомов углерода начинается с того конца, к которому эта связь ближе расположена. Например:



Непредельные углеводороды, как и предельные, образуют радикалы: винил ( $CH_2=CH-$ ), аллил ( $CH_2=CH-CH_2-$ ), этинил ( $-C\equiv CH$ ).



Если по расположению кратных связей нельзя определить начало нумерации атомов углерода в цепи, то нумерацию определяют по положению заместителя:



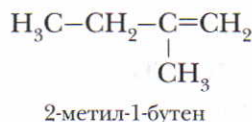
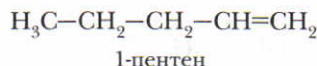
2-метил-3-гексен



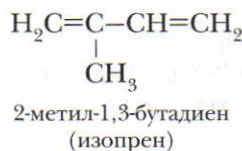
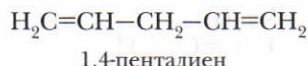
Для непредельных углеводородов, так же как и для предельных, характерна **структурная изомерия** (см. § 2).

### 1. Изомерия углеродного скелета:

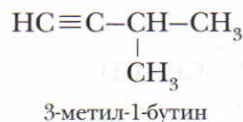
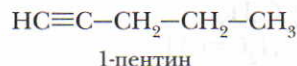
#### Алкены



#### Алкадиены

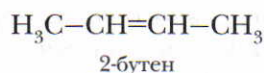
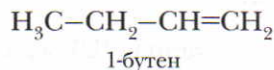


#### Алкины

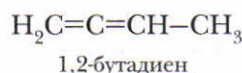


### 2. Изомерия положения двойной или тройной связи:

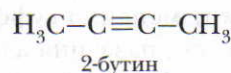
#### Алкены



#### Алкадиены

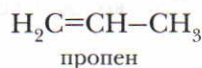


#### Алкины

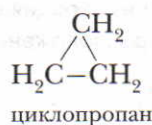


### 3. Изомерия между классами соединений:

#### Алкены — $\text{C}_n\text{H}_{2n}$



#### Циклоалканы — $\text{C}_n\text{H}_{2n}$



#### Алкадиены — $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

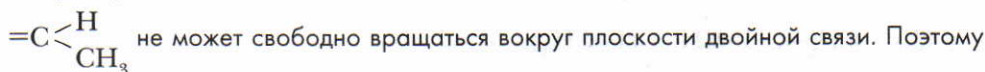


#### Алкины — $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

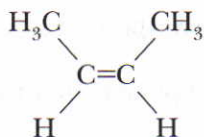


■ У непредельных углеводородов возможен новый вид изомерии — **пространственная (геометрическая)**, или **цис-транс-изомерия**.

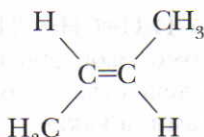
Например, из-за наличия двойной связи в молекулах 2-бутена группа атомов



метильная группа  $-\text{CH}_3$  располагается в двух разных положениях в пространстве, при этом возможно существование двух изомеров:

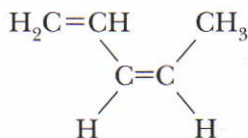


цис-бутен-2

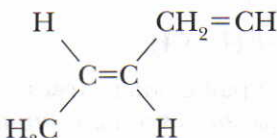


транс-бутен-2

Цис-транс-изомерия характерна и для алкадиенов.



цис-пентадиен-1,3



транс-пентадиен-1,3

**Проблема.** Подумайте, будет ли характерна пространственная изомерия для алкинов. Ответ мотивируйте.

**Основные понятия.** Алкены • Алкадиены • Алкины • Структурная изомерия (изомерия углеродного скелета, положения двойной или тройной связи, между классами органических соединений) • Пространственная изомерия (*цис-транс*-изомерия)

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества, формулы которых приведены ниже, относятся к алкенам, алкадиенам:  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ?
- ▲ 2. Составьте молекулярные формулы алкинов, в молекулах которых:
  - а) 4 атома углерода;
  - б) 6 атомов углерода;
  - в) 8 атомов водорода.
- 3. Приведены формулы некоторых веществ:  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Какие из них алкины? Составьте их структурные формулы, дайте им названия.
- 4. Выберите правильный ответ.  
Углеводороды 2-бутин и 1,3-бутадиен — это
  - а) гомологи
  - б) структурные изомеры
  - в) геометрические изомеры
  - г) одно и то же вещество
- 5. Запишите структурные формулы следующих углеводородов:
  - а) 2-метил-1-бутен;
  - б) 3-метил-1-бутин;
  - в) 2-метил-1,3-бутадиен.
- 6. Определите молекулярную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором равна 85,7%, а водорода — 14,3%. Относительная плотность вещества по водороду равна 28.



- 7. Для соединения  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  напишите формулы двух изомеров и двух гомологов. Дайте им названия.
- 8. Укажите, какие вещества, формулы которых приведены ниже, являются гомологами, а какие — изомерами.
- |   |  |
|---|--|
| 1) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$             | 5) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$               |
| 2) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$                  | 6) $\text{HC}\equiv\text{CH}$  |
| 3) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$              | 7) $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ |
| 4) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ |  |
- 9. Выберите правильный ответ.  
Углеводороды *цис*-бутен-2 и *транс*-бутен-2 — это
- |                        |                           |
|------------------------|---------------------------|
| а) гомологи            | в) геометрические изомеры |
| б) структурные изомеры | г) одно и то же вещество  |

## § 12. Алкены. Свойства, применение и получение

**?** Какие углеводороды называются непредельными, ненасыщенными? Объясните, почему они так называются.

В каком валентном состоянии находится каждый атом углерода в молекуле этилена?

Вы уже знакомы со свойствами этилена — первого представителя гомологического ряда алкенов. Теперь у вас есть возможность расширить и углубить свои знания об этом классе углеводородов, опираясь на закономерную связь: строение → свойство → применение и получение.

**Физические свойства.** Алкены по физическим свойствам близки к алканам. В их гомологических рядах наблюдаются те же закономерности в изменениях физических свойств. Первые три члена гомологического ряда алкенов — газы:  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ . Углеводороды с числом атомов углерода от  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_{18}$  — жидкости, остальные — твёрдые вещества. Как и алканы, они практически нерастворимы в воде. Хорошо растворяются в органических растворителях, таких как бензин, бензол, хлороформ и др. Они легче воды, с увеличением относительной молекулярной массы увеличивается их температура кипения и плавления.

**Химические свойства.** Этиленовые углеводороды обладают большей химической активностью, чем предельные углеводороды.

**Проблема.** От чего зависит химическая активность алкенов? Какие реакции для них наиболее характерны?

■ Если мы рассмотрим пространственное строение алкенов, то увидим, что атомы углерода при двойной связи находятся в  $sp^2$ -гибридизации и между ними образуется двойная связь, состоящая из  $\pi$ - и  $\sigma$ -связи (см. § 3). Пространственное расположение

The diagram illustrates the structure of ethane ( $C_2H_6$ ) in two different models. Model (a) is a ball-and-stick representation, showing two carbon atoms (C) connected by a single bond, with each carbon atom bonded to three hydrogen atoms (H). Model (б) is a space-filling representation, showing the same molecule with atoms represented by overlapping spheres, highlighting the three-dimensional shape and the relative sizes of the carbon and hydrogen atoms.

*a* – шаростержневая;  
*б* – масштабная

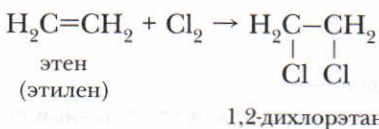
### А. Гидрирование (гидрогенизация)


$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{t, \text{Ni (Pt)}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$$

этен                      этан  
(этилен)

Атомы углерода из состояния  $sp^2$ -гибридизации переходят в состояние  $sp^3$ -гибридизации. При этом изменяется и пространственное строение молекулы. Из плоской молекулы этилена образуется объёмная молекула этана.

Алкены вступают в реакцию с галогенами, например с хлором:

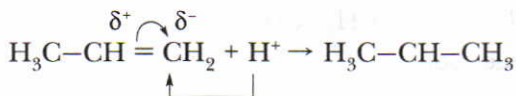


 **Демонстрационный опыт.** В пробирку с бромной водой пропустим этилен. Что вы наблюдаете? Запишите уравнение проведённой химической реакции. Дайте название полученному веществу.

При пропускании этилена и его гомологов через бромную воду происходит разрыв  $\pi$ -связи, атомы брома присоединяются к атомам углерода, окраска раствора исчезает. **Реакция бромирования является качественной для алкенов и используется для их распознавания.**

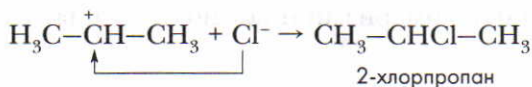






Карбокатион часто называют  $\sigma$ -комплексом, поскольку при его образовании формируется новая  $\sigma$ -связь.

К карбокатиону затем присоединяется хлорид-ион и образуется 2-хлорпропан:



Таким образом, механизм реакции присоединения условно складывается из трёх стадий. Вначале разрывается связь  $\text{H}-\text{Cl}$  с образованием неорганических ионов, затем образуется положительно заряженный органический ион — карбокатион  $\text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ , и наконец — нейтральный продукт реакции  $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ . Такой механизм реакции называется электрофильным присоединением. Аналогично происходит присоединение к алкенам молекул воды.

В.В. Марковников — ученик А.М. Бутлерова — в 1870 г. сформулировал важное для органической химии правило.

**При присоединении галогеноводорода (и других веществ, содержащих водород) к молекуле этиленового углеводорода несимметричного строения водород присоединяется к атому углерода, несущему наибольшее число атомов водорода.**

Закономерности подобных реакций В.В. Марковников доказал экспериментально, поэтому они носят название **правила Марковникова**.

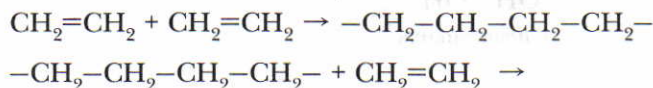
**Задание.** Запишите уравнение химической реакции взаимодействия пропилена с бромоводородом. Дайте название полученному продукту.

### Д. Полимеризация

**Проблема.** Выскажите свои соображения по поводу того, могут ли молекулы этилена и его гомологи взаимодействовать друг с другом, и подтвердите их фактами.

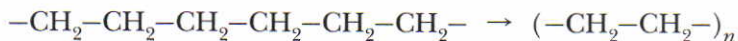
■ При повышенной температуре, давлении и в присутствии катализатора молекулы этиленовых углеводородов могут соединяться между собой в длинные цепи за счёт разрыва  $\pi$ -связей.

Это схематично можно изобразить так:



Владимир Васильевич  
Марковников  
(1838–1904)

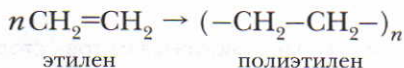




Образуется высокомолекулярное вещество.

**Процесс соединения одинаковых молекул в более крупные молекулы без выделения побочных продуктов называется реакцией полимеризации.**

Сокращённое уравнение реакции полимеризации можно представить следующим образом:



Аналогичный способ краткого написания формулы полимеров применяется и для других полимерных соединений.

Продукт реакции полимеризации этилена — *полиэтилен (полимер)*. Исходное вещество (этилен) — мономер, повторяющееся звено (в данном случае  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) — элементарное, или структурное, звено. Коэффициент  $n$  — количество молекул мономера, индекс  $n$  — степень полимеризации.

Многие полимеры — механически прочные материалы. Они широко используются в промышленности. Изделия из них газо- и влагонепроницаемы, не проводят электрический ток. При обычных условиях на них не действуют органические растворители, они устойчивы к действию концентрированных кислот и щелочей. Позже мы более подробно познакомимся со свойствами этих веществ и механизмом реакции полимеризации (см. с. 261).

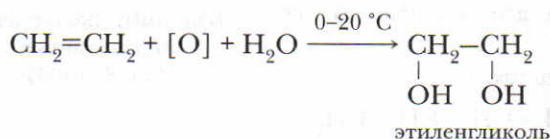
## 2. Реакции окисления

**А. Горение.** Экзотермическая реакция, протекающая с выделением большого количества теплоты:



Массовая доля углерода в этилене больше, чем в этане, поэтому этилен горит светящимся пламенем. Смесь этиленовых углеводородов с воздухом взрывоопасна.

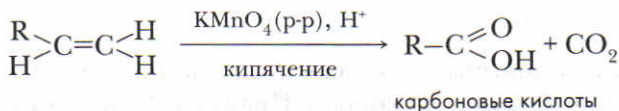
**Б. Окисление перманганатом калия (реакция Вагнера).** При мягком окислении этилена и его гомологов происходит разрыв  $\pi$ -связи и малиновая окраска раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  исчезает. Эта реакция была открыта в 1888 г. русским химиком Е.Е. Вагнером и носит его имя. Она также является **качественной реакцией на алкены**. Приводим схему этой реакции (не для запоминания):



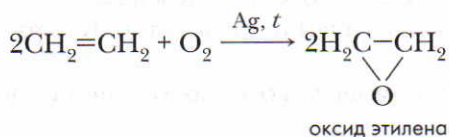


**Демонстрационный опыт.** В демонстрационную пробирку с раствором перманганата калия пропустим этилен (см. рис. 25, с. 85). Что вы наблюдаете?

■ При **жёстком окислении** алкенов происходит разрыв и  $\pi$ - и  $\sigma$ -связей, образуются карбоновые кислоты и карбонильные соединения:

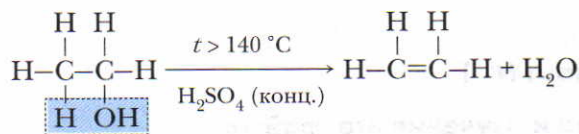


При **частичном окислении** — пропускании смеси этилена с воздухом над серебряным катализатором при нагревании до  $350^\circ\text{C}$  образуется оксид этилена:



Оксид этилена используется для производства различных органических веществ (уксусного альдегида, лаков, пластмасс, волокон, синтетических каучуков и т. д.).

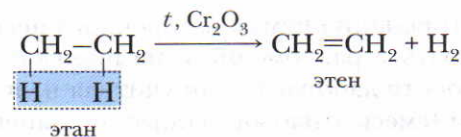
**Получение алкенов в лаборатории.** В лабораторных условиях этилен получают при нагревании смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой до температуры  $140^\circ\text{C}$ .



От молекулы спирта отщепляется молекула воды. Это реакция отщепления, которая называется **реакцией дегидратации**.

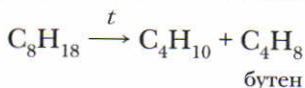
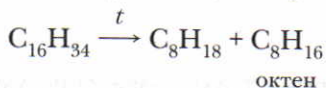
### Промышленные способы получения алкенов

**1. Дегидрирование алканов (реакция отщепления).** Это основной источник получения алкенов в промышленности. Процесс проводят при температуре до  $450^\circ\text{C}$  и в присутствии катализатора — оксида хрома (III):





**2. Крекинг алканов.** При получении алкенов, как правило, используют термический крекинг (температура 400–700 °С) (определение крекинга см. в § 9):



**Основные понятия.** Свойства алкенов • Реакции присоединения

- Полимеризация • Реакция Вагнера • Правило Марковникова
- Циклоалкены • Крекинг

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Почему алкены более реакционноспособны, чем алканы?
- 2. В двух колбах находятся газы: бутилен и циклобутан. Как распознать эти газы?
- 3. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществлять следующие превращения:  
 $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$
- 4. Какие изменения происходят в строении молекулы этилена при присоединении к ней молекулы хлора?
- \* 5. Используя дополнительную литературу и Интернет, составьте схему применения этилена и дайте к ней пояснения.
- \* 6. В чём экологическая опасность некоторых алкенов? Почему и как полимеры загрязняют почву и водоёмы?

## Практическая работа № 1

### Получение этилена и изучение его свойств

**Цель работы:** научиться получать этилен в лаборатории и проводить качественные реакции на непредельные углеводороды этиленового ряда.

#### Последовательность выполнения работы

В начале практического занятия повторите правила техники безопасности, обратите внимание на правила нагревания веществ и правила работы с концентрированными кислотами.

1. Соберите прибор, как показано на рисунке 25. Проверьте его на герметичность.

2. Поместите в пробирку кусочек (с горошину) пемзы или речного песка. От их присутствия смесь будет разогреваться равномерно и не произойдёт разбрызгивания жидкости. Затем попросите лаборанта или учителя налить в пробирку 1,5–2 см<sup>3</sup> реакционной смеси (смесь этилового спирта и концентрированной серной кислоты).

3. Приготовьте две пробирки с 2–3 см<sup>3</sup> бромной воды в одной и слабым раствором перманганата калия в другой.

4. Осторожно нагревайте реакционную смесь. Через газоотводную трубку выделяется газ. Какими физическими свойствами он обладает?

5. Пропустите этилен по очереди в каждую пробирку. Следите, чтобы нагревание смеси не прекращалось, иначе жидкость из пробирки перельётся в пробирку-реактор. Что наблюдаете? Какие изменения происходят с бромной водой и раствором перманганата калия?

6. Выньте газоотводную трубку из раствора и поверните её отверстием вверх, подожгите выделяющийся этилен. Обратите внимание на цвет пламени.

7. Погасите горелку. Выделение этилена постепенно прекратится.

8. Оформите отчёт о проделанной работе по принятой форме. Не забывайте записывать уравнения и условия проведённых химических реакций и выводы.

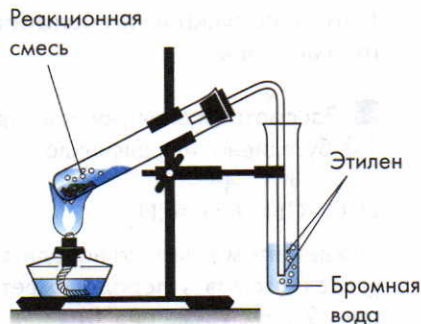


Рис. 25. Получение этилена лабораторным способом

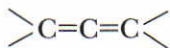
## §13. Алкадиены. Строение, свойства, применение

**?** Повторите механизм образования  $\pi$ -связи и её особенности на примере этилена. В чём отличие  $sp^2$ -гибридизации от  $sp^3$ -гибридизации?

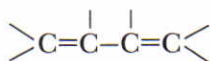
Алкадиены, или диеновые углеводороды, имеют две двойные связи. Их общая формула  $C_nH_{2n-2}$ .

Две двойные связи в молекуле углеводорода могут располагаться различным образом:

а) две двойные связи сосредоточены у одного атома углерода — **кумулярованные связи**:



б) две двойные связи разделены одной простой связью — **сопряжённые связи**:



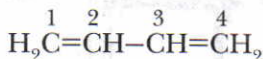
в) две двойные связи разделены двумя и более простыми связями — **изолированные связи**:





Наиболее важными соединениями являются алкадиены с сопряжёнными двойными связями.

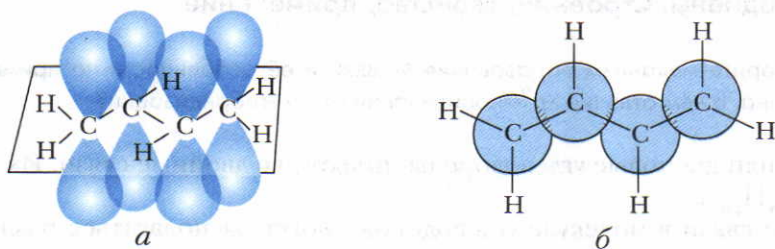
■ Рассмотрим электронное строение этих углеводородов на примере молекулы 1,3-бутадиена, или дивинила:



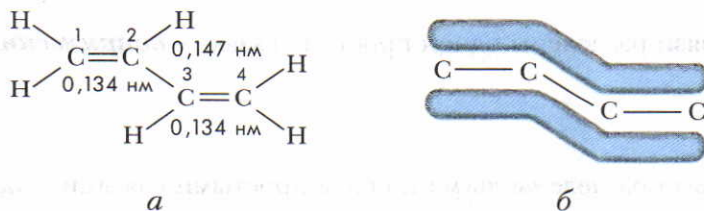
Каждый атом углерода находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Это означает, что у всех атомов углерода имеется по одной негибридизированной  $2p$ -орбитали (рис. 26, см. также рис. 8).

$2p$ -орбиталь атома  $\text{C}^1$  перекрывается с  $2p$ -орбиталью атома  $\text{C}^2$ , а  $2p$ -орбиталь атома  $\text{C}^3$  перекрывается с  $2p$ -орбиталью атома  $\text{C}^4$ . Однако и  $2p$ -орбитали атомов  $\text{C}^2$  и  $\text{C}^3$  также перекрываются между собой, правда, это перекрывание несколько меньше, чем перекрывание между атомами  $\text{C}^1$  и  $\text{C}^2$  и перекрывание между атомами  $\text{C}^3$  и  $\text{C}^4$ . В результате образуется **единое  $\pi$ -электронное облако**, распределённое по всей молекуле, создаётся система сопряжённых связей (рис. 27), которую можно представить в виде схемы.

В сопряжённой системе  $\pi$ -электроны делокализованы по всем атомам в молекуле (не имеют определённого места), т. е. происходит **выравнивание длин связей**: двойная связь (0,134 нм) несколько длиннее, чем в этилене, а одинарная (0,147 нм) короче, чем в алканах. Система становится более устойчивой. Это состояние получило название **эффекта сопряжения**, или  **$p$ - $\pi$ -сопряжения**.



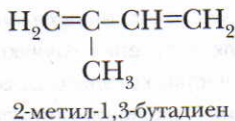
**Рис. 26.** Схема электронного строения связей в молекуле 1,3-бутадиена – перекрывание  $p$ -орбиталей: *а* – вид сбоку; *б* – вид сверху



**Рис. 27.** Образование сопряжённой системы в молекуле 1,3-бутадиена: *а* – длина  $\text{C}-\text{C}$ -связей; *б* – делокализованное  $\pi$ -электронное облако

**Сопряжение** — это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибридизованных *p*-орбиталей.

Наибольшее значение из различных представителей диеновых углеводородов имеют 1,3-бутадиен и 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен), т. е. алкадиены с сопряженными двойными связями:



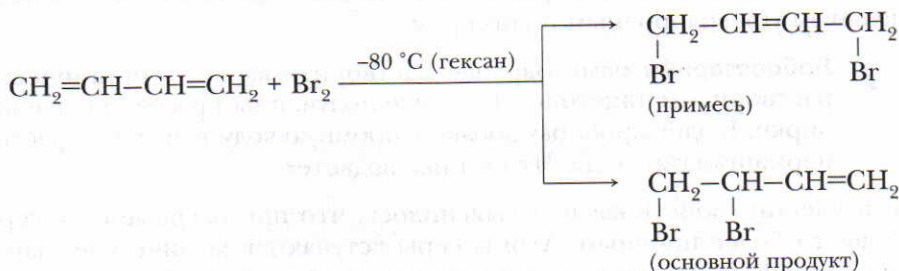
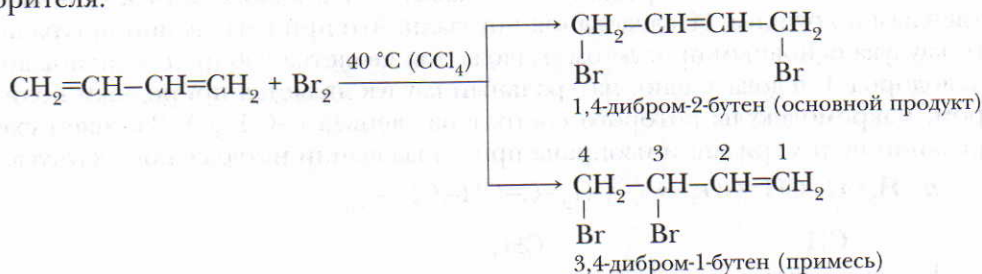
**Физические свойства.** 1,3-Бутадиен при обычных условиях — газ, легко сжижается при температуре  $-5^\circ\text{C}$ . 2-метил-1,3-бутадиен — легкокипящая летучая жидкость, температура кипения  $+34,1^\circ\text{C}$ .

**Задание.** Учитывая, что алкадиены имеют две двойные связи, предположите, какие реакции будут характерны для них.

**Химические свойства.** Сопряжённые алкадиены как типичные представители непредельных углеводородов вступают в *реакции присоединения*.

#### А. Галогенирование

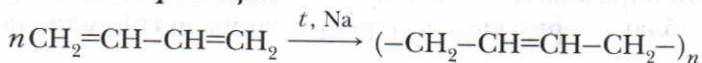
Присоединение диенами галогенов протекает с образованием смеси продуктов присоединения в 1,2- и 1,4-положениях. Соотношение продуктов зависит от конкретных условий, например температуры реакции и природы растворителя:



**Задание.** Запишите уравнение реакции взаимодействия 1,3-бутадиена с избытком водорода.

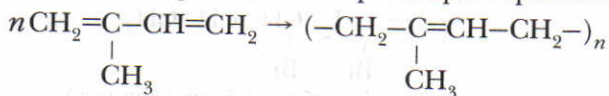


## Б. Полимеризация



■ Полимеризация диеновых углеводородов происходит в присутствии инициатора — металлического натрия. Это свойство алкадиенов имеет огромное практическое значение, так как оно лежит в основе производства синтетического каучука. Каучук применяется для изготовления автомобильных, аэропланых, велосипедных камер и покрышек, резиновой обуви, многочисленных медицинских изделий, для изоляции электрических проводов и др. Для получения каучуков, обладающих высокими техническими характеристиками, в качестве катализаторов в настоящее время используют металлоорганические соединения (алюминий- или литийорганические).

**Природный каучук.** Натуральный каучук (природный полимер) получают из млечного сока каучуконосных растений, преимущественно из гевеи бразильской. Бразилия — родина натурального каучука. Каучук — твёрдое вещество, обладающее важными свойствами: водо- и газонепроницаемостью; имеет большую молекулярную массу 150 000—500 000. Макромолекулы природного каучука, имеющие линейную структуру, свёрнуты в клубок. При воздействии силы каучук может растягиваться, а после снятия нагрузки он сжимается, принимая прежнюю форму. Это ценное свойство каучука называется **эластичностью**. Природный каучук благодаря эластичности очень устойчив к износу. Однако при повышенной температуре каучук становится мягким и липким, теряет эластичность, размягчается, в своё прежнее состояние не возвращается. При дальнейшем нагревании он плавится. На холоде каучук становится твёрдым и хрупким. Исследования показали, что при нагревании натурального каучука основным продуктом разложения является изопрен — диеновый углеводород. Следовательно, натуральный каучук является природным полимером, макромолекулы которого состоят из звеньев  $(-\text{C}_5\text{H}_8-)$ . Запишем схему реакции полимеризации изопрена при образовании натурального каучука:

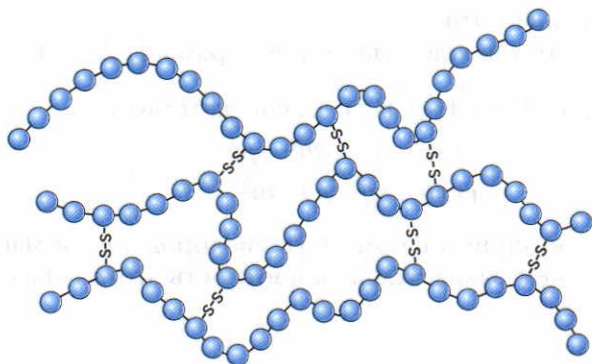


Наличие двойной связи говорит о том, что натуральный каучук является непредельным углеводородным полимером.



**Лабораторный опыт.** Заранее растворите каучук в органическом растворителе (ацетоне). Разлейте полученный раствор в две пробирки. В одну пробирку добавьте бромную воду, в другую — раствор перманганата калия. Что вы наблюдаете?

При изучении свойств каучука выяснилось, что при нагревании с серой он становится более прочным. Атомы серы вступают в химическое взаимодействие с линейными молекулами каучука и как бы «сшивают» их по месту двойных связей в крупные сетчатые трёхмерные структуры. Получается **резина** (рис. 28). Этот процесс получил название **вулканизации**. В результате



**Рис. 28.** Структура вулканизированного каучука

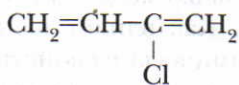
вулканизации липкий и непрочный каучук превращается в упругую эластичную резину, которая сохраняет свойства эластичности при значительных колебаниях температуры. Резина более устойчива к действию кислорода воздуха, чем каучук.

Для вулканизации каучука берётся немного серы — 2–3 % от общей массы. Если добавить к каучуку более 30 % серы, то она присоединится по линии разрыва почти всех  $\pi$ -связей и образуется жёсткий материал — **эбонит**.

**Основные понятия.** Кумулированные, сопряжённые, изолированные связи • Единое  $\pi$ -электронное облако • Эффект сопряжения • Особенности реакций присоединения диеновых углеводородов (галогенирование, полимеризация) • Натуральный (природный) каучук • Эластичность • Вулканизация

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры структурных формул алкадиенов.
- 2. Выберите правильный ответ.  
Углеводород  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  относят к гомологическому ряду, общая формула которого
  - а)  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$       в)  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$
  - б)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$       г)  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$
- 3. Приведите структурные формулы двух гомологов и двух изомеров 1,2-пентадиена, дайте им названия.
- 4. Что такое вулканизация? Зачем её проводят?
- 5. Составьте схему полимеризации хлоропрена



и выделите структурное звено в полимере.



- 6. Выберите правильный ответ.

Тип гибридизации атомов углерода под номерами 1, 2, 3, 4 в молекуле 1,3-бутадиена  $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}}=\overset{4}{\text{CH}_2}$  соответствует

- а)  $sp^2-sp-sp^2-sp^3$       в)  $sp^2-sp^2-sp^2-sp^2$   
б)  $sp^2-sp-sp-sp^2$       г)  $sp^2-sp^2-sp-sp^2$

- 7. Определите молекулярную формулу углеводорода, если массовая доля углерода в нём равна 82,8 %, а плотность этого вещества составляет 2,59 г/л.

## § 14. Алкины. Свойства, применение и получение

**?** В каком валентном состоянии находится каждый атом углерода в молекуле ацетилена?

Вспомните, какие соединения называются алкинами?

Чем отличаются по строению алкины от алкенов и алканов?

Повторите свойства ацетилена (см. § 40 учебника химии для 9 класса).

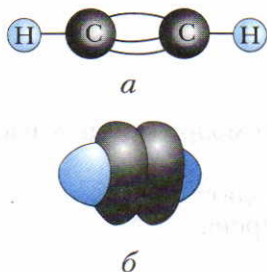
Алкины имеют такую же общую формулу, что и алкадиены, —  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . В их молекулах имеет место тройная связь, а в названиях используется суффикс *-ин*.

**Задание.** Составьте гомологический ряд алкинов. Укажите закономерности в этом ряду.

**Физические свойства.** Закономерности изменения физических свойств алкинов такие же, что и у алканов и алкенов. Углеводороды от  $\text{C}_2\text{H}_2$  до  $\text{C}_4\text{H}_6$  представляют собой при обычных условиях газы, начиная с  $\text{C}_5$  по  $\text{C}_{15}$  — жидкости, с  $\text{C}_{16}$  — твёрдые вещества. В воде алкины не растворяются, хорошо растворяются в органических растворителях.

**Химические свойства.** Алкины в ещё большей степени являются ненасыщенными углеводородами. Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации (см. рис. 9, с. 33). Тройная связь в алкинах состоит из одной  $\sigma$ -связи и двух  $\pi$ -связей. Пространственное расположение атомов в молекуле ацетилена можно показать с помощью моделей (рис. 29).

**Проблема.** Как влияет наличие тройной связи на химические свойства алкинов? В какие реакции вступают алкины? Укажите типы реакций.



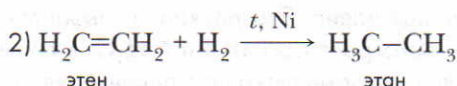
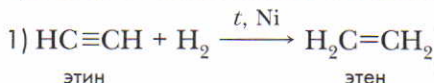
**Рис. 29.** Модели молекулы ацетилена: *а* — шаростержневая; *б* — масштабная

## 1. Реакции присоединения

Алкины легко вступают в такие реакции. Это объясняется тем, что природа и энергия трёх связей у алкинов неодинакова: две —  $\pi$ -связи и одна —  $\sigma$ -связь. Процесс присоединения идёт в две стадии, вначале разрывается одна  $\pi$ -связь, затем другая.

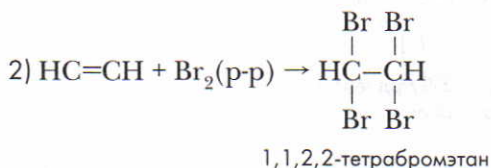
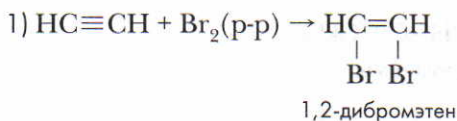
### А. Гидрирование

Эту реакцию можно рассматривать как реакцию восстановления, которая идёт в присутствии катализатора (никеля, платины или палладия). В избытке водорода происходит полное насыщение алкинов, образуются алканы:



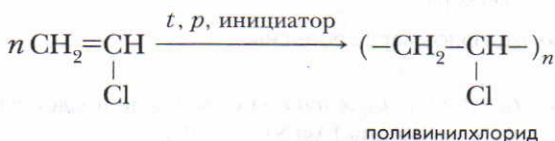
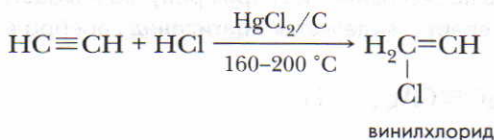
### Б. Галогенирование

Алкины, как и алкены, обесцвечивают бромную воду. Эта реакция является качественной на алкины. Она также идёт в две стадии:



### В. Гидрогалогенирование

Ацетилен используется для получения винилхлорида, а из него получают поливинилхлорид (ПВХ) — высокомолекулярное вещество, которое в сочетании с тонкой нейлоновой тканью служит хорошим покрытием для взлётно-посадочной вертолётной площадки. Из поливинилхлорида изготавливают вентиляционные трубопроводы на подводных лодках, изоляцию для электропроводки и некоторые строительные материалы:

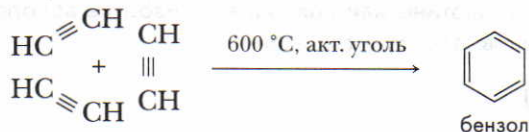




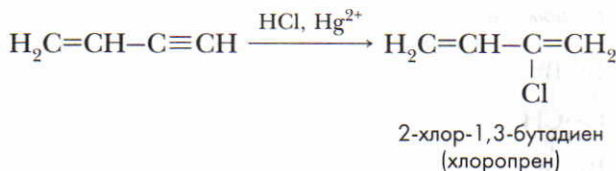
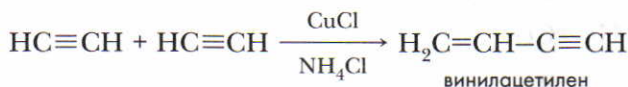
К другим алкинам присоединение галогеноводорода идёт по правилу Марковникова (см. § 12).

Г. **Полимеризация** алкинов в зависимости от условий протекает по-разному:

а) три молекулы ацетилена при нагревании полимеризуются в циклическую молекулу ароматического углеводорода бензола. Эта реакция называется реакцией тримеризации:



б) возможна полимеризация двух молекул ацетилена. Эта реакция называется димеризация. При пропускании ацетилена через раствор  $\text{CuCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в соляной кислоте при  $80^\circ\text{C}$  образуется винилацетилен, который легко присоединяет хлороводород, превращаясь в хлоропрен. Эти реакции имеют большое промышленное значение, так как позволяют получить хлоропрен, бутадиен и другие вещества, которые используются затем в реакции полимеризации:



## 2. Реакции замещения

В отличие от алкенов алкины вступают в реакции замещения, проявляя слабые кислотные свойства. Атомы водорода, стоящие у атомов углерода, связанных тройной связью, способны замещаться на металл.

■ У гомологов ацетилена, которые имеют у атомов углерода, связанных тройной связью, один атом водорода, замещается на металл только этот последний атом. Гомологи, не имеющие атомов водорода у атомов углерода, связанных тройной связью, не способны давать металлические производные. Так, при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра выделяется **ацетиленид** серебра в виде осадка серого цвета:



В сухом виде ацетилениды тяжёлых металлов взрывоопасны.

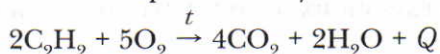
<sup>1</sup> Аммиачный раствор оксида серебра (*реактив Толленса*) на самом деле представляет собой щелочной раствор комплексного соединения  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ .

**Проблема.** Почему алкины проявляют кислотные свойства?

Алкины с концевой тройной связью проявляют при взаимодействии со щелочами слабые кислотные свойства и способны отщеплять протон под действием сильных оснований. Этим они отличаются от алканов, алкенов и алкинов с тройной связью в середине углеродной цепи.

### 3. Горение

Алкины горят на воздухе сильно коптящим пламенем:



**Задание.** Дайте объяснение этому явлению. Определите массовую долю углерода в молекуле ацетилен.

При горении ацетилена в кислороде достигается очень высокая температура (3150 °С), поэтому ацетилен используется для резки и сварки металлов, на что расходуется до 30 % всего производящегося газа. Хранят ацетилен в растворённом в ацетоне состоянии и транспортируют в баллонах, заполненных пористым наполнителем. Сжиженный ацетилен представляет собой большую опасность, так как может разлагаться со взрывом.

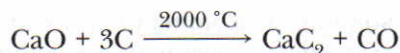
**Проблема.** Как предотвратить взрыв ацетилена при его хранении и использовании?

**Получение ацетилена.** Рассмотрим известные способы получения ацетилена — *карбидный способ* и *пиролиз метана*.

**1. Карбидный способ.** В лаборатории и в промышленности ацетилен можно получать взаимодействием воды с карбидом кальция:



■ До 60-х гг. XX в. в промышленности в нашей стране получали ацетилен в основном из карбида кальция:



Главными недостатками карбидного способа получения ацетилена являются большая затрата электроэнергии на стадии производства карбида кальция, многостадийность процесса и высокие капитальные затраты.

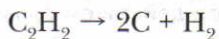
**2. Пиролиз метана.** Начиная с 1970-х годов более 50 % ацетилена производится методом пиролиза из углеводородного сырья:



Равновесие химической реакции заметно смещается уже при температуре 1000–1300 °С и выше. При 1500 °С метан практически полностью превраща-



ется в ацетилен. Однако при этой температуре ацетилен начинает разлагаться на сажу и водород:



Таким образом, образование ацетилена происходит в промежуточной стадии разложения метана. Чтобы осуществить выход ацетилена, необходимо предотвратить его распад. Для этого необходимо уменьшить время пребывания углеводорода в зоне реакции, снижая давление и применяя «закалку» продуктов реакции путём быстрого охлаждения их до температуры, при которой не происходит реакция разложения.

**Основные понятия.** Реакции присоединения и замещения • Горение алкинов • Ацетилениды • Пиролиз метана

### Вопросы и задания

- ▲ 1. С помощью раствора перманганата калия или бромной воды можно распознать
  - а) метан и этан
  - б) этин и этен
  - в) пропин и пропан
  - г) 1,3-бутадиен и бутин
- 2. Запишите уравнения реакций соответственно следующей схеме и укажите условия их осуществления:  
$$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$$
- 3. Чем отличаются по химическим свойствам алкины от алканов и алкенов? Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.
- 4. Какой объём хлороводорода понадобится для реакции с 10 л ацетилена (н. у.), чтобы получить винилхлорид?

### Выводы

1. К непредельным углеводородам относятся алкены, алкадиены, алкины.

2. **Алкены** — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь. Атомы углерода, соединённые двойной связью, находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Общая формула —  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . В названии алкенов используется суффикс *-ен*.

Для алкенов характерны: изомерия углеродной цепи, изомерия положения двойной связи, пространственная (геометрическая) изомерия и изомерия между классами.

Алкены обладают большой химической активностью. За счёт наличия  $\pi$ -связи алкены вступают в реакции присоединения и полимеризации.

3. **Алкадиены** — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеются две двойные связи. Атомы углерода, связанные двойными связями, находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Об-

щая формула алкадиенов  $C_nH_{2n-2}$ . В названии используется суффикс *-диен*.

Характерна изомерия углеродной цепи, положения двойной связи, пространственная (геометрическая) и изомерия между классами. Характерные реакции — присоединения и полимеризации. При полимеризации диеновых углеводородов образуются каучуки, при вулканизации каучука — резина.

**4. Алкины** — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна тройная связь (одна  $\sigma$ -связь и две  $\pi$ -связи). Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Общая формула  $C_nH_{2n-2}$ . В названии используется суффикс *-ин*.

Характерна изомерия углеродной цепи, положения тройной связи и изомерия между классами.

Алкины вступают в реакции присоединения и замещения.

**5.** Для непредельных углеводородов качественной реакцией является обесцвечивание раствора перманганата калия и бромной воды.

## Применение углеводов

(Дополнительный материал к § 9, 12, 13)

Углеводороды имеют огромное практическое значение. Важнейшие их свойства и применение вы уже изучили. Тем, кто интересуется химией, полезно более подробно познакомиться с некоторыми свойствами алканов, алкенов, алкинов и их применением.

Горючее — это в основном алканы. Благодаря тому что алканы горят с выделением большого количества теплоты, их используют в качестве топлива.

Смесь жидких и твёрдых алканов с числом атомов углерода в молекуле до 25 называется вазелином. Он применяется в качестве основы для приготовления мазей.

Смесь твёрдых алканов называется парафином. Из него изготавливают свечи, водоотталкивающие покрытия; используется также в медицине (парафинотерапия).

Метан входит в состав воздуха. Он занимает незначительную долю и играет второстепенную роль, однако вместе с углекислым газом метан оказывает большое влияние на изменение климата, создавая парниковый эффект. Анализ воздуха, заключённого в глыбах льда Арктики и Гренландии, показал, что концентрация атмосферного метана растёт со скоростью 1 % в год — в два раза быстрее, чем увеличивается концентрация углекислого газа.

**Проблема.** Много метана находится под слоем вечной мерзлоты в Арктике и Субарктике. Предскажите возможную судьбу этого метана в случае усиления парникового эффекта и дайте обоснование вашей гипотезы.

Алканы обладают некоторым наркотическим действием. Углеводороды  $C_5$ — $C_8$  оказывают умеренно раздражающее действие на дыхательные пути. Высшие гомологи метана более опасны при воздействии на кожные покровы, а не при вдыхании их паров.



При хроническом отравлении алканами у человека появляются быстрая утомляемость, бессонница, неврозы и другие серьёзные нарушения.

Ткани организмов животных способны вовлекать в обмен веществ алканы от  $C_6$  и выше. Эти алканы подвергаются окислению в печени до соответствующих органических кислот и в этом виде транспортируются по органам и тканям. Алканы с разветвлённым строением практически в организме не задерживаются.

Алкены мало распространены в природе. В чистом виде этилен обладает одним важным свойством — ускоряет созревание овощей и фруктов. Это даёт возможность отправлять в северные районы недозрелые овощи и фрукты, которые на месте в хранилищах доводят до зрелого состояния путём их обработки этиленом.

Алкены опасны для окружающей среды. В атмосфере они взаимодействуют с кислородом, оксидами азота и серы, являясь причиной смога в промышленных зонах и больших городах. Алкены обладают наркотическим действием, вызывают судороги, раздражают слизистую оболочку дыхательных путей, нарушают кровообращение, являются причиной неврозов, головных болей, сонливости.

Все алкины имеют наркотические свойства. Сила их возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Химически чистый ацетилен в смеси с этиленом (нарцилен) используется в качестве наркоза при хирургических операциях.

Алкадиены также обладают сильным наркотическим действием. Они увеличивают вероятность появления злокачественных опухолей.

### Творческое задание

Используя дополнительную литературу и другие источники информации, составьте схему или таблицу: «Применение непредельных углеводов в жизни человека».

## § 15. Ароматические углеводороды (арены). Бензол

? Какие соединения называются циклическими? Приведите примеры. Что вы знаете о бензоле?

Название «ароматические соединения» возникло давно, на ранних этапах развития органической химии. К ним относили соединения, получающиеся из природных смол, эфирных масел, бальзамов, обладающих приятным запахом. Впоследствии оказалось, что существует ещё много веществ, которые по строению и химическим свойствам схожи с ароматическими соединениями, но не имеют приятного запаха. Однако исторически сложившееся название так и осталось.

Большинство ароматических углеводородов опасны для жизни человека, они токсичны, и работа с ними требует строгого соблюдения мер безопасности. Так, бензол является ядовитым веществом, действует на почки, при длительном контакте изменяет формулу крови, может нарушать структуру

хромосом. **Бензол** — типичный и простейший представитель ароматических углеводородов.

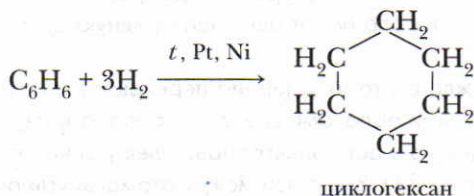
**Строение бензола.** Молекулярная формула бензола  $C_6H_6$ . Очевидно, что это ненасыщенный углеводород — не хватает восьми атомов водорода до полного насыщения —  $C_6H_{14}$ . Для ненасыщенных углеводородов характерно обесцвечивание раствора перманганата калия и бромной воды. Проверим это на опыте с бензолом.



**Демонстрационный опыт.** В двух пробирках находится бензол. В одну пробирку прильём бромную воду, в другую — раствор перманганата калия. Наблюдая за тем, что происходит в пробирках, мы заметим, что бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия.

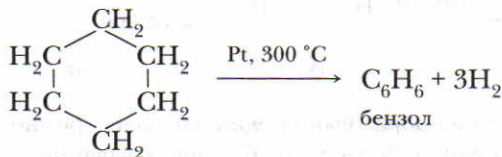
**Проблема.** Почему бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор  $KMnO_4$ ? Какие можно сделать предположения о строении бензола?

Опыт позволяет предположить, что бензол не образует прямую или разветвлённую цепь, в которой находятся двойные или тройные связи. Это же самое доказывает и реакция гидрирования бензола. Экспериментально также установлено, что молекула бензола (1 моль) присоединяет только три молекулы водорода (3 моль), в результате чего получается циклическое соединение — циклогексан:



Из этого следует, что бензол — углеводород циклического строения.

Значительно позже русским учёным Н.Д. Зелинским была проведена обратная реакция — каталитическое дегидрирование циклогексана. В результате этой реакции был получен бензол:



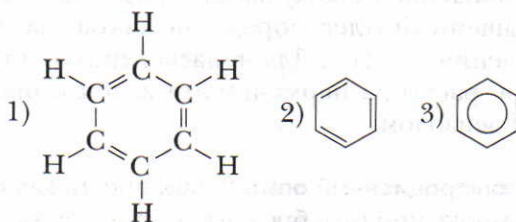
Немецкий химик Ф.-А. Кекуле в 1865 г. высказал предположение о циклическом строении бензола с чередованием простых (одинарных) и двойных





Фридрих Август  
Кекуле  
(1829–1896)

(кратных) связей и предложил выразить это структурной формулой следующим образом (1, 2):



В современной химии наряду с традиционными формулами Кекуле часто пользуются структурной формулой бензола, в которой акцент сделан на бензольное кольцо (3).

■ Более точное представление о том, как в молекуле бензола размещены химические связи, можно получить, основываясь на современных представлениях об электронном строении молекулы бензола и данных рентгено-структурного анализа.

Все атомы углерода в молекуле бензола находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует три  $\sigma$ -связи: с двумя соседними атомами углерода и одним атомом водорода. Эти связи лежат в одной плоскости, и углы между ними равны  $120^\circ$  (рис. 30). Таким образом, шесть атомов углерода образуют правильный шестиугольник. Кроме того, каждый атом углерода имеет одну негибридную  $2p$ -орбиталь, на которой находится один электрон.

Негибридная  $p$ -электронная орбиталь каждого атома углерода перекрывается рядом находящимися негибридными  $p$ -электронными облаками слева и справа, образуется **единое  $\pi$ -электронное облако**, состоящее из шести электронов. Электронная плотность в нём распределена равномерно (рис. 31). Все связи между атомами углерода

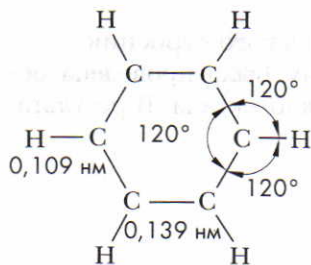


Рис. 30. Схема образования  $\sigma$ -связей в молекуле бензола

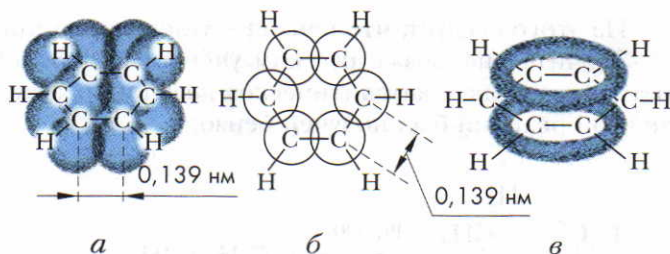


Рис. 31. Схема образования единого  $\pi$ -электронного облака в молекуле бензола: а, б — перекрывание  $p$ -орбиталей в двух проекциях; в — распределение электронной плотности  $\pi$ -облака над и под плоскостью  $\sigma$ -связей

одинаковые. Перекрытие происходит над и под плоскостью  $\sigma$ -связей. С подобным явлением вы уже знакомы при изучении диеновых углеводов, содержащих сопряжённые двойные связи (см. § 13).

Исследования показали, что в бензоле нет простых и двойных связей, под влиянием  $\pi$ -электронного облака ядра атомов углерода сближаются, и расстояние между центрами соседних атомов углерода сокращается и становится одинаковым — 0,139 нм. Вспомним, что длина одинарной связи C—C равна 0,154 нм, а двойной связи C=C — 0,134 нм.

В настоящее время используют следующие современные структурные формулы молекулы бензола:



Чаще всего пользуются формулой в виде правильного шестиугольника с окружностью в цикле.

Электронное строение бензола объясняет загадки молекул бензола:

- благодаря сопряжению электронная плотность в бензольном кольце выравнивается, расстояния между атомами углерода одинаковые;
- благодаря сопряжению молекула бензола становится более устойчивой, связь между атомами углерода в бензольном кольце значительно прочнее;
- бензол стоек к действию окислителей, *реакции присоединения* затруднены.

Плоскость, в которой расположены атомы углерода, называется бензольным ядром или бензольным кольцом.

**Бензольное ядро** — это прочная система. Связь в бензольном ядре часто называют **ароматической**. Делокализованная  $\pi$ -связь (см. рис. 31, б, в) — главный признак принадлежности веществ к группе ароматических соединений. По международной номенклатуре ароматические углеводороды называются **аренами**.

**Ароматические углеводороды, или арены, — это органические соединения, в молекулах которых имеется одно или несколько бензольных колец.**

**Общая формула углеводородов ряда бензола, имеющих одно бензольное кольцо,  $C_n H_{2n-6}$ .**

Известны также небензоидные ароматические соединения, например гетероциклические.

**Физические свойства.** Бензол — это легкокипящая (температура кипения 80,1 °C) бесцветная жидкость, не растворяется в воде. Имеет специфический запах. При охлаждении легко застывает и превращается в белую кристаллическую массу с температурой плавления 5,5 °C.



## Химические свойства

### 1. Реакция горения

Как все углеводороды, бензол сгорает с образованием углекислого газа и воды:



Бензол горит коптящим пламенем.

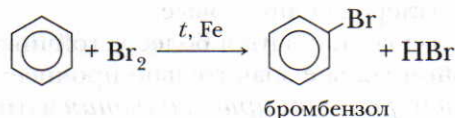
■ **Задание.** Вычислите массовую долю (%) углерода в бензоле.

### 2. Реакции замещения

Наличие  $\pi$ -электронного облака в бензольном кольце, а также его пространственная доступность создают предпосылки для протекания реакций *замещения*. Для аренов характерны реакции электрофильного замещения в бензольном кольце. Важнейшими из таких реакций являются: галогенирование и нитрование.

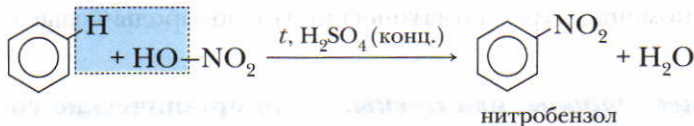
#### А. Галогенирование

Бензол при обычных условиях не обесцвечивает бромную воду, но при нагревании в присутствии железных стружек вступает в реакцию, при этом образуется тяжёлая жидкость бромбензол —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ :



#### Б. Нитрование

При действии на бензол нитрующей смеси (концентрированные серная и азотная кислоты) и при нагревании происходит реакция замещения, нитрогруппа азотной кислоты —  $\text{NO}_2$  замещает атом водорода в молекуле бензола:



При этом образуется желтоватая тяжёлая жидкость, нерастворимая в воде, с запахом горького миндаля — *нитробензол*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , которая используется в качестве растворителя, а также для получения анилина.

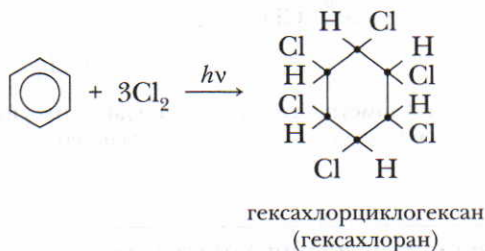
### 3. Реакции присоединения

**Проблема.** Бензол с большим трудом вступает в реакции присоединения. Почему это происходит?

Реакции присоединения аренов связаны с разрушением устойчивой системы бензольного кольца. Они энергетически невыгодны и протекают только при нагревании или при облучении.

### А. Галогенирование

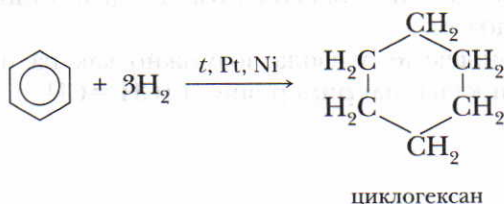
Реакция присоединения хлора к бензолу идёт при УФ-облучении и температуре кипения бензола. При этом образуется гексахлорциклогексан:



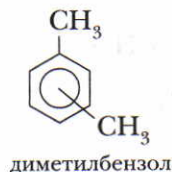
**Гексахлорциклогексан** — ядохимикат, который до недавнего времени использовался для защиты растений от насекомых, но он опасен для жизни человека, а потому заменён на более безопасные и легко разлагаемые пестициды.

### Б. Гидрирование

Эта реакция идёт в присутствии катализаторов (Pt, Ni) и при нагревании:



**Гомологи бензола.** Бензол, как и метан, является родоначальником гомологического ряда аренов. Гомологи бензола — это его производные, у которых один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Приведём несколько формул этой группы гомологов:



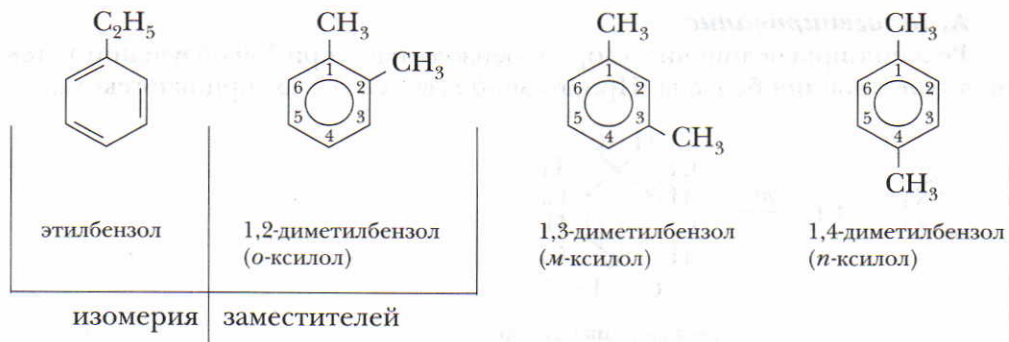
Радикал бензола  $\text{C}_6\text{H}_5-$  называется **фенилом**.

■ **Задание.** Выведите общую формулу углеводородов ряда бензола.

Первые члены гомологического ряда бензола являются бесцветными жидкостями со своеобразным запахом. Они легче воды и в воде не растворяются, хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются растворителями.

Для аренов, стоящих в гомологическом ряду после метилбензола, характерна изомерия: изомерия заместителей и изомерия положения заместителей.



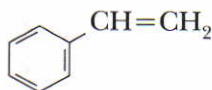


изомерия положения заместителя

В случае изомерии положения заместителя надо пронумеровать атомы углерода, чтобы назвать эти вещества.

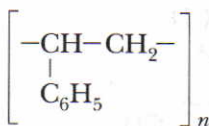
Часто положение двух заместителей обозначают не цифрами, а буквами. *Орто* (*о*-) означает «рядом»; *мета* (*м*-) — «через»; *пара* (*п*-) — «напротив». Тогда 1,2-диметилбензол называют *о*-диметилбензолом или *о*-ксилолом; 1,3-диметилбензол — *м*-диметилбензолом или *м*-ксилолом; 1,4-диметилбензол — *п*-диметилбензолом или *п*-ксилолом.

Замещение атомов водорода в молекуле бензола возможно как на предельные, так и на непредельные радикалы, например винил ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ):

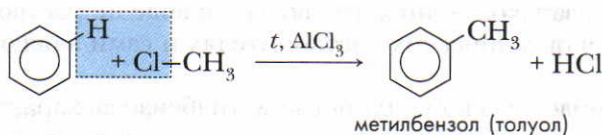


винилбензол (стирол)

**Стирол** — бесцветная жидкость с приятным запахом. Легко полимеризуется с образованием полистирола:



■ **Получение гомологов бензола.** В 1877 г., работая совместно в Парижском университете, американский учёный Д. Крафтс и французский химик Ш. Фридель провели реакцию алкилирования бензола и получили **метилбензол (толуол)**:



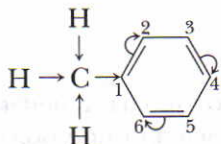
Эта реакция была названа в честь первооткрывателей реакцией Фриделя — Крафта. Тoluол применяется для получения взрывчатых веществ и бензойной кислоты.

### Особенности химических свойств гомологов бензола

**Проблема.** Опытным путём установлено, что гомологи бензола легче вступают в реакцию замещения, чем бензол. Почему?

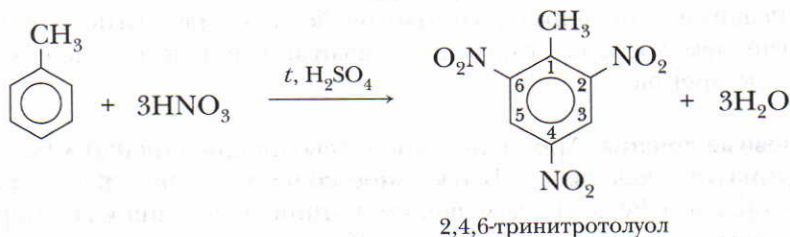
Очевидно, объяснение нужно искать во **взаимном влиянии атомов в молекулах** гомологов бензола. Рассмотрим это положение на примере толуола.

Метильная группа в молекуле толуола является донором электронов, смещает электронную плотность от себя в сторону бензольного ядра:



В результате этого смещения нарушается равномерное распределение электронной плотности по всему бензольному ядру, увеличивается электронная плотность в положениях 2, 4, 6, и атомы водорода становятся более подвижными и легко замещаются. Таким образом, большая реакционная способность бензольного ядра в положениях 2, 4, 6 объясняется влиянием радикала метила.

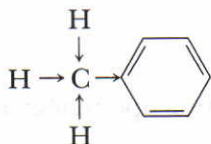
Толуол легче, чем бензол, вступает в реакцию нитрования.



**Тринитротолуол** (тротил, или тол) — мощное взрывчатое вещество.

На основании теории химического строения мы говорим, что влияние атомов в молекулах взаимно.

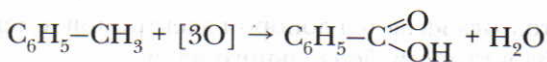
■ Проверим это положение. Толуол можно рассматривать как производное не только бензола, но и метана, в молекуле которого атом водорода замещён на радикал фенил  $C_6H_5-$ :





Радикал фенил обладает свойством оттягивать на себя электронную плотность от атома углерода метильной группы. Тот, в свою очередь, подтягивает общие электронные пары от атомов водорода. Атомы водорода становятся более подвижными. Связи С—Н в метильной группе становятся более полярными по сравнению со связями С—Н в метане.

Метан очень устойчив к действию окислителей, а толуол — нет. Если к толуолу прилить раствор перманганата калия и нагреть, то мы увидим, как малиновая окраска перманганата калия постепенно исчезнет. Происходит окисление метильной группы, образуется бензойная кислота:



бензойная  
кислота

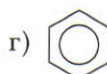
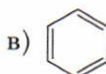
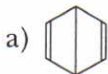
### Выводы

1. Аренами называются ароматические углеводороды, в бензольных кольцах которых существует единое  $\pi$ -электронное облако, образованное шестью негибридными  $p$ -электронными орбиталями. Общая формула углеводородов ряда бензола  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$  (где  $n \geq 6$ ). Типичный представитель аренов — бензол. Благодаря сопряжению молекула бензола становится более устойчивой.
2. Гомологи бензола — углеводороды, которые образуются при замещении одного или нескольких атомов водорода бензольного кольца на углеводородные радикалы.
3. Реакции замещения у гомологов бензола идут относительно легче, чем у бензола, сказывается взаимное влияние атомов в молекуле аренов.

**Основные понятия.** Ароматические углеводороды (арены) • Бензол • Ароматическая связь • Бензольное кольцо • Единое  $\pi$ -электронное облако • Реакции замещения и присоединения • Изомерия положения заместителей • Фенил • Взаимное влияние атомов в молекуле • Толуол

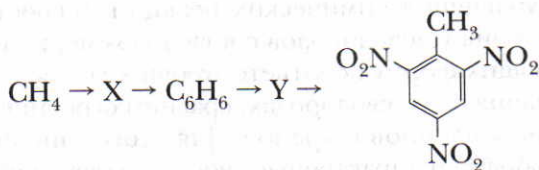
### Вопросы и задания

1. Какие углеводороды называются ароматическими? Приведите примеры.
2. Правильная современная формула бензола



3. Составьте структурные формулы двух изомеров пропилбензола и дайте им названия.

- ☐ 4. Углеводород, в котором все атомы углерода находятся в  $sp^2$ -гибридизации, —  
 а) пропен      б) ацетилен      в) бензол      г) этан
- ☐ 5. Наибольшим образованием копоти сопровождается горение  
 а) гексана      в) бензола  
 б) гексена      г) циклогексана
- ☐ 6. При сгорании 3,9 г органического вещества образовалось 13,2 г оксида углерода (IV) и 2,7 г воды. Относительная плотность этого вещества по водороду равна 39. Выведите молекулярную формулу этого вещества.
- ☐ 7. Запишите формулы углеводов, из которых реакцией тримеризации можно получить толуол и этилбензол. Дайте им названия.
- ☐ 8. Запишите схемы реакций (указав условия их проведения), с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:



- ☐ 9. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:  
 циклогексан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  этилбензол  $\rightarrow$  винилбензол  $\rightarrow$  полистирол.

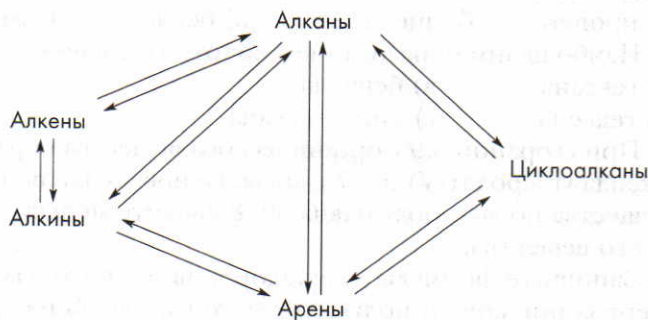
## § 16. Генетическая связь углеводородов. Производные углеводородов

- ☐ ? Повторите состав, строение и свойства углеводородов.  
 Вспомните основные способы получения алканов, алкенов, алкинов, аренов, циклоалканов.

Ознакомившись с основными классами углеводородов, с их составом, строением и свойствами, мы делаем вывод, что гомологические ряды углеводородов находятся в родстве друг с другом. Например, из алканов можно получить алкены и алкины, и наоборот, из алкенов и алкинов можно получить алканы; от циклоалканов и алкинов можно перейти к ароматическим углеводородам и т. д. Эти взаимные переходы отражают генетическую связь углеводородов разных классов и имеют не только теоретическое, но и большое практическое значение для развития химической промышленности.



Представим эту взаимосвязь следующей схемой:



### Задания.

1. Приведите уравнения химических реакций, иллюстрирующих взаимопревращения углеводородов согласно схеме, и выразите эту схему в виде общих формул соответствующих углеводородов.
2. Обобщим знания об углеводородах, сравним строение и свойства алканов, алкенов, алкинов и аренов. Для этого заполните таблицу, которая отображает характерные свойства углеводородов этана, этена, этина, бензола.

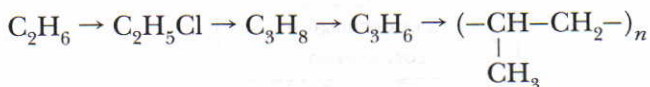
Характерные свойства	Алканы	Алкены	Алкины	Арены
1	2	3	4	5
Общая формула				
Молекулярная формула				
Структурная формула				
Пространственное строение				
Характерные связи в молекулах углеводородов				
Реакции замещения				

1	2	3	4	5
Реакции присоединения				
Реакция полимеризации				
Реакция отщепления				
Реакция горения				

**Основные понятия.** Генетическая связь • Алканы • Циклоалканы  
• Алкены • Алкины • Алкадиены • Арены

### Вопросы и задания

- ▲ 1. К каким классам углеводородов принадлежат вещества, имеющие следующие формулы:  $C_3H_8$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_7H_8$ ? Каковы названия этих соединений? Напишите структурные формулы галогенсодержащих, образованных этими соединениями.
- 2. Вычислите массовую долю (в %) выхода бензола от теоретически возможного, если известно, что из 11,2 л ацетилена (н. у.) было получено 10 г бензола.
- 3. Запишите схемы реакций (указав условия их проведения), с помощью которых можно осуществить следующий ряд превращений:



- 4. Вычислите объём бензола (плотность 0,8 г/мл), который можно получить из 33,6 л ацетилена (н. у.), если выход бензола от теоретически возможного составляет 85 %.

### Обобщение: производные углеводородов и их классификация

Кроме углеводородов существуют и другие классы органических соединений, основой которых являются углеводороды.

*Органическая химия — это химия углеводородов и их производных.* Производные углеводородов можно получить, замещая один или несколько атомов водорода на другие атомы (например, на атомы галогенов) или на группы атомов, в значительной степени определяющие их химические свойства.



ства (функции). Такие реакционноспособные группы называют *функциональными группами* ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.).

**Функциональная группа** — это группа атомов, которая обуславливает характерные химические свойства (функции) определённого класса органических соединений, её содержащих.

Классификация производных углеводов по функциональным группам дана на рисунке 32. Функциональные группы в молекулах органических соединений связаны с углеводородными остатками или радикалами. В зависимости от функциональной группы органические вещества делятся на классы. Такая классификация отражена в таблице 6 (таблица предложена для ознакомления, а не для запоминания).



**Рис. 32.** Схема классификации функциональных производных углеводов

**Таблица 6. Основные классы органических соединений, их функциональные группы и общие формулы**

Класс органических соединений	Функциональная группа, примеры соединений	Название функциональной группы	Общая формула класса
1	2	3	4
Галогенопроизводные углеводов	$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}^*$ $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br})$	Галоген(о) *	$\text{R}-\text{Hal}$
Спирты, фенолы	$-\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ этиловый спирт, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ фенол	Гидроксильная	$\text{R}-\text{OH}$
Простые эфиры	$\text{>C}-\text{O}-\text{C}<^*$ $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ диметиловый эфир	Алкоксильная	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$ $-\text{OR}^*$
Кетоны	$-\text{C}-$ $\parallel$ $\text{O}$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ $\parallel$ $\text{O}$ ацетон	Карбонильная	$\text{R}-\text{C}-\text{R}'$ $\parallel$ $\text{O}$
Альдегиды	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$  $\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ уксусный альдегид	Альдегидная	$\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$
Карбоновые кислоты	$-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$ или $-\text{COOH}$  $\text{CH}_3-\text{COOH}$ уксусная кислота	Карбоксильная	$\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$



1	2	3	4
Сложные эфиры	$-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{//} \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$	Алкоксикарбо- нильная	$\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{//} \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$
Амины	$-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3-\text{NH}_2$ метиламин	Аминогруппа	$\text{R}-\text{NH}_2$
Нитросоединения	$-\text{NO}_2^*$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$ нитробензол	Нитрогруппа*	$\text{R}-\text{NO}_2$

*Примечание.* Значком (\*) помечены функциональные группы, которые указывают только префиксами (приставками).

## Спирты, фенолы

К гидроксилсодержащим соединениям относятся спирты и фенолы. Мы начинаем изучение функциональных кислородсодержащих соединений с класса спиртов. Существует много видов спиртов. Рассмотрим предельные одноатомные и многоатомные спирты, которые имеют большое значение в жизни человека.

## § 17. Классификация, номенклатура и изомерия спиртов

- ?** Приведите примеры известных вам спиртов и опишите их свойства. Дайте название и определение функциональной группы спиртов. На основе электронной теории опишите химическую связь между атомами кислорода и водорода гидроксильной группы, а также атомами кислорода группы  $-\text{OH}$  и углерода углеводородного радикала.

В 9 классе вы познакомились с некоторыми спиртами. Вспомним определение веществ этого класса.

**Спирты — производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы.**

Гидроксильная группа  $-\text{OH}$  — функциональная группа спиртов.

**Задание.** Какие химические свойства спиртов определяет гидроксильная группа  $-\text{OH}$ ? Запишите уравнения реакций.

В составе спиртов есть *углеводородный радикал* и *функциональная группа*  $-\text{OH}$ . Следовательно, свойства спиртов зависят как от строения гидроксильной группы, так и от углеводородного радикала. Однако их основные свойства обусловлены функциональной группой  $-\text{OH}$ .

**Проблема.** Как объяснить высокую реакционную способность группы  $-\text{OH}$  в молекуле спирта?

В молекулах спиртов связь  $\text{O}-\text{H}$  является наиболее реакционноспособной и обеспечивает характерные для соединений этого класса химические свойства.

**■ 1.** Из курса химии 9 класса вам уже известно, что в молекулах спиртов атомы водорода способны к замещению на другие атомы или группы атомов вследствие разрыва связи  $\text{O}-\text{H}$  функциональной группы в ходе химических реакций, например спирта с натрием:





2. Спирты также вступают в химические реакции и за счёт другой, менее полярной

связи C—O—H. В спиртах  $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\delta^+}{\text{C}}-\overset{\delta^-}{\text{O}}-\text{H}$  связь C—O обеспечивает уже известную вам реакцию с бромоводородной кислотой (см. учебник химии для 9 класса, § 42).

### Классификация спиртов

Разобраться в многообразии спиртов поможет их классификация.

Существует несколько видов классификации спиртов, из которых мы рассматриваем две наиболее распространённые.

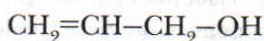
1. По характеру углеводородного радикала.

#### Предельные



этиловый спирт

#### Непредельные



аллиловый спирт

#### Ароматические



бензиловый спирт

2. По числу гидроксильных групп.

#### Одноатомные

(молекулы содержат одну гидроксильную группу)



метанол

(метиловый спирт)

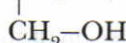


этанол

(этиловый спирт)

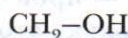
#### Многоатомные

(в молекуле несколько групп —OH)



1,2-этандиол

(этиленгликоль)

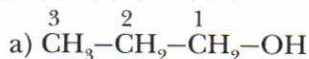


1,2,3-пропантриол  
(глицерин)

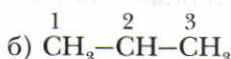
### Изомерия и номенклатура спиртов

*Спиртам свойственно явление изомерии.* Изомерия одноатомных спиртов обусловлена не только строением углеводородной цепи, но и положением функциональной группы —OH.

Пропанол, молекулярная формула которого  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , имеет два изомера:



1-пропанол



2-пропанол

Чем больше атомов углерода в радикале, тем больше изомеров имеет спирт с одной и той же эмпирической формулой. Так, например, 1-пентанол (амиловый спирт) с формулой  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  имеет уже восемь изомеров.

Изомеры имеют спирты с большими радикалами, начиная с пропилового спирта. Помочь разобраться в изомерии и номенклатуре спиртов вам поможет таблица 7.

**Таблица 7. Гомологический ряд спиртов**

Эмпирические формулы	Структурные формулы	Международная номенклатура
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{OH}$	Метанол
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	Этанол
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Пропанол
	2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2-Пропанол
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Бутанол
	2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2-Бутанол
	3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-1-пропанол
	4) $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил-2-пропанол

Вы уже знакомы с номенклатурой углеводородов – алканов, алкенов и алкинов, с их изомерией, обусловленной характером углеродной цепи. Эти правила переносятся и на спирты. Но здесь ещё учитывается и положение гидроксильной группы в углеродной цепи.

Согласно номенклатуре IUPAC названия спиртов образуют путём добавления к названию соответствующего углеводорода суффикса *-ол*. Например, спирт  $\text{CH}_3\text{OH}$  называется метанол,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  – этанол,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  – 1-пропанол.

Двухатомные спирты называются по номенклатуре IUPAC – диолы или гликоли, например этиленгликоль, трёхатомные спирты – триолы, например глицерин (1,2,3-пропантриол).

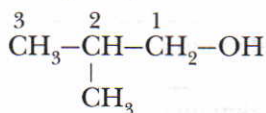


Наряду с международной номенклатурой для давно и хорошо известных спиртов используют и исторические названия, например метиловый, этиловый, или винный, пропиловый спирты.

### Правила IUPAC по составлению названий спиртов:

- определить главную (самую длинную) цепь атомов углерода, содержащую гидроксильную группу;
- пронумеровать атомы углерода в главной цепи, начиная с того конца, который находится ближе к функциональной группе  $-\text{OH}$ ;
- дать название главной (основной) углеродной цепи, добавив в конце названия суффикс  $-\text{ол}$ ;
- указать положение функциональной группы в углеродной цепи;
- назвать другие группы атомов, присоединённые к основной углеродной цепи, содержащей гидроксильную группу (одинаковые группы атомов можно в названии объединить);
- указать количество и положение в основной цепи других групп атомов;
- написать полное название спирта.

Например, вещество, имеющее структурную формулу

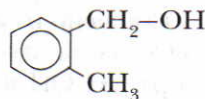
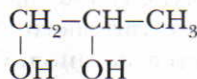
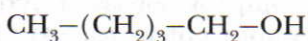


называется 2-метил-1-пропанол.

**Основные понятия.** Спирты • Функциональная группа  $-\text{OH}$  • Классификация спиртов • Изомерия и номенклатура спиртов

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества называются спиртами? Дайте их определение и приведите примеры спиртов.
- 2. Дайте классификацию спиртов по разным признакам и составьте классификационную схему (схемы).
- 3. Напишите изомеры для вещества состава  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  и дайте их названия по международной номенклатуре.
- 4. Составьте структурные формулы 1,2,3-пропантриола; 2-метил-1-бутанола; 1-гептанола.
- 5. Назовите спирты, обозначенные формулами:



- 6. Соединения 1-бутанол и 2-метил-2-пропанол являются
  - а) гомологами
  - б) структурными изомерами
  - в) геометрическими изомерами
  - г) одним и тем же веществом

## § 18. Предельные одноатомные спирты. Гомологический ряд. Состав, строение и физические свойства

- ?** Какие углеводороды называются предельными? Приведите примеры и дайте названия их одновалентных радикалов.  
Запишите общую формулу предельных углеводородов ряда метана.  
Какие вещества называются гомологами? Что такое гомологическая разность? Каковы закономерности изменения физических свойств соединений в гомологическом ряду метана и метанола и чем они обусловлены?  
Приведите примеры и дайте определение и названия предельных одноатомных спиртов.

Предельные одноатомные спирты можно рассматривать как производные углеводородов ряда метана, в молекулах которых один атом водорода замещён на гидроксильную группу.

Так же как и углеводороды ряда метана, предельные одноатомные спирты образуют **гомологический ряд метанола**.

Составим этот ряд гомологов и рассмотрим закономерности изменения физических свойств соединений этого ряда в зависимости от увеличения углеводородного радикала (табл. 8). Важнейшими представителями одноатомных спиртов являются *метиловый* и *этиловый* спирты.

**Таблица 8. Гомологический ряд спиртов**

Формулы	Названия спиртов	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура кипения, °С
1	2	3	4
CH <sub>3</sub> OH	Метанол, метиловый	0,792	64,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Этанол, этиловый	0,794	78,4
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1-Пропанол, пропиловый	0,804	97,0
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1-Бутанол, бутиловый	0,808	117,7
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	1-Пентанол, амиловый	0,814	138,0
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	1-Гексанол, гексиловый	0,819	155,7
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	1-Гептанол, гептиловый	0,821	176,3



1	2	3	4
$C_8H_{17}OH$	1-Октанол, октиловый	0,825	194,5
Гомологи до $C_{12}H_{25}OH$ — жидкости, а с $C_{13}H_{27}OH$ — твёрдые вещества			
$C_nH_{2n+1}OH$ — общая формула предельных одноатомных спиртов. $CH_2$ — гомологическая разность			

**Проблема.** Что вы знаете о метиловом и этиловом спиртах? Опишите их строение и свойства.

■ **Метиловый спирт**  $CH_3OH$  — метанол — бесцветная горючая жидкость со спиртовым запахом,  $t_{кип} = 64,5^\circ C$ , смешивается с водой в любых отношениях, чрезвычайно ядовит. При принятии внутрь даже нескольких капель вызывает тяжёлое отравление, потерю зрения, возможен смертельный исход.

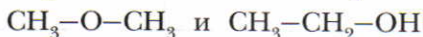
Широко используется как растворитель и как исходное сырьё в органическом синтезе.

**Этиловый спирт**  $C_2H_5OH$  — этанол — бесцветная горючая жидкость с характерным запахом,  $t_{кип} = 78,4^\circ C$ , смешивается с водой в любых отношениях. В виде ректификата (спирта, очищенного перегонкой) он содержит 95,6 % спирта и 4,4 % воды. Этанол широко применяется как растворитель и как сырьё в органическом синтезе, в фармацевтической промышленности и медицине, а также как горючее. Обладает наркотическим действием. При длительном воздействии на организм человека разрушает нервную систему, способствует развитию сердечно-сосудистых заболеваний, а также болезней пищеварительного тракта.

Одноатомным спиртом является и холестерин. Его ещё называют холестеролом. Холестерин — компонент желчи, играет важную роль в организме, из него синтезируются многие биологически активные соединения. Он участвует в обмене желчных кислот, в синтезе гормонов коры надпочечников и половых желёз. Отложение холестерина на стенках сосудов приводит к атеросклерозу, а в желчном пузыре — к образованию желчных камней.

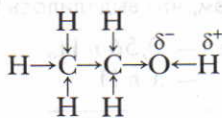
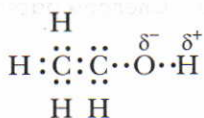
Итак, спирты состоят из углеводородного радикала и функциональной группы  $-OH$ .

Молекулярная формула спирта не отражает химического строения молекулы. Рассмотрим это на примере этилового спирта. Молекулярная формула этилового спирта —  $C_2H_6O$ . Но она не показывает химическое строение спирта и его функциональную группу. Этой формуле соответствуют два вещества с разным химическим строением и разными структурными формулами:



**Проблема.** Как доказать, что именно вторая формула принадлежит этиловому спирту, имеющему в своём составе гидроксильную группу?

Для объяснения обратимся к электронному строению молекулы этилового спирта. Его электронная и структурная формулы:



■ Электроотрицательность атома кислорода больше, чем электроотрицательность атома водорода, поэтому общая электронная пара связи  $\text{O} \leftarrow \text{H}$  смещена в сторону атома кислорода. На атоме кислорода накапливается частично отрицательный заряд  $\delta^-$ , а на атоме водорода, от которого сместилась электронная пара, — частично положительный заряд  $\delta^+$ , что обуславливает большую подвижность атома водорода гидроксильной группы.

В 9 классе вы уже рассмотрели электронное строение спиртов и выяснили характер и реакционную способность их молекул.

**Задание.** Составьте электронную формулу метилового спирта, указав смещение электронной плотности в молекуле и её наиболее реакционноспособные химические связи.

■ Строение и свойства этанола можно подтвердить и экспериментально, т. е. установить его формулу и свойства химическим путём, используя известную уже вам реакцию этилового спирта с натрием.



### Демонстрационные опыты

1. В  $\frac{1}{5}$  часть пробирки нальём чистый этиловый спирт и поместим туда небольшой (величиной со спичечную головку) кусочек очищенного металлического натрия. Наблюдается реакция с выделением бесцветного газа. Подожжём газ лучинкой. Газ вспыхивает с хлопком и сгорает — это водород. (Запишите уравнения реакций.)

2. Можно поставить сравнительный опыт в двух пробирках, закреплённых в лапках штатива: в одной пробирке — вода, в другой — спирт. В каждую из них бросим по маленькому кусочку очищенного натрия. Сравним скорости реакций взаимодействия воды и спирта с натрием. Что вы наблюдаете? После окончания реакций в каждую из пробирок добавим по капле раствора фенолфталеина. Что вы наблюдаете? Сделайте выводы.

3. Чтобы доказать, что замещаемый металлом водород принадлежит именно гидроксильной группе, используем **количественный опыт**. Рассмотрим устройство прибора и то, как связаны между собой его части (рис. 33). Главной частью прибора является реакционный сосуд, представляющий собой пробирку с раздвоением на два колена. В одно колено прибора нальём этиловый спирт, объём которого соответствует массе 2,3 г, что составляет 0,05 моль этого вещества. В другое колено прибора поместим мелкие кусочки натрия (в небольшом избытке). Перельём из первого колена во второе



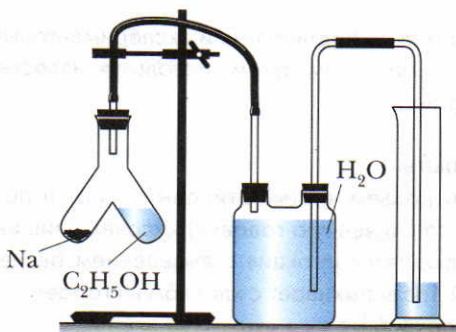
спирт. Наблюдаем бурную реакцию с выделением водорода. Выделяющийся газ вытесняет воду из двугорлого сосуда в мерный цилиндр. Экспериментально устанавливаем, что выделилось 0,56 л водорода. Сделаем расчёты:

из 0,05 моль спирта	— 0,56 л $H_2$
из 1 моль спирта	— $x$ л $H_2$

$$x = 11,2 \text{ л } H_2 \left( \frac{1}{2} \text{ моль} \right)$$

На основе данных опыта и расчётов можно сделать вывод: из молекулы спирта натрий вытесняет 1 атом водорода.

Если условно принять, что этиловый спирт имеет формулу  $CH_3-O-CH_3$ , то непонятно, почему из шести атомов водорода, входящих в состав метиловых групп, замещаются не шесть равноценных атомов водорода, а лишь один. В формуле  $CH_3-CH_2-OH$  один атом водорода занимает особое место, находясь в составе группы  $-OH$ . Он не связан непосредственно с атомом углерода, как другие атомы водорода, а связан с атомом кислорода функциональной группы и является наиболее подвижным, легко замещаемым на атомы металла. Отсюда вывод: именно формула  $CH_3-CH_2-OH$  соответствует этиловому спирту.



**Рис. 33.** Количественный опыт вытеснения водорода из этилового спирта натрием

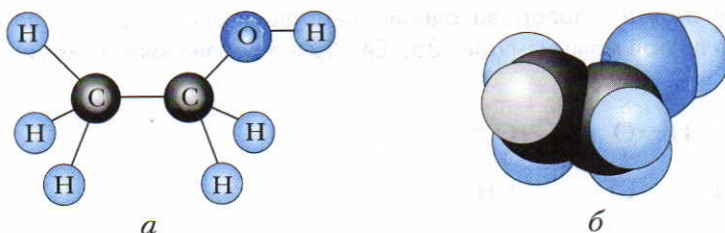
Химическое строение предельных одноатомных спиртов передают и их модели. На рисунке 34 представлены разные модели молекулы этилового спирта.

Наиболее реакционноспособной частью молекулы спирта является его функциональная группа, а в ней — химическая связь  $-O-H$ .

**Проблема.** Почему самый подвижный атом в молекуле спирта — атом водорода гидроксильной группы? Приведите доказательства.

Являясь производными углеводов, спирты имеют с ними как сходные свойства, так и существенные различия.

Обратимся к таблицам гомологических рядов предельных углеводов (см. табл. 6) и предельных одноатомных спиртов (см. табл. 8).



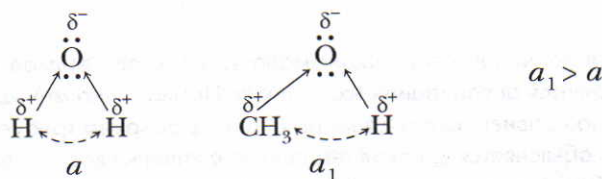
**Рис. 34.** Модели молекулы этилового спирта: *а* — шаростержневая; *б* — масштабная

**Задание.** Сопоставьте гомологический ряд метана с гомологическим рядом предельных одноатомных спиртов. Сравните их агрегатные состояния, плотность и температуры кипения.

На основании проведённого сравнения можно сделать вывод, что и у спиртов, и у углеводородов наблюдается общая закономерность: **с увеличением молекулярной массы температура кипения и плотность увеличиваются**. Однако у спиртов более высокая температура кипения, чем у углеводородов с тем же числом атомов углерода.

**Проблема.** Как объяснить, что первые представители гомологического ряда углеводородов — вещества газообразные, а метанол и этанол — первые гомологи в ряду спиртов — жидкости?

■ Одноатомные спирты можно рассматривать не только как производные углеводородов, но и как производные воды, в молекуле которой один из атомов водорода замещён на углеводородный радикал. Поэтому имеется некоторое сходство в строении и свойствах у спиртов и воды. Сравним их строение.



Молекулы воды и спиртов имеют угловую форму.

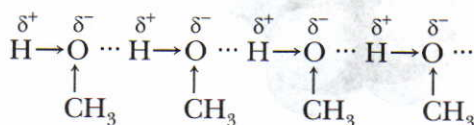
**Вывод:** строение спиртов обуславливает их физические свойства: агрегатное состояние, температуру кипения, плотность, растворимость в воде.

**Проблема.** Чем объяснить, что вода, вещество с меньшей молекулярной массой, чем у метилового и этилового спиртов, имеет более высокую температуру кипения по сравнению со спиртами?

■ Молекулы воды и спиртов способны к ассоциации за счёт **водородной связи**, представляющей собой один из видов химической связи. Однако прочность этой связи значительно (в 10–15 раз) меньше, чем прочность обычной ковалентной связи. Она

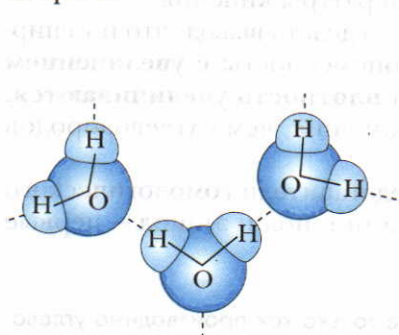


образуется между атомами водорода одной молекулы и электроотрицательным атомом кислорода другой молекулы (рис. 35). Её обычно обозначают точками:

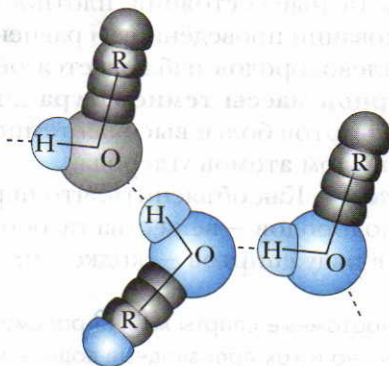


Водородные связи образуются как между молекулами воды, так и между молекулами спиртов, точнее, между атомами водорода и атомами кислорода молекул (рис. 36).

Водородная связь оказывает большое влияние на физические свойства спиртов.



**Рис. 35.** Образование водородных связей между молекулами воды

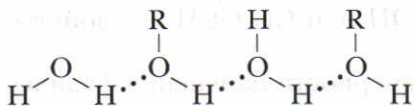


**Рис. 36.** Образование водородных связей между молекулами спирта

■ Водородная связь является причиной ассоциации молекул спиртов. Жидкое состояние спиртов и воды объясняется ассоциацией их молекул. Несмотря на меньшую прочность водородной связи по сравнению с ковалентной, для её разрыва требуется дополнительная энергия. Этим объясняется высокая температура кипения воды и спиртов. Однако вода кипит при более высокой температуре, чем взятые для сравнения спирты. Это свидетельствует о том, что водородные связи между молекулами воды прочнее, чем между молекулами метанола, этанола, пропанола.

*Водородные связи могут возникать между молекулами разных полярных соединений*, например между молекулами спирта (растворяемое вещество) и молекулами воды (растворителем). Это обеспечивает их хорошую растворимость друг в друге, что подтверждает правило «подобное растворяется в подобном» (рис. 37).

Если углеводородный радикал в молекуле спирта небольшой, то водородные связи между молекулами спирта и воды устанавливаются легко, растворимость спирта в воде (например, метанола и этанола) является неог-



**Рис. 37.** Схема образования водородных связей в водном растворе спирта

раниченной. С увеличением углеводородного радикала уменьшается суммарное число водородных связей, вследствие чего растворимость спиртов в воде уменьшается.

### Выводы

1. Предельные одноатомные спирты отличаются друг от друга по составу на гомологическую разность  $-\text{CH}_2-$ . Общая формула спиртов  $\text{R}-\text{OH}$ .
2. Состав и строение углеводородного радикала влияет на физические свойства одноатомных спиртов. С увеличением числа атомов углерода в радикале и молекулярной массы спиртов повышается их температура кипения, плотность, изменяется их агрегатное состояние (спирты с числом атомов углерода  $\text{C}_{1-12}$  — бесцветные жидкости,  $\text{C}_{13-20}$  — вязкие, сиропообразные вещества,  $\text{C}_{21}$  и выше — твёрдые вещества).
3. Спирты растворимы в воде. Растворимость спиртов в воде различная. Первые три гомолога (метилловый, этиловый и пропиловый спирты) смешиваются с водой в любых отношениях. По мере увеличения  $M_r$  спиртов их растворимость быстро уменьшается.
4. Спирты обладают запахом: метилловый и этиловый имеют специфический алкогольный запах, другие жидкие спирты — удушливый неприятный, но есть спирты с приятным запахом розы, жасмина и др.
5. Предельным одноатомным спиртам присуща изомерия: а) углеводородного скелета; б) положения функциональной группы  $-\text{OH}$ .

**Основные понятия.** Предельные одноатомные спирты • Классификация • Изомерия • Номенклатура • Гомологический ряд • Общая формула гомологов • Строение молекулы спирта • Водородная связь

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Почему гидроксильная группа спирта называется функциональной?
- ▲ 2. Как изменяется состав и физические свойства спиртов в гомологическом ряду метанола?
- 3. Объясните подвижность атомов водорода гидроксильной группы спирта и высокую реакционную способность его молекулы.



- 4. Какому из веществ:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  или  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  — свойственна водородная связь и почему?
- 5. Объясните следующие закономерности изменения физических свойств у спиртов: 1) почему с увеличением числа атомов углерода в молекуле спирта его температура кипения возрастает, а при разветвлении углеродной цепи — понижается? 2) почему с увеличением молекулярной массы предельных одноатомных спиртов их растворимость в воде понижается?

## § 19. Химические свойства одноатомных спиртов

**?** В какие реакции вступают предельные углеводороды? На примере этана запишите уравнения химических реакций и укажите условия их протекания. Составьте электронную формулу этанола и укажите наиболее реакционно-способные связи в его молекуле. Какие можно предположить реакции этого спирта с другими веществами?

При рассмотрении химических свойств одноатомных спиртов мы сначала изучим свойства, присущие всем органическим соединениям, затем — характерные для класса предельных одноатомных спиртов, а после рассмотрим индивидуальные свойства некоторых его представителей.

### 1. Общее свойство практически всех органических соединений — реакция горения.

Как и все органические соединения, спирты горючи. Горение спиртов — экзотермический окислительно-восстановительный процесс. Например:



**Демонстрационный опыт.** В четыре фарфоровые чашечки нальём немного метанола, этанола, пропанола и бутанола. С помощью лучинки подожжём спирты. Все они загораются (рис. 38).



**Рис. 38.** Горение спиртов

Метанол и этанол легко воспламеняются и горят голубоватым пламенем, спирты с большей молекулярной массой горят светящимся пламенем и даже коптят.

**Проблема.** Почему по мере увеличения молекулярной массы спиртов усиливается их способность коптить при горении?

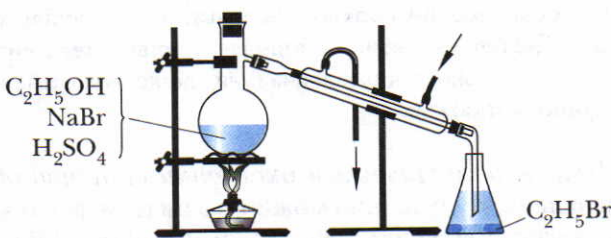
## 2. Специфические свойства спиртов.

Главные специфические свойства спиртов обусловлены их функциональной группой.

Эти свойства вызваны в основном наличием в молекулах спиртов и особенно в группе  $-\text{OH}$  полярных связей:  $\overset{\delta^+}{\text{C}}-\overset{\delta^-}{\text{O}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$

Рассмотрим основные химические свойства спиртов на примере этанола (табл. 9).

**Таблица 9.** Химические свойства спиртов на примере этанола

№ п/п	Типы химических реакций	Уравнения реакций, отражающих химические свойства спиртов
1	2	3
1	Замещение водорода в функциональной группе	$2\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$ <p style="text-align: center;">этилат натрия</p> <p>или в общем виде</p> $2\text{R}-\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{R}-\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$ <p style="text-align: center;">алкоголят</p>
2	Взаимодействие с галогеноводородами	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH} + \text{HBr} \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">бромэтан</p>  <p style="text-align: center;">Получение бромэтана из этилового спирта в лаборатории</p>
3	Дегидратация: а) внутримолекулярная	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \xrightarrow{t > 140^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})} \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">этилен</p>



1	2	3
	б) межмолекулярная	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}\cdot\text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\cdot\text{OH} \end{array} \xrightarrow{t < 140^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.})} \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: center;">диэтиловый эфир</p>
4	Окисление (влияние группы —ОН на радикал)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + [\text{O}] \xrightarrow{\text{Cu}} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">ацетальдегид</p>

■ Структура и свойства углеводородного радикала и гидроксильной группы в составе молекулы спирта **взаимно влияют друг на друга**. Чем больше атомов углерода в радикале, тем больше он влияет на функциональную группу, снижая полярность связи О—Н, и реакции таких соединений, например с натрием, протекают медленнее. В свою очередь группа —ОН влияет на углеводородный радикал, уменьшая электронную плотность σ-связей соседнего атома углерода радикала, притягивая её к себе и вызывая отрицательный индуктивный эффект.

Если реакцию дегидратации спирта проводить при более низкой температуре (ниже 140 °С), молекулы воды отщепляются уже не от одной молекулы спирта, а от двух, и основным продуктом такой реакции будет простой эфир. В приведённом выше примере продуктом реакции является диэтиловый эфир.

**Простые эфиры** рассматривают как производные спиртов, у которых атом водорода гидроксильной группы замещён на углеводородный радикал. Их состав выражают формулой R—O—R.

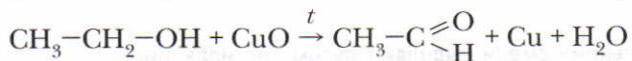
Вам хорошо знаком **диэтиловый эфир**  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ . Его применяют в медицине: в зубоврачебной практике используют в качестве средства, осушающего полость рта. Диэтиловый эфир — хороший растворитель жиров, смол, воска и других неполярных органических соединений, легко воспламеняется, поэтому работать с ним нужно осторожно.

*При каталитическом окислении спиртов образуются альдегиды, следовательно, эту реакцию можно рассматривать и как один из способов получения альдегидов. Используя это химическое свойство спиртов, мы получим из этилового спирта важный продукт — **уксусный альдегид**.*



**Лабораторный опыт.** В пробирку налейте 1 см<sup>3</sup> этилового спирта. Спираль из медной проволоки раскалите в пламени спиртовки или горелки до почернения. Какое вещество образовалось на поверхности меди? Нагретую медную спираль внесите в пробирку со спиртом (повторите опыт несколько раз). Понюхайте реакционную смесь после опыта. *Соблюдайте правила техники безопасно-*

сти. Как изменилась медная проволока после опыта? Какие выводы можно сделать из наблюдений? Запишите уравнение реакции:



В этой реакции окисления роль катализатора играет медь.

Каталитическое окисление спиртов используется в качестве промышленного способа получения альдегидов. Этот процесс идёт и в организме человека в случае попадания в него спирта.

Спирты вступают в реакции и с веществами других классов органических соединений, но об этом вы узнаете немного позже.

**Получение и применение предельных одноатомных спиртов.** Промышленное получение тех или иных веществ связано с их значением в жизни человека, с широтой их применения и использования в качестве сырья для производства других нужных веществ и материалов. Наибольшее значение из предельных одноатомных спиртов имеют метанол и этанол.

**Метанол** широко применяют для получения формальдегида, используемого в качестве сырья при производстве важных для быта и техники пластмасс. Он используется как хороший растворитель лаков, политуры, красителей. Из метанола синтезируют многие органические вещества.

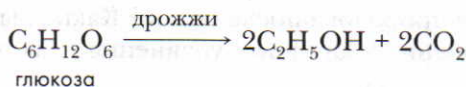
Спирты как производные углеводов могут быть получены из них.

■ Так, метанол может быть получен из метана. Но непосредственно заменить атом водорода в молекуле углеводорода довольно трудно. Проще достичь этого можно через галогенопроизводные углеводородов:  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ . Именно так получают метиловый спирт в лаборатории. Промышленного значения этот способ не имеет. В промышленности метанол экономичнее получать из смеси оксида углерода (II) и водорода (синтез-газ).

**Этанол**, или **этиловый спирт**, применяют для приготовления многих лекарств, экстрактов, настоек. Он широко используется в лечебной практике для обеззараживания, при проведении клинических лабораторных исследований. Этиловый спирт — важное сырьё для органического синтеза таких веществ, как диэтиловый эфир, уксусная кислота, синтетический каучук и т. д. Важный продукт, получаемый из этилового спирта, — уксусный альдегид (ацетальдегид).

■ Этиловый спирт человек научился получать ещё в древности. Исторически первым был способ производства винного спирта из сахаристых продуктов (винограда, других плодов), позже — из зерна и картофеля, а затем — и из целлюлозы, древесины и сахара, добываемого из сахарной свёклы, сахарного тростника путём их гидролиза и последующего брожения выделяемой посредством гидролиза глюкозы. Под действием ферментов (биологических катализаторов, вырабатываемых дрожжами) происходит спиртовое брожение.



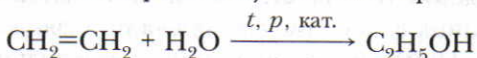


Спирт из «бродильной» смеси выделяют путём дистилляции.

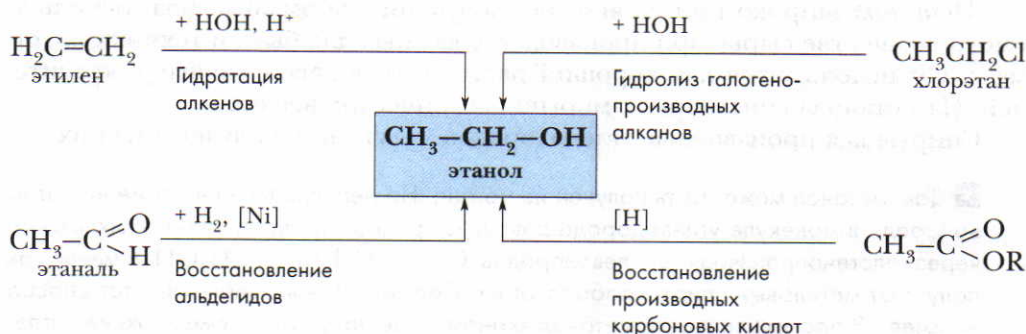
Получение спирта из пищевого сырья экономически невыгодно. Наиболее совершенным способом получения этилового спирта является *синтетический*.

Спирт для промышленных целей производят из отходов целлюлозной промышленности. Полученный путём переработки древесины и других отходов целлюлозной промышленности спирт называют *гидролизным спиртом*.

Большую часть промышленного спирта во всем мире синтезируют из этилена, который получают из нефти и природного газа:



Изучите способы промышленного получения этанола (рис. 39).



**Рис. 39.** Способы получения этанола

**Задание.** Конкретизируйте данную схему уравнениями реакций. Назовите продукты реакций.

### Выводы

1. Химические реакции предельных одноатомных спиртов, характеризующие их основные химические свойства, можно разделить на три группы:

- реакции, сопровождающиеся только замещением атома водорода гидроксильной группы, т. е. с разрывом связи  $\text{R-O-H}$  (реакция с натрием);
- реакции, сопровождающиеся замещением или отщеплением гидроксильной группы, т. е. с разрывом связи  $\text{R-OH}$  (реакции дегидратации);
- окислительно-восстановительные реакции.

2. При взаимодействиях атомы и группы атомов (радикалы и функциональные группы) оказывают друг на друга взаимное влияние.
3. Физические и химические свойства спиртов обуславливают их применение и получение.

**Основные понятия.** Взаимное влияние радиалов и функциональных групп в молекулах спиртов • Свойства одноатомных спиртов • Типы реакций спиртов • Простые эфиры • Способы получения метанола и этанола

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Укажите наиболее реакционноспособные химические связи у предельных одноатомных спиртов на основе анализа структурной формулы 1-пропанола.
- 2. В какие взаимодействия может вступить 1-пропанол? Напишите уравнения возможных реакций.
- 3. Как можно окислить 1-пропанол? Запишите уравнение реакции.
- 4. Приведите два способа получения этанола из этана. Запишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
- 5. Какой объём водорода (н. у.) получится при взаимодействии 80 г метанола с 7,5 г металлического натрия?
- 6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения (укажите условия):  
1-хлорпропан → 1-пропанол → пропилат натрия.
- \* 7. Составьте схему или таблицу, содержащую информацию о получении и применении предельных одноатомных спиртов.

## § 20. Многоатомные спирты

- ? Какие вы знаете спирты и в чём сходство их строения? Что вы знаете о многоатомных спиртах? (См. учебник химии для 9 класса, § 42.)  
Напишите формулу этиленгликоля и дайте определение многоатомных спиртов. Встречались ли вы в быту с применением этиленгликоля и глицерина?

**Строение и номенклатура.** К **многоатомным спиртам** относятся спирты, в молекулах которых содержатся две или более гидроксильные группы.

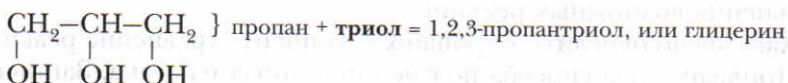
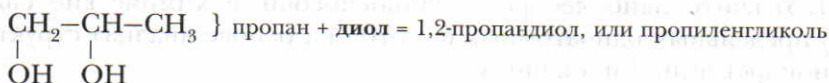
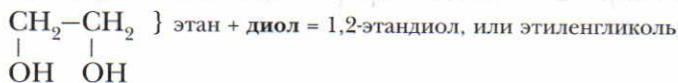
Спирты, в молекулах которых содержатся две группы, называются **диоломи**, или **гликолями** (от греч. *glykys* — «сладкий»), три — **триолами**, если больше — **полиолами**. К природным многоатомным спиртам относятся:



$C_5H_7(OH)_5$  — *ксилит*;  $C_6H_8(OH)_6$  — *сорбит*, которые используют как заменители сахара при диабете.

Особенностью строения многоатомных спиртов является то, что гидроксильные группы в их молекулах связаны всегда с разными атомами углерода. Один атом углерода радикала не может удержать даже две гидроксильные группы, ибо такое соединение неустойчиво и быстро разлагается.

Названия многоатомных спиртов составляют следующим образом:



**Важнейшие представители и физические свойства.** Важнейшими представителями многоатомных спиртов являются *этиленгликоль* и *глицерин*.

**Этиленгликоль** — сиропообразная, вязкая, бесцветная жидкость,  $t_{\text{пл}} = 11,5^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 197,6^\circ\text{C}$ . Этиленгликоль гигроскопичен, смешивается с водой и этиловым спиртом в любых отношениях. Он сильно понижает температуру замерзания воды, поскольку раствор этиленгликоля в воде имеет низкую температуру замерзания (60%-й раствор замерзает при температуре  $-49^\circ\text{C}$ ). Поэтому этиленгликоль широко используется в системах охлаждения двигателей в качестве *антифриза* (от англ. *to freeze* — «замерзать») — вещества с низкой температурой замерзания, заменяющего воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимнее время. Это позволяет избежать замерзания охлаждающей их жидкости зимой. Антифризы также замедляют её испарение летом. Они знакомы каждому автомобилисту. **Этиленгликоль очень токсичен! Это сильный яд!**

■ Этиленгликоль опасен тем, что вызывает длительное, угрожающее жизни угнетение центральной нервной системы и поражение почек. Продуктами его метаболизма в организме являются щавелевая кислота и другие не менее ядовитые соединения. Он имеет спиртовой запах, в связи с чем может быть принят за этиловый спирт и стать причиной тяжёлых отравлений. Этиленгликоль или другой антифриз ни в коем случае нельзя пробовать на вкус.

**Глицерин** — бесцветная, вязкая, сиропообразная жидкость, сладкая на вкус. Не ядовит. Глицерин не имеет запаха, его  $t_{\text{пл}} = 18^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 290^\circ\text{C}$ . Глицерин гигроскопичен, хорошо смешивается с водой и этанолом. Абсолютно чистый без-

водный глицерин затвердевает при температуре  $18^{\circ}\text{C}$ , но получить его в твёрдом виде чрезвычайно сложно. Глицерин широко распространён в живой природе. Он играет важную роль в процессах обмена в организмах животных, входит в состав большинства липидов, жиров и других веществ, содержащихся в животных и растительных тканях и выполняющих в живых организмах важнейшие функции. Благодаря своим свойствам глицерин является важным компонентом многих пищевых продуктов, кремов, косметических средств.

### Химические свойства

1. Многоатомные спирты вступают в реакции, характерные и для одноатомных спиртов.

Они реагируют с активными металлами (калием, натрием и др.), замещающими водород во всех гидроксильных группах многоатомного спирта, вступают в реакции с галогеноводородами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и др.) в реакцию со щелочами и в реакции дегидратации, образуют различные эфиры.

**Проблема.** Запишите уравнения указанных выше реакций и укажите их условия на примере этиленгликоля. В каком случае реакции с натрием будут протекать с большей скоростью — у этанола или у этиленгликоля? Дайте аргументированный ответ.

2. Многоатомные предельные спирты имеют и *специфические свойства*, отличающие их от одноатомных спиртов: они вступают в реакцию с нерастворимыми основаниями, например с гидроксидом меди(II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Рассмотрим эту реакцию на примере глицерина.



### Лабораторный опыт

1. Вначале получите  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : к 2 мл разбавленного раствора щёлочи добавьте несколько капель раствора сульфата меди(II) до появления признаков реакции.

2. Добавьте к образовавшемуся гидроксиду меди(II) немного глицерина. Пробирку встряхните. Что наблюдаете? Как изменилось состояние веществ в пробирке и каким стал цвет раствора? Какие признаки химической реакции вы можете отметить?

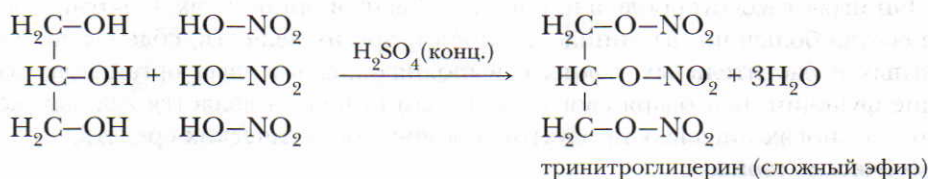
Продуктом реакции глицерина с гидроксидом меди(II) является глицерат меди (сложное комплексное соединение ярко-синего цвета), хорошо растворимое в воде. Эта реакция — *качественная реакция* на многоатомные спирты, в т. ч. на глицерин. Глицерат меди применяют при проведении клинического анализа для определения сахара в моче.

3. Важной в практическом отношении является реакция *нитрования*. В результате реакции нитрования глицерина образуется такое нужное человеку вещество, как тринитроглицерин  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ , чаще называемый нитроглицерином. Он применяется при нарушениях сердечной деятельности.

■ Если на глицерин подействовать смесью концентрированных азотной и серной кислот, где азотная кислота — основной реагент, между глицерином и азотной кисло-



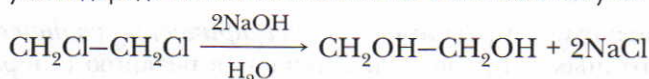
той произойдёт химическая реакция, а серная кислота используется как водоотнимающее средство:



**Нитроглицерин** (тринитроглицерин) — тяжёлая маслянистая жидкость со сладковатым вкусом, нерастворимая в воде, но хорошо растворима в этиловом спирте, легко взрывается даже от небольшого сотрясения или нагревания, может взрываться и самопроизвольно (это его свойство используется для изготовления взрывчатых веществ). При взрыве происходит реакция:



■ **Получение и применение.** Многоатомные спирты получают из соответствующих углеводов. Этиленгликоль может быть также получен гидролизом 1,2-дихлорэтана:



Он служит сырьём для получения полимера лавсана. Его широко используют в качестве растворителя. В больших количествах он идёт для приготовления антифризов.

Наиболее употребим **глицерин**. Старейший способ его производства — гидролиз жиров и масел.

Впервые глицерин был обнаружен в 1779 г. шведским химиком К. Шееле в продуктах гидролиза оливкового масла. Шееле назвал его «глицерин», что означает «сладкое масло». В настоящее время глицерин получают синтетическим путём из пропилена, образующегося при крекинге нефти. При этом используют разные пути превращения пропилена в глицерин. Наиболее перспективный способ — окисление пропилена кислородом воздуха в присутствии катализатора и при высокой температуре (катализатор Cu,  $t = 370^\circ\text{C}$ ). Процесс идёт в несколько стадий.

Важным производным глицерина является нитроглицерин, имеющий большое практическое значение. На основе нитроглицерина изготавливают **динамит**. Динамит используют в военном и горном деле. Нитроглицерин в виде разбавленных спиртовых растворов применяется в медицине. Небольшие дозы его подавляют приступы тяжёлой болезни сердца — стенокардии.

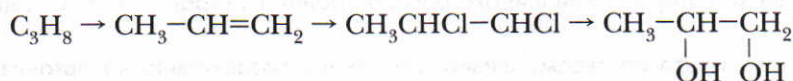
Динамит изобрёл и организовал его производство шведский инженер-химик, изобретатель и промышленник А. Нобель (1833–1896). Своё огромное состояние, нажитое этим производством, он завещал на создание фонда международных премий в области науки и литературы. Эти премии называются Нобелевскими.

**Основные понятия.** Многоатомные спирты: особенности строения и номенклатура; зависимость свойств от строения • Типы химических реакций многоатомных спиртов • Этиленгликоль • Глицерин

• Качественная реакция на многоатомные спирты • Нитроглицерин

**Вопросы и задания**

- ▲ 1. Охарактеризуйте важнейших представителей многоатомных спиртов.
- 2. В какие реакции вступают многоатомные спирты? В чём различие химических свойств многоатомных и одноатомных спиртов? Дайте обоснованный ответ.
- 3. Свежеприготовленный осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  «растворяется» при добавлении
- а) 1,2-пропандиола                      в) 1-пропена  
б) 1-пропанола                          г) 2-пропанола
- 4. Напишите уравнения реакций (указав их условия), при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



- 5. Как из 1,2,3-трихлорпропана получить глицерин? Составьте уравнения реакций и укажите условия их осуществления.
- 6. Водный раствор этиленгликоля с массовой долей 50 % применяется в качестве антифриза для охлаждения автомобильных двигателей. Какой объём этилена необходимо взять для получения такого этиленгликоля (антифриза) объёмом 5 л ( $\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$ )?

**Спирты в жизни человека. Спирты и здоровье**

(Дополнительный материал к главе 6)

Спирты — это органические вещества, содержащие в молекуле одну или несколько гидроксильных или спиртовых групп ( $-\text{OH}$ ), соединённых с атомом углерода радикала. Примерами веществ этого класса являются:  $\text{CH}_3\text{OH}$  — метанол, или метиловый спирт,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  — этанол, или этиловый спирт,  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$  — этандиол, или этиленгликоль,  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$  — пропантриол, или глицерин, и др.

**Метанол**

В одной из старинных рукописей есть упоминание о том, что арабский алхимик попробовал на вкус бесцветную жидкость, полученную им при нагревании сухой древесины в реторте, и мгновенно ослеп. Эта жидкость есть не что иное, как древесный метиловый спирт, или метанол.

Метиловый спирт по внешнему виду почти не отличим от этилового спирта (винного спирта, или этанола). Однако метанол — очень сильный яд. Приём внутрь всего 10–20 мл этого вещества приводит к потере зрения, а 30–50 мл — к летальному исходу, причина



которого заключается в наступающем параличе дыхательных путей. Столь сильное отравляющее действие метанола, по-видимому, связано с его окислением в организме до формальдегида и муравьиной кислоты.

### Этанол

В одной из арабских легенд рассказывается о том, как один алхимик, желая получить «эликсир жизни», стал перегонять старое вино, добавив к нему поваренной соли. В итоге он получил жидкость, попробовав которую алхимик с удивлением обнаружил, что она оказывает опьяняющее воздействие. Поражённый свойствами вещества «прогонять печаль и вызывать бодрость», алхимик решил, что ему удалось открыть «воду жизни». Вещество также называли «пылающей водой» и считали, что оно может растворять «философский камень», превращаясь при этом в «эликсир жизни». Однако это был всего лишь винный, или этиловый, спирт, этанол. Парацельс дал ещё одно название этому веществу — «алкоголь» — «летучий» (слово «алкоголь» имеет арабское происхождение).

Этанол нашёл весьма широкое применение в жизни человека, например в качестве основного компонента алкогольных напитков. Наиболее древними из них являются виноградные вина, которые были широко распространены в странах, где выращивали виноград.

Оказалось, что по своему физиологическому воздействию на организм человека этанол относится к наиболее опасным наркотикам. Систематическое употребление этанола приводит к стремительному развитию болезненного влечения к нему, которое сопровождается глубокой перестройкой обменных процессов, развитием психических и соматических нарушений. Устанавливается психологическая и физиологическая зависимость человека от этанола, которая получила название алкоголизм. Попадание же в организм большинства людей 500 мл спирта заканчивается смертельным исходом.

У людей, регулярно употребляющих спиртные напитки, нарушается работа печени и головного мозга, ухудшается память. Меняется также и поведение человека, причём особенности поведения зависят от содержания этанола в крови (табл. 10).

Осознав опасность, которую несут людям спиртные напитки, общество начало борьбу с алкоголизмом. Наиболее распространёнными мерами стали напоминание или предупреждение о вреде алкоголя, а также запрещение или ограничение его употребления.

Не оставалась в стороне от запретов на употребление алкоголя и религия. Ислам, буддизм, конфуцианство полностью запрещают употребление спиртного.

В России спиртные напитки известны с XVI в. Считают, что впервые их завезли сюда гонимые купцы. Вскоре после этого были утверждены первые «царёвы кабаки», где преимущественно продавалось «хлебное вино» — водка, получаемая из пшеницы, ржи, ячменя. Вскоре власти убедились во вреде алкоголя, и при царе Алексее Михайловиче в 1652 г. вышел указ об ограничении продажи водки. Однако через семь лет вышел новый указ: «Чтобы великого государя казне учинить прибыль, питухов („пьяниц“) с кружечного двора не отгонять». Были сняты и другие ограничения, что постепенно привело к увеличению числа пьющих на Руси.

Долгое время торговля алкогольными напитками находилась в частных руках, хотя и облагалась государственным налогом. Но в 1894 г. правительство учредило государственную монополию на торговлю спиртными напитками.

**Таблица 10. Влияние алкоголя на поведение человека**

Доза алкогольного напитка*	Содержание алкоголя в крови, %	Особенности поведения человека
2	0,05	Неестественное поведение
4	0,10	Нарушена координация движений, замедленная реакция
6	0,15	Очень замедленная реакция, поведение не отвечает ситуации.
	0,25	Потеря координации
8	0,20	Духовная и физическая депрессия
8–12	0,20–0,30	Несвязная речь
12–14	0,30–0,35	Человек столбенеет (анестезия, снижение температуры тела)
14–18	0,35–0,45	Потеря сознания.
	Более 0,45	В 50 % случаев — летальный исход

\* Доза алкогольного напитка указана в условных единицах. Одна условная единица равна 30 мл виски 45°, или 360 мл пива, или 150 мл вина.

В наши дни усилилось внимание к борьбе с алкоголизмом, являющимся причиной нетрудоспособности и высокой смертности населения, а также к его распространению среди молодёжи.

Справедливости ради нужно отметить, что этанол применяют в медицине в качестве дезинфицирующего средства или же основы (растворителя) для других дезинфицирующих средств (например, всем известна спиртовая настойка йода). Дезинфицирующие свойства спирта объясняются тем, что при концентрации 20–70 % он способен активно отнимать воду у белковых молекул, что приводит к их свёртыванию и гибели микроорганизмов. Кроме того, благодаря способности растворять различные вещества спирт применяется в качестве составной части некоторых лекарств, а также для экстрагирования (извлечения из смесей) различных веществ.

В промышленности этиловый спирт используется в производстве лаков, эмалей, пластмасс и синтетических волокон, каучука, моющих средств, кино- и фотоплёнки, а в радиоэлектронике — при обработке контактов электрических схем. Поэтому этанол занимает одно из первых мест среди производимых промышленностью органических веществ.

Другие спирты — бутиловый, пропиловый, амиловый — применяются при производстве лаков и красок, в качестве органических растворителей. Они более токсичны, чем



этиловый спирт, обладают неприятным запахом и менее летучи. Довольно много их образуется при брожении, и именно они придают кустарно изготовленным алкогольным напиткам (самогону, чаче и др.) характерный неприятный запах и вкус из-за некачественной очистки, а также определяют их отравляющий эффект.

### Творческие задания

1. Составьте схему и отразите в ней возможные способы получения спиртов.
2. Используя энциклопедии, справочники и систему Интернет, создайте проект антиалкогольного просвещения своих сверстников.
3. На основе дополнительной информации о спиртах установите соотношение между весом тела человека, дозой выпитого спирта, его содержанием в крови и влиянием на здоровье и поведение.

## § 21. Фенолы

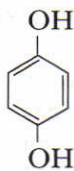
**?** Какие ароматические соединения вам известны? Изобразите формулу бензола и укажите особенности его строения. Какие реакции характерны для бензола? Запишите уравнения и укажите условия их протекания.

**Фенолы** — производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы непосредственно связаны с атомами углерода бензольного кольца. Функциональная группа фенолов такая же, как и у спиртов, —ОН.

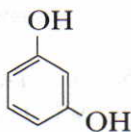
■ В зависимости от числа функциональных групп фенолы делятся на одноатомные, двухатомные, трёхатомные и др. Приведём примеры.



фенол



гидрохинон



резорцин

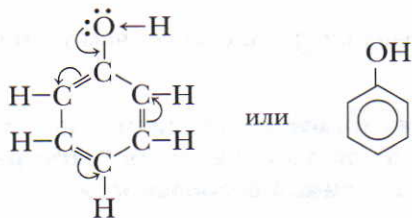
Правила ИЮПАК допускают наряду с международными названиями (например, фенол называется гидроксибензолом) использовать тривиальные, широко применяемые на практике: фенол, гидрохинон, резорцин и др.

Наиболее известный представитель этого класса соединений — **фенол**. Его формула  $C_6H_5-OH$ . Радикал фенола  $C_6H_5-$  называется **фенил**.

■ Фенол был впервые обнаружен в 1834 г. в каменноугольном дёгте, из которого получали светильный газ. Отсюда и его название: по-гречески *phaino* — «освещаю».

Фенол известен человеку с начала XIX в. Во второй половине XIX в. он уже использовался в больницах как дезинфицирующее вещество.

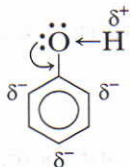
**Особенности строения молекулы фенола.** Вспомните строение бензола, особенности связей и распределение электронной плотности в бензольном кольце. Если в бензоле один атом водорода заменить на группу  $-\text{OH}$ , получим фенол.



Гидроксильная группа в феноле непосредственно связана с атомом углерода радикала фенила и в отличие от спиртов проявляет донорные (кислотные) свойства. Фенил оказывает влияние на гидроксильную группу (поляризация связи  $\text{O}-\text{H}$ ), что повышает кислотные свойства фенола.

В отличие от радикалов предельных углеводородов, являющихся донорами электронов, бензольное кольцо, точнее, радикал  $\text{C}_6\text{H}_5-$ , называемый фенилом, обладает особенностью оттягивать к себе электроны, в данном случае — от атомов кислорода гидроксильной группы  $-\text{OH}$ . Это приводит к поляризации, что делает атом водорода более подвижным, а вещество фенол приобретает слабые кислотные свойства.

В свою очередь, *гидроксильная группа оказывает влияние на радикал*. Под влиянием функциональной группы  $-\text{OH}$  в бензольном кольце фенола электронная плотность распределяется неравномерно: частичный отрицательный заряд сосредоточен у атомов углерода, находящихся в 2,4,6-положениях. Это облегчает реакции замещения атомов водорода бензольного кольца именно в указанных положениях. В результате реакций замещения получают 2,4,6-производные фенола.



На примере фенола хорошо прослеживается **взаимное влияние атомов** в молекуле, и в частности влияние функциональной группы и радикала друг на друга.

**Строение молекул фенола определяет его свойства.**



**Физические свойства фенола.** Фенол — твёрдое, бесцветное, кристаллическое вещество, низкоплавкое, очень гигроскопичное, с характерным резким запахом. На воздухе фенол окисляется, поэтому его кристаллы приобретают вначале розоватый оттенок, а при длительном хранении темнеют и становятся красноватыми. Он малорастворим в воде при комнатной температуре, но быстро и хорошо растворяется при 60–70 °С. Фенол легкоплавок, его температура плавления 43 °С. Фенол обладает антисептическими (обеззараживающими) свойствами. Токсичен!

Водный 5 %-й раствор (слабая карболовая кислота, слабее, чем уксусная) не изменяет окраски лакмуса.

**Фенол ядовит! При попадании на кожу он вызывает ожоги, при этом он всасывается через кожу и может вызвать отравление! При работе с фенолом надо соблюдать правила техники безопасности.**

■ В конце XIX в. шотландский врач Д. Листер впервые провёл операцию, используя в качестве антисептика карболовую кислоту. Впоследствии от фенола как антисептика отказались из-за его способности вызывать сильнее ожоги тканей. Его вытеснили более эффективные и менее раздражающие кожу производные фенола.



**Демонстрационный опыт.** В пробирку нальём 3 мл  $H_2O$  и добавим шпателем несколько кристалликов фенола. Смесь встряхнём. Раствор мутнеет, на дне пробирки остаются кристаллы. Пробирку слегка нагреем (до исчезновения кристаллов). Что вы наблюдаете? Почему раствор стал прозрачным? Затем содержимое пробирки охладим. Что вы наблюдаете? Сделайте выводы.

**Химические свойства фенола.** Наличие в молекуле фенола как гидроксильной группы, так и бензольного кольца в углеводородном радикале фениле обуславливает его химические свойства.

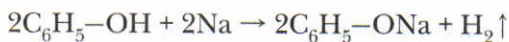
**Проблема.** Опираясь на знание строения молекулы фенола и взаимного влияния атомов и групп атомов в его молекуле, предскажите возможные реакции, в которые он вступает.

Наличие группы  $-OH$  в молекуле делает некоторые его свойства *схожими со свойствами спиртов*.

1. Фенол реагирует с щелочными металлами.



**Демонстрационный опыт.** В пробирку с расплавленным фенолом поместим небольшой кусочек очищенного и осушенного натрия. Происходит химическая реакция с выделением водорода (поджигаем лучинкой) и образованием фенолята натрия (подобного алколятам):



2. Фенол обладает слабыми, но более сильными, чем у одноатомных спиртов, кислотными свойствами. Вследствие этого и в отличие от одноатомных спиртов фенол реагирует, как и многоатомные спирты, *со щелочами*.

**Задание.** Напишите уравнение реакции фенола с гидроксидом натрия, укажите её тип и условия протекания.

### ■ Демонстрационные опыты по исследованию химических свойств фенола.

**Оборудование и реактивы:** фенол кристаллический, 3%-й раствор фенола, бромная вода (6 капель брома на 50 мл воды), 10%-й раствор NaOH, 1%-й раствор  $\text{FeCl}_3$ , растворы лакмуса и фенолфталеина, 5 пробирок, спиртовка, микрошпатель.

#### Техника безопасности

При проведении всех опытов с фенолом будьте осторожны! Работы с фенолом возможны только в защитных очках или маске! Попадание фенола на кожу вызывает ожог! После выполнения опытов содержимое всех пробирок не выливается в раковину, а сливается в специально приготовленную посуду. Пробирки хорошо промываются водой. После окончания работы необходимо тщательно вымыть руки.

#### Реакции с участием гидроксильной группы

1. В пробирку с помощью пипетки внесём 5 капель 10%-го раствора гидроксида натрия и 1 каплю фенолфталеина, раствор слабо окрасится в малиновый цвет. К раствору щёлочи добавим по каплям (до исчезновения окраски) водный раствор фенола. После добавления каждой капли раствора фенола пробирку с содержимым взбалтываем. Наблюдаем изменения внешнего вида раствора. Образуется фенолят натрия.
2. Полученный раствор фенолята натрия разделим на две части, отлив половину его в другую пробирку. В первую пробирку с фенолятом натрия добавим немного разбавленной соляной кислоты. Что вы наблюдаете? Через содержимое второй пробирки пропустим из аппарата Киппа углекислый газ. Что вы наблюдаете? Запишите уравнения произошедших реакций.

#### Реакции с участием бензольного кольца

1. В пробирку внесём 1 каплю раствора фенола и добавим по каплям бромную воду до появления белой взвеси, которая затем выпадает в осадок. Составьте уравнение реакции. Эта реакция служит для **обнаружения (идентификации)** фенола.
2. В пробирку внесём каплю раствора фенола и 5 капель воды. Добавим к содержимому пробирки 1–2 капли раствора хлорида железа (III). Наблюдаем изменение цвета раствора. Каков он? (Уравнение этой реакции писать не надо, в результате её образуется сложное комплексное соединение.) Данная реакция фенола с раствором  $\text{FeCl}_3$  является **качественной реакцией на фенол**. Экспериментально установили, что фенол — химически активное вещество.

3. Вы наблюдали реакцию фенола с *бромной водой*. Признаком её было образование белого осадка трибромфенола, его формула  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{—OH}$ , которая доказана экспериментально (см. структурную формулу на с. 139). Три атома водорода в бензольном кольце замещаются на атомы брома.

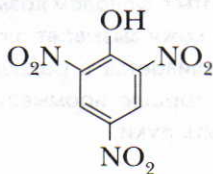
**Задание.** Запишите уравнение реакции брома с бензолом.



Бензол с бромной водой не реагирует, а с бромом взаимодействует лишь при наличии катализатора (железные опилки), причём бром замещает в бензольном ядре только один атом водорода.

**Проблема.** Реакция брома с фенолом протекает с большей лёгкостью, чем с бензолом, и при этом замещаются в бензольном кольце три атома водорода, а не один, как у бензола. Почему? Постарайтесь решить эту проблему самостоятельно!

■ 4. В реакцию с фенолом могут вступать не только галогены. Аналогично и с большой лёгкостью протекает реакция фенола с азотной кислотой, где основным продуктом является 2,4,6-тринитрофенол, называемый пикриновой кислотой, которая служит основой производства взрывчатых веществ и красителей.



пикриновая кислота

На примере фенола вы наглядно убедились в реальности учения о взаимном влиянии атомов в молекулах, разработанного А.М. Бутлеровым и его учеником В.В. Марковниковым.

**Фенол — активное вещество, химические свойства которого обусловлены как функциональной группой —ОН, так и бензольным кольцом радикала фенила, которые взаимно влияют друг на друга.**

Итак, для фенола характерны *реакции замещения* (рис. 40).

Обобщим наши наблюдения и знания о химических свойствах фенола в таблице 11.

**Получение и применение фенолов.** Фенолы выделяют из каменноугольной смолы, из продуктов переработки бурого угля, торфа и древесины. Их получают синтезом из бензола и его производных, которые образуются при крекинге нефти.

Фенол чрезвычайно *опасен для животных и растений*. Поэтому при производстве и использовании фенола особое внимание уделяют экологическим проблемам, связанным с защитой природы от промышленных отходов, содержащих фенол.

Фенол в больших количествах применяется для производства красителей, фенолформальдегидных пластмасс, лекарственных веществ.

■ Из двухатомных фенолов в медицине применяют **резорцин** как антисептик и вещество для некоторых клинических анализов, а **гидрохинон** и другие двухатомные фенолы используют при обработке фотоматериалов в качестве проявителей.

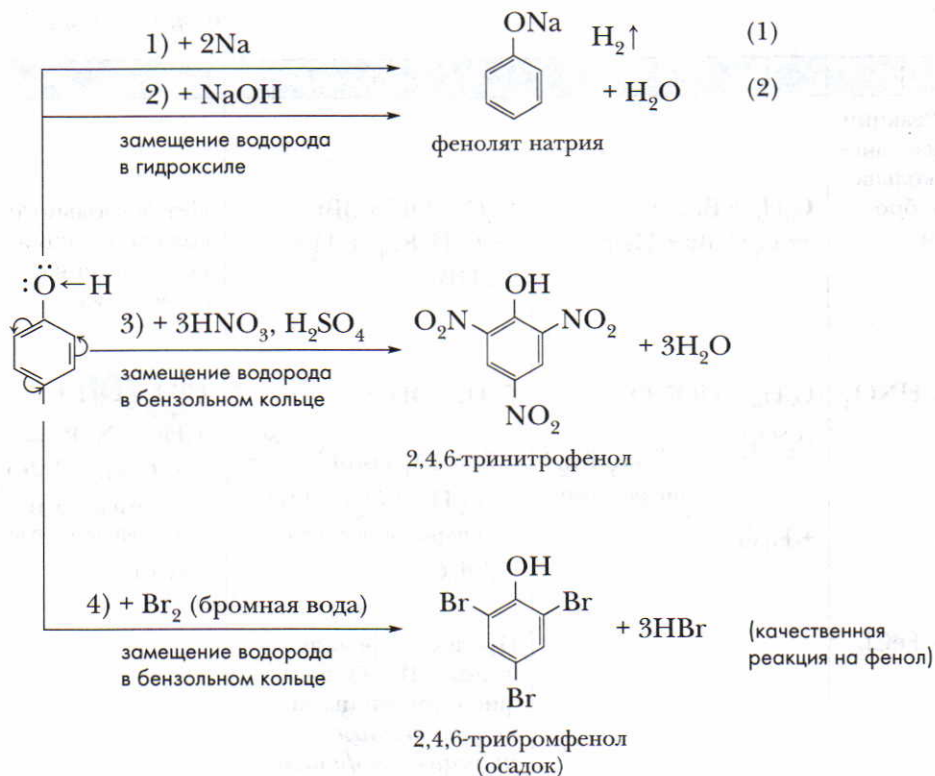


Рис. 40. Реакции замещения фенола

Таблица 11. Сравнение химических свойств фенола, бензола и спиртов

Свойства	Бензол	Фенол	Спирты (одноатомные)
1	2	3	4
1. Реакции —ОН:	Нет группы —ОН		
а) с щелочными металлами		$2\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{—ONa} + \text{H}_2$	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$
б) с щелочами		$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$	—



1	2	3	4
2. Реакции бензольного кольца: а) с бромом	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{Fe}} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{—OH} + 3\text{HBr}$	Нет бензольного кольца, реакция не характерна, но возможна
б) с $\text{HNO}_3$	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HONO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">нитробензол</p>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} + 3\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{—OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">пикриновая кислота</p>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH} + \text{H—ONO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{—ONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">этилнитрат (взрывчатое в-во)</p>
в) с $\text{FeCl}_3$	—	Продукт — фенолят железа(III) тёмно-фиолетового цвета — <i>качественная реакция на фенолы</i>	—

В медицине для дезинфекции помещений и мебели применяют **лизол**, в состав которого входят разные фенолы.

Некоторые неопасные для человека фенолы и их производные используют как **антиоксиданты** — вещества, предотвращающие порчу пищевых продуктов при их долгом или неправильном хранении (жиров, масел, пищевых концентратов и др.). Антиоксиданты добавляют в некоторые пищевые приправы и продукты.

### Выводы

1. Фенолы — производные ароматических углеводородов (прежде всего бензола), в молекулах которых одна или несколько гидроксильных групп непосредственно соединены с атомами углерода ароматического (бензольного) кольца. Простейший и важнейший представитель — фенол.

2. **Фенол ядовит!** Это — твёрдое, бесцветное, гигроскопическое кристаллическое вещество с резким запахом. Его химические свойства обусловлены как функциональной группой —ОН, так и углеводородным ароматическим радикалом — фенилом ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$ ). На свойствах фенола сказывается взаимное влияние гидроксиль-

ной группы и бензольного ядра: в отличие от спиртов он способен взаимодействовать как слабая кислота со щелочами, а в отличие от бензола в реакциях замещения атомов водорода бензольного кольца фенол образует 2,4,6-производные (трибромфенол, тринитрофенол и др.).

**3. Фенолы находят широкое применение в медицине как антисептические и дезинфицирующие средства, в пищевой промышленности как антиоксиданты, в химическом производстве как сырьё для производства пластмасс, лекарств и других продуктов.**

**Основные понятия.** Фенолы • Радикал фенил • Строение молекулы фенола • Взаимное влияние радикала и функциональной группы • Особенности проявления химических свойств • Антиоксиданты • Качественная реакция на фенол

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие соединения называются фенолами и в чём их отличие от ароматических спиртов?
- 2. Напишите структурную формулу фенола и объясните причину смещения электронной плотности в молекуле.
- 3. Чем обусловлены кислотные свойства фенола и почему они выражены сильнее, чем у спиртов? Докажите ваше мнение.
- 4. При нитровании 0,5 моль фенола было получено 100 г тринитрофенола. Определите его практический выход (в %) от теоретически возможного.
- 5. Для метанола и фенола характерна реакция
  - а) с натрием
  - б) гидроксидом натрия
  - в) хлоридом железа
  - г) бромной водой
- \* 6. Используя дополнительную литературу и другие источники информации (Интернет), составьте сообщение о воздействии фенола и его производных на окружающую среду.



## Альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и сложные эфиры

Альдегиды и кетоны также относятся к кислородсодержащим соединениям. Они являются карбонильными производными углеводов, или карбонильными соединениями, так как в составе своей функциональной группы содержат **карбонильную группу**  $\text{>C=O}$ .

Гомологические ряды альдегидов и кетонов имеют одинаковую формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

Общая формула альдегидов  $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ , кетонов  $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}-\text{R}$ . Известный вам

представитель альдегидов — *формальдегид*, а кетонов — *ацетон*.

### § 22. Классификация, номенклатура и особенности строения альдегидов

**?** С какими альдегидами вам приходилось встречаться в жизни? Продуктом какой уже знакомой вам реакции является формальдегид, или ацетальдегид? Запишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

Ознакомимся более подробно с карбонильными соединениями — *альдегидами*.

■ Альдегиды широко распространены в природе. Запах многих из них ассоциируется у нас с плодами и продуктами, из которых они были выделены. Альдегиды, содержащиеся в плодах лимонов, апельсинов, миндаля и др., придают им приятный запах и вкус. Так, например, альдегид ванилин содержится в ванили, коричный альдегид — в корице, альдегид цитраль — в лимонном масле. Человек давно использует лечебные свойства некоторых альдегидов. Пиродоксаль является одной из форм витамина  $\text{B}_6$ .

**Альдегидами называются производные углеводов, в молекулах которых карбонильная группа связана с углеводородным радикалом и атомом водорода.**

Например:  $\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$

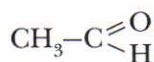
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$

Общая структурная формула альдегидов  $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ , где группа  $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  называется **альдегидной** и является функциональной для альдегидов.

Согласно правилам номенклатуры IUPAC названия альдегидов образуются путём добавления суффикса *-аль* к названию соответствующего углеводорода.

По характеру углеводородного радикала альдегиды можно разделить на три группы.

### Предельные альдегиды



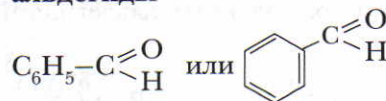
этаналь  
(уксусный альдегид)

### Непредельные альдегиды



пропеналь  
(акролеин)

### Ароматические альдегиды



бензальдегид  
(бензойный альдегид)

Рассмотрим *предельные альдегиды*.

Общая формула **гомологического ряда предельных альдегидов**:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ . В гомологическом ряду (табл. 12) по мере удлинения углеродной цепи наблюдаются закономерные изменения физических свойств альдегидов.

**Таблица 12.** Гомологический ряд предельных альдегидов

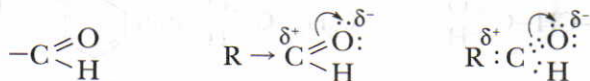
Молекулярная формула	Структурная формула	Названия (исторические и международное)	Температура кипения, °C	Растворимость, г/100 г воды
$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix}\nearrow\text{O}\\\searrow\text{H}\end{smallmatrix}$	Муравьиный альдегид. Формальдегид. Метаналь	-21,2	Растворим
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix}\nearrow\text{O}\\\searrow\text{H}\end{smallmatrix}$	Уксусный альдегид. Ацетальдегид. Этаналь	+20,2	Растворим
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\begin{smallmatrix}\nearrow\text{O}\\\searrow\text{H}\end{smallmatrix}$	Пропионовый альдегид. Пропаналь	+48,8	16
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\begin{smallmatrix}\nearrow\text{O}\\\searrow\text{H}\end{smallmatrix}$	Масляный альдегид. Бутаналь	+73	4
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\begin{smallmatrix}\nearrow\text{O}\\\searrow\text{H}\end{smallmatrix}$	Валериановый альдегид. Пентаналь	+103	Малорастворим

■ Формальдегид — газ, ацетальдегид — летучая жидкость, последующие члены ряда — жидкости, высшие гомологи — твёрдые вещества. Первые члены гомологического ряда хорошо растворимы в воде, поскольку они способны образовывать водо-

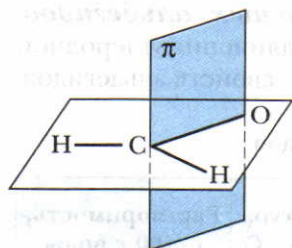


родные связи с молекулами воды. Между молекулами альдегидов практически не образуются водородные связи, но имеют место диполь-дипольные взаимодействия и, как следствие, альдегиды имеют более низкие температуры кипения, чем соответствующие им спирты. Многие из альдегидов имеют резкий запах, некоторые — приятный запах.

**Особенности электронного строения альдегидов.** Они обусловлены наличием в их молекулах альдегидной группы.



В альдегидной группе между атомами углерода и кислорода имеются две связи, одна из них  $\sigma$ -, другая —  $\pi$ -связь, подобная той, которая образуется между атомами углерода в этенах (рис. 41).

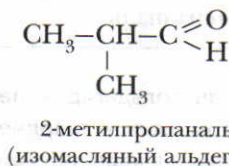
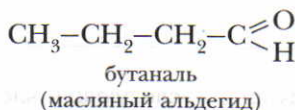


**Рис. 41.** Схема образования  $\pi$ -связи в карбонильной группе альдегидов

Атом кислорода как более электроотрицательный вызывает смещение электронной плотности к себе, на нём накапливается частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода альдегидной группы, от которого оттянуты электроны, образуется частичный положительный заряд. Следовательно, двойная связь в группе  $\text{>C}\equiv\text{O}$  полярна и способна по месту её разрыва присоединять другие полярные молекулы.

■ Атом углерода в альдегидной группе находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Три орбитали атома углерода альдегидной группы, например в молекуле уксусного альдегида, затрачиваются на образование  $\sigma$ -связей с атомом углерода радикала и атомом водорода функциональной группы, которые, как и в молекуле этилена, находятся в одной плоскости под углом примерно  $120^\circ$ . Оставшаяся орбиталь негибридизованного  $p$ -электрона атома углерода расположена перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -связи. Атом кислорода одной  $p$ -орбиталью связан с атомом углерода альдегидной группы, а другой  $p$ -орбиталью, расположенной перпендикулярно первой, образует с негибридизованной  $p$ -орбиталью углерода вторую  $\pi$ -связь.

**Альдегидам присуща изомерия.** Она обусловлена строением углеводородных радикалов, различным положением заместителей в углеродной цепи и относительно друг друга. Например:



Важнейшими представителями альдегидов являются **формальдегид** и **ацетальдегид**.

**Формальдегид** — альдегид муравьиной кислоты (от лат. *formica* — «муравей»). Формальдегид — газ с резким запахом, единственный газообразный представитель альдегидов. Он вызывает раздражение слизистых тканей и оказывает сильное действие на центральную нервную систему. **Формальдегид опасен для здоровья!** В воде хорошо растворим. Обычно он используется в виде водного раствора. Водный раствор его называют **формалином**. В нём обычно содержится около 30 % формальдегида.

**Формальдегид** имеет широкое применение в быту. Водный раствор формальдегида называется **формалином**. Он используется для дезинфекции помещений, морских судов, складов, хирургических инструментов, для хранения анатомических препаратов. В сельском хозяйстве его применяют для протравливания семян. Формальдегид широко применяется и в кожевенной промышленности как дубильное вещество, делающее кожи более твёрдыми.

Большое количество формальдегида используется в производстве пластмасс — **фенолоформальдегидных**, получаемых реакцией поликонденсации, и **полиформальдегидных**, являющихся продуктом реакции полимеризации. Фенолоформальдегидные пластмассы широко применяют в электротехнике (выключатели, розетки и др.). На основе фенолоформальдегидных смол готовят клеи, лаки, эмали, краски, политуры. Из полиформальдегида изготавливают литые и плёночные изделия.

**Ацетальдегид** является альдегидом уксусной кислоты (от лат. *acetum* — «уксус»). Поэтому его ещё называют **уксусным альдегидом**. Этот альдегид — легкокипящая жидкость с резким запахом зелёной ливной, хорошо растворим в воде. **Очень токсичен!** Он гораздо активнее, чем этанол, по отношению к широкому спектру веществ, участвующих в биохимических реакциях, протекающих в организме человека. Ацетальдегид способен соединяться с белками и другими органическими соединениями, подавляет дыхательные процессы в клетках.

Ацетальдегид (уксусный альдегид) используется для производства уксусной кислоты, а также для других органических синтезов.

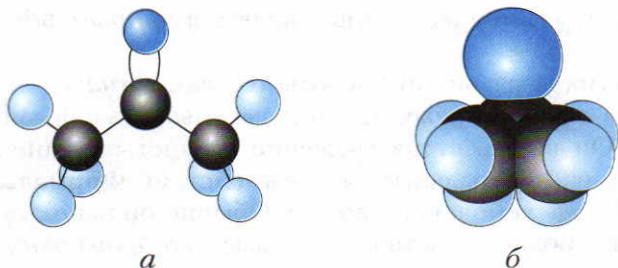
Ацетальдегид и его производные идут на изготовление некоторых лекарств. В предыдущем параграфе рассматривалась реакция хлорирования уксусного альдегида, конечным продуктом которой является **хлораль** (трихлоруксусный альдегид). Хлораль ( $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COH}$ ) входит в состав некоторых анальгетиков (обезболивающих средств). Но в основном его применение связано с получением **инсектицидов** (средств для борьбы с насекомыми) и **хлороформа** — анестезирующего вещества.

■ К карбонильным соединениям относятся также **кетоны**, содержащие в качестве функциональной группы  $\text{>C=O}$ . Общая формула кетонов  $\text{R}-\text{C}-\text{R}$ .



ставителем кетонов является хорошо известный **ацетон** (диметилкетон, или пропа-





**Рис. 42.** Модели молекулы ацетона: *а* — шаростержневая; *б* — масштабная

нон). Его формула  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ . Строение его молекулы рассмотрите на моделях (рис. 42).

Ацетон — бесцветная жидкость с характерным запахом, незаменимый растворитель лаков, красок, жиров и др.

**Основные понятия.** Альдегиды • Карбонильная группа • Альдегидная группа • Гомологический ряд предельных альдегидов • Строение молекул альдегидов • Формальдегид • Ацетальдегид

#### Вопросы и задания

- ☐ 1. Составьте структурные формулы бутанала и его изомеров.
- ☐ 2. На примере двух гомологов предельных альдегидов покажите, в чём проявляется взаимное влияние атомов в молекуле.
- ☐ 3. Вычислите массовую долю каждого из химических элементов в молекуле пропанала.
- ☐ 4. Напишите структурные формулы: а) 2,3-диметилбутанала, б) 2,4-диметилпентанала. Составьте электронную формулу пропанала.
- ☐ 5. Как объяснить хорошую растворимость в воде первых гомологов ряда предельных альдегидов? Дайте аргументированный ответ.

## § 23. Химические свойства и получение альдегидов

- ☐ ? От чего зависят химические свойства веществ?  
В каких условиях проявляются химические свойства веществ?  
Какие химические свойства можно предположить у альдегидов?

Химические свойства альдегидов обусловлены их строением, и прежде всего их наиболее реакционноспособными химическими связями. Таковыми являются химические связи атомов функциональной группы.

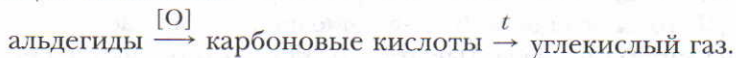
**Проблема.** Опираясь на свои знания о строении альдегидов, предскажите возможные для них типы химических реакций.

Альдегиды вступают в реакции разного типа. Но прежде всего это *реакции, обусловленные наличием альдегидной группы*. Химические свойства альдегиды могут проявлять и за счёт углеводородного радикала, который испытывает определённое влияние функциональной группы. Химические свойства проявляются в химических реакциях.

Рассмотрим наиболее типичные реакции альдегидов.

### 1. Реакции окисления

Для альдегидов характерны реакции окисления по месту связи С—Н альдегидной группы, причём альдегиды окисляются легче, чем спирты. Схема реакции окисления:



В качестве окислителей можно использовать  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ . Окислять альдегиды могут даже слабые окислители — оксиды и гидроксиды тяжёлых металлов (меди, серебра и др.).



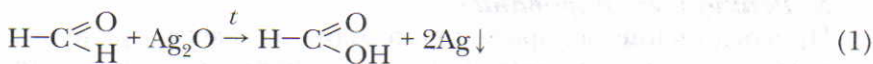
### Лабораторные опыты

**Оборудование:** две чистые пробирки, держатель для пробирок, спиртовка, спички, 3–5 %-й раствор формальдегида, аммиачный раствор оксида серебра (I), 5 %-й раствор сульфата меди (II), 5 %-й раствор гидроксида натрия.

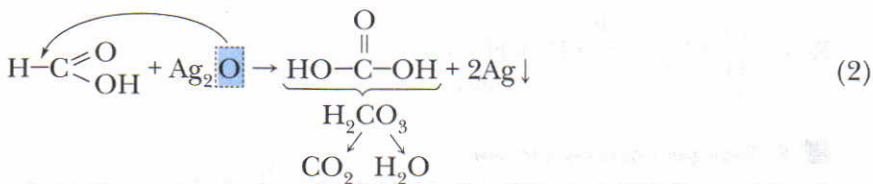
**Опыт 1. Окисление формальдегида аммиачным раствором оксида серебра<sup>1</sup>.** В чистую пробирку внесите 5 капель раствора формальдегида. Прибавьте к ним 5 капель аммиачного раствора оксида серебра и слегка нагрейте на спиртовке (соблюдая правила нагревания жидкостей). Что наблюдаете? При появлении признаков реакции нагревание прекратите. Содержимое пробирки слейте в специальную ёмкость, пробирки с «зеркалом» положите в специальном месте, указанном учителем (остатки серебра пойдут на переработку).

**Реакция «серебряного зеркала» является качественной реакцией на альдегиды.**

Запишем уравнение реакции:



при дальнейшем течении реакции:

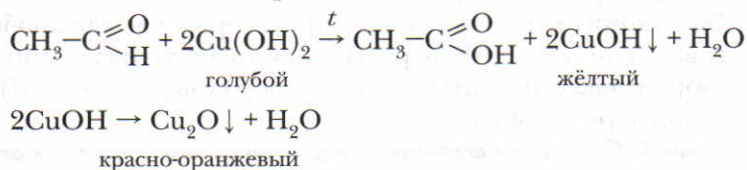


<sup>1</sup> Аммиачный раствор оксида серебра представляет собой комплексное соединение серебра.



В этой реакции формальдегид окисляется в угольную кислоту, а оксид серебра (I) восстанавливается до чистого металла — серебра. Реакция «серебряного зеркала» требует соблюдения особых условий: очень чистые пробирки и выдержанная концентрация необходимых растворов. Только в этом случае на стенках пробирки образуется зеркальный налёт.

**Опыт 2. Реакция ацетальдегида с гидроксидом меди (II).** В чистую пробирку прилейте к сульфату меди (II) около 1 мл раствора гидроксида натрия (щёлочь должна быть в избытке). Наблюдайте, что образовалось и какого цвета. Образовался нерастворимый осадок гидроксида меди (II) голубого цвета. К нему прибавьте 0,5 мл раствора ацетальдегида, пробирку взбалтывайте до образования светло-синего раствора. Смесь слабо нагрейте. Как изменяется окраска раствора? Вначале можно заметить образование жёлтого осадка гидроксида меди (I)  $\text{CuOH}$ , который затем окисляется и превращается в красный осадок. Это  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



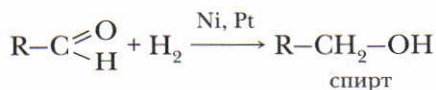
Эта реакция используется в медицинских биохимических лабораториях для обнаружения альдегидов при анализах на сахар в крови и моче.

## 2. Реакции присоединения

**?** Какие реакции называются реакциями присоединения? Приведите пример такой реакции.

### А. Реакция гидрирования

Присоединение водорода происходит за счёт разрыва  $\pi$ -связи между атомом кислорода и атомом углерода. Эта **реакция восстановления** идёт в присутствии катализатора; в результате её альдегид превращается в спирт:



### Б. Реакция полимеризации

Альдегиды вступают в реакцию полимеризации за счёт двойной связи в группе  $>\text{C}=\text{O}$ . При длительном хранении формалина заметно образование белого осадка полимера формальдегида — параформа:



где  $n$  — степень полимеризации. У параформа она небольшая:  $n = 8-10$ .

В присутствии катализатора муравьиный альдегид может образовывать полимер со степенью полимеризации до 1000, продуктом этой реакции является **полиформальдегид**.

### 3. Реакции поликонденсации

**?** К какому типу реакций относится реакция поликонденсации? Приведите пример.

Некоторые альдегиды, например формальдегид, могут вступать за счёт активной связи  $\text{C}=\text{O}$  в карбонильной группе в реакцию поликонденсации с фенолом или мочевиной (карбамидом), при этом образуются высокомолекулярные соединения — **фенолоформальдегидные смолы**. Побочным продуктом реакции является вода. Строение фенолоформальдегидной смолы отражено на с. 259.

**Химические реакции, в ходе которых из низкомолекулярных веществ образуются высокомолекулярные (полимеры) и как побочный продукт — новые низкомолекулярные вещества (вода), называются реакциями поликонденсации.**

**Качественные реакции на альдегиды** — реакция с аммиачным раствором оксидом серебра(I) («серебряного зеркала»), а также реакция взаимодействия с фуксинсернистой кислотой, которая более проста в исполнении, чем первая.



#### **Лабораторный опыт. Качественная реакция на альдегиды<sup>1</sup>**

**Оборудование:** пробирка, раствор фуксинсернистой кислоты (*ре-актив Шиффа*), раствор формальдегида.

Налейте в пробирку 1 мл бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и прибавьте 3 капли раствора формальдегида. Что наблюдаете? Постепенно жидкость приобретает розовый цвет. Это качественная реакция на альдегиды, с помощью которой они легко распознаются среди других веществ.

**Получение альдегидов.** Вам уже известно, что альдегиды находят широкое применение в жизни человека (см. § 22).

**?** Как получают фенолоформальдегидные смолы и какое они имеют значение? Приведите примеры применения известных вам альдегидов. Что собой представляет формалин?

<sup>1</sup> Опыт проводится при наличии в школе соответствующего реактива.



Наибольшее применение имеют формальдегид и ацетальдегид. Они же являются сырьём для получения материалов, необходимых современному человеку, поэтому важно знать, как их получают.

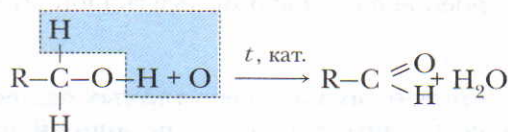
**Задание.** Предложите возможные способы получения формальдегида и ацетальдегида и дайте им обоснование.

Общим способом получения всех альдегидов является **окисление спиртов**. Уравнение реакции в общем виде:

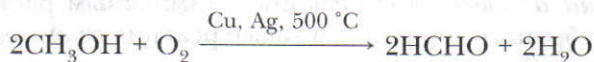


**Задание.** Вспомните лабораторный опыт окисления этилового спирта с помощью медной проволоки. Запишите уравнение этой реакции.

Рассмотрим её схему:

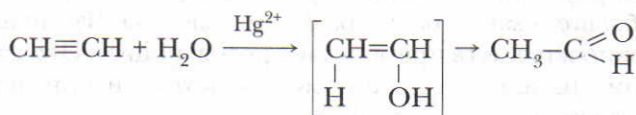


В промышленных условиях *метаналь*, или *формальдегид*, получают, пропуская через реактор смесь паров метанола с воздухом над поверхностью раскалённой медной или серебряной сетки (катализатора).



**?** Вспомните строение и химические свойства ацетилена.

■ Долгое время ацетальдегид получали в промышленности **гидратацией ацетилена (реакцией Кучерова)**. Эта реакция синтеза была открыта в 1881 г. русским учёным М.Г. Кучеровым.



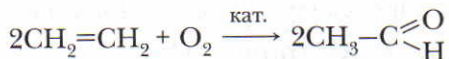
Реакция идёт в несколько стадий. Сначала происходит гидратация ацетилена по месту одной  $\pi$ -связи в ацетилеине в присутствии солей ртути. В результате образуется неопределённый виниловый спирт.

Неопределённый виниловый спирт (промежуточный продукт реакции) неустойчив. Поэтому он легко переходит в уксусный альдегид.

Однако получение ацетальдегида этим способом имеет существенный недостаток из-за использования катализаторами ядовитых соединений ртути, вредных для здоровья работников, а также из-за использования дорогостоящего карбида с целью получения ацетилена.

В настоящее время разработан и внедрён более эффективный способ получения ацетальдегида *каталитическим окислением этилена*. Окисление этилена осуществляется кислородом в присутствии катализаторов — хлоридов палладия и меди ( $\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$ ).

Этот процесс можно представить схемой:



Данный способ получения уксусного альдегида менее вреден для здоровья, а сырьё (этилен) более доступно и дешево, чем ацетилен.

### **Общие химические свойства альдегидов.**

- Химические свойства альдегидов определяются прежде всего их функциональной альдегидной группой.

- Для альдегидов характерны *окислительно-восстановительные реакции*. При реакциях окисления они легко окисляются до карбоновых кислот, при реакциях восстановления образуются спирты.

- Наличие в карбонильной группе  $\text{>C=O}$  двойной связи обуславливает *реакции присоединения, реакции полимеризации и поликонденсации*, имеющие огромное значение для получения пластмасс.

- Для обнаружения альдегидов служат реакции с фуксинсернистой кислотой, а также с аммиачным раствором оксида серебра (I) и гидроксидом меди (II). Они являются *качественными реакциями* на альдегиды.

**Основные понятия.** Основные типы реакций альдегидов: окисления, присоединения, поликонденсации • Фенолоформальдегидная пластмасса • Качественные реакции на альдегиды • Формалин • Окисление спиртов • Способы получения ацетальдегида

### **Вопросы и задания**

- ☐ 1. Почему альдегидная группа определяет основные химические свойства альдегидов? Дайте обоснованный ответ.
- ☐ 2. Какие реакции характерны для альдегидов? Приведите примеры этих реакций, укажите условия их протекания.
- ☐ 3. Какие реактивы используются и какие реакции лежат в основе обнаружения альдегидов? Запишите их уравнения.
- ☐ 4. Какую массу составляет ацетальдегид, полученный из  $44,8 \text{ м}^3$  ацетилен (н. у.), если практический выход его от теоретически возможного составляет 80 %?
- ☐ 5. Назовите основные области применения формальдегида и ацетальдегида и отразите их схемой.
- ☐ 6. В чём заключается общий способ получения альдегидов? Составьте схему этого процесса и дайте к ней пояснения.
- ☐ 7. Вычислите массу формальдегида (н. у.), который необходимо растворить в воде, чтобы получить 1 л раствора формальдегида с плотностью  $1,11 \text{ г/мл}$ , или 36 %-й раствор формальдегида.



- \* 8. Как можно различить растворы глицерина и формальдегида с помощью одного реактива? Представьте проект решения этой экспериментальной задачи.

### Выводы

1. Альдегиды и кетоны — кислородсодержащие соединения, имеющие функциональную карбонильную группу  $>C=O$ .
2. Альдегиды — это производные углеводородов, в молекулах которых карбонильная группа связана как с углеводородным радикалом, так и с атомом водорода, их функциональной группой является альдегидная группа  $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ . Названия альдегидов образуются прибавлением суффикса *-аль*.
3. Представителями альдегидов являются формальдегид (метаналь) и уксусный альдегид (этаналь), представителем кетонов — ацетон (пропанон).
4. Свойства альдегидов обусловлены их строением. Физические свойства зависят от углеводородного радикала и изомерии. Важнейшие химические свойства альдегидов обусловлены функциональной группой. Для альдегидов характерны реакции: окисления, присоединения, замещения, а также полимеризации и поликонденсации.
5. Качественными реакциями на альдегиды являются: реакция «серебряного зеркала», реакция с  $Cu(OH)_2$  и реакция с фуксинсернистой кислотой.
6. Альдегиды широко применяются как растворители, как сырьё для производства пластмасс, лаков и продукции фармацевтической промышленности. Получают альдегиды окислением спиртов из непредельных углеводородов, а поликонденсацией формальдегида получают фенолоформальдегидные пластмассы.

## § 24. Карбоновые кислоты

- ? Какие одноосновные карбоновые кислоты вам известны? Каково их распространение в природе? Наличие каких химических свойств можно ожидать у одноосновных карбоновых кислот? В чём исключительность состава муравьиной кислоты и соответствие общему определению класса карбоновых кислот?

Функциональная группа карбоновых кислот — **карбоксильная группа**  $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ , которая является их главным признаком и определяет их химиче-

ские свойства. Карбоксильная группа может быть рассмотрена как комбинация двух ранее изученных функциональных групп — карбонильной  $>\text{C}=\text{O}$  и гидроксильной  $-\text{OH}$ .

**Органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп, соединённых с углеводородным радикалом, называют карбоновыми кислотами.**

■ Карбоновых кислот много, они давно известны человечеству. Однако большая их часть присутствует в различных природных источниках в очень небольших количествах. Поэтому многие из них были изучены относительно недавно, благодаря использованию новых методов, например метода газожидкостной хроматографии. Так, в 70-х гг. XX в. было известно около 170 карбоновых кислот, а в настоящее время — более 300.

Невозможно и не нужно знать все карбоновые кислоты, но, чтобы не затеряться в их многообразии, обратимся к их классификации.

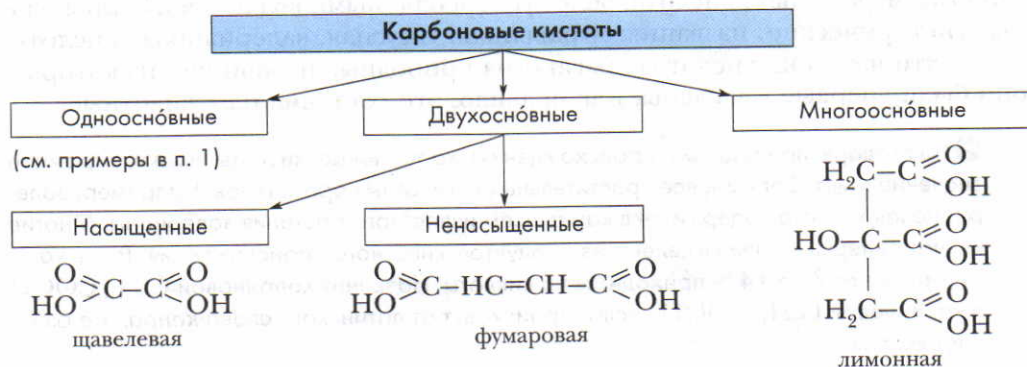
*Классификация карбоновых кислот* строится по двум признакам: 1) по природе углеводородного радикала; 2) по количеству карбоксильных групп (основности).

### Классификация карбоновых кислот

#### 1. По природе углеводородного радикала.



#### 2. По количеству карбоксильных групп (основности).





Наиболее простыми и хорошо изученными из кислот являются *одноосновные предельные насыщенные карбоновые кислоты*.

### Одноосновные насыщенные карбоновые кислоты

**Состав, номенклатура и распространение в природе.** Общая формула предельных одноосновных карбоновых кислот  $R-COOH$ .

По систематической номенклатуре названия этой группы кислот образуются из названий предельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов с добавлением суффикса и окончания *-овая* и слова *кислота*. Например: метановая кислота, этановая кислота и т. д. (табл. 13).

**Таблица 13.** Гомологический ряд одноосновных карбоновых кислот нормального строения

Формула	Название	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура кипения, °С
H-COOH	Муравьиная (метановая)	1,220	100,7
CH <sub>3</sub> -COOH	Уксусная (этановая)	1,049	118,1
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	Пропионовая (пропановая)	0,992	141,4
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	Масляная (бутановая)	0,964	163,5
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	Валериановая (пентановая)	0,939	186,4
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	Капроновая (гексановая)	0,929	205,3
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -COOH	Энантовая (гептановая)	0,910	222
Общая формула $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ или $R-COOH$			

Однако для первых членов гомологического ряда, который начинается метановая (муравьиная) кислота, более употребляемыми являются их тривиальные (исторические) названия: муравьиная, уксусная, валериановая кислоты и т. д. Эти названия кислот указывают на природные источники, из которых они были впервые выделены. Как правило, это растения или животные.

■ Благодаря природному происхождению карбоновые кислоты имеют огромное значение в метаболизме всех растительных и животных организмов. Например, валериановая кислота содержится в корне всем известного растения валерианы. Многие кислоты впервые были выделены из продуктов животного происхождения. Так, в козьем молоке от 7 до 14 % приходится на кислоты. Названия каприновой  $C_9H_{19}COOH$  и каприловой  $C_7H_{15}COOH$  кислот происходят от латинского слова *капра*, что означает «коза».

**Задание.** Проанализируйте содержание таблицы 13. Какие закономерности изменения физических свойств вы обнаружили? Сравните плотность и температуру кипения одноосновных карбоновых кислот и сделайте заключение о влиянии радикала на их физические свойства.

**Физические свойства.** В целом в ряду гомологов с увеличением молекулярной массы уменьшается растворимость в воде и плотность, возрастает температура кипения. Первые три члена гомологического ряда — жидкости, имеющие резкий запах, начиная с масляной кислоты хорошо растворимые в воде — также жидкости, обладающие резким неприятным запахом, но плохо растворимые в воде. Высшие кислоты с числом атомов углерода 10 и более — твёрдые вещества, без запаха, нерастворимые в воде.



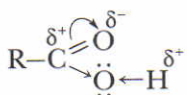
**Лабораторный опыт.** Рассмотрите образцы и познакомьтесь с агрегатным состоянием и с запахами выданных вам муравьиной, уксусной и стеариновой кислот. (Вспомните, как правильно определять запах веществ!)

### Особенности строения карбоновых кислот

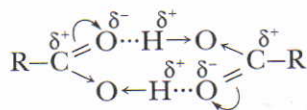
**Проблема.** Почему соединения с группой  $-\text{COOH}$  относятся к кислотам? Ваши гипотезы и доказательства.

В карбонильной, как и в гидроксильной группах, все связи полярны.

■ В карбонильной группе электронная плотность смещена от атома углерода к атому кислорода, поэтому на карбонильном углероде возникает частичный положительный заряд, атом углерода притягивает к себе неподелённую пару электронов атома кислорода гидроксильной группы, обеспечивая устойчивость карбоксилат-аниона  $\text{HCOO}^-$ . В свою очередь, атом кислорода оттягивает на себя электронную плотность связи  $\text{O}-\text{H}$ . В результате атом водорода приобретает повышенную подвижность, что существенно упрощает его отрыв в виде протона:



Усиление полярности связи в гидроксильной группе кислот определяет их способность к образованию более прочных, чем у спиртов, водородных связей. Экспериментально установлено, что кислоты состоят из **димеров** — удвоенных молекул, образованных водородными связями:

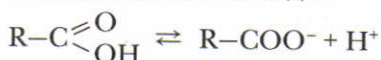




Было обнаружено, что даже в пара́х уксусной кислоты содержится смесь единичных молекул и димеров, а пары муравьиной кислоты образованы исключительно димерами. Энергия каждой водородной связи в димерах составляет около 7 кДж/моль. Следовательно, относительно высокая температура кипения, а также и растворимость в воде первых гомологов карбоновых кислот объясняются их способностью к образованию водородных связей.

**Химические свойства.** Химические свойства карбоновых кислот обусловлены в первую очередь особенностями строения их молекул и функциональных групп. Рассмотрим наиболее характерные свойства карбоновых кислот.

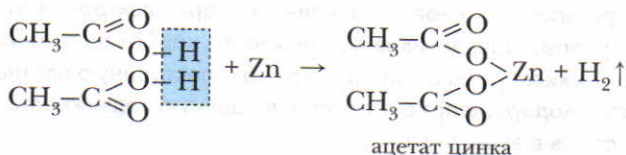
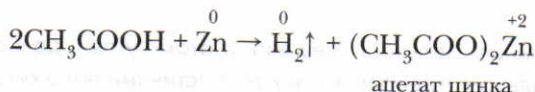
### 1. Диссоциация в воде:



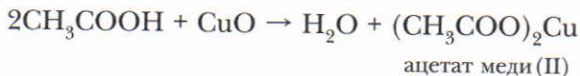
Благодаря наличию в воде иона  $\text{H}^+$  они имеют кислый вкус, изменяют окраску индикаторов и проводят электрический ток. *В водном растворе эти кислоты — слабые электролиты.* С увеличением углеводородного радикала снижается степень диссоциации и сила кислот в разбавленных растворах.

Карбоновые кислоты обладают химическими свойствами, характерными для растворов неорганических кислот, т. е. **взаимодействуют с металлами, их оксидами, гидроксидами и слабыми солями.**

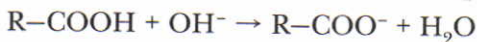
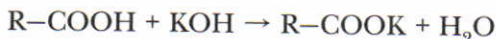
**2. Взаимодействие с металлами** (активными и среднеактивными) с образованием солей:



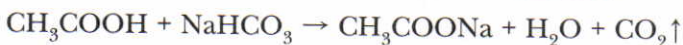
### 3. Взаимодействие с оксидами металлов:



### 4. Взаимодействие со щелочами:



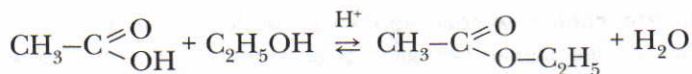
### 5. Взаимодействие с солями слабых кислот:



**Задание.** Запишите ионное уравнение реакции уксусной кислоты с гидрокарбонатом натрия. Как его называют в быту? Что вам известно о практическом применении этой реакции?

**6. Специфическое свойство предельных, карбоновых кислот,** осуществляемое за счёт функциональной группы, — **взаимодействие со спиртами.**

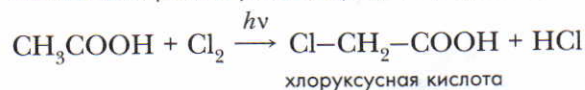
Карбоновые кислоты взаимодействуют со спиртами при нагревании и в присутствии концентрированной серной кислоты (как водоотнимающего средства). При нагревании появляется запах этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата):



Реакция протекает за счёт гидроксильных групп исходных веществ.

**7. Специфическое свойство предельных карбоновых кислот** может проявляться обычно за счёт радикала, например **реакция галогенирования (хлорирования).**

Суть реакции галогенирования кислот состоит в замещении одного или нескольких атомов водорода в углеводородном радикале:



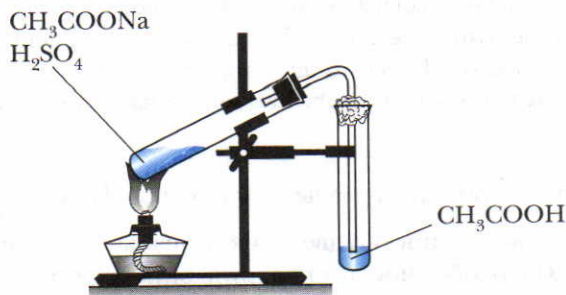
Если в реакционной среде концентрация галогена достаточно высока, реакция галогенирования может продолжаться с замещением второго и третьего атомов водорода. Конечным продуктом хлорирования является **трихлоруксусная кислота.**

Экспериментальные данные подтвердили, что степень диссоциации хлоруксусной кислоты в 88 раз, а трихлоруксусной в 6800 раз выше, чем уксусной.

**Проблема.** Какова причина такого различия в силе кислот? Дайте объяснения.

**Получение карбоновых кислот.** Карбоновые кислоты в промышленности получают окислением предельных углеводородов, спиртов и альдегидов.

В лаборатории уксусную кислоту получают путём нагревания ацетата натрия и раствора серной кислоты (рис. 43).



**Рис. 43.** Прибор для получения уксусной кислоты



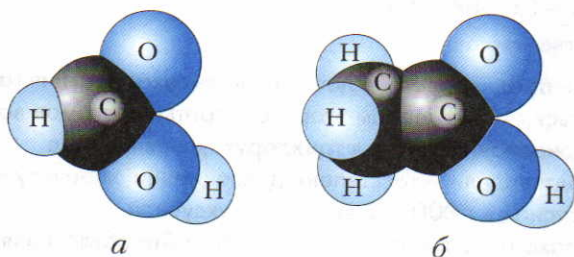
**Задание.** Рассмотрите рисунок 43. Какие вещества являются исходными для получения уксусной кислоты? Как связано со свойствами реагентов и продуктов реакции устройство прибора? Какие правила техники безопасности следует соблюдать при проведении этого опыта? Составьте уравнение реакции получения уксусной кислоты.

### Отдельные представители одноосновных предельных карбоновых кислот. Мыла

**?** Проанализируйте состав муравьиной кислоты. Какие особенности её строения должны существенно сказываться на химических свойствах этого соединения?

Что вам известно из повседневной жизни о карбоновых кислотах?

**Муравьиная кислота** (рис. 44, а) — едкая летучая жидкость с резким неприятным запахом, при попадании на кожу вызывает ожоги. С водой смешивается в любых соотношениях, однако в водном растворе данная кислота является весьма слабым электролитом. Почему?

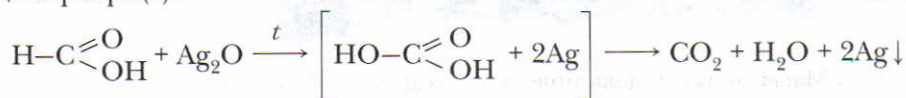


**Рис. 44.** Масштабные модели молекул кислот: а — муравьиной; б — уксусной

■ В старину раздражающее действие муравьиной кислоты использовали для лечения ревматизма и подагры. В современной медицине, а также в домашних условиях её применяют для растираний при ревматизме в виде 1%-го спиртового раствора, который называют муравьиным спиртом (когда-то для его получения муравьёв настаивали на спирту), но чаще используют специальные медицинские препараты и процедуры.

Обратите внимание на состав и строение муравьиной кислоты  $\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$ , в молекуле которой можно «увидеть» в единстве две функциональные группы: альдегидную и карбоксильную. Эта особенность строения определяет двойственность её химических свойств, т. е. позволяют рассматривать её и как кислоту, и как альдегид.

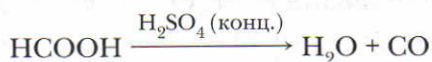
Подобно альдегидам, муравьиная кислота является сильным восстановителем. Например, она восстанавливает серебро из аммиачного раствора оксида серебра (I):



Карбоксильная группа определяет свойства кислот, типичные для представителей данного гомологического ряда.

**Задание.** Запишите уравнения реакций, характеризующих кислотные свойства муравьиной кислоты. Определите типы реакций.

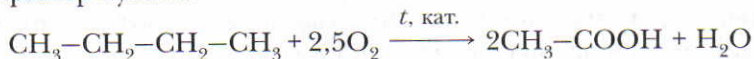
■ При нагревании с концентрированной серной кислотой она разлагается с образованием оксида углерода (II) и воды:



Муравьиная кислота широко применяется для получения сложных эфиров, используемых в парфюмерии, в кожевенном деле (дубление кож), текстильной промышленности (как протрава при крашении), в качестве растворителя и консерванта.

**Уксусная кислота** (рис. 44, б) в виде водных растворов известна человеку с доисторических времен. Концентрированную кислоту путём перегонки винного и древесного уксуса впервые в 1537 г. получил немецкий естествоиспытатель Парацельс. При охлаждении ниже 17 °С чистая кислота превращается в бесцветную кристаллическую массу, похожую на лёд (**ледяная уксусная кислота**). При комнатной температуре — бесцветная прозрачная жидкость.

По объёму производства и широте применения уксусная кислота занимает ведущее место среди прочих органических кислот. Сегодня основным способом её изготовления является каталитическое окисление углеводородов, например бутана:

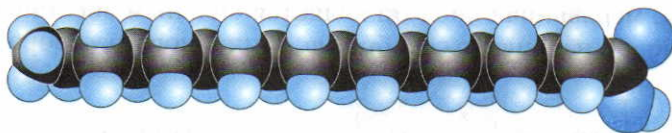


■ Уксусная кислота образуется при брожении с доступом воздуха спиртосодержащих жидкостей (виноградного вина). Под действием фермента бактерий («уксусного грибка») происходит окисление спирта.

Водный раствор (70–80 %) кислоты называется **уксусной эссенцией**, а 3–9 %-й водный раствор — столовым уксусом. Эссенция нередко используется для получения уксуса в домашних условиях путём разведения. Следует знать, что эссенция требует большой аккуратности при использовании, поскольку вызывает серьёзные ожоги кожи и слизистых оболочек.

На протяжении столетий уксусную кислоту получали в результате процессов брожения. Этот способ используется и сегодня в производстве пищевого уксуса. В промышленности уксусную кислоту получают сухой перегонкой древесины. Но большую





**Рис. 45.** Масштабная модель молекулы стеариновой кислоты

часть уксусной кислоты синтезируют из других видов сырья. Уксусную кислоту для технических целей получают каталитическим окислением бутана кислородом воздуха.

**Масляная кислота** содержится в коровьем масле в составе сложных эфиров, обладает резким, очень неприятным запахом.

**Пальмитиновая**  $C_{15}H_{31}COOH$  и **стеариновая**  $C_{17}H_{35}COOH$  кислоты (рис. 45) представляют собой наиболее распространённые в природе *высшие предельные (жирные) карбоновые кислоты*. Их природным источником служат жиры. Так, пальмитиновую кислоту получают из пальмового масла, содержащегося в плодах кокосового ореха (масло содержит до 35–40 % пальмитиновой кислоты). Название стеариновой кислоты происходит от греч. *stear* — «сало», «жир».

■ В 1825 г. выдающиеся французские учёные М.-Э. Шеврель и Ж.-Л. Гей-Люссак получили патент на производство стеариновых свечей. Последние обладали важными преимуществами перед их предшественниками — сальными свечами (раньше использовали восковые, но они всегда были очень дороги!). Стеариновые свечи экономичнее, они давали яркое пламя и образовывали значительно меньше копоти. Хорошо известные сегодня парафиновые свечи появились позднее, в XX в., в результате разработки способов использования продуктов нефтепереработки.

По физическим свойствам эти кислоты — нерастворимые в воде твёрдые вещества белого цвета, жирные на ощупь. Они взаимодействуют с водными растворами щелочей и карбонатов с образованием солей:



**Мыла — это натриевые и калиевые соли жирных кислот.**

Натриевые и калиевые соли (рис. 46) высших жирных кислот (преимущественно стеариновой и пальмитиновой) хорошо растворяются в воде, обладают моющим действием и составляют основу твёрдого (натриевые соли) или жидкого (калиевые соли) мыла. Именно поэтому эти соли и называют *мылами*.

Однако эти мыла плохо моют в жёсткой воде и имеют щелочной характер, что отрицательно влияет на кожу и некоторые ткани человека. Поэтому в настоящее время интенсивно развивается производство синтетических моющих средств (СМС) – стиральных порошков «Тайд», «Лоск» и других с хорошими моющими качествами даже при использовании в жёсткой воде, не оказывающих вредное воздействие на кожу; различного туалетного мыла с нейтральным рН и смягчающими компонентами и др.

Карбоновые кислоты – слабые электролиты. Их соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, подвергаются гидролизу, *водные растворы мыла имеют слабощелочную реакцию.*



**Проблема.** Как известно, стирка с помощью мыла в жёсткой, и тем более морской воде сопряжена с некоторыми трудностями. Как это объяснить?

■ Лишь в 1688 г. (до этого мыло было большой редкостью!) первым министром Людовика XIV была разработана система производства мыла, которая сохранялась на протяжении долгого времени (рис. 47). Великий немецкий химик Ю. Либих говорил, что культура нации определяется количеством потребляемого ею мыла. Сегодня наряду с мылом существует множество хозяйственных и косметических средств. Однако мыла производится много. Часть его получают из природных жиров.

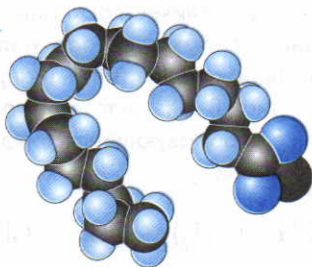


Рис. 46. Масштабная модель молекулы стеарата натрия

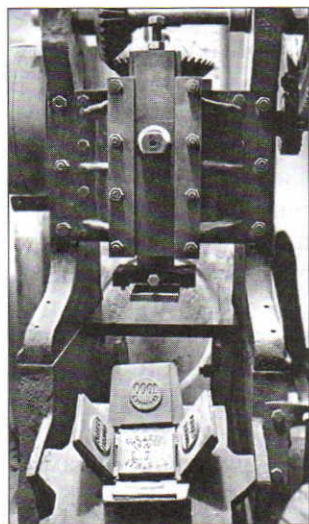
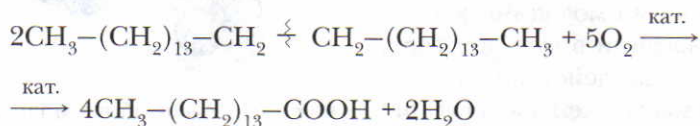


Рис. 47. Образцы старинного мыла в Музее мыла во Франции



Большое количество жирных кислот, необходимых для изготовления мыла, в современной промышленности получают из парафина. Для этого парафин плавят и в присутствии катализатора (например, соединений марганца) окисляют, создавая ток воздуха. В результате крупные молекулы углеводородов расщепляются в любой точке, а образующиеся при этом концевые метиленовые группы окисляются в карбоксильные:



В этом промышленном процессе образуется смесь различных кислот, которые подвергаются разделению. Далее синтетические кислоты превращают в соли и используют для получения различных сортов мыла.

Основными недостатками мыла являются щелочной характер раствора и то, что оно плохо моет в жёсткой воде. Поэтому в XX в. разработаны различные синтетические моющие средства (СМС), имеющие совершенно иную химическую природу.

**Основные понятия.** Номенклатура • Гомологический ряд • Строение молекул • Карбоксильная группа • Муравьиная кислота • Уксусная кислота • Уксусная эссенция • Жирные кислоты • Мыла

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Назовите основные закономерности изменения физических свойств карбоновых кислот в гомологическом ряду и дайте им объяснение.
- 2. Составьте структурные формулы муравьиной, уксусной, хлоруксусной кислот и укажите смещение электронной плотности в их молекулах.
- 3. Приведите примеры реакций, с помощью которых можно получить пропионовую кислоту, и укажите условия их протекания.
- 4. Калиевые соли высших жирных кислот называются жидким мылом. Составьте уравнения реакций получения жидкого мыла.
- 5. Сколько граммов 75 %-й уксусной эссенции потребуется для приготовления 150 г 3 %-го уксуса, использующегося для приготовления салатов?
- \* 6. Если дома есть морская соль, проведите несложный домашний эксперимент. Растворите столовую ложку соли в тёплой воде, хозяйственным мылом хорошо намыльте носовой платок и постирайте его в полученном растворе. Что наблюдается?
- \* 7. Составьте схему генетической связи между углеводородами, спиртами, альдегидами и карбоновыми кислотами.

## Выводы

1. Карбоновые кислоты — это производные углеводов, содержащие в своём составе одну или несколько карбоксильных групп, связанных с углеводородным радикалом.
2. Многообразие органических кислот обусловлено наличием разного числа карбоксильных групп, разной природой углеводородных радикалов (предельные, непредельные, ароматические и др.).
3. Органические кислоты очень широко распространены в природе и выполняют широкий спектр функций в клетках живых организмов — от источника энергии до строительного материала клеток.
4. Подавляющее число органических кислот (растворимых в воде) — слабые электролиты.
5. Наряду с *общими* химическими свойствами, присущими неорганическим кислотам, карбоновые кислоты проявляют *специфические* свойства, зависящие от углеводородного радикала, как следствие взаимного влияния атомов (и их групп) в молекуле.
6. Между классами кислородсодержащих соединений существует генетическая связь.

## Краткие сведения о некоторых двухосновных, ароматических и прочих карбоновых кислотах

(Дополнительный материал к § 24)

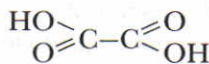
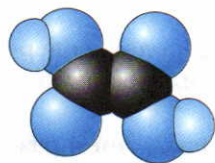
Классификация карбоновых кислот, представленная в начале параграфа, отражает лишь основные их группы и не включает многие другие. Рассмотрим некоторые из них.

К числу двухосновных карбоновых кислот относятся *щавелевая* ( $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ) (рис. 48), *малоновая* ( $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ), *янтарная* ( $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) и др. Взаимное влияние карбоксильных групп облегчает отщепление протона. Поэтому двухосновные кислоты сильнее одноосновных. Наиболее сильная среди них — щавелевая. Это одна из самых распространённых в природе кислот, она входит в состав клеточного сока многих растений. Янтарную кислоту получают перегонкой отходов янтаря (рис. 49).

*Молочная кислота (2-гидроксипропионовая)* —  $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$  — является представителем *оксикарбоновых кислот* (содержащих одновременно карбоксильную и гидроксильную группы). Широко распространена в природе. Она является твёрдым веществом при комнатной температуре, но обладает хорошей растворимостью за счёт способности к образованию водородных связей.

Свежее молоко быстро населяется молочнокислыми бактериями, расщепляющими лактозу (молочный сахар). Бактерии выделяют молочную кислоту, а молоко под влиянием накапливающейся кислоты свёртывается. Этот процесс лежит в основе производства молочнокислых продуктов. Молочная кислота придаёт острый вкус как скисшему молоку, так и другим продуктам: солёным огурцам, квашеной капусте и т. п.

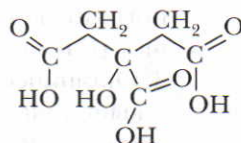




**Рис. 48.** Модель молекулы и структурная формула щавелевой кислоты

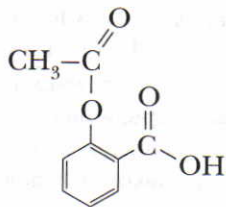
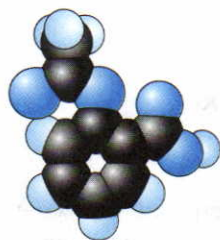


**Рис. 49.** Янтарь — как основа получения янтарной кислоты



**Рис. 50.** Модель молекулы и структурная формула лимонной кислоты

Молочная кислота в организме человека образуется при расщеплении глюкозы и является источником энергии. Например, сердце получает энергию, необходимую для жизнедеятельности, за счёт окисления молочной кислоты.




**Рис. 51.** Модель молекулы и структурная формула ацетилсалициловой кислоты

К **двухосновным оксикарбоновым кислотам** относятся **яблочная** (содержится в яблоках, виноградном соке, незрелой рябине, клюкве, малине), **винная** и др.

**Лимонная кислота** является типичной **трёхосновной оксикарбоновой кислотой** (рис. 50). Она содержится в лимонах, смородине, крыжовнике, свекольном соке. Лимонную кислоту применяют в пищевой промышленности. В незрелых плодах концентрация органических кислот выше.

Среди **ароматических карбоновых кислот** (одно- и многоосновных ароматических соединений) известна

**бензойная кислота**  **COOH**, а также **ацетилсалициловая кислота** (рис. 51).

Это известный вам лекарственный препарат аспирин. Он синтезирован в 1899 г. и широко используется при головных болях, а также в качестве жаропонижающего средства. Вместе с лимонной кислотой и питьевой содой он входит в состав лимонада и других напитков.

## Практическая работа № 2

### Получение карбоновых кислот в лаборатории и изучение их свойств (на примере уксусной кислоты)

**Цель работы:** получить карбоновые кислоты и изучить их свойства.

**Оборудование:** металлический штатив с лапкой; спиртовка, газоотводная трубка с пробкой; пробирки, ватный тампон, речной песок.

**Реактивы:** ацетат натрия или калия; раствор серной кислоты (1:1 или 1:2); лакмус; магний (порошок), цинк (гранулы); растворы лакмуса, гидроксида натрия, карбоната натрия, хлорида железа (III).

#### Последовательность выполнения работы

**1. Получение уксусной кислоты.** Повторите правила техники безопасности при работе с кислотами. Соберите прибор для получения уксусной кислоты, как показано на рисунке 52. В пробирку поместите 1 г ацетата натрия (0,6 г ацетата калия), добавьте немного речного песка для равномерного кипения и прилейте 1 мл серной кислоты. Конец газоотводной трубки опустите на дно второй пробирки (приёмника), прикрыв её отверстие влажным ватным тампоном. Осторожно нагревайте смесь до её вспенивания. Соберите около 1 мл концентрированной уксусной кислоты и прекратите нагревание. (Прежде чем прекратить нагревание, следует отделить пробирку с собранной кислотой от прибора! Объясните, почему это важно.)

**2. Изучение свойств уксусной кислоты.** Проанализируйте ту часть рисунка, в которой показана схема выполнения опытов. Сформулируйте и запишите в тетрадь цель и план выполнения каждого из опытов. Составьте соответствующие уравнения реакций (в молекулярной и ионной форме). Выполните опыты и запишите признаки наблюдаемых превращений.

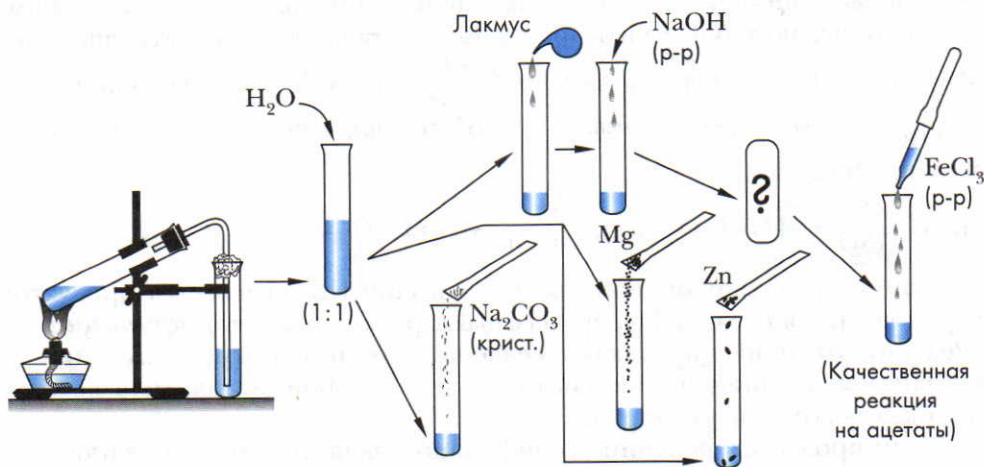


Рис. 52. Последовательность выполнения опытов



В первую пробирку (к полученному в результате реакции нейтрализации раствору ацетата натрия) добавьте 2–3 капли раствора хлорида железа (III). Образование растворимого комплексного соединения железа красного цвета свидетельствует о протекании качественной реакции на соль уксусной кислоты. Разберите прибор, в котором была получена уксусная кислота.

### ■ 3. Дополнительные экспериментальные задания

**Качественная реакция для распознавания салициловой кислоты.**

К 1 мл раствора салициловой кислоты добавьте 2–3 капли раствора хлорида железа (III). Приобретение раствором интенсивно-фиолетовой окраски доказывает наличие в молекулах салициловой кислоты фенольной группы.

**Экспериментальные задачи.**

- В пронумерованных пробирках содержится следующий набор веществ: олеиновая кислота, пальмитиновая кислота, глицерин, слабый раствор формальдегида. Определите каждое из предложенных веществ.
- В двух пробирках находятся растворы муравьиной и уксусной кислот. Предложите и осуществите план их определения.
- В четырёх пронумерованных пробирках находятся растворы глицерина, этанола, ацетата натрия и уксусной кислоты. Определите содержимое каждой пробирки.

## § 25. Сложные эфиры карбоновых кислот

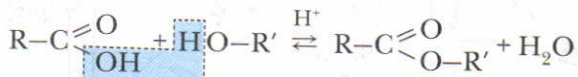


Какие органические соединения называются сложными эфирами?

Какая реакция называется реакцией этерификации? Приведите пример и запишите уравнение.

**Сложные эфиры** являются важнейшими производными карбоновых кислот, которые можно получить при взаимодействии этих кислот со спиртами.

Общая формула сложных эфиров  $R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OR' \end{smallmatrix}$ , а их функциональная группа  $-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OR' \end{smallmatrix}$  – *алкилкарбоксилатная*. В общем виде реакцию их получения можно представить так:

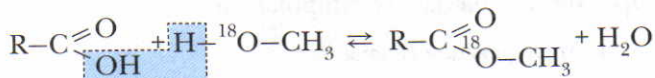


Реакции между карбоновой кислотой и спиртом, основным продуктом которой является сложный эфир, называют реакциями **этерификации**.

Реакции этого вида протекают медленно, поэтому их проводят в присутствии сильных неорганических кислот, обычно серной. Каталитическое действие оказывают ионы водорода.

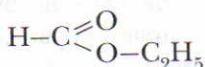
Другим продуктом реакции этерификации является вода, образующаяся за счёт гидроксильной группы кислоты и водорода группы  $-OH$  спирта.

■ Учитывая особенности строения карбоксильной группы, следовало бы ожидать, что от молекулы кислоты будет отщепляться наиболее подвижный протон, а спирт, в свою очередь, будет предоставлять всю гидроксигруппу. Однако эксперимент убедительно показал, что это не так. Механизм этой реакции был изучен с помощью **метода меченых атомов**. В специально проведённых экспериментах использовался метанол, молекулы которого содержали изотоп кислорода  $^{18}\text{O}$ . Было обнаружено, что тяжёлый атом кислорода в результате реакции оказался не в молекулах воды, а вошёл в состав образующегося сложного эфира:

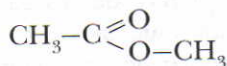


Итак, при взаимодействии органической кислоты со спиртом гидроксильная группа отщепляется от кислоты, а водород — от спирта.

**Номенклатура и изомерия.** Названия сложных эфиров производятся от названий образовавших их кислот и спиртов, например:



этиловый эфир муравьиной кислоты, или этилформиат



метиловый эфир уксусной кислоты, или метилацетат

Сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам с тем же числом углеродных атомов.

**Задание.** Напишите структурные формулы метилформиата, метилацетата и пропионовой кислоты. Укажите, к каким классам органических веществ они относятся.

**Физические свойства.** Сложные эфиры низших карбоновых кислот — летучие жидкости или твёрдые вещества, плохо растворяющиеся в воде, с приятным запахом, легче воды (например, плотность изоамилацетата —  $0,876 \text{ г/см}^3$ ) (табл. 14). Сложные эфиры *высших спиртов и карбоновых кислот* — твёрдые, воскоподобные вещества.

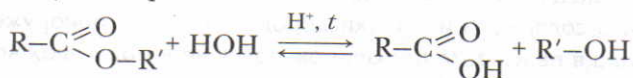
**Таблица 14.** Физические свойства некоторых сложных эфиров

Название	Температура кипения, °C	Запах	Основные области применения
Этилформиат	54,3	Запах рома	Для изготовления искусственных эссенций, используемых в производстве фруктовых вод, кондитерских изделий, косметических средств, отдушек для препаратов бытовой химии
Амилформиат	86	Запах вишни	
Этилацетат	77,1	Запах свежести	
Изоамилацетат	142	Запах яблока (груши)	

**Химические свойства.** Функциональная группа сложных эфиров  $-\text{C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{array}$  характеризуется наличием в ней карбонильной группы  $>\text{C}=\text{O}$ , которая и опре-



деляет химические свойства, сходные со свойствами альдегидов и карбоновых кислот. **Гидролиз (омыление)** является наиболее характерной реакцией сложных эфиров. При нагревании эфира в присутствии неорганической кислоты и воды происходит его расщепление по месту связи С—О на кислоту и спирт:



Гидролиз — реакция, противоположная этерификации:

реакция этерификации (прямая)

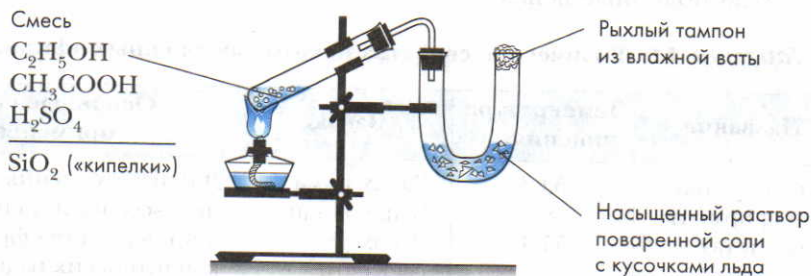
**Карбоновая кислота + спирт  $\rightleftharpoons$  сложный эфир + вода**

реакция гидролиза сложного эфира (обратная)

■ Ионы водорода катализируют как эфиробразование, так и гидролиз эфира. Химическое равновесие наступает тогда, когда скорость прямой реакции будет равна скорости обратной. Гидролиз сложных эфиров может катализироваться не только кислотой, но и основанием, т. е. проходить в щелочной среде. Такой гидролиз называется **омылением**, так как в результате такого гидролиза эфиров образуются мыла — натриевые и калиевые соли эфирных кислот.

### Задания.

1. Предложите возможные способы смещения равновесия данной реакции.
2. На рисунке 53 представлен прибор для получения сложного эфира. Объясните особенности его устройства на примере получения этилацетата, учитывая, что нагревание ведётся на очень слабом пламени, и в насыщенном растворе поваренной соли этилацетат не растворяется.



**Рис. 53.** Прибор для получения этилацетата

**Распространение в природе.** Сложные эфиры широко распространены в природе. Ароматы цветов, ягод, плодов и других частей растений обуслов-



**Рис. 54.** Получение эфирных масел — важнейшее производственное звено парфюмерной промышленности (Грасс — ведущий парфюмерный центр Франции, известный с XV в.)

лены присутствием в них сложных эфиров. Последние являются ведущими составными частями **эфирных масел**. Эфирными маслами называют летучие вещества, которые можно выделить из определённого вида растений. Некоторые сложные эфиры в виде фруктовых и растительных эссенций используются для приготовления напитков, кондитерских изделий, парфюмерной продукции (рис. 54).

**Основные понятия.** Сложные эфиры • Номенклатура • Изомерия  
• Этерификация • Гидролиз • Эфирные масла • Мыла

#### Вопросы и задания

- 1. Составьте уравнения реакций получения метилового эфира пропионовой кислоты, изоамилового эфира уксусной кислоты.
- ▲ 2. Охарактеризуйте химические свойства сложных эфиров.
- 3. Определите количество вещества изоамилового эфира муравьиной кислоты, которое можно получить из 120 г 20 %-й кислоты и необходимого количества спирта, если выход составит 68 % от теоретически возможного.
- 4. Составьте графический конспект, раскрывающий и иллюстрирующий распространение в природе эфирных масел.
- \* 5. Пользуясь Интернетом, составьте web-страницу о применении сложных эфиров в медицине, парфюмерии, пищевой промышленности (по выбору).



Вы изучили многие органические соединения.

В органической химии имеется множество соединений, содержащих кроме атомов углерода, водорода и кислорода ещё и атомы азота. К азотсодержащим соединениям относятся амины, аминокислоты, нитросоединения, многие гетероциклические соединения и др. Многообразие органических азотсодержащих соединений связано с большим числом степеней окисления атома азота в его соединениях. Важными для человека азотсодержащими производными углеводов являются амины, изучить которые вам предстоит в данной главе.

## § 26. Амины. Общая характеристика класса



Что вам известно об азотсодержащих соединениях?  
Какие степени окисления проявляет азот в соединениях?

**Состав аминов.** Само название этих соединений говорит о связи их с аммиаком.

**Амины — это производные аммиака, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы.**

Примеры аминов:  $R-NH_2$ ,  $H_2N-R-NH_2$ ,  $R-NH-R$ ,  $R_3N$ .

**Важнейшие представители аминов.** Метиламин  $CH_3NH_2$  (первичный амин) и диметиламин  $H_3C-NH-CH_3$  (вторичный амин) — бесцветные газы, хорошо растворимые в воде, с резким запахом аммиака. Они используются в органическом синтезе для получения красителей, лекарств и других соединений.

Функциональная группа первичных аминов  $-NH_2$  называется **аминогруппой** (некоторые смешанные амины содержат ещё и другие функциональные группы).

■ Амины встречаются в природе, например, метиламин  $CH_3-NH_2$  и триметиламин  $(CH_3)_3N$  содержатся в некоторых растениях. Амины известны как соединения, обладающие высокой физиологической активностью, как компоненты лекарственных препаратов, ядов, наркотических веществ. Учитывая наличие группы  $-NH_2$ , можно предположить химическое сходство аминов с аммиаком. Азот в составе группы  $-NH_2$  имеет степень окисления  $-3$ , т. е. находится в восстановленной форме.

В то же время амины, как и другие классы соединений, являются производными углеводов.

**Амины — это производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппу.**

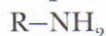
Именно с трёх позиций, т. е. с учётом *характера функциональной группы, характера радикала* и их *взаимного влияния* друг на друга, мы и будем рассматривать амины.

**?** Вспомните классификацию кислородсодержащих функциональных производных углеводов.

### Классификация аминов

1. По *числу атомов водорода* аммиака, замещённых на углеводородный радикал, различают амины первичные, вторичные, третичные:

#### Первичные



метиламин

#### Вторичные



диметиламин

#### Третичные



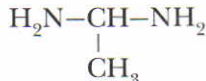
триметиламин

2. По *числу аминогрупп* в молекуле амины делят на *моноамины, диамины* и *триамины*:

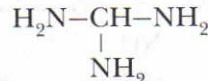
#### Моноамины



#### Диамины



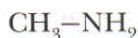
#### Триамины



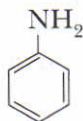
3. В зависимости от *характера углеводородных радикалов* различают три группы аминов:

#### Алифатические

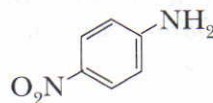
(предельные  
и непредельные)



#### Ароматические

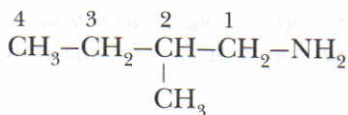


#### Смешанные



**Номенклатура и изомерия аминов.** Для названия аминов используют рациональную номенклатуру и IUPAC. В соответствии с правилами рациональной номенклатуры названия аминов образуются путём добавления слова **«амин»** к названиям углеводородов. Например,  $CH_3-NH_2$  называется метиламином,  $CH_3-CH_2-NH_2$  — этиламином и т. д. По номенклатуре IUPAC соединение  $CH_3-NH_2$  называется аминометан,  $CH_3-CH_2-NH_2$  — аминоэтан. В случае более сложных углеводородных радикалов по правилам номенклатуры IUPAC рекомендуется за основу брать название наиболее длинной углеводородной цепи молекулы амина:





2-метилбутиламин-1

Для давно известных и широко применяемых аминов на практике используются тривиальные названия: например,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  чаще называют *анилином*.

**Проблема.** Присуща ли аминам изомерия? Дайте аргументированный ответ.

■ Как и у других функциональных производных углеводородов (спиртов, альдегидов, карбоновых кислот и др.), у аминов также имеет место изомерия: 1) изомерия углеродного скелета; 2) изомерия положения функциональной (амино-) группы.

**Задание.** Напишите формулы возможных изомеров вещества с формулой  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ .

Мы будем изучать прежде всего *первичные предельные амины*.

### Гомология аминов

Подобно тому, как выводилась общая формула гомологического ряда одноатомных спиртов, выведем гомологический ряд первичных предельных аминов, называя их по более удобной в данном случае рациональной номенклатуре:

$\text{CH}_3\text{NH}_2$  — метиламин;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  — этиламин;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  — пропиламин;

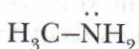
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  — бутиламин и т. д.

Общая формула предельных первичных аминов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ .

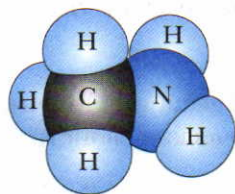
**Состав и строение аминов.** Особенности строения предельных аминов следует рассматривать в сравнении со строением аммиака и углеводородов, производными которых амины являются.

*Структура молекул аминов очень сходна со структурой молекулы аммиака.*

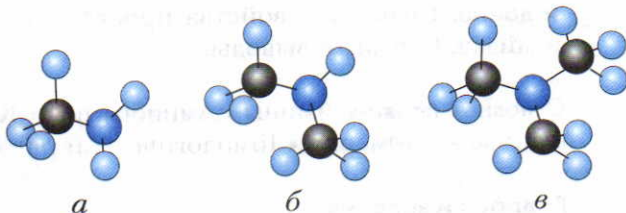
■ Атом азота в аминогруппе, как и в молекуле аммиака, находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. На одной из гибридных орбиталей атома азота имеется неподелённая пара электронов, способная к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. При замещении атомов водорода в молекуле аммиака на углеводородный радикал эта неподелённая пара электронов у атома азота сохраняется. Например:



Молекула амина имеет пирамидальную форму (рис. 55).



**Рис. 55.** Масштабная модель молекулы метиламина



**Рис. 56.** Шаростержневые модели молекул:  
а — метиламина; б — диметиламина; в — триметиламина

Рассмотрите шаростержневые модели молекул простейших первичных, вторичных и третичных алифатических аминов (рис. 56). Что общего в их строении?

**Физические свойства аминов.** Эти свойства определяются составом и строением аминов. Они являются производными аммиака, поэтому их физические свойства прежде всего обусловлены функциональной аминогруппой  $\text{—NH}_2$ . Так, простейшие алифатические амины (метиламин, этиламин, диметиламин) — *газообразные вещества*, хорошо растворимы в воде, запах низших аминов напоминает запах аммиака. Средние амины — *жидкости* с низкой температурой кипения, с характерным «рыбным» запахом. Амины с большим числом атомов углерода, начиная с  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ , — *твёрдые вещества*, без запаха.

**Проблема.** В чём причина хорошей растворимости этих аминов в воде? Итак, молекулы аминов, растворяясь в воде, образуют водородные связи. Амины *растворимы и в органических полярных растворителях*.

Вы уже знаете, что физические свойства гомологов закономерно изменяются с увеличением их молекулярной массы.

По мере роста углеродного скелета молекул аминов уменьшается их растворимость в воде. С ростом молекулярной массы увеличивается температура кипения и другие физические константы (табл. 15).

**Таблица 15.** Физические свойства аминов

Формула	Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	Метиламин	−92,5	−6,5	0,769 (−70°)
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Диметиламин	−96,0	+7,4	0,680
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Триметиламин	−124,0	+3,5	0,662
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	Этиламин	−80,6	+16,6	0,706
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	Пропиламин	−83,0	+48,7	0,719
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	Бутиламин	−50,0	+78,0	0,742
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Анилин	−6,2	+184,4	1,022



**Задание.** Сравните свойства простейших аминов со свойствами аммиака. Сделайте выводы.

**Основные понятия.** Амины • Аминогруппа • Классификация • Номенклатура • Изомерия • Гомологический ряд • Физические свойства

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте определение аминов. Производными каких веществ они являются?
- 2. Напишите структурные формулы метиламина, диметиламина и триметиламина, укажите различия в смещении электронной плотности в молекулах данных веществ.
- 3. На какие группы можно классифицировать амины, по каким признакам? Приведите примеры аминов, относящихся к разным группам.
- 4. Напишите структурные формулы изомерных алифатических аминов, имеющих состав  $C_3H_5N$ , и назовите их по системе IUPAC.
- 5. Как объяснить, что аммиак и низшие амины предельного ряда хорошо растворимы в воде?
- 6. Чем объяснить, что температура кипения жидких аминов заметно превышает температуру кипения алканов со сходной молекулярной массой?

## § 27. Химические свойства, получение и применение простых аминов. Анилин

- ? Какие химические реакции характерны для аммиака и бензола? Запишите уравнения и укажите условия протекания этих процессов.

**Химические свойства аминов.** Химические свойства аминов обусловлены: а) строением их молекул; б) энергией связи их атомов; в) взаимным влиянием атомов и их групп (функциональной группы и радикала). Приведём значения энергии важнейших видов химической связи аминов (табл. 16).

**Задание.** Проанализируйте данные таблицы 16. Какие выводы можно сделать на их основе?

**Химические свойства аминов во многом определяются их функциональной группой  $-NH_2$ . Следовательно, амины сходны с аммиаком. Амины также являются производными углеводородов, следовательно, проявляют и сходные с ними свойства.**

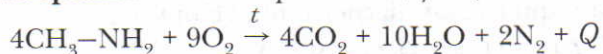
**Проблема.** Исходя из особенностей строения функциональной группы, предположите, какие химические свойства способны проявлять амины.

Таблица 16. Энергия важнейших видов химической связи аминов

Амины	Энергия связи, кДж/моль	
	C—N	N—H
CH <sub>3</sub> —NH <sub>2</sub>	330,5	364,0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>	326,3	401,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —NH <sub>2</sub>	412,1	330,5

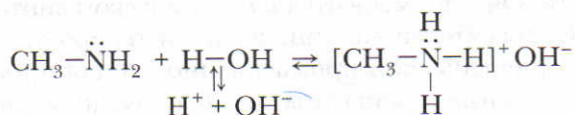
Химические свойства аминов можно разделить на следующие группы.

1. Аминам, как и большинству органических соединений, свойственна **реакция горения**. Амины горят на воздухе (аммиак горит в атмосфере кислорода):

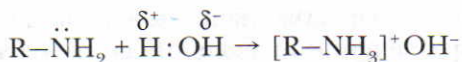


2. **Взаимодействие аминов с водой**. Как и аммиак, амины обладают основными свойствами. Растворимые амины — более сильные основания, чем аммиак.

Как *органические основания* амины изменяют окраску индикаторов (лакмуса, фенолфталеина), так как в растворах аминов имеются анионы OH<sup>−</sup>. Они образуются при взаимодействии аминов с водой. Например:

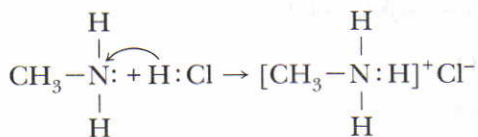


или в общем виде:



■ Образование новой N—H связи осуществляется по **донорно-акцепторному механизму**, где атом азота — донор, предоставляющий свою неподелённую пару электронов в общее пользование, а протон (ион водорода) — акцептор, принимающий эту пару на свою свободную s-орбиталь.

3. **Взаимодействие аминов с кислотами**. Как и другие основания, практически все амины реагируют с кислотами. При взаимодействии метиламина с соляной кислотой образуется соль — хлоридметиламин (его образование подобно образованию NH<sub>4</sub>Cl):



метиламин

хлорид метиламмония



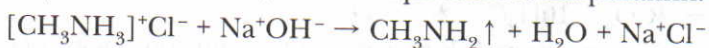
Подобным образом взаимодействуют амины и с другими кислотами (серной, уксусной, фосфорной и др.). В результате этой реакции образуются **соли аминов**.

■ Соли аминов являются ионными соединениями, поэтому имеют высокую температуру плавления, хорошо растворимы в воде.

Хорошая растворимость солей аминов в воде по сравнению с самими аминами, которые не все растворимы, учитывается в производстве лекарств: чаще используются соли, так как организм человека усваивает их легче, чем сами амины.

**Задание.** Вспомните качественную реакцию на соли аммония, запишите уравнение реакции.

Амины из их солей можно выделить (как и аммиак из солей аммония), действуя на эти соли щелочами при слабом нагревании. Например:



**Эта реакция является качественной на соли аминов.**

Амины широко распространены в природе. Их много в белковых пищевых продуктах. Например, триметиламин содержится в сельди. Он играет важную роль в биохимических процессах в организме человека.

**Применение и получение аминов.** Ароматические амины широко используются в химической промышленности. Они применяются в органическом синтезе как исходное сырьё для получения красителей, пестицидов и других продуктов.

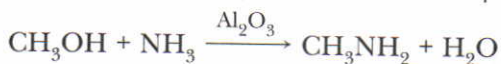
Применяют амины и в фармацевтической промышленности для производства лекарственных средств, например аминазина, антигистаминных препаратов (снижающих секрецию соляной кислоты в желудке).

Наиболее распространённым сырьём служит анилин, из которого производят анилиновые красители, лекарственные вещества (например, сульфаниламидные препараты, применяющиеся при лечении инфекционных заболеваний — ангины, менингита, дизентерии и др., а также анестезин, новокаин), взрывчатые вещества, высокомолекулярные соединения и другие важнейшие для человека вещества.

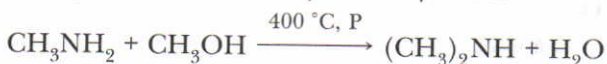
Анилин сыграл огромную роль в создании анилиноокрасочной промышленности.

■ **Промышленное получение алифатических аминов.** Некоторые первичные алифатические амины получают восстановлением нитроалканов, т. е. производных углеводородов, содержащих нитрогруппу  $-\text{NO}_2$ .

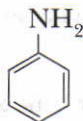
Метиламин и этиламин получают из смеси спирта и аммиака, пропуская её под давлением над поверхностью катализатора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.):



Из первичных аминов получают вторичные:



**Анилин.** Важнейшим представителем простейших ароматических аминов является **анилин**, или **фениламин**  $C_6H_5-NH_2$ . Структурная формула анилина:



Анилин — простейший из ароматических аминов. В обычных условиях анилин — бесцветная маслянистая жидкость, с характерным запахом, малорастворимая в воде,  $t_{\text{кип}} = 184^\circ\text{C}$ .

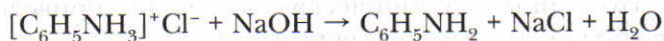
**Анилин ядовит! Работать с ним и его раствором следует осторожно, после работы необходимо хорошо вымыть руки.**

**Химические свойства анилина.** Наряду с общими химическими свойствами алифатических аминов его свойства имеют существенные отличия, обусловленные ароматическим фенильным радикалом. Углеводородный радикал оказывает сильное влияние на функциональную группу и на свойства амина в целом. Но свойства амина также зависят от его функциональной группы. Поэтому анилин обладает *химическими свойствами алифатических аминов*, т. е. является органическим основанием, но его основные свойства под влиянием радикала фенила выражены значительно слабее, чем у алифатических аминов. Анилин не изменяет окраску индикаторов и почти не взаимодействует с водой.

1. Так же, как и другие амины, анилин является органическим основанием. Анилин вступает в реакции с кислотами:



Если на раствор соли — хлорида фениламмония — подействовать щёлочью, снова образуется анилин. Следовательно, амины можно получить из их солей в реакциях, обратных реакциям их получения, а именно действуя на соли аминов щелочами:



Однако под влиянием бензольного кольца основные свойства аминогруппы ослабевают. В отличие от алифатических аминов анилин реагирует лишь с сильными кислотами.

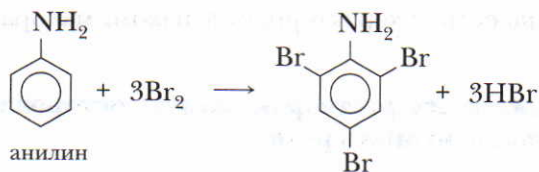
**Проблема.** Почему анилин — менее сильное основание, чем алифатические амины?

2. Анилин в отличие от алифатических аминов взаимодействует с бромной водой. Это свойство обусловлено радикалом, но эта реакция протекает значительно легче, чем у бензола.



■ Так же, как и в случае фенола, где группа  $-\text{OH}$  оказывает значительное влияние на бензольное кольцо, у анилина на бензольное кольцо воздействует аминогруппа  $-\text{NH}_2$ . Под её влиянием увеличивается электронная плотность в бензольном кольце, особенно в орто- и пара-положениях (2,4,6). В этих положениях и происходит замещение атомов водорода бензольного кольца на атомы брома.

Реакция взаимодействия анилина с бромной водой протекает так же, как у фенола, т. е. следующим образом:



2,4,6-триброманилин

**3. Анилин легко окисляется.** При действии на анилин *хлорной извести* (окислитель) наблюдается фиолетовое окрашивание, это *качественная реакция на анилин*.

При действии на анилин *хромовой смеси* ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) вначале образуется промежуточное тёмно-зелёное соединение, которое затем переходит в *чёрный анилин*, используемый в качестве красителя — анилинового чёрного.

Свойство анилина легко окисляться лежит в основе производства анилиновых красителей.

**Основные понятия.** Химические свойства алифатических аминов

- Амины — органические основания
- Соли аминов
- Взаимное влияние атомов в молекулах аминов
- Особенности химических свойств амина
- Алифатические амины
- Анилин
- Получение и применение аминов

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие типы реакций характерны для аминов?
- 2. Напишите уравнения реакций этиламина с водой и уксусной кислотой. При каких условиях протекают эти реакции, каковы их продукты?
- 3. Докажите, что амины — органические основания, приведите необходимые аргументы и уравнения реакций.
- ▲ 4. Запишите уравнения реакций, отражающих химические свойства метиламина, сравните их со свойствами аммиака. Сделайте выводы.
- 5. В каких реакциях участвует анилин? Как объяснить отличия условий этих реакций от условий реакций алифатических аминов?
- \* 6. Составьте схему или таблицу, отражающие важнейшие сферы применения алифатических аминов, а также причинно-следственные связи между свойствами, на которых основано их применение. Используйте для этого химическую энциклопедию и Интернет.

## Значение аминов

(Дополнительный материал к § 26, 27)

С развитием текстильной промышленности в начале XIX в. возросла потребность в красителях. Поскольку природные красители не могли удовлетворить быстро развивавшуюся текстильную промышленность, возникла острая необходимость получения красителей.

Профессор Казанского университета Н.Н. Зинин открыл в 1842 г. доступный способ получения анилина из нитробензола, который известен сейчас в химии под названием **реакции Зинина**. Её суть заключается в восстановлении нитробензола. Схема реакции выглядит следующим образом:



Этот способ получения анилина имел большое значение и для химической промышленности в целом, поскольку широкое развитие производства красителей послужило началом промышленности органического синтеза.

Н.Н. Зинин — профессор Казанского университета, затем Медико-хирургической академии в Петербурге. Открыл реакцию восстановления нитробензола в анилин. Синтезировал много новых продуктов восстановления нитросоединений. Основал Казанскую школу химиков-органиков. Его учеником и преемником по кафедре химии Казанского университета был А.М. Бутлеров (см. дополнительный материал к главе 2).

«Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, — писал один из его современников, — то и тогда имя его осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии».

Большое значение в жизни человека имеют и другие амины.

**Гистамин** — природное соединение, присутствующее во всех тканях человеческого организма. Он усиленно выделяется при некоторых аллергических состояниях. Антигистаминные препараты используют для снятия симптомов аллергии. Производным диметиламина является хорошо известное лекарство **димедрол**, оказывающее противоаллергическое и успокоительное действие на нервную систему: оно снимает спазмы бронхиальных мышц, является слабым снотворным.

**Более сложные амины и их производные** применяются в качестве транквилизаторов, анальгетиков и бактерицидных средств, а также для лечения некоторых тропических заболеваний (сонной болезни, малярии и др). **1,6-Гександиамин** используется в производстве **синтетического волокна нейлона (анида)**.

Диметиламин применяют **для ускорения процесса вулканизации каучука**. Амины используют так же, как **стабилизаторы** (вещества, препятствующие порче продуктов или замедляющие её) в нефтехимической, пищевой, косметической и полимерной промышленности. Поскольку порча полезных веществ связана с их окислением, стабилизаторы обычно называют **антиоксидантами (антиокислителями)**.



Николай Николаевич Зинин  
(1812–1880)



Некоторые амины используют в **гидрометаллургии** — технологии извлечения металлов и их концентратов из руд путём обработки их водными растворами химических реагентов, в том числе аминами или их смесями. При обработке аминами рудных растворов амины связывают ионы металлов в комплексные соединения. Соли высокомолекулярных аминов нерастворимы в воде, но при обработке их керосином некоторые металлы переходят в керосиновый раствор и легко извлекаются из него.

Особенно широкое применение в химической и фармацевтической промышленности, а также в производстве красителей находят ароматические амины и их производные.

## Практическая работа № 3\*

### Исследование свойств анилина

**Цель работы:** экспериментальное изучение свойств анилина.

**При работе с анилином соблюдайте меры предосторожности!**

**Оборудование:** штатив с пробирками (3–4 чистые пробирки), пипетки; реактивы: водная эмульсия анилина (1:3), 5 %-й раствор  $H_2SO_4$ , 5 %-й раствор  $NaOH$ , раствор хлорной извести  $Ca(OCl)_2$ , 5 %-й раствор  $K_2Cr_2O_7$ , бромная вода.

#### Последовательность выполнения работы

**Опыт 1.** 1. К 1 мл водной эмульсии анилина добавьте по каплям раствор серной кислоты, пробирку встряхните. Что наблюдаете? Почему раствор стал прозрачным? Запишите уравнение произошедшей реакции. Полученный раствор разделите на две части (пробирки *а* и *б*).

2. К содержимому пробирки *а* (с солью анилина) по каплям с помощью пипетки добавьте раствор щёлочи, пробирку встряхните. Что наблюдаете? Сделайте выводы о свойствах соли анилина и запишите уравнение реакции.

**Опыт 2.** К водной эмульсии анилина по каплям добавьте раствор хлорной извести. Встряхните осторожно пробирку. Что наблюдаете? Как изменилась окраска раствора? *Взаимодействие с раствором хлорной извести — качественная реакция на анилин.*

**Опыт 3.** К раствору в пробирке *б* (из опыта 1) по каплям добавьте пипеткой бромную воду (насыщенный раствор). Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции и сделайте выводы.

**Опыт 4.** В пробирку внесите 2 капли раствора анилина и прилейте к нему 8 капель воды. В разбавленный раствор анилина (1:4) добавьте с помощью чистой пипетки несколько капель раствора серной кислоты и 1–2 капли раствора дихромата калия. Что наблюдаете? Сделайте выводы.

По окончании опытов содержимое всех пробирок слейте в специальную стеклянную посуду, указанную учителем. Ни в коем случае не выливайте используемые и получаемые в ходе опытов вещества в раковину! Затем помойте всю посуду и приведите в порядок лабораторный стол, тщательно вымойте руки.

---

\* Эта работа выполняется при наличии в кабинете химии соответствующего оборудования.

## § 28. Гетероциклические соединения\*

**?** Вспомните, какие углеводороды называются циклическими. Приведите примеры.

Приведите примеры изученных вами ароматических соединений, запишите их структурные формулы.

Какие соединения относятся к аминам?

Циклические соединения весьма многообразны. В их числе — **гетероциклические** соединения, имеющие широкое распространение в живой природе. Многие из них входят в состав живых организмов, выполняя важные биологические функции.

■ Например, гетероциклические соединения, такие как морфин, кофеин, никотин, кокаин и другие, входят в состав растений. Они широко известны под общим названием — **алкалоиды**. Алкалоиды обычно имеют высокую физиологическую активность, часто являясь сильными ядами. Например, конииин содержится в растении болиголов и является ядом, вызывающим паралич центральной нервной системы. По легенде, от сока этого растения умер древнегреческий философ Сократ, приговорённый к смерти. Гетероциклические соединения и их производные широко применяются в органическом синтезе многих необходимых для человека материалов, продуктов и лекарств.

**Гетероциклическими** называются соединения, у которых, помимо атомов углерода, в составе цикла содержатся один или несколько атомов других элементов (кислорода, азота, серы, фосфора и др.).

Атомы кислорода, азота, серы, фосфора и других элементов, входящих помимо атомов углерода в циклическую систему (кольцо) гетероциклического соединения, называются **гетероатомами** (от греч. *heteros* — «другой», «иной»). По своему строению гетероциклические соединения весьма разнообразны.

Структурные формулы молекул гетероциклических соединений обычно записывают в сокращённом виде, отражая лишь их циклическую систему и важнейшие связи в ней, а также функциональные группы.

Наибольший интерес для изучения представляют **азотсодержащие гетероциклические соединения**. Они довольно распространены, хорошо изучены, имеют важное биологическое значение, в том числе и в жизни человека. Большинство из них — **ароматические гетероциклы**.

**Задание.** Дайте определение ароматических углеводородов, приведите схему образования  $\pi$ -связей и опишите строение бензольного кольца.

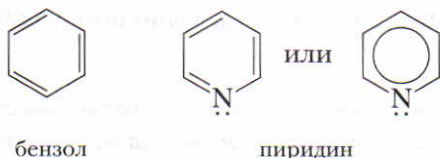
\* Этот параграф рекомендуется изучать при наличии дополнительного часа или двух часов в неделю.



Ароматическим гетероциклическим соединениям присущи свойства, характерные для бензола и других ароматических соединений, с которыми вы уже познакомились: высокая стабильность, пассивность в реакциях присоединения, склонность к реакциям замещения.

Рассмотрим *наиболее известных представителей ароматических азотсодержащих гетероциклов*: пиридин, пиррол, никотиновая кислота и др.

**Пиридин.** Структурная формула пиридина сравнима с формулой бензола. Это *шестиленный ненасыщенный гетероцикл*. В молекуле пиридина, как и в молекуле бензола, образуется устойчивый секстет электронов, что обуславливает сходство его свойств со свойствами бензола.

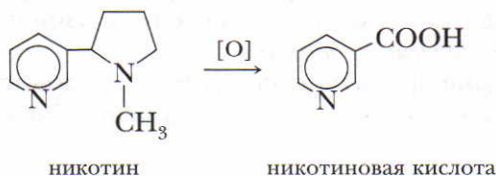


Но у атома азота молекулы пиридина есть ещё неподелённая пара электронов, которая не участвует в образовании ни  $\sigma$ -связей, ни  $\pi$ -электронной системы. По этой причине пиридин можно рассматривать как амин.

Пиридин  $C_5H_5N$  представляет собой бесцветную жидкость с  $t_{\text{кип}} = 115^\circ\text{C}$ , хорошо растворимую в воде и органических растворителях, с характерным неприятным запахом. Он весьма **ядовит**, вдыхание его паров может привести к тяжёлому поражению нервной системы. Пиридин, как амин, также проявляет свойства оснований. Как и амины, пиридин, растворяясь в воде, окрашивает лакмус в синий цвет, присоединяет протон при реакциях с минеральными кислотами.

Пиридин и его гомологи в значительных количествах содержатся в каменноугольной смоле, являющейся источником их промышленного получения. Производные пиридина (**алкалоиды**) широко распространены в природе, содержатся в организмах растений и животных.

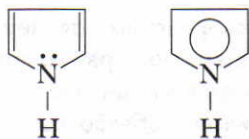
К пиридиновым алкалоидам относится и **никотин**. Никотин — весьма токсичный алкалоид, включающий связанные ядра пиридина и пирролидина. Он воздействует на вегетативную нервную систему, сужает кровеносные сосуды. Один из продуктов окисления никотина в жёстких условиях — **никотиновая кислота** (витамин PP):



Пиридин и его производные широко применяются в синтезе лекарственных препаратов, красителей, пестицидов и в других целях.

**Пиррол.** Пиррол — бесцветная жидкость, малорастворима в воде, на воздухе быстро окисляется (буреет).

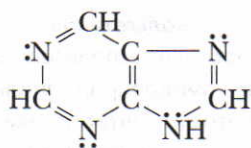
Строение молекулы определяет химические свойства пиррола. Пиррол имеет ароматические свойства: как и бензол, он вступает в реакцию восстановления водородом и в реакцию нитрования, но в отличие от бензола он легко нитруется. Молекула пиррола представляет собой **пятичленный цикл**, содержащий один атом азота.



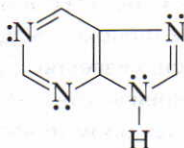
пиррол

Ядро пиррола входит в состав молекул важнейших для жизни природных соединений — **хлорофилла**, **гемоглобина**. На основе пиррола изготавливают многие лекарственные препараты.

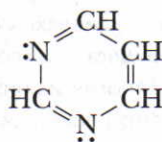
В гетероциклических азотсодержащих соединениях могут содержаться два и более атомов азота (формулы сложных соединений даны не для запоминания, а для иллюстрации их строения).



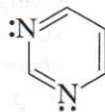
или



пурин



или



пиримидин

**Пиримидин** и **пурин** — ароматические кристаллические вещества, обладающие основными свойствами.

Пиримидиновая и пуриновая группировки атомов входят в состав пиримидиновых и пуриновых оснований (цитозин, урацил, аденин, гуанин).

В свою очередь, эти основания входят в состав **природных высокомолекулярных соединений** — **нуклеиновых кислот**, играющих важную роль в живых организмах (см. § 36).

■ К гетероциклическим азотсодержащим основаниям относят важные природные соединения — **алкалоиды** (от араб. *al-gili* — «щёлочь» и греч. *eidos* — «вид»). Алкалоиды — физиологически активные кристаллические вещества, горькие на вкус, реже — жидкости. Встречаются в виде солей в некоторых растениях семейств маковых, лютиковых, бобовых и др. Природных алкалоидов известно множество — более пяти тысяч, поэтому важна их классификация. Установлено химическое строение многих алкалоидов. За основу **классификации алкалоидов** берут их химическую природу и определяющий их гетероцикл. Алкалоиды классифицируются: а) на **группу пиридина** (нико-



тин и др.); б) **группу пурина** (кофеин, теобромин и др.); в) **группу морфина** (морфин, кодеин и др.).

Большинство алкалоидов — **сильные яды**. Но в малых количествах они широко используются в медицине как лекарственные препараты. В медицине они чаще классифицируются по их физиологическому действию: болеутоляющие, сосудорасширяющие и др.

Охарактеризуем кратко наиболее известные алкалоиды.

**Никотин** — это производное пиридина. Он содержится в листьях табака. **Никотин — сильный яд!**

**Кофеин** — производное пуринового основания, содержится в листьях чая, зернах кофе, какао. Он не ядовит, оказывает возбуждающее действие на нервную систему, стимулирует сердечную деятельность, широко применяется в медицине.

**Морфин** содержится в соке опиумного мака. Он обладает сильным обезболивающим свойством, но при длительном употреблении вызывает наркоманию. **Сильный яд, наркотик**, действует на центральную нервную систему. В малых дозах применяется как болеутоляющее средство при тяжёлых недугах (рак и др.). Морфин получил своё название в честь древнегреческого бога сна и сновидений Морфея.

**Папаверин** — алкалоид, выделяемый из опия и обладающий спазмолитическим и сосудорасширяющим действием, применяется для лечения гипертонии, стенокардии, при спазмах коронарных сосудов и сосудов головного мозга. В больших количествах его получают путём синтеза. Синтетическими его аналогами являются известные медицинские препараты но-шпа и дибазол.

Среди гетероциклических соединений имеется большая группа **анальгетиков**, ненаркотических веществ, обладающих жаропонижающими и противовоспалительными свойствами. Многие из них вам хорошо известны (например, амидопирин, аналгин и др.). К гетероциклическим соединениям относятся и некоторые антибиотики, но большинство антибиотиков не являются ароматическими соединениями. **Антибиотики** — это вещества, которые синтезируются микроорганизмами и препятствуют развитию других микроорганизмов. К ним принадлежат пенициллины, тетрациклины, стрептомицин, левомицетин, грамицидин и др. Открытие антибиотиков (1929 г.) связано с именем английского учёного А. Флеминга.

Итак, гетероциклических соединений очень много, они составляют более одной трети от общего количества органических веществ и находят широкое применение в практике.

**Основные понятия.** Гетероциклические соединения • Гетероатомы

• Азотсодержащие гетероциклы • Пиридин • Пиррол • Пиримидиновые и пуриновые основания • Алкалоиды • Анальгетики • Антибиотики

**Вопросы и задания**

- ▲ 1. Какие соединения называются гетероциклическими? Дайте определение и приведите примеры.
- 2. Охарактеризуйте строение и свойства пиридина и пиррола.

- 3. Объясните, почему пиридин и пиррол проявляют основные свойства.
- \* 4. Совместно с родителями проведите ревизию домашней аптечки и установите наличие в ней азотсодержащих гетероциклических препаратов. По аннотациям к лекарствам выясните их назначение.
- \* 5. Подготовьте доклад в виде web-страницы, мультимедийную презентацию и иллюстрации к ней на тему «Роль азотсодержащих гетероциклов в медицине».

### Выводы

1. Аминами называют производные аммиака, в молекулах которых один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.

Функциональная группа аминов – аминогруппа  $-\text{NH}_2$ .

Амины можно также рассматривать как производные углеводов, в молекулах которых углеводородные радикалы связаны с аминогруппами.

2. Амины делят на группы: а) по характеру углеводородных радикалов, входящих в состав их молекулы (предельные, ароматические, смешанные); б) по количеству аминогрупп в молекуле (моноамины, диамины, триамины); в) по количеству замещённых атомов водорода в молекуле аммиака углеводородными радикалами.

3. Названия аминов обычно образуют от названий углеводородных радикалов, входящих в состав их молекул, добавляя к ним слово «амин», а также по правилам IUPAC.

4. Строение молекул аминов сходно со строением молекул аммиака и углеводов, производными которых они являются.

5. При проявлении химических свойств аминов обнаруживается взаимное влияние аминогруппы и углеводородного радикала друг на друга. Строение молекул определяет химические свойства аминов. Более сильное влияние на свойства аминов оказывает аминогруппа. Особенно ярко это проявляется у ароматических аминов. **Амины — органические основания.**

6. Наибольшее практическое значение имеет анилин как основное сырьё органического синтеза (преимущественно в производстве красителей), а также некоторые амины и их производные, особенно гетероциклы, широко используемые в качестве лекарственных препаратов.



## Табакокурение и наркомания — угроза жизни человека

(Дополнительный материал к главе 8)

### Табакокурение

Вреднейшие привычки современного человека непосредственно связаны с азотсодержащими гетероциклическими соединениями, и прежде всего с **никотином**.

**Курение табака** — вредная привычка. Её можно охарактеризовать как систему действий, выражающих болезненное пристрастие человека к наркотическому веществу — никотину, который содержится в табаке.

**Табак** — многолетнее травянистое растение из семейства паслёновых (латинское название — *Nicotiana tabacum*), выращиваемое обычно как однолетнее. Родина табака — тропическая Америка. Для изготовления табачных изделий используют листья растений.

**Немного истории.** В Европе табак стал известен после возвращения из Южной Америки второй экспедиции Колумба (1496 г.), которая привезла с собой семена табака. Участники экспедиции Колумба с удивлением наблюдали, как индейцы сворачивали листья какого-то растения, поджигали их и вдыхали дым. Обычай курить табак был новым для европейцев. Первоначально его выращивали как декоративное растение, цветы которого собраны в белые, красные или розовые красивые соцветия. Его распространение резко ускорилось, как только табак стали использовать для курения. Вред курения некоторыми европейцами был понят сразу. Однако большинство людей сочли табак целебным средством. В Европе в то время свирепствовали чума и сифилис, и табак считался ценным и полезным как новое лечебное средство против эпидемии этих страшных болезней. Табаком люди окуривали себя и помещения. Позже его объявили средством, эффективным для лечения многих других болезней. Курение даже в конце XIX в. считалось вредным лишь для очень нервных, истощённых и ослабленных людей. Очень быстрое распространение табака в Европе связывают со следующим фактом. Посол Португалии в Париже Жак Нико (отсюда латинское название растения — *Nicotiana*, а основного действующего вещества табака — **никотин**) преподнёс табак в 1560 г. французской королеве Екатерине Медичи, страдавшей мигренями, в качестве средства, способного лечить головную боль. После этого табак вошёл в моду — сначала в виде порошка для нюхания, а затем в качестве курительного средства. В более консервативной Англии табак встретил негативное отношение, курение табака здесь в XVI в., а также в XVII в. было под строгим запретом, возможно, потому, что это веяние исходило от смертельных врагов Англии — испанцев и постоянных её соперников — французов. Спустя несколько десятилетий и во Франции осознали вред неумеренного курения табака. Против употребления табака начала выступать католическая церковь. В 1692 г. в г. Сантьяго были живьём замурованы в стены пять монахов за то, что курили у дверей церкви вместо присутствия на богослужении. В 1680 г. король Людовик XIII запретил свободную продажу табака, но разрешил его получение для лечебных целей в аптеках.

Однако запрещение табака было недолгим: во-первых, власти оказались бессильны противостоять его нашествию, во-вторых, они поняли, что из курения можно извлечь пользу казне. Первой монополию на табак ввела Испания, за ней — Англия и другие страны. Посевы табака стали расширяться, появились первые табачные фабрики, а за-

тем — промышленное производство. Одновременно развивалась и культура потребления табака. В моду вошли элегантные шкатулки для табака, трубки для курения, табакерки из благородных металлов и дорогостоящих материалов, украшенные драгоценными камнями.

В Россию это «богомерзкое зелье» было завезено в XVI в. иностранными купцами и резко отрицательно встречено духовенством и царской властью, считалось признаком развращения нравов и средством, губительным для здоровья. Курение было причиной частых пожаров, что влекло за собой чрезвычайно строгие наказания курильщиков и издание строжайших указов о запрете на употребление табака. Так было до царствования Петра I, который, пристрастившись к курению в Европе, отменил запрет на употребление табака и одновременно ввёл налог на его продажу в пользу казны. Позже Екатерина II в 1763 г. издала высочайший манифест о разведении табака в России. В итоге табак стал традиционной сельскохозяйственной культурой, а табачные изделия прочно вошли в быт многих людей.

**Влияние курения на организм человека.** Многочисленными исследованиями, проведёнными в нашей стране и за рубежом, установлено вредное влияние курения табака на здоровье человека.

Широкое распространение курения связано со способностью содержащегося в табаке вещества — **никотина** оказывать на центральную нервную систему своеобразное эйфорическое действие, которое сводится к приятному возбуждению, временному душевному подъёму. Такое действие табака связано со свойствами никотина, благодаря хорошей растворимости в воде, спирте, жирах. Никотин легко поглощается клетками слизистых оболочек и даже неповреждённой кожи, в том числе и людей, находящихся рядом с курильщиками. Поэтому курение с одновременным приёмом алкоголя значительно усиливает вредное воздействие на организм. Во многих странах введён запрет на курение в офисах, общественных местах, кафе и ресторанах. **Никотин — сильнейший яд.** Смертельная доза составляет примерно 1 мг на 1 кг веса тела. Медики считают, что **начало курения — это начало дороги к смерти**. Если в одной сигарете содержится 1,0–3,5 мг никотина, то в 20 сигаретах его — 20–50 мг. Курение является сухой возгонкой табака.

**Систематическое, даже умеренное, курение наносит вред здоровью человека**, в первую очередь сердечно-сосудистой системе и органам дыхания. У заядлых курильщиков часто наблюдается уменьшение кровотока, особенно в области нижних конечностей, заканчивающееся их гангреной и ампутацией.

Особенно грозным последствием курения является рак. Считается, что курящие люди болеют раком лёгких примерно в 30 раз чаще, чем некурящие, причём мужчин погибает от рака лёгких в 3–4 раза больше, чем женщин. В 6–10 раз чаще у курящих бывает рак гортани, в 2–6 раз — рак пищевода.

Образующийся при курении дым содержит кроме никотина более 800 других веществ. Среди них нет ни одного соединения, полезного для организма! Отметим, что **доза 4 мг никотина вызывает интоксикацию организма, а доза 60–70 мг может быть смертельной**.

**Никотин — вещество, специфически действующее на вегетативную и центральную нервную систему.** Сначала он усиливает протекающие в них процессы, прохождение нервных импульсов, а в повышенных и особенно в больших дозах — парализует их. Так,



в 1936 г. в городе Ницце (Франция) на соревнованиях курильщиков победитель, выкуривший 60 папирос, сразу после установленного «рекорда» умер.

Курение осложняет и обостряет многие другие болезни. Одним из осложнений курения считается также язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки, которая у курильщиков встречается в 12 раз чаще, чем у некурящих. **Очень вредно курение для детей и подростков.** Их неокрепший организм страдает особенно сильно, даже если на некотором отрезке времени это не очень заметно внешне.

Приведём некоторые факты.

- Подсчитано, что 1 кг табака при сгорании даёт 40–70 г табачного дёгтя. Выкуривая ежедневно пачку сигарет, курильщик в течение года вводит в себя около 800 г дёгтя.

- Большую опасность для организма курящего человека представляет радиоактивность табачного дыма, содержащего полоний-210, который служит причиной развития опухолей лёгких.

- Даже сигареты с фильтром не задерживают полностью никотин (только около 20%) и мышьяк, вследствие чего они попадают в организм.

- Установлено, что пребывание в течение часа в одной комнате с курящим человеком действует на организм некурящего, как 4 выкуренные сигареты.

- Доказано, что продолжительность жизни курильщиков значительно короче, чем некурящих.

В настоящее время во всех странах мира идёт активная кампания за принятие мер, запрещающих курение.

## Наркомания

**Наркомания** (от греч. *narkē* — «оцепенение», *mania* — «безумие») — болезненное влечение, пристрастие к употреблению наркотиков, приводящее к тяжёлым нарушениям физиологических и психических функций организма и к смерти.

**Наркотики** (от греч. *narkōtikos* — «приводящий в оцепенение», «одурманивающий») — природные и синтетические вещества, вызывающие наркоманию, эти вещества занесены в специальный список Госнаркоконтроля России.

**Немного истории.** Вещества, которые сейчас называют наркотиками, человеку известны давно. Шумеры знали об усыпляющем действии млечного сока мака. Древние египтяне готовили из мака снотворное зелье. Этрускам, эллинам и римлянам были ведомы разные маковые снадобья, которые использовались как снотворное и для снятия боли. Бедуины, отправляясь в дальний переход, запасались бангом — смолой, известной сейчас под названием марихуаны или гашиша. Смолу курили, желая снять психическую нагрузку, вызванную однообразным пейзажем пустыни. Мексиканские индейцы перед началом ритуальных танцев доводили себя до экстаза добавлением в еду грибов и стеблей кактусов, содержащих наркотические вещества. Шахтёры Боливии издавна получали часть жалованья не деньгами, а листьями растений, содержащих кокаин, которые они жевали и курили, что помогало им забыться после изнурительной работы под землёй. История даёт множество примеров употребления наркотических веществ. С начала XIX в. началось их выделение в чистом виде и их синтез.

**1. Опиаты** (от греч. *opion* — «маковый сок») — наркотические вещества, выделяемые из мака, а также их производные, относящиеся к группе наиболее опасных наркоти-

ков, — **морфин, кодеин и героин**. Опиаты вызывают состояние созерцательной эйфории и существенно снижают двигательную активность. При употреблении опиатов довольно быстро развивается привыкание и связанная с этим потребность в увеличении дозы наркотика в 10 раз. Появляется психическая и физиологическая зависимость от наркотика как тяжёлое заболевание: с болями в животе и ломотой в суставах, слезотечением и насморком, сердечной аритмией, ощущением удушья, одышкой. Трудности при лечении этого вида наркомании связаны с сильной зависимостью от опиатов. Больного нельзя сразу лишить привычного наркотика — он может умереть!

**2. Психостимуляторы.** В эту группу наркотиков входят: **амфетамин, кокаин, эфедрин, мескалин** и др.

Все эти вещества в начале как бы повышают психическую активность, яркость восприятия, снимают ощущение усталости и сонливости, подавляют чувство голода, но затем возникает привыкание, и требуются всё большие дозы для достижения эффекта. В повышенных дозах они вызывают раздражительность, бессонницу, тревогу. Вызываемая эйфория сопровождается двигательной активностью и учащённым сердцебиением. При употреблении этих наркотиков истощается центральная нервная система (ЦНС). В отсутствие наркотика (а потом даже и при его присутствии) развивается сонливость, подавленное состояние, иногда склонность к самоубийству. Одновременно наблюдается нарушение сердечного ритма, мышечная слабость, истощение организма.

**3. Психотомиметики (галлюциногены)** — природные и синтетические вещества, вызывающие галлюцинации. Они способны вызывать зрительные и слуховые галлюцинации. Вещество **диэтиламидлизергиновой кислоты**, более известное под названием **LSD (ЛСД)**, гораздо сильнее, чем другие, причём характер его воздействия на ЦНС во много раз разрушительнее. Они вызывают психическую зависимость, тяжёлые и, как правило, необратимые изменения сознания, приводя человека к неизлечимым психическим заболеваниям.

Употребление любых наркотиков делает жизнь человека короткой, невыносимой, зависимой от них. Постоянное стремление достать наркотики приводит к криминальным действиям. Дети наркоманов в большинстве случаев рождаются неполноценными. Наркомана подстерегает и такая угроза и опасность, как СПИД.

Поэтому все страны мира принимают серьёзные правовые документы и антинаркотические программы. В ряде азиатских стран за хранение и распространение наркотиков применяется смертная казнь.

Вы должны чётко осознать всю опасность такого явления, как наркотики, и занять твёрдую позицию против их употребления, если не хотите лишить себя жизни, достойной человека.



## Практическая работа № 4

### Решение экспериментальных задач по теме «Характерные свойства изученных органических веществ и качественные реакции на них»

**Цель работы:** научиться самостоятельно составлять план проведения опытов и осуществлять экспериментально-исследовательскую деятельность.

#### **Последовательность выполнения работы**

Задания этой практической работы выполняются по двум вариантам.

#### **Задача 1. Проведение реакций, характерных для органических веществ.**

Пользуясь реактивами, подготовленными для работы, сделайте опыты, требующие знания химических свойств предложенных органических веществ. Запишите соответствующие уравнения химических реакций, укажите их признаки:

вариант 1 — формалин;

вариант 2 — глицерин.

#### **Задача 2. Распознавание веществ по физическим свойствам и с помощью качественных реакций.**

Определите, в какой из двух пронумерованных пробирок находится каждое из предложенных веществ. Запишите уравнения химических реакций, отметьте признаки и условия их протекания:

вариант 1 — формальдегид, муравьиная кислота;

вариант 2 — уксусная кислота, муравьиная кислота.

#### **Задача 3. Подтверждение опытным путём наличия в составе выданных веществ атомов углерода и водорода:**

вариант 1 — в полиэтилене;

вариант 2 — в парафине.

Проведите опыты, сделайте поясняющие записи.

#### **Задача 4. Получение веществ.**

Пользуясь подготовленными реактивами, получите одно из веществ:

вариант 1 — уксусную кислоту из ацетата калия;

вариант 2 — уксусный альдегид из этилового спирта.

#### **Задача 5 (дополнительно).**

Вариант 1. Налейте в пробирку 1–2 мл этилового спирта, прибавьте столько же раствора перманганата калия и несколько капель серной кислоты. Нагрейте смесь. Почему изменилась окраска раствора? Какое вещество обнаруживается по запаху? Запишите соответствующие уравнения реакций.

Вариант 2. Нагрейте в пробирке немного смеси этилового спирта, серной кислоты (1:1) и поваренной соли. Подожгите выделяющийся газ. Обратите внимание на зелёную окраску пламени. Какое вещество горит таким пламенем? Запишите соответствующие уравнения реакций.

Отчёт о работе оформите в произвольной форме.

*Липиды* — обширная группа органических соединений различной природы, объединяющая жиры, масла, воски, фосфолипиды, гликолипиды, стероиды и др. Вещества этой группы соединений не обладают общими структурными особенностями. Их объединяют сходство физических свойств и огромная роль в процессах, протекающих в живой природе. В одном курсе невозможно узнать о всём многообразии липидов. Поэтому мы ограничимся рассмотрением липидов на примере жиров (глицеридов) — сложных эфиров жирных карбоновых кислот.

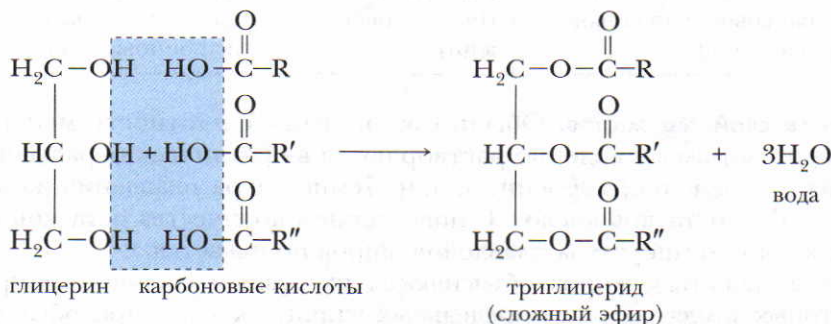
Для их изучения важно вспомнить особенности строения трёхатомного спирта глицерина и карбоновых кислот.

## § 29. Жиры — триглицериды: состав, строение, свойства

**?** Что вы помните о жирах из курса химии 9 класса? Какие вещества в быту называют жирами? Приведите примеры.

Жиры — это сложные эфиры глицерина и высших (жирных) насыщенных (предельных) и ненасыщенных (непредельных) карбоновых кислот. Они состоят главным образом из триглицеридов — **сложных эфиров**, образованных трёхатомным спиртом глицерином и тремя остатками карбоновых кислот.

Реакцию получения сложного эфира триглицерида можно выразить следующим уравнением:





Строение жиров впервые было установлено французским химиком М.-Э. Шеврелем в 1813 г. Нагревая жир с водой в присутствии щёлочи, он получил глицерин и смесь различных карбоновых кислот.

Чаще всего это предельные кислоты: пальмитиновая  $C_{15}H_{31}COOH$  и стеариновая  $C_{17}H_{35}COOH$ , а также непредельные: олеиновая  $C_{17}H_{33}COOH$ , линолевая  $C_{17}H_{31}COOH$  и линоленовая  $C_{17}H_{29}COOH$ . Встречаются также жиры, содержащие остатки низших кислот, например масляной кислоты  $C_3H_7COOH$  и др. На рисунке 57 представлена модель молекулы тристеарина.

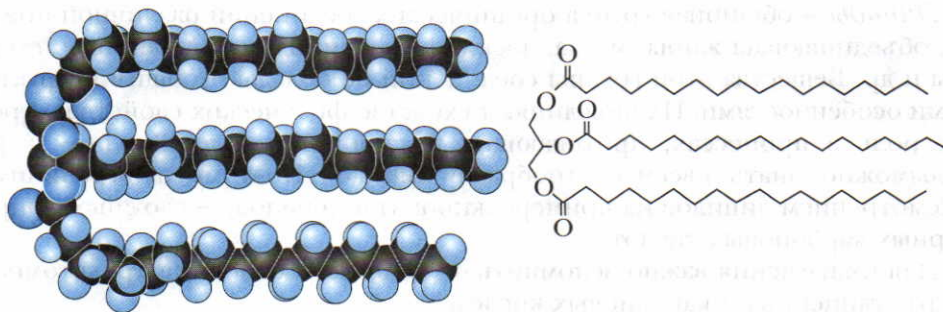


Рис. 57. Модель и формула молекулы тристеарина


Общая классификация жиров представлена в таблице 17.

Таблица 17. Общая классификация жиров

Жиры	Примеры	Происхождение	Остатки карбоновых кислот
Твёрдые	Говяжье, баранье, свиное сало, китовый, тюлений жир, сливочное масло и др.	Преимущественно животное (искл. — кокосовое масло, какао-масло)	Преимущественно предельные
Жидкие (масла)	Подсолнечное, оливковое, маковое, рапсовое, хлопковое масла и др.	Преимущественно растительное (искл. — рыбий жир)	Преимущественно непредельные остатки высших карбоновых кислот

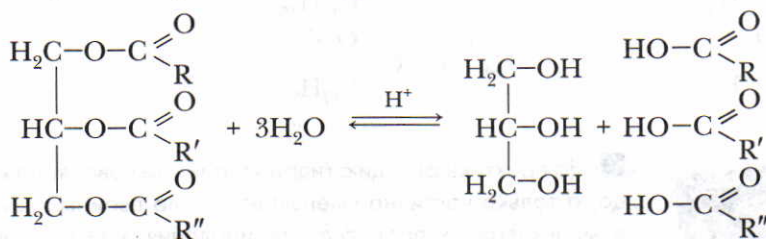
**Физические свойства жиров.** Обычно жиры имеют плотность меньше, чем вода, нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях — бензоле, бензине, керосине и т. п. Температура плавления жиров зависит от состава остатков кислот. С повышением количества остатков непредельных кислот температура плавления жиров понижается.

Различия в свойствах жиров объясняются их разным составом. Жиры, в состав которых входят остатки предельных жирных кислот, при обычной



**Рис. 58.** Растительное масло

Гидролиз жира в *кислой* среде:



В щелочной среде происходит процесс *омыления* жиров.

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R} \\
 | \\
 \text{HC}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}' \\
 | \\
 \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}''
 \end{array}
 + 3\text{NaOH} \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{HC}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{H}_2\text{C}-\text{OH}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{NaO}-\text{C}(=\text{O})\text{R} \\
 | \\
 \text{NaO}-\text{C}(=\text{O})\text{R}' \\
 | \\
 \text{NaO}-\text{C}(=\text{O})\text{R}''
 \end{array}$$

триглицерид
глицерин
мыла



Омыление жиров проводят в различных условиях с применением катализаторов, которые содействуют эмульгированию жиров.

В промышленности гидролиз природных жиров проводят при нагревании (200 °С) и давлении (22,5 МПа) в специальных аппаратах — автоклавах. В результате гидролиза получают карбоновые кислоты, глицерин, мыла. Для приготовления мыла карбоновые кислоты нагревают с раствором соды. В результате образуются натриевые соли карбоновых кислот.

**2. Реакции гидрирования.** В реакции гидрирования вступают жидкие жиры, содержащие остатки *непредельных кислот*, т. е. остатки, содержащие одну или несколько двойных связей. Это — причина реакции присоединения.

**Реакция гидрирования — это присоединение водорода по месту разрыва  $\pi$ -связей в присутствии катализатора.** Для этого водород под давлением пропускают через нагретую смесь масла и измельчённого катализатора (Ni). В результате жидкий жир превращается в твёрдый, например:

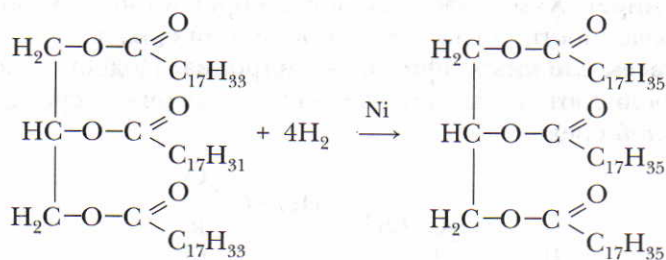


Рис. 59. Маргарин

■ На практике реакцию гидрирования не доводят до конца, а только частично уменьшают число двойных связей в молекулах. В процессе гидрирования жидких жиров (растительных масел) получают твёрдую массу, которая называется **саломас**. В пищевой промышленности (для производства маргаринов, арахисового масла и др.) полученную твёрдую массу эмульгируют со сливочным маслом или другими натуральными жирами и молоком, в которые добавляют пищевые ароматизаторы, сахар, соль, витамины и красители (рис. 59). Саломас используют также в производстве мыла.

**Задание.** Приведите примеры жиров растительного и животного происхождения, которые входят в рацион вашего питания.

**3. Окисление (прогоркание) жиров.** При хранении на свету жидкие и твёрдые жиры, содержащие остатки непредельных карбоновых кислот, окисляются за счёт двойных связей. Последние при дальнейшем окислении превращаются в кислоты с короткими цепями (типа масляной), обладающие неприятным запахом, обуславливающие эффект прогоркания. Особенно легко окисляются (прогоркают) масла (льняное, ореховое, конопляное, маковое и др.), богатые

кислотами, содержащими две и три кратные связи. Такие масла называются *высыхающими*, при окислении на воздухе они образуют прочную плёнку. Это используется в применении масляных красок для отделочных работ и в живописи, лежит в основе производства *олифы*.

Жиры играют огромную роль в жизни человека:

- а) как составные части структур клеток организма, выполняющие энергетическую и строительную биологические функции;
- б) как важнейшие питательные вещества и обязательный компонент пищи;
- в) как сырьё для производства мыла, высыхающих масел, лака, красок, олифы, а также пищевых продуктов.

**Основные понятия.** Жиры • Этерификация • Гидролиз • Гидрирование • Омыление • Маргарин • Биологические функции жиров

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры реакций, характерных для жиров.
- ▲ 2. Почему в составе пищи человека непременно должны содержаться жиры?
- 3. Составьте уравнение реакции получения тристеарина. Как вы объясните неспособность тристеарина растворяться в воде?
- 4. Среди продуктов перегонки нефти немалое значение имеют различные смазочные масла. Сравните их по химической природе, строению и свойствам с растительными маслами (подсолнечным, льняным и др.).
- 5. Как с позиций состава триглицеридов объяснить то, что растительные масла при обычных условиях преимущественно жидкие, а животные — твёрдые?
- 6. Как известно, верблюды способны оставаться без воды до полутора месяцев. Каким образом они полностью сохраняют выносливость? Потребности в воде и энергии удовлетворяются за счёт сжигания жира, содержащегося в горбах (масса жира достигает 120 кг). Рассчитайте, сколько воды образуется в организме животного, если условиться, что весь жир состоит из триглицерида стеариновой кислоты и процесс окисления идёт полностью.
- \* 7. Пользуясь дополнительной литературой и другими источниками информации, соберите материал для составления web-страницы по теме «Жиры». Подготовьте конспект, соответствующее сообщение и мультимедийную презентацию.



## **Жиры в жизни человека и человечества**

(Дополнительный материал к главе 9)

Жиры выполняют весьма разнообразные **биологические функции**.

Роль жиров в организме человека не исчерпывается их энергетической функцией. По теплотворной способности жиры более чем в два раза превосходят белки и углеводы. Это действительно так. Однако в энергоснабжении организма принимают участие не только жиры, но и углеводы, белки и карбоновые кислоты.

Им также присуща пластическая, или строительная, функция — они входят в состав структур клеток. Жиры на микро- и макроуровне служат теплоизолятором (слой подкожной клетчатки). Их присутствие в организме абсолютно необходимо, поскольку они используются для синтеза гормонов (простагландинов), участвующих в проведении нервных импульсов. Употребление пищи без жира ведёт к нарушениям работы центральной нервной системы и ослаблению иммунитета.

**Жиры как питательные вещества.** В ограниченных количествах жиры присутствуют практически во всех продуктах питания. При правильном питании не менее трети жиров пищи должны иметь растительное происхождение. Жидкие жиры, подобно витаминам, обязательно должны поступать в готовом виде, с пищей. Однако избыток твёрдых насыщенных жиров из-за высокой плотности склонен оседать на стенках кровеносных сосудов, что ведёт к развитию атеросклероза.

Мы уже изучили реакцию гидрирования жиров, в результате которой растительные масла превращаются в твёрдые. Надо иметь в виду, что не только маргарины, но и сливочное масло имеет сложную рецептуру, в состав которой входят как натуральные продукты, так и различные добавки, в том числе красители и консерванты. Необходимость последних связана со способностью жиров к прогорканию (давно известным консервантом является соль). Для употребления в пищу пригодны не все жиры.

Важно отметить, что обилие новых продуктов не всегда обеспечивает повышение качества питания. Необходимо ориентироваться в содержании этикеток продуктов. Например, популярная в последние годы лапша быстрого приготовления делается не на дорогом подсолнечном или кукурузном масле, а на дешёвом пальмовом жире. Таким образом, пальмовый жир, несмотря на экзотичность названия, делает эту лапшу вредной для здоровья.

Жиры, подобно углеводам и белкам, относятся к химическим соединениям, которые не синтезируют на химических предприятиях, а получают из природных, растительных и животных источников. В то же время они используются с давних пор, и очень широко, в качестве сырья. Сегодня в мире производится десятки миллионов тонн жиров, одна треть из которых используется в технических целях: для производства карбоновых кислот и глицерина, мыла и косметических средств, масляных красок и других материалов.

Некоторые из них с глубокой древности применяли для освещения помещений. Масляные лампы самых разных конструкций сменились сальными свечами, на смену которым пришли стеариновые и парафиновые. Сама возможность изготовления стеариновых свечей (1825 г.) была обусловлена успехами в области осуществления промышленного гидролиза жиров.

Из животных и растительных жиров на протяжении столетий получали **мыла** (соли высших жирных кислот). В качестве щёлочи использовались вытяжка из золы растений или сода.

Мыло было известно ещё в Древнем мире. Однако использовали его не по назначению: в Вавилоне — в качестве лекарственного средства, в Древнем Риме — как заменитель современных лаков для укладки волос. Мыло попало в Рим от галлов — охотничьих племён, населявших территорию Франции. Предполагают, что его открытие было сделано хозяйками, бравшими для стирки золу из очага. Видимо, они первыми заметили, что зола, оставшаяся после поджаривания мяса на вертеле, отстирывала бельё особенно хорошо. По некоторым данным, на территории Древней Руси, где существовал культ бани, производство мыла было налажено лишь в XIII столетии. В Средние века во многих европейских странах с мылом дело обстояло очень плохо. Во Франции к его производству обратились лишь в XVII в. Причём «король-солнце» Людовик XIV живо интересовался этой проблемой. И не случайно. Именно во Франции, располагавшей в то время большим количеством кустарных парфюмерных производств, были разработаны многочисленные рецепты изготовления душистого мыла.

Применение жиров связано также с использованием **высыхающих масел** для изготовления художественных красок.

До XIV в. художники писали красками, растёртыми на яичных или клеевых эмульсиях, — темперой. Фламандские художники братья Ван Эйк первыми обратились к живописи красками, растёртыми на масле. Краски медленно сохли, но существенно расширяли возможности художников. И последние прилагали огромные усилия для усовершенствования **масляных красок**. Ещё в XIX столетии по инициативе художников проводились курсы для химиков на создание новых красок.

## Выводы

1. Среди многочисленных групп различных по природе липидов важное место принадлежит жирам, состоящим главным образом из триглицеридов. Жиры — это сложные эфиры глицерина и высших (жирных) карбоновых кислот.
2. Триглицериды имеют как животное, так и растительное происхождение. В первом случае остатки карбоновых кислот, входящие в их структуру, имеют преимущественно насыщенный характер, во втором — ненасыщенный.
3. Свойства жиров определяются их строением, а различия — различным составом остатков карбоновых кислот.
4. Химические свойства жиров зависят от степени насыщенности кислотных остатков. Для них характерны реакции гидролиза, омыления и окисления.
5. Жирам свойственны не только важные биологические функции, они нашли широкое применение в промышленности.



Термин «углеводы» вам знаком давно: без углеводов немислимо существование живой природы. Они играют огромную роль в обмене веществ всех живых организмов. Их образование в клетках зелёных растений в процессе фотосинтеза является главным способом «усвоения» и запасаания солнечной энергии. Именно за счёт этой энергии и существует всё живое на Земле, в том числе человек.

## § 30. Классификация углеводов.

### Глюкоза: строение, свойства, применение

- ?** Какие вещества, принадлежащие к классу углеводов, вам известны? Что вы знаете о функциях этих веществ в организме человека? Как называется процесс, в результате которого на Земле образуются углеводы? Что вы знаете о нём из курсов биологии и химии?

Углеводы — обширная группа органических веществ, играющих исключительно важную роль в природе.

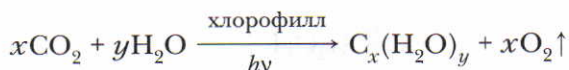
В химии все углеводы делят на две большие группы (рис. 60) — простейшие сахара — **моносахариды (монозы)** и сложные углеводы. Название моносахарида зависит от числа атомов углерода в его молекуле. К корню названия добавляется суффикс *-оза*. Так, если молекула углевода содержит пять атомов С, он называется **пентозой** (к ним относятся рибоза и дезоксирибоза), если шесть элементов С — **гексозой** (глюкоза, фруктоза).

Сложные углеводы в свою очередь подразделяются на две большие группы — **олигосахариды** (от греч. *oligos* — «немногий») и **полисахариды**, содержащие более десяти остатков молекул моносахаридов. Простейшими олигосахаридами являются **дисахариды** (например, сахароза). Полисахариды (полиозы) — это крахмал и целлюлоза.



Рис. 60. Схема классификации углеводов

Молекулы углеводов (как самых простых, так и сложных) имеют очень непростое строение. Углеводы не синтезируют в лабораториях или на заводах. В данном случае функции заводов выполняют зелёные растения. Ведь основной способ образования углеводов на Земле — **фотосинтез**. Это процесс, в ходе которого в клетках зелёных растений (при активном участии молекул зелёного пигмента хлорофилла) солнечная энергия аккумулируется в химических связях, соединяющих атомы углерода, водорода и кислорода. В упрощённой форме процесс фотосинтеза можно выразить следующей схемой:



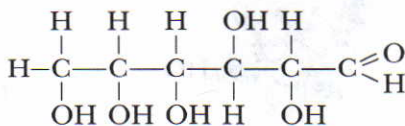
Итак, в процессе фотосинтеза образуются углеводы. Кроме этого, происходит синтез АТФ — вещества, в химических связях которого запасается энергия, расходуемая организмом в процессе жизнедеятельности, при этом выделяется атмосферный кислород.

Первые представители углеводов — изомеры *глюкоза* и *фруктоза* ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ). Глюкоза и фруктоза — моносахариды (простые углеводы), широко распространённые в природе. Они придают сладкий вкус ягодам, фруктам, мёду.

Рассмотрим первого представителя углеводов — *глюкозу*.

**Строение глюкозы.** *Глюкоза* — кристаллическое вещество белого цвета, растворимое в воде. Наличие в составе молекулы пяти гидроксильных и одной карбонильной групп свидетельствует о том, что глюкоза — *многоатомный альдегидоспирт*, следовательно, должна проявлять свойства альдегидов. Однако опытным путём было установлено: её раствор не даёт окрашивания с фуксинсернистой кислотой, являющейся реактивом для обнаружения альдегидов.

**Задание.** Проанализируйте формулу глюкозы, её состав, присутствующие в молекуле функциональные группы и определите её возможную принадлежность к ранее рассмотренным классам органических веществ.

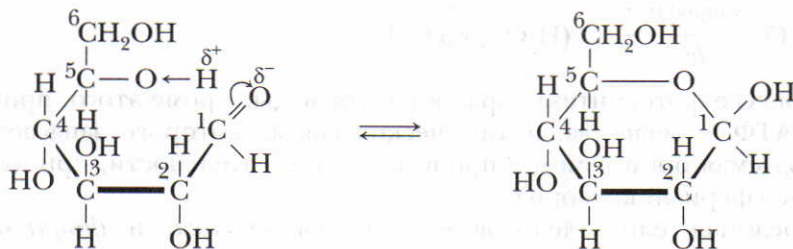


**Проблема.** Почему глюкозу не относят ни к спиртам, ни к альдегидам, хотя её молекула содержит и спиртовые и альдегидную группы? Как объяснить это противоречие?



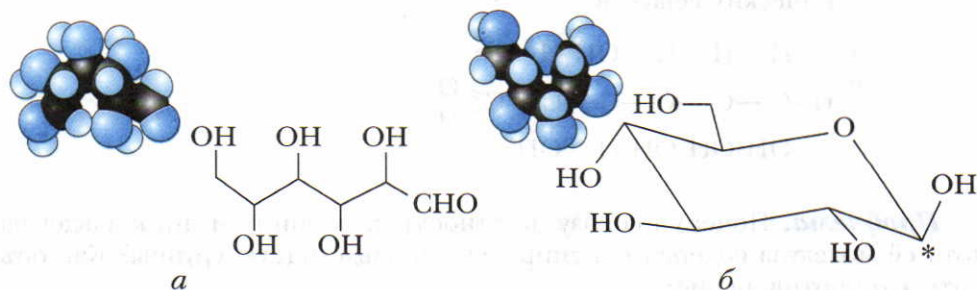
■ Уникальность структуры углеводов, и в первую очередь глюкозы, обусловлена наличием в их молекулах гибких цепочек углеродных атомов, соединённых с карбонильными и гидроксильными группами, способных к обратимым внутримолекулярным взаимодействиям, образованию циклов и множества изомеров (у глюкозы их 70!).

Если учесть, что карбонильная группа глюкозы может взаимодействовать с одним из собственных гидроксильных, легко представить себе, что молекулы линейного строения, существующие в **альдегидной форме**, могут приобретать **циклическую форму**:



■ Установлено: если во время внутреннего вращения молекулы альдегидная группа приблизится к спиртовой группе пятого атома углерода, происходит образование новой химической связи, которое приводит к возникновению замкнутого цикла. На месте карбонильной группы возникает карбоксильная, которую называют полуацетальной. Возможность такого химического взаимодействия объясняется тем, что атом кислорода карбонильной группы несёт на себе частичный отрицательный заряд, а атом водорода спиртовой группы — частичный положительный заряд. В результате происходит разрыв  $\pi$ -связи карбонильной группы, к атому кислорода присоединяется водород, а кислород спиртовой группы замыкает шестичленный цикл с атомом углерода.

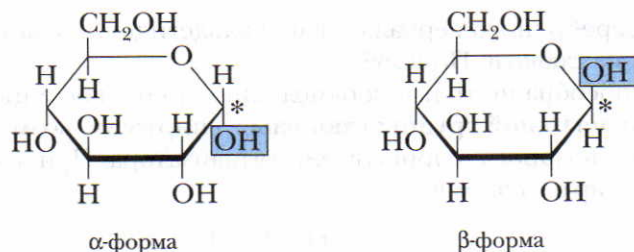
Такая перегруппировка атомов приводит к образованию прочного цикла. В результате в растворе глюкозы подавляющее большинство молекул имеет циклическое строение. Альдегидная форма характерна для очень незначительной части её молекул (рис. 61).



**Рис. 61.** Модели (вверху) и структурные формулы молекул глюкозы: *а* — альдегидная; *б* — циклическая

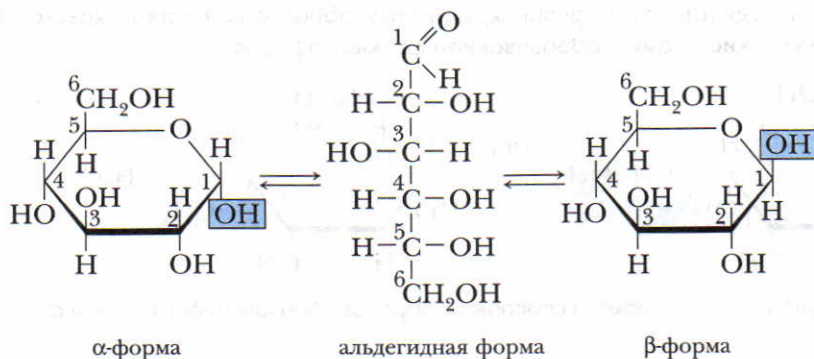
■ Поскольку гидроксильные группы взаимно отталкиваются, они располагаются не по одну, а по обе стороны плоскости кольца. Следовательно, над и под плоскостью кольца происходит чередование протонов и OH-групп (такое строение оказывается наиболее энергетически выгодным).

Образовавшаяся в результате замыкания цикла новая гидроксильная группа у первого атома углерода (он обозначен звёздочкой) может занимать в пространстве два положения — над или под плоскостью кольца. Она делает этот атом **асимметрическим**. Именно поэтому возможно существование двух циклических форм:  $\alpha$ -формы и  $\beta$ -формы глюкозы как её изомеров:



Обычная кристаллическая глюкоза — это  $\alpha$ -форма. В растворе более устойчива  $\beta$ -форма. Их взаимопревращения в растворе происходят через промежуточное образование альдегидной формы.

**Задание.** На основе анализа приведённой ниже схемы отметьте последовательность изменений в структуре молекулы при переходе глюкозы из  $\alpha$ -формы в  $\beta$ -форму.

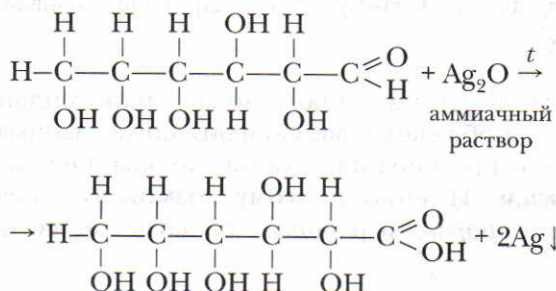


Глюкоза  $\beta$ -формы энергетически более устойчива. Поэтому в растворах при установившемся подвижном равновесии на неё приходится более 60 % молекул. Доля альдегидной формы в равновесии незначительна. Это и объясняет отсутствие взаимодействия с фуксинсернистой кислотой.



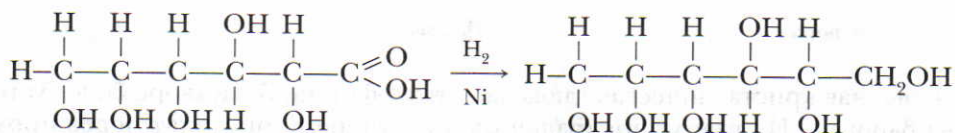
## Химические свойства глюкозы

1. Как альдегид глюкоза **окисляется аммиачным раствором оксида серебра**:



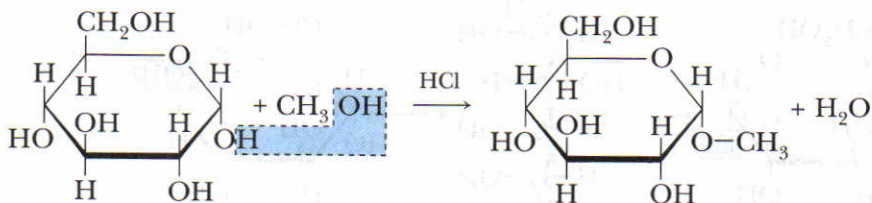
**Проблема.** Реакция «серебряного зеркала», как у альдегидов, является *качественной реакцией* и на глюкозу. Почему?

2. Альдегидная группа способна не только к окислению, но и к восстановлению. **Восстановление альдегидной группы глюкозы** в спиртовую возможно, например, под действием водорода в присутствии катализатора. При этом образуется шестиатомный спирт — **сорбит**:



Сорбит используется как заменитель сахара при заболевании диабетом, как исходное вещество для синтеза витамина С.

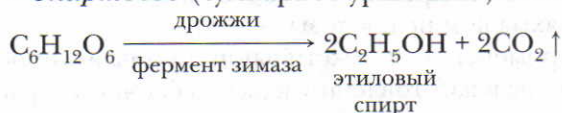
■ 3. Как многоатомные спирты глюкоза взаимодействует со свежеприготовленным гидроксидом меди (II) без нагревания, при этом образуется раствор ярко-синего цвета, а также с кислотами с образованием сложных эфиров:



За счёт спиртовых групп глюкоза способна к образованию как простых, так и сложных эфиров.

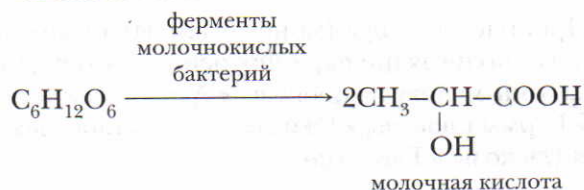
4. **Процессы брожения**, проходящие под действием органических катализаторов (ферментов, вырабатываемых микроорганизмами), — важное, широко используемое свойство глюкозы. Из различных видов брожения выделим два.

• **Спиртовое** (суммарное уравнение):



Как известно, при брожении виноградного сока образуется вино: молекулы глюкозы превращаются в молекулы винного спирта под влиянием ферментов.

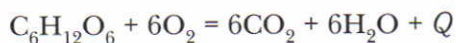
• **Молочнокислое:**



Образующаяся *молочная кислота* — вещество с двойственными химическими свойствами, поскольку оно сочетает в себе спиртовую и карбоксильную группы. Молочнокислое брожение происходит при скисании молока, квашении огурцов, капусты, приготовлении силоса для животных. Накапливаясь в заквашенных продуктах, молочная кислота создаёт кислотную среду, которая предупреждает развитие процессов гниения белков и других веществ.

**Превращения глюкозы в организме человека.** Глюкоза занимает одно из центральных мест в обмене веществ в организме человека. Растворимость глюкозы в воде обеспечивает её транспортировку по клеткам и тканям организма. Сложные углеводы (сахар, крахмал), попадающие в организм человека с пищей, под влиянием ферментов расщепляются тоже до глюкозы, которая всасывается через ворсинки кишечника. Попадая в кровь, она разносится к тканям организма как вещество, несущее необходимую энергию, и как строительный материал для синтеза аминокислот, жиров, гликогена.

В качестве источника энергии в организме человека используется до 70 % имеющейся глюкозы. Она окисляется в клетках организма кислородом, поступающая в процессе дыхания:



Важно, что процесс окисления протекает постепенно, через последовательные стадии. Энергия запасается в образующихся молекулах АТФ.

■ Выполняя функцию источника энергии для многочисленных процессов, протекающих в клетках организма, глюкоза является компонентом крови, концентрация которого должна сохраняться на строго определённом уровне (80–120 мг в 100 мл крови). Превышение такого уровня ведёт к нарушению углеводного обмена и развитию **сахарного диабета** — распространённой сегодня даже среди молодёжи болезни. Итак, в клетках и тканях организма человека глюкоза многофункциональна. Оперативно окисляясь кислородом в процессе клеточного дыхания, при избытке её в крови глюкоза откладывается в печени в виде **гликогена** и т. д.



**Получение и применение глюкозы.** В промышленности глюкозу получают гидролизом полисахаридов — крахмала и целлюлозы.

Глюкоза находит широкое применение в текстильной промышленности при крашении и печатании рисунков; в изготовлении зеркал и ёлочных украшений; в пищевой промышленности; в микробиологической промышленности как питательная среда для получения кормовых дрожжей; в медицине при лечении самых разнообразных заболеваний, особенно при истощении организма.

**Основные понятия.** Простые углеводы (моносахариды) • Сложные углеводы (дисахариды, полисахариды) • Фотосинтез • Альдегидная и циклические формы молекулы глюкозы • Асимметрический атом углерода •  $\alpha$ -,  $\beta$ -Формы глюкозы • Окисление, восстановление, процессы брожения глюкозы • Гликоген

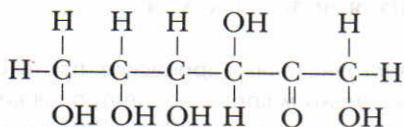
### Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры углеводов основных групп.
- ▲ 2. Запишите формулу и охарактеризуйте строение и свойства глюкозы.
- 3. Какие особенности состава глюкозы определяют её роль в клеточном дыхании?
- 4. Охарактеризуйте роль глюкозы в организме человека.
- 5. Почему фруктоза является лучшим видом сахара для больных атеросклерозом при нарушениях жирового и холестеринового обмена? Дайте обоснованный ответ.
- 6. В двух пробирках находятся глюкоза и фруктоза. Предложите план их экспериментальной идентификации (определения).

### Краткие сведения о некоторых моно- и олигосахаридах

(Дополнительный материал к § 30)

**Фруктоза** (фруктовый сахар) — многоатомный кетонспирт:

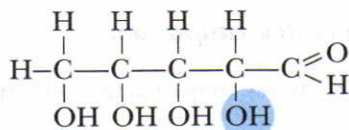


Это кристаллическое вещество — изомер глюкозы, самое сладкое из природных сахаров. Главный её источник — пчелиный мёд. В промышленных масштабах фруктозу получают из глюкозы кукурузного сиропа с помощью ферментов, позволяющих превращать один изомер в другой. Этот процесс экономически выгоден: из доступного, не очень дорогого сырья получают более сладкий сахар.

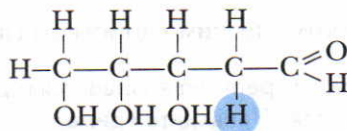
Применение фруктозы обусловлено двумя свойствами: она лучше других моносахаридов растворяется в воде и существенно слаще (в 1,7 раза) пищевого сахара. Фруктоза лучше, чем пищевой сахар (сахароза), удерживает воду, поэтому во избежание засахаривания её используют при изготовлении конфет и джемов.

**Пентозы:** **рибоза** ( $C_5H_{10}O_5$ ) и **дезоксирибоза** ( $C_5H_{10}O_4$ ). Это белые кристаллические вещества, сладкие на вкус, растворимые в воде, входят в состав нуклеиновых кислот. Деоксирибоза является компонентом молекулы ДНК, являющейся основой генов — образований, ответственных за хранение и передачу наследственных признаков у всех живых организмов. Рибоза входит в состав различных РНК.

По составу дезоксирибоза отличается от рибозы (см. структурные формулы) отсутствием лишь одного атома кислорода (приставка **дез-** означает «удаление чего-либо»). Поэтому состав дезоксирибозы не отвечает формуле  $C_m(H_2O)_n$ .



рибоза



дезоксирибоза

Пентозы, подобно гексозам, существуют как в альдегидной, так и в циклической форме.

## § 31. Сахароза

**?** В повседневной жизни мы постоянно имеем дело с сахаром. Что он представляет собой с точки зрения химии? Каковы его природные источники?

Сахароза — представитель омегосахаридов, дисахарид. Её структурная формула и модель молекулы показаны на рис. 62.

Сахароза — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Она содержится в листьях и семенах растений. Много её в сладких плодах — персиках, грушах, дынях (до 13 %). Тростниковый сахар (в виде сиропа) был известен в Индии уже пять тысяч лет назад. Однако основными промышлен-

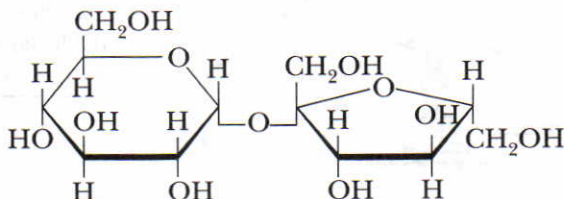


Рис. 62. Модель и структурная формула молекулы сахарозы



ными источниками сахарозы сегодня являются корнеплоды сахарной свёклы (содержание — до 27 %) и сахарный тростник (до 26 % в соке).

**Промышленное получение сахарозы** сводится к извлечению её из природного сырья с помощью воды с последующей очисткой и кристаллизацией. Сахароза занимает одно из ведущих мест по объёму производимых промышленностью чистых органических соединений. Пищевой сахар — продукт тщательной химической очистки. Он менее полезен, чем так называемый жёлтый сахар, сохраняющий большее количество природных примесей и весьма распространённый в европейских странах.

**Проблема.** В последнее время сахар часто называют «белой смертью». Это явное преувеличение. Сахар — весьма важный пищевой продукт, необходимый организму как источник энергии, однако его избыточное потребление вредно.

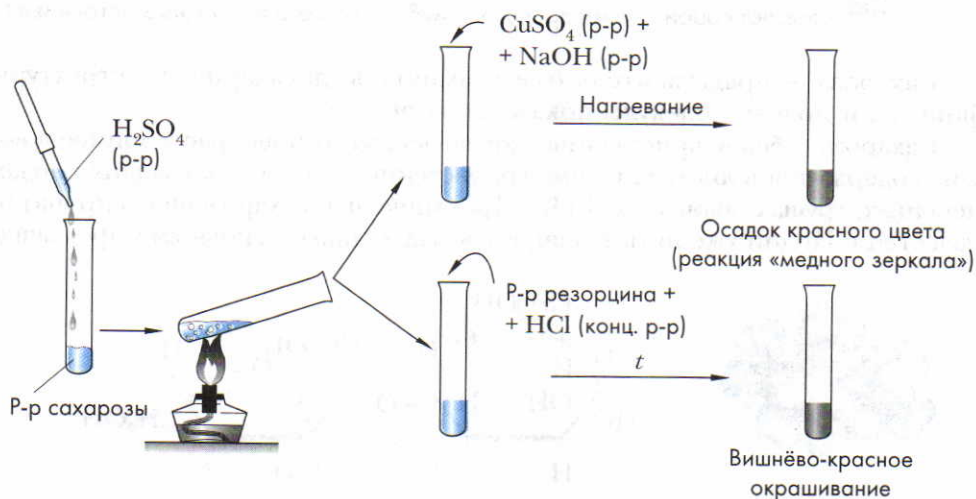
Важным химическим свойством сахарозы является **гидролиз**.

**?** Какая реакция называется гидролизом и к какому типу реакций она относится? Приведите пример.

#### Лабораторные опыты (рис. 63)

1. К раствору сахарозы прилейте несколько капель раствора серной кислоты и прокипятите; образовавшийся раствор разделите на две части. Если произойдёт гидролиз, в полученном растворе можно будет обнаружить два разных моносахарида.

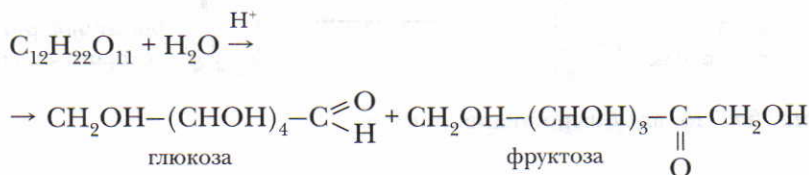
2. К первой части раствора добавьте 3–4 капли раствора медного купороса и 2 мл щёлочи, подогрейте. Образуется красный осадок оксида меди (I). Этот опыт подтверждает наличие в растворе молекул с альдегидной группой, т. е. молекул глюкозы.



**Рис. 63.** Порядок выполнения гидролиза сахарозы

3. К другой части раствора прилейте несколько капель раствора резорцина<sup>1</sup> и добавьте несколько капель концентрированной соляной кислоты, при нагревании до начала кипения появляется вишнево-красное окрашивание, подтверждающее наличие в растворе фруктозы (*это качественная реакция на фруктозу — реакция Селиванова*).

Итак, при гидролизе сахарозы образуются два моносахарида — глюкоза и фруктоза:



**Задание.** Проанализируйте строение молекулы сахарозы. Является ли она альдегидом? Какой вывод вы сделаете относительно возможности проведения реакции «серебряного зеркала» с участием сахарозы?

■ На основе анализа структурной формулы сахарозы и качественного анализа можно сделать вывод, что молекулы сахарозы состоят из остатков глюкозы и фруктозы, а схему их взаимного расположения можно рассмотреть на рисунке 62.

При объединении молекул глюкозы и фруктозы в сахарозу последняя утрачивает как **альдегидную группу** первой, так и **кетонную группу** второй. Поэтому сахароза не обладает восстановительными свойствами глюкозы и не даёт реакций, характерных для кетонов.

Помимо способности подвергаться гидролизу в присутствии кислот или ферментов (органических катализаторов, ответственных за проведение гидролиза в клетках живых организмов), сахароза как многоатомный спирт способна к образованию *простых* и *сложных эфиров*. Она взаимодействует с гидроксидами металлов с образованием **сахаратов**.

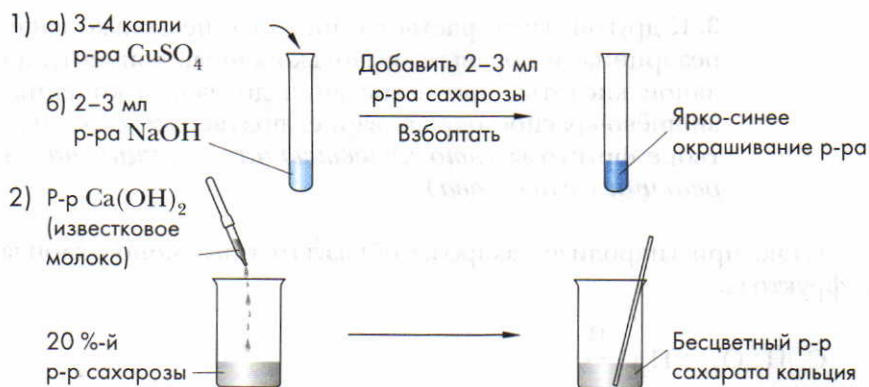


### Лабораторные опыты

1. Проанализируйте рисунок 64. Определите назначение каждой из операций, показанных на схеме. Какое химическое свойство сахарозы подтверждается данными опытами?

<sup>1</sup> Резорцин (1,3-диоксibenзол) — бесцветное, кристаллическое вещество, применяется в производстве красителей, резорцино-формальдегидных смол; является антисептиком.





**Рис. 64.** Порядок выполнения опытов

**2.** Прodelайте эксперимент. Наблюдайте: 1) получение синего окрашивания в результате образования сахара меди (II); 2) растворение гидроксида кальция (известкового молока) в результате образования сахара кальция.

Образование сахаратов металлов доказывает наличие в молекуле сахарозы гидроксильных групп.

Сахароза является не только важным продуктом питания. Её производные используются в технике, например в качестве пластификаторов в производстве пластмасс. Она также используется для приготовления некоторых лекарственных средств, сиропов и т. д.

**Основные понятия.** Строение молекул сахарозы • Гидролиз сахарозы • Альдегидная, кетонная группы • Образование эфиров • Сахараты

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Каково строение сахарозы? Приведите её структурную формулу.
- ▲ 2. В берёзовом соке содержится до 1,2 % сахарозы. Сколько сахара можно было бы получить из 100 л сока, если бы практический выход составлял 70 % от теоретически возможного?
- 3. Охарактеризуйте физические и химические свойства сахарозы. Запишите схему гидролиза сахарозы.
- 4. В литературе XIX в. часто упоминаются «сахарные головы», которые покупались в бакалейных лавках (сахар в кусочках появился позднее). Подумайте, как могли получать такие «головы» в промышленном масштабе.

## § 32. Крахмал — природный полимер

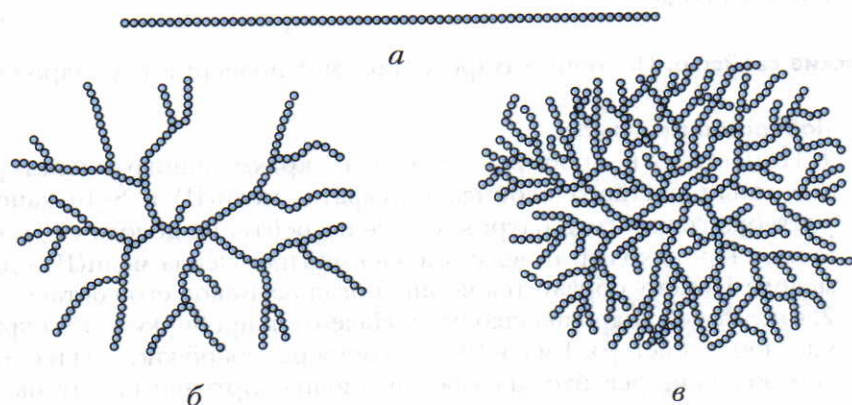
- ?** Какие области применения крахмала вам известны?  
С помощью какой качественной реакции можно обнаружить крахмал?

**Крахмал** — один из важнейших полисахаридов, представляет собой белый аморфный порошок, нерастворимый в воде. Вы сталкиваетесь с крахмалом каждый раз, когда чистите картошку: на высохшем невымытом лезвии ножа образуется беловатый поблёскивающий налёт — это и есть крахмальные зёрна. В промышленности крахмал получают именно из картофеля (содержание крахмала — до 24 %) или зёрен кукурузы (57–72 %). В горячей воде крахмальные зёрна набухают и образуют коллоидный раствор, называемый *крахмальным клейстером*. Крахмал не обладает сладким вкусом.



**Лабораторный опыт. Качественная реакция на крахмал.** К 1–2 мл крахмального клейстера прибавьте 1–2 капли спиртового раствора иода. Наблюдайте появление синей окраски раствора. Затем нагрейте и охладите раствор. При нагревании окрашивание исчезает, а при остывании вновь появляется. Как это можно объяснить?

**Строение крахмала.** Крахмал является природным высокомолекулярным соединением. Его общая формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Число повторяющихся звеньев (т. е. значение  $n$ ) в различных молекулах варьируется от нескольких сотен до нескольких тысяч. Поэтому можно говорить только о *средней молекулярной массе* крахмала (рис. 65).

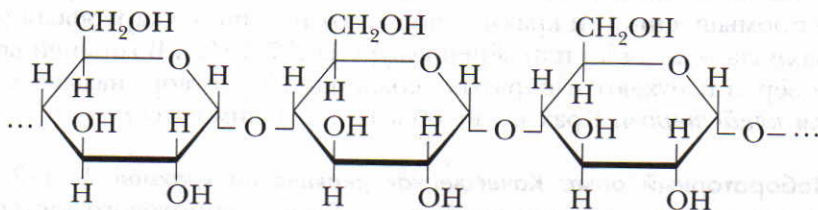


**Рис. 65.** Строение фракций крахмала:  
*а* — амилоза; *б* — амилопектин; *в* — гликоген

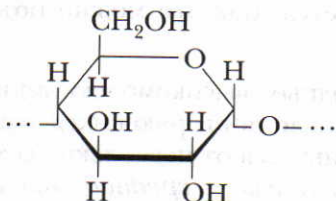


■ Причиной исчезновения при нагревании синего окрашивания (*иодной пробы на крахмал*) является следующее: в обычном состоянии молекулы крахмала свёрнуты в спирали. Поэтому внутри остаются полости, в которых могут размещаться молекулы иода, образующие комплексное соединение синего цвета. При нагревании оно разрушается, вследствие чего синяя окраска исчезает. При охлаждении раствора комплексное соединение образуется вновь и окрашивание восстанавливается.

В результате гидролиза крахмала образуется глюкоза. Отсюда можно сделать заключение, что макромолекулы крахмала состоят из остатков глюкозы:



Элементарное звено макромолекулы крахмала можно представить следующим образом:



В элементарном звене макромолекулы от каждой молекулы глюкозы как бы отнята молекула воды.

**Химические свойства.** Подобно сахарозе, крахмал подвергается гидролизу.



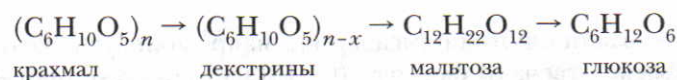
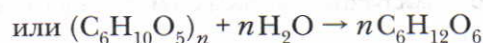
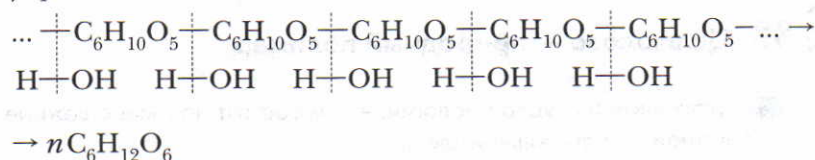
#### Лабораторные опыты

1. Поместите в пробирку 10 капель крахмального клейстера, 2–3 капли раствора хлорида (сульфата) меди(II) и 8–10 капель раствора гидроксида натрия. Смесь нагрейте, не доводя её до кипения. Происходит ли восстановление гидроксида меди(II) крахмалом? Почему образуется чёрный осадок? Каков его состав?
2. Кислотный гидролиз крахмала. Налейте в пробирку 4–5 мл крахмального клейстера, 1 мл 5–10 %-го раствора серной кислоты и очень осторожно нагревайте на слабом пламени спиртовки так, чтобы не произошло обугливания. Когда раствор станет прозрачным, установите, произошёл ли гидролиз крахмала. Для этого через 3–4 минуты отлейте пипеткой 3–4 капли гидролизата в пробирку, охладите и добавьте каплю раствора иода. Если образуется раствор желтоватого

цвета, гидролиз крахмала закончен. В противном случае продолжайте нагревание и повторите пробу через 2–3 минуты.

**3.** Повторите первый опыт с гидролизатом. Для этого внесите в пробирку 10 капель гидролизата, 2–3 капли раствора хлорида (сульфата) меди (II) и 8–10 капель раствора гидроксида натрия. Смесь нагревайте, не доводя до кипения. Что наблюдаете? Какие выводы о составе гидролизата можно сделать, если происходит восстановление гидроксида меди (II)?

Поскольку молекулы крахмала имеют очень большие размеры, гидролиз протекает постепенно, сопровождаясь образованием молекул с меньшей молекулярной массой, чем крахмал. Сначала образуются *декстрины*, затем дисахарид (мальтоза) и, наконец, — глюкоза. Постепенный гидролиз крахмала можно выразить такой упрощённой схемой:



Образование в результате гидролиза глюкозы подтверждается реакцией восстановления с гидроксидом меди (II).

■ В лабораторном опыте гидролиз протекает под действием серной кислоты. Однако возможные условия осуществления этого химического процесса разнообразны. Например, простейшим случаем ферментативного гидролиза крахмала является его деструкция под влиянием фермента слюны. Этот процесс протекает в ротовой полости при долгом разжёвывании кусочка хлеба, который постепенно приобретает сладковатый вкус (вследствие образования глюкозы). Впервые (начало XIX в.) **кислотный** и **ферментативный** гидролиз крахмала осуществил русский химик К.С. Кирхгоф. Предложенная им технология кислотного гидролиза крахмала применяется в промышленности до настоящего времени.

**Применение крахмала.** Крахмал — важнейшее пищевое вещество для человека и животных. В составе картофеля и зерновых культур (на крахмал приходится до 75 % массы пшеничной муки) он потребляется в огромных количествах.

**Основные понятия.** Крахмал • Строение молекул крахмала • Иодная проба • Гидролиз крахмала



### Вопросы и задания

- ▲ 1. Как определить наличие крахмала в белом хлебе, картофеле, кукурузной муке?
- 2. Вы, вероятно, знаете, как крахмалят бельё. Объясните смысл этой операции, основываясь на знаниях о крахмале и его гидролизе.
- 3. Что происходит с крахмалом при термической обработке картофеля?
- 4. При окислении 1 г глюкозы или сахарозы образуется около 16 кДж энергии. Суточная потребность человека в сахарах составляет около 500 г. Суточное потребление при рациональном питании не превышает 75 г (12–14 стандартных кусочков сахара). За счёт каких продуктов пополняются остальные 425 г?

## § 33. Целлюлоза — природный полимер

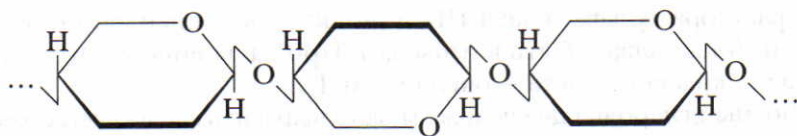
- ❓ Вспомните из курса биологии, в чём состоят наиболее важные отличия животной и растительной клеток.  
Способна ли целлюлоза выступать в качестве питательного вещества для живых организмов?

*Целлюлоза* — важнейший полисахарид, макромолекулы которого, как и молекулы крахмала, отвечают формуле  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . По свойствам эти вещества весьма различны. Важнейшим объяснением их многочисленных отличий служит то, что макромолекулы крахмала состоят из  $\alpha$ -глюкозы, а макромолекулы целлюлозы — из  $\beta$ -глюкозы. Макромолекулы целлюлозы имеют линейное строение. Чистая целлюлоза — это вещество белого цвета, без вкуса и запаха, нерастворимое в воде, имеющее волокнистое строение.

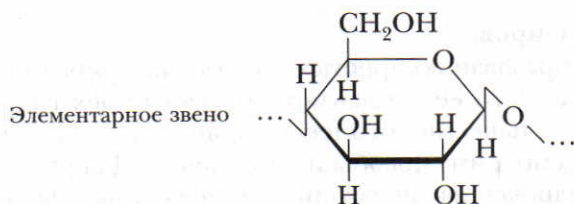
**Проблема.** Мономер целлюлозы — глюкоза — содержит большое количество гидроксильных групп, что определяет высокую способность глюкозы к растворению в воде. Как следует объяснить полную нерастворимость макромолекул целлюлозы?

Целлюлоза — основной компонент стенок растительных клеток. Поэтому она составляет основу древесины и растительных волокон. Рентгеновскими и другими исследованиями доказано, что сотни нитевидных молекул целлюлозы связываются водородными связями в пучки (фибриллы). Малая прочность водородных связей компенсируется их исключительной многочисленностью, что и обеспечивает высокую механическую прочность волокон.

Молекула целлюлозы — природный полимер, который состоит из соединённых в линейную цепь остатков  $\beta$ -глюкозы. Степень полимеризации ( $n$ ) от 300 до 3000. Схему строения макромолекулы целлюлозы можно представить следующим образом:



Элементарным звеном макромолекулы целлюлозы является остаток  $\beta$ -глюкозы:

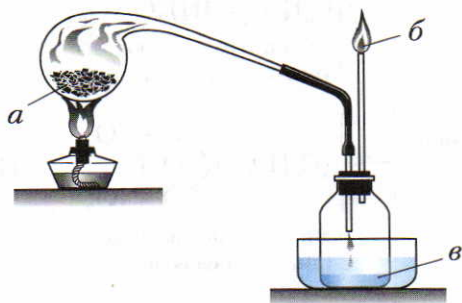


### Химические свойства целлюлозы

#### 1. Горение и термическое разложение целлюлозы (рис. 66).

Целлюлоза хорошо горит. При нагревании целлюлозы без доступа воздуха происходит её термическое разложение.

Нагревание целлюлозы (ваты, кусочков фильтровальной бумаги) с раствором серной кислоты приводит к постепенному её **гидролизу**, конечным продуктом которого является глюкоза. Как и в случае с гидролизом крахмала, глюкозу можно обнаружить с помощью реакции восстановления гидроксида меди (II).



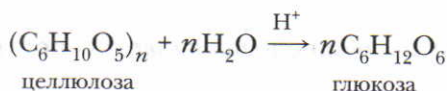
**Рис. 66.** Термическое разложение древесины: *а* — целлюлоза; *б* — горение выделяющихся газообразных веществ; *в* — водный раствор, содержащий продукты перегонки: ацетон, муравьиную и уксусную кислоты и т. п.

Гидролиз можно провести так: в фарфоровую ступку помещают немного ваты, смачивают её концентрированной серной кислотой и растирают вату пестиком. Полученную кашку разбавляют водой, переносят в стакан и кипятят, пока не произойдёт гидролиз. К 2–3 мл полученного раствора прилива-



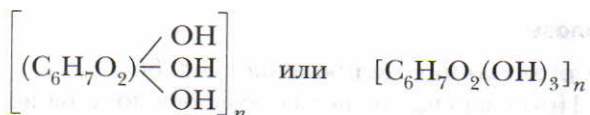
ют 2–3 капли раствора сульфата меди (II) и 5–7 капель концентрированного раствора щёлочи (она должна быть в избытке). При дальнейшем нагревании получается осадок красного цвета — оксид меди (I).

Суммарно полный гидролиз целлюлозы можно выразить следующей схемой:

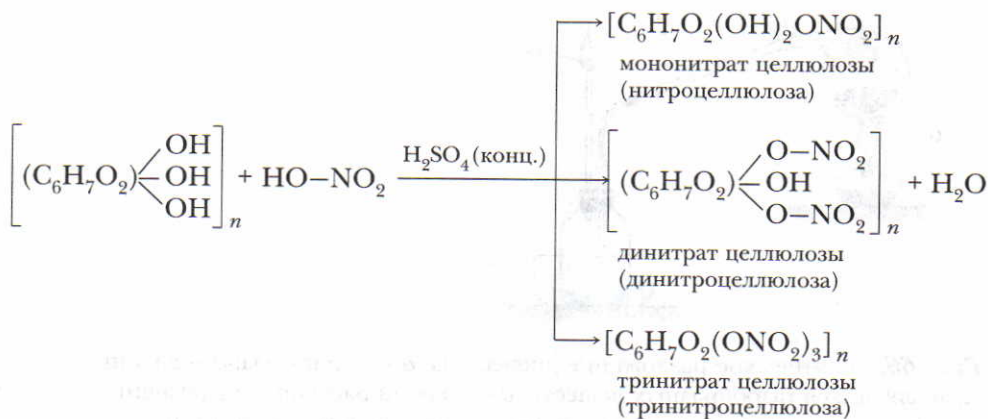


## 2. Образование сложных эфиров.

Способность целлюлозы к образованию простых и сложных эфиров определяется наличием в составе каждого её элементарного звена трёх гидроксильных групп. Поскольку наибольшее практическое значение имеют нитраты и ацетаты целлюлозы, рассмотрим способы их получения. Для удобства записи уравнений реакций гидроксильные группы элементарных звеньев иногда выделяют следующим образом:



**Нитраты целлюлозы** образуются в результате воздействия на целлюлозу концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. В зависимости от условий проведения реакции этерификации в ней могут участвовать как одна, так и две либо три гидроксильные группы элементарных звеньев:

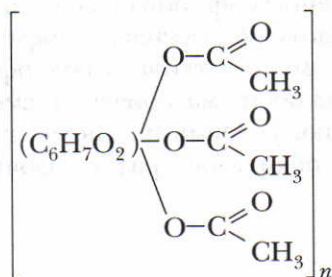


■ Нитраты целлюлозы имеют широкое применение.

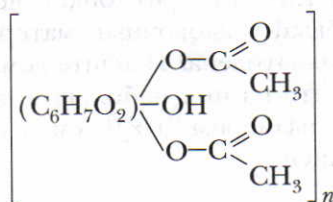
Смесь нитратов с разной степенью этерификации называется **пироксилином**. Пироксилин является взрывчатым веществом, основой бездымного пороха. Менее глубоко нитрованная целлюлоза (колоксилин) является сырьём для получения нитро-

лаков (огнеопасны!). Из динитрата целлюлозы с камфорой получали целлулоид, одну из первых пластмасс, которая шла на изготовление игрушек, киноленты, галантерейных изделий.

При воздействии на целлюлозу уксусным ангидридом получают **ди-** или **триацетаты целлюлозы**, используемые в производстве искусственного волокна, которое идёт на получение тканей (триацетатного шёлка):



триацетат целлюлозы  
(триацетилцеллюлоза)



диацетат целлюлозы  
(диацетилцеллюлоза)

**Применение целлюлозы.** Помимо вышеназванных областей применения эфиров целлюлозы следует назвать изготовление прозрачной плёнки целлофана (в отличие от полиэтилена она шуршит и не кажется жирной на ощупь), искусственного вискозного шёлка (от лат. *vis-cosus* — «вязкий»), глюкозы, этилового (гидролизного) спирта, который, в свою очередь, идёт на синтез каучука. В составе природных волокнистых материалов (хлопка, льна, джута, конопли и т. п.) целлюлоза используется для изготовления нитей, тканей, канатов и бумаги. Наконец, то что целлюлоза составляет основу древесины, обеспечивает неисчерпаемый перечень областей её применения.

**Роль в природе.** Природа поистине творит чудеса: превращая α-глюкозу в β-глюкозу одним поворотом вокруг химической связи, она преобразует питательное вещество (крахмал) в структурный элемент клеток (целлюлозу). Описанное многофункциональное использование глюкозы как строительного звена для создания важнейших полимеров не может не вызывать восхищения!

**Основные понятия.** Целлюлоза • Нитраты целлюлозы • Пироксилин • Диацетат и триацетат целлюлозы

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Назовите основные особенности строения целлюлозы и обусловленные этими особенностями свойства.
- 2. Охарактеризуйте растворимость в воде всех известных вам углеводов. Почему это свойство столь важно для оценки роли веществ в процессах живой природы?



- 3. Составьте уравнение реакции образования динитроцеллюлозы, укажите условия её протекания.
- 4. Охарактеризуйте основные области применения в промышленности эфиров, образуемых целлюлозой.
- 5. Определите основные признаки, по которым целесообразно провести сравнение крахмала и целлюлозы. Результаты выполненного сравнения представьте в виде таблицы.
- \* 6. Если вискозу — один из распространённых эфиров целлюлозы — продавливать через тонкие щели в кислоту, образуется целлофан — дешёвый упаковочный материал. Вы умеете отличать целлофан от полиэтилена? Найдите дома образцы обоих материалов и смонтируйте из них небольшую коллекцию, укрепив на листке картона размером 10×16 см и сделав необходимые разъясняющие подписи.

### Выводы

1. Уникальность структуры углеводов обусловлена наличием гибких цепочек углеродных атомов, соединённых с карбонильными и гидроксильными группами, способных к обратимым внутримолекулярным взаимодействиям, образованию циклов и множества изомеров.
2. Углеводы, содержащие в своём составе относительно большое число атомов кислорода (глюкоза), способны окисляться анаэробно — это позволяет организму жить на задержке дыхания.
3. Фотосинтез — процесс, который осуществляется в клетках зелёных растений при участии хлорофилла и приводит к образованию углеводов, в дальнейшем служащих источником энергии и строительным материалом.
4. В наиболее общем виде роль углеводов в природе состоит в следующем: они образуются в процессе фотосинтеза, запасая солнечную энергию в своих химических связях. Далее они отдают эту энергию организму в процессе окисления — именно для этого необходим кислород, поступающий в результате дыхания; либо запасают её, образуя полисахариды, способные, в свою очередь, к гидролизу.
5. Полисахариды в живой природе выполняют также строительную, защитную функции.
6. Широкая распространённость углеводов в природе делает их важнейшим промышленным сырьём.

**Аминокислотами** называются вещества, в молекулах которых содержатся одновременно *аминогруппа*  $-\text{NH}_2$ , имеющая основной характер, и *карбоксильная группа*  $-\text{COOH}$ , у которой характер кислотный. Аминокислоты относят к *бифункциональным* соединениям — *полиаминам*, имеющим двойственную природу. Уникальным свойством аминокислот является их способность к взаимодействию друг с другом с образованием сложных соединений — *пептидов* и *белков*.

Аминокислоты широко распространены в природе. Общее число известных аминокислот — около 300. Однако многие из них весьма редки. Остатки аминокислот входят в состав белков, играющих исключительную роль в существовании всего живого на Земле.

## § 34. Аминокислоты

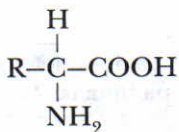
**?** Как следует понимать термин «гетерофункциональные соединения»? Как называются соединения, имеющие в своём составе две различные функциональные группы? Какими свойствами они обладают?

**Строение, номенклатура.** Аминокислоты можно рассматривать как карбоновые кислоты, в молекулах которых атом водорода в углеводородном радикале замещён на  $\text{NH}_2$ -группу. Аминогруппа может присоединяться к разным атомам углерода.

Общая формула аминокислот  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$ .

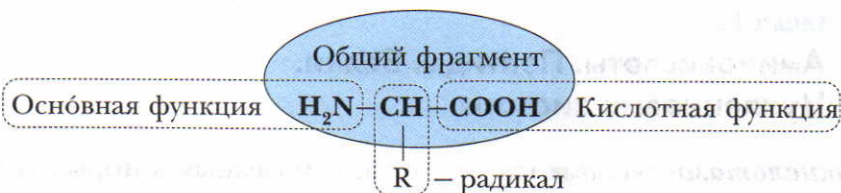
|  
R

К ***α-аминокислотам*** относятся лишь те, у которых *обе функциональные группы* присоединены к *одному* и тому же атому углерода:



В общем виде строение  $\alpha$ -аминокислот можно представить с помощью следующей простой схемы.



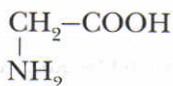


По характеру углеводородного радикала аминокислоты могут быть предельными, непредельными и ароматическими. В таблице 18 приведены формулы и названия предельных аминокислот.

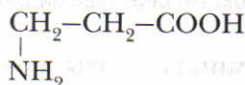
**Таблица 18.** Гомологический ряд предельных аминокислот

Название	Формула
Аминоуксусная	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
$\beta$ -Аминопропионовая	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
$\gamma$ -Аминомасляная	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
$\delta$ -Аминовалериановая	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
$\epsilon$ -Амиокапроновая	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$

По международной номенклатуре названия аминокислот составляются из названия соответствующей карбоновой кислоты и приставки *амино-* с указанием положения аминогруппы:



аминоуксусная  
кислота (глицин)



2-аминопропионовая  
кислота ( $\beta$ -аланин)

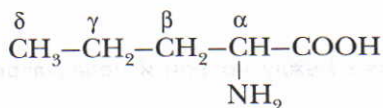
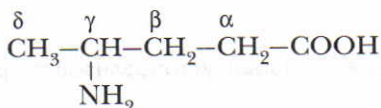
Наибольшее значение и широкое распространение в природе имеют 20  $\alpha$ -аминокислот из трёхсот изученных. Помимо систематических названий они имеют и тривиальные названия — глицин, аланин и т. д. (табл. 19).

**Таблица 19.** Некоторые  $\alpha$ -аминокислоты, встречающиеся в животных и растительных белках

Название	Сокращённое обозначение аминокислотного остатка (лат. и рус.)	Строение радикала R
1	2	3
Глицин	Gly (Гли)	—H
Аланин	Ala (Ала)	$\text{CH}_3-$

1	2	3
Валин	Val (Вал)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$
Лейцин	Leu (Лей)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$
Серин	Ser (Сер)	$\text{HO}-\text{CH}_2-$
Тирозин	Tyr (Тир)	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
Аспарагиновая кислота	Asp (Асп)	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-$
Глутаминовая кислота	Glu (Глу)	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
Цистеин	Cys (Цис)	$\text{HS}-\text{CH}_2-$
Аспарагин	Asn (Асп)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-$
Лизин	Lys (Лиз)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
Фенилаланин	Phe (Фен)	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
Общая формула $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$		

**Изомерия.** Наряду с изомерией углеродного скелета для аминокислот характерна *изомерия, обусловленная различным взаимным расположением amino- и карбоксильных групп*. Для обозначения таких изомеров используются буквы греческого алфавита. Причём первой буквой обозначается атом углерода, следующий за карбоксильной группой:

 $\alpha$ -аминовалериановая кислота $\gamma$ -аминовалериановая кислота

С увеличением числа атомов углерода в молекуле аминокислоты возрастает число изомеров с различным положением аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.



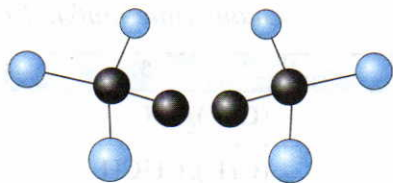


Рис. 67. Оптические изомеры  $\alpha$ -аминокислоты

■ **Оптическая изомерия.**  $\alpha$ -Аминокислоты (кроме аминокислоты) могут существовать в двух формах, которые отличаются друг от друга взаимным расположением заместителей как левая и правая перчатки, как любой предмет от своего зеркального отражения (рис. 67).

**Оптические изомеры** отличаются и по некоторым свойствам. Так, они обладают способностью вращать луч поляризованного света в разных плоскостях.

**Физические свойства.** Аминокислоты, как правило, растворимы в воде, бесцветные кристаллические вещества. Многие из них имеют сладкий вкус.

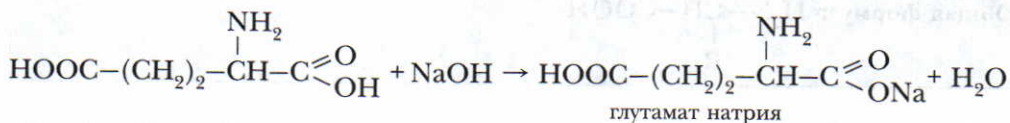
■ **Задание.** Как, исходя из особенностей строения аминокислот, объяснить их растворимость в воде?

### Химические свойства

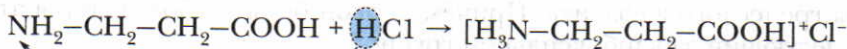
**Проблема.** Учитывая особенности состава и строения аминокислот, попытайтесь предсказать их химические свойства.

**Двойственность химических свойств аминокислот** проявляется, в частности, в их способности взаимодействовать с кислотами и с основаниями, т. е. в **амфотерности**.

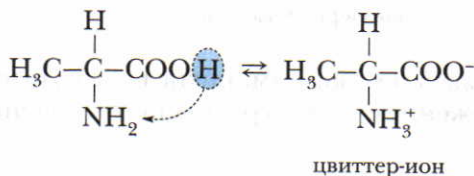
1. Проявляя кислотные свойства, аминокислоты вступают в реакции **со щелочами** с образованием солей:



Проявляя основные свойства, реагируют с **кислотами**, образуя соли:



■ Если в растворе устанавливается равновесие между ионной и молекулярной формами:

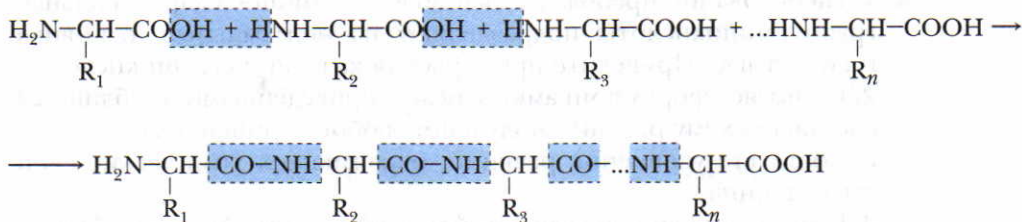


то раствор аминокислоты имеет нейтральный характер. При этом действие одной функциональной группы нейтрализуется противоположным действием второй группы. Отщепление протона от карбоксильной группы при диссоциации аминокислоты и присоединение протона аминогруппой приводит к образованию биполярного иона (цвиттер-иона).

## 2. Взаимодействие молекул аминокислот друг с другом (реакция конденсации).

**?** Какие реакции называются реакциями поликонденсации? Приведите пример.

При этом в такой реакции могут участвовать аминокислоты как одинаковые, так и различные. Поскольку в реакции образуются *биополимеры* (пептиды и белки) и низкомолекулярный продукт (вода), её относят к *реакции поликонденсации*. Схема реакции следующая:



Чтобы научиться составлять такие уравнения, важно запомнить, что формулы аминокислот имеют единый план записи: слева записывается аминогруппа, справа — карбоксильная группа.

Сущность реакции следующая: одна молекула аминокислоты предоставляет для образования пептидной связи аминогруппу, а другая — карбонильную. В результате реакции поликонденсации наряду с высокомолекулярными продуктом (дипептидом или полипептидом) образуется низкомолекулярное соединение (вода).

Соединения, образовавшиеся при взаимодействии молекул аминокислот, называются *пептиды* (дипептиды, трипептиды и др.), в которых аминокислоты связаны между собой *пептидной связью* —CO—NH—, характерной и для белков, где эта группа является важной структурной единицей.

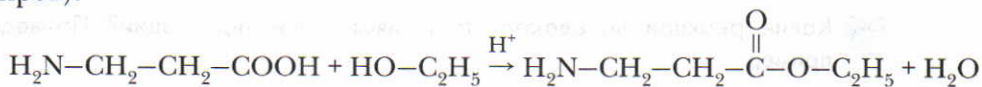
Поскольку каждая аминокислота обладает по крайней мере двумя функциональными группами, то возможно дальнейшее присоединение к дипептиду новых молекул аминокислот. В результате образования каждой новой пептидной (амидной) связи выделяется молекула воды. В результате этой реакции синтезируются молекулы пептидов и *полипептидов* с большим числом аминокислотных звеньев. Белок представляет собой полипептид, содержащий сотни или тысячи аминокислотных звеньев.



**Пептиды** — природные или синтетические вещества, молекулы которых построены из аминокислотных остатков, соединённых между собой пептидными связями. Они присутствуют во всех растительных и животных тканях.

**Белки** — природные пептиды, содержащие большое число аминокислотных остатков (полипептиды) и обладающие сложной пространственной структурой.

3. Взаимодействие аминокислот со спиртами (с образованием сложных эфиров):



**Основные понятия.** Аминокислоты • Изомерия • Амфотерность • Пептидная (амидная) связь, дипептид, полипептид • Белки

#### Вопросы и задания

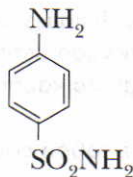
- ▲ 1. На основании преобладания в молекуле amino- и карбоксильных групп аминокислоты подразделяют на нейтральные, основные и кислотные. Приведите примеры для каждой из групп кислот.
- 2. Пользуясь формулами аминокислот, приведёнными в таблице 20, составьте схему реакции получения любого трипептида.
- 3. Составьте уравнения реакций, отражающих химические свойства аланина.
- 4. В энциклопедии, выпущенной издательством «Аванта+» (Энциклопедия для детей, т. 17. Химия), в статье «Как устроена аминокислота» сказано: «Вся белковая жизнь на Земле — левая». Объясните, как это следует понимать.
- \* 5. Используя Интернет, подготовьте мультимедийную презентацию на тему «Аминокислоты».

### Аминокислоты, пептиды, полипептиды и белки в природе и жизни

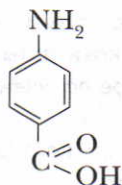
(Дополнительный материал к § 34)

В природе аминокислоты встречаются как в составе пептидов и белков, так и в свободном виде, а также в составе других соединений.

Например, *p*-аминобензойная кислота является составной частью витаминов группы В. Широко известный лекарственный препарат стрептоцид (**сульфаниламид**) по составу и строению очень похож на *p*-аминобензойную кислоту. Он защищает организм от воздействия микробов.



стрептоцид  
(сульфаниламид)



*n*-аминобензойная кислота

Однако наибольшее значение аминокислоты имеют именно в качестве строительного материала для биополимеров. Как уже отмечено выше,  $\alpha$ -аминокислотам принадлежит выдающаяся роль в природе — они служат мономерами, из которых построены все растительные и животные белки.

В организме человека непременно имеются аминокислоты, содержащие серу: цистеин и метионин. Интересно, что почти все 150 г серы, присутствующие в организме взрослого человека, входят в состав белковых молекул волос, кожи и ногтей.

Аминокислоты, необходимые для построения белков организма, человек и животные получают из белков пищи. 12 из 20  $\alpha$ -аминокислот, входящих в состав белков, могут синтезироваться в организме человека. Они называются **заменимыми**. Остальные 8 непременно должны содержаться в продуктах питания. Они называются **незаменимыми** аминокислотами. К числу незаменимых аминокислот относятся: валин, лейцин, изолейцин, лизин, треонин, метионин, фенилаланин, триптофан, а для детей ещё две аминокислоты (аргинин и гистидин). Суточная потребность человека в каждой из этих кислот — около 1 г. Рацион животных также должен содержать все необходимые аминокислоты.

**Проблема.** Мясо содержит все необходимые человеку аминокислоты, но не все люди употребляют его в пищу. Сформулируйте требования, которые должны предъявляться к организации вегетарианского питания.

Безусловно, необходимые аминокислоты можно получить из белков растений.

Растения разных видов содержат различающиеся наборы аминокислот. Так, например, в зерновых культурах обычно отсутствует одна незаменимая аминокислота — **лизин**. Следовательно, в дополнение к зерновым рацион вегетарианца непременно должен включать продукты из тех растений, в которых лизин содержится. Исследователи полагают, что традиционные для народов некоторых стран сочетания продуктов (соевых бобов с рисом на востоке, макарон с сыром в итальянской кухне и др.) обусловлены именно этим.

**Применение аминокислот.** При сильном истощении и после тяжёлых операций больным назначают аминокислоты в виде лекарственных препаратов. Многие  $\alpha$ -аминокислоты используют при лечении различных заболеваний: нервных, желудочно-кишечных, глазных и др.

Некоторые аминокислоты применяются в сельском хозяйстве для подкормки животных, что положительно влияет на их рост.

Натуральный шёлк состоит из молекул белка **кератина**, построенных в основном из глицина, аланина и в меньшей степени — из других аминокислот. Некоторые сорта синтетического шёлка (капрон, энант) получают из аминокислот.



В промышленности аминокислоты получают путём гидролиза белков. Используются и синтетические способы их изготовления. Аминокислоты можно получать из соответствующих карбоновых кислот через промежуточное получение хлорпроизводного карбоновой кислоты.

Как мы уже знаем, белки как разновидность пептидов представляют собой соединения, построенные из остатков  $\alpha$ -аминокислот.

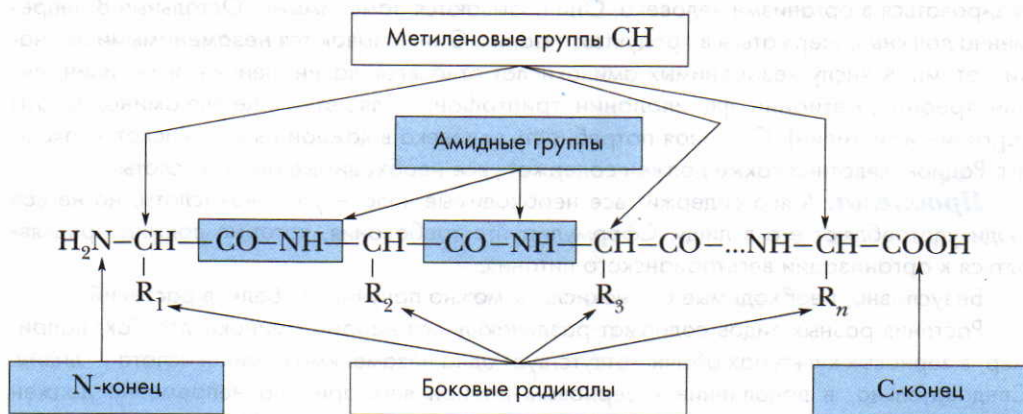
■ **Задание.** Прокомментируйте схему на рисунке 68.

Условно принято считать, что пептиды содержат в своих молекулах до 100 аминокислотных звеньев. При этом их молекулярная масса может достигать 10 000.

Молекулы белков крупнее. Их полимерные цепи содержат свыше 100 аминокислотных звеньев. Соответственно, их молекулы имеют большую молекулярную массу — от 10 000 до нескольких миллионов единиц.

Таким образом, условно можно считать, что молекулы пептидов и белков при принципиально одинаковом строении полимерных цепей отличаются лишь размерами и массой.

Мы уже рассмотрели реакции поликонденсации аминокислот с образованием дипептида или полипептида. Ещё раз проанализируем и мысленно смоделируем «устройство» такой полимерной цепи, акцентируя внимание на названиях основных функциональных групп (см. рис. 68).

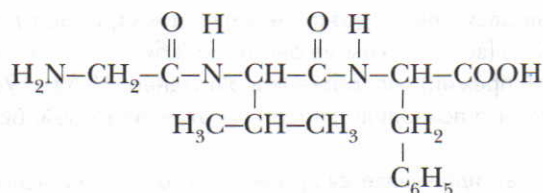


**Рис. 68.** Схема последовательности соединения аминокислотных звеньев в молекуле полипептида

Последовательность аминокислотных остатков в полимерной цепи определяет **первичную структуру пептидов и белков**.

Небольшие размеры молекул многих пептидов сделали их удобными объектами для физико-химических исследований. Поэтому структура многих пептидов изучена подробно.

Названия небольших полипептидов строятся из перечисления образующих их аминокислотных остатков, начиная с конца, завершающегося аминогруппой, с добавлением суффикса -ил. Название последней аминокислоты (С-концевой) сохраняется полностью. Например, трипептид, структурная формула которого:



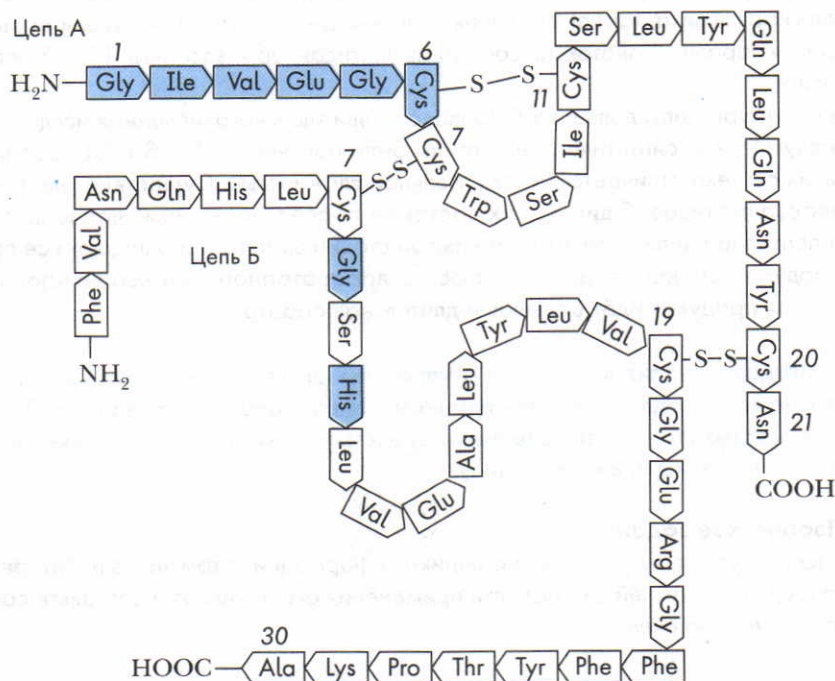
имеет название **глицилвалилфенилаланин**. В сокращённом виде оно записывается так: **Gly-Val-Phe**.

Пептиды содержатся в клетках всех живых организмов, выполняя самые разные функции. Например, пептиды, в состав которых входит аминокислота гистидин, содержатся в мышцах животных и человека.

Многие гормоны, регулирующие химические процессы, протекающие в организмах животных и человека, также являются пептидами.

Примером последних является **инсулин** — гормон, вырабатываемый поджелудочной железой и ответственный за жировой, белковый и углеводный обмен в организме человека, который может быть нарушен при недостатке инсулина. Модель молекулы инсулина представлена на рис. 69.

Возникающая в результате недостатка инсулина болезнь — **сахарный диабет** — является очень опасной и распространённой в последнее столетие. Важно отметить, что



**Рис. 69.** Инсулин: последовательность аминокислот в пептидных цепях А и Б



возраст больных диабетом в последние десятилетия резко снизился, им страдают даже подростки! Раскрытие структуры инсулина (за это открытие английский биохимик Ф. Сэнгер в 1958 г. был удостоен Нобелевской премии) способствовало позднее (1963–1965) созданию технологии синтеза инсулина, что позволило спасать множество людей, больных диабетом, от неминуемой гибели.

Высокая биологическая активность пептидов является причиной того, что они используются при изготовлении лекарственных препаратов. Структурной основой всех известных антибиотиков пенициллинового ряда является дипептид, образованный валином и цистеином.

**Пенициллин** был открыт лишь в XX в. Это самый первый антибиотик. В настоящее время он, а также множество других, более совершенных антибиотиков дали человеку возможность противостоять многим болезням, считавшимся ранее неизлечимыми, таким как воспалительные процессы, возникающие в результате ранений или хирургических вмешательств, воспаление лёгких, грипп и т. п.

Однако важно помнить, что бесконтрольный приём антибиотиков приводит к серьёзным нарушениям обмена веществ (дисбактериозам и др.). Поэтому принимать эти препараты надо строго по назначению врача.

Многие природные **токсины** — яды змей, скорпионов, пчёл, ядовитых грибов — также являются пептидами. Яд пчелы содержит пептид апомин, состоящий из 18 аминокислотных остатков, оказывает сильное воздействие на центральную нервную систему.

В южных морях распространён моллюск — конус. Укол этого моллюска может быть причиной гибели ныряльщика, так как его очень опасный яд — конотоксин — вызывает быстро развивающийся паралич. Конотоксин состоит из пептидов, образованных 13–15 остатками аминокислот.

Изучение структуры пептидов способствовало развитию многочисленных исследований по их синтезу. Первые синтетические пептиды были получены в 1953 г. Осуществление процессов их синтеза отличается исключительной сложностью. Существует несколько методов синтеза пептидов. Один из них состоит в последовательном, шаг за шагом, наращивании пептидной цепи. При этом на каждой стадии выделяют и очищают все промежуточные продукты. Отсюда ясно, что от любого лабораторного синтеза до промышленного получения продукта идёт большая и длительная работа.

Итак, к пептидам относится большая группа биологически активных, а потому исключительно важных для развития медицины и здравоохранения веществ. Прежде чем эти вещества становятся лечебными средствами, химиками выполняется огромная работа по их изучению и синтезу.

#### Творческое задание

Используя дополнительные источники информации, в том числе и Интернет, определите важнейшие области применения аминокислот и составьте соответствующую схему.

## § 35. Белки: классификация, пространственное строение и свойства



Что вам известно о белках из курса биологии?

Как объяснить исключительное многообразие белков, построенных всего лишь из 20  $\alpha$ -аминокислот?

Какова роль водородных связей в строении и свойствах белковых молекул?

**Классификация белков.** Белки исключительно многообразны. В основу их классификации могут быть положены состав, пространственное строение, биологическая функция и другие признаки.

**Состав.** Белки подразделяются на *простые* и *сложные*.

При гидролизе простых белков образуются не только аминокислоты, но и пептиды. Сложные белки наряду с полипептидными цепями содержат фрагменты небелковой природы.

В живых организмах белки существуют обычно в составе сложных образований с высоким уровнем организации. Например, в состав транспортных белков гемоглобина и миоглобина наряду с белковой частью — глобином — входит и небелковая — гем, содержащий ионы железа.

Рассмотрим классификацию белков по их строению и структуре.

**Пространственное строение.** Белки подразделяются на *два больших класса*: глобулярные (от лат. *globus* — «шар») и фибриллярные (от лат. *fibra* — «волокно»).

**Глобулярные белки** (это все биологические катализаторы — ферменты, антитела) имеют компактную сферическую структуру. Белки-шарики растворимы в воде (рис. 70, 73).

**Фибриллярные белки** имеют вытянутые в пространстве нитевидные структуры, нерастворимы в воде. Типичными представителями белков-нитей являются миоинозины (образуют мышечную ткань), кератины (содержатся в волосах, перьях, рогах), коллагены (содержатся в коже, в соединительных тканях), эластины (образуют некоторые ткани лёгких, связок, артерий), а также фиброин натурального шёлка.

**Структура белков.** Белки обладают очень сложной структурой. Выделяют *четыре различных уровня организации структуры белков*: первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры.

**Первичная структура** белка определяется последовательностью аминокислот-

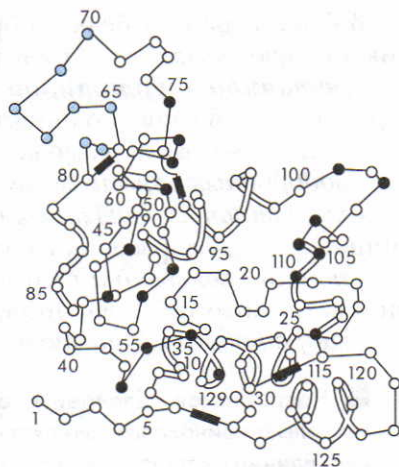


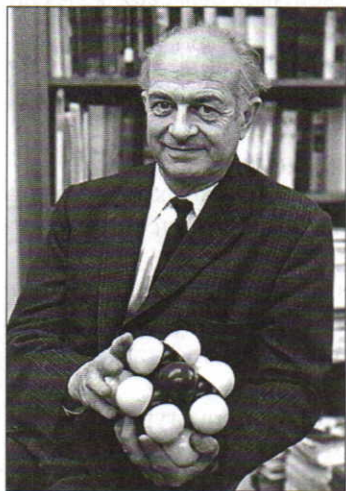
Рис. 70. Структурная формула глобулярного белка лизоцима



ных остатков в полипептидной цепи, связанных ковалентными (пептидными или амидными) связями.

Последовательность аминокислотных остатков в двух полипептидных цепях образует молекулу белка инсулина (см. рис. 70). Такой белок присутствует в организме всех млекопитающих.

**?** Вспомните, какова функция инсулина в организме человека.



**Рис. 71.** Лайнус Полинг с созданной им моделью вторичной структуры белка

**Вторичная структура** белковых молекул определяется возникновением внутри них множества водородных связей, которые способствуют свертыванию полипептидной цепи в спираль.

■ В первую очередь водородные связи возникают между атомами кислорода и азота из рядом расположенных карбоксильных групп и аминогрупп. Это приводит к тому, что полипептидная цепь приобретает упорядоченное свертывание «остова». Исследовав различные виды ограничений вращения вокруг связей, американские учёные Л. Полинг и Р. Кори в 1950 г. доказали, что одним из наиболее выгодных расположений для полипептидной цепи является её укладывание в форме спирали (рис. 71).

Во многих белках, особенно в глобулярных, часть (а в некоторых — большая часть) полипептидной цепи уложена в форме спирали.

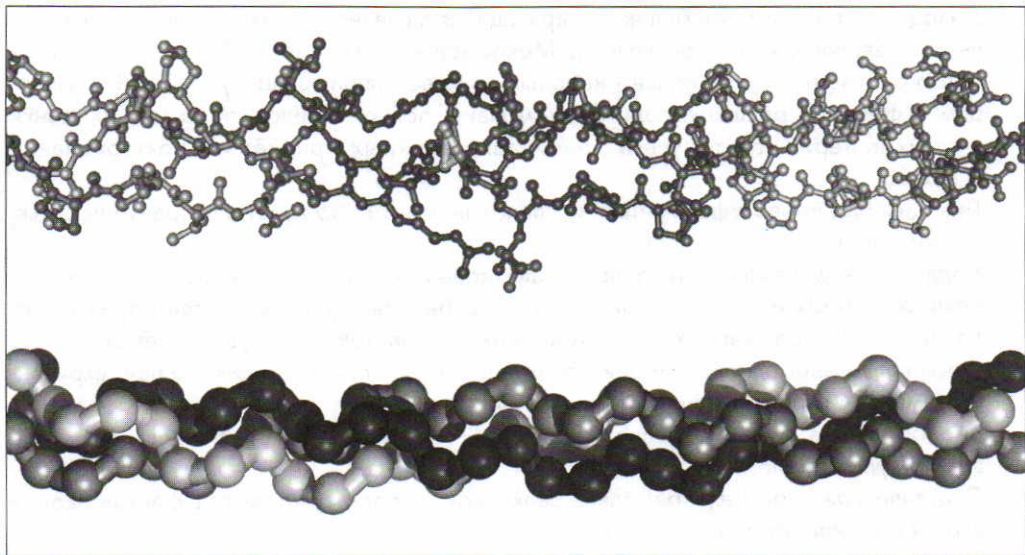
В фибриллярных белках образование водородных связей приводит к возникновению складчатой (листовой) структуры, например *коллагена* (рис. 72).

**Третичной структурой** называется конфигурация, свёрнутая в пространстве и «сшитая» полипептидной цепью (рис. 73).

Третичная структура может быть образована с помощью:

- водородных связей между боковыми цепями (радикалами аминокислот);
- ковалентных связей, наиболее часто возникающих между радикалами аминокислот, содержащих серу, например в цистеине (см. табл. 19);
- ионного связывания в результате возникновения связи между анионными и катионными боковыми цепями;
- гидрофобного взаимодействия.

■ Часть белков обладает и **четвертичной структурой**. Последняя возникает, когда несколько одинаковых или сходных субъединиц соединяются в единое целое. В роли **субъединиц** выступают полипептидные цепи со свойственными им первичной, вторичной и третичной структурами. Субъединицы удерживаются рядом друг с другом посредством **взаимодействий**, которые **стабилизируют третичную структуру**.

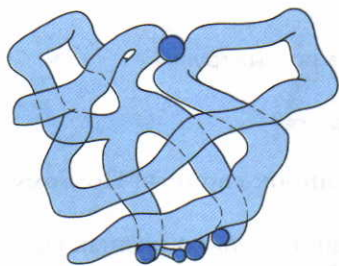


**Рис. 72.** Электронно-микроскопическая структура коллагена: первичная  $\alpha$ -спираль (вверху), третичная суперспираль (внизу)

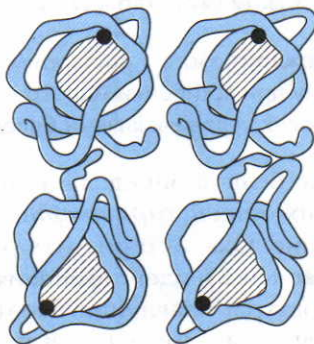
Классическими примерами белков, имеющих четвертичную структуру, являются гемоглобин и миоглобин (рис. 74).

#### **Некоторые важнейшие сведения об отдельных белках**

**Гемоглобин** — глобулярный белок крови, основной компонент красных кровяных клеток — эритроцитов. Главная его функция состоит в переносе кислорода из лёгких к тканям организма, а также в транспортировке углекислого газа. Его четвертичная структура представляет собой устойчивое образование из четырёх субъединиц.



**Рис. 73.** Модель третичной структуры миоглобина



**Рис. 74.** Четвертичная структура белка гемоглобина: комплекс из четырёх субъединиц (условная схема)



**Лизоцим** — глобулярный белок, содержащийся в слёзной жидкости, слизистых выделениях человека, яичном белке и т. д. Макромолекула включает 129 аминокислотных остатков и имеет относительно небольшую молекулярную массу — 14 600. Лизоцим — фермент, расщепляющий связи молекул полисахаридов, образующих стенки клеток бактерий, поэтому его присутствие в тканях придаёт им бактерицидные свойства.

Лизоцим был первым ферментом, исследованным в 1965 г. методом рентгеноструктурного анализа.

**Коллаген** — фибриллярный белок, содержащийся в подкожном слое, сухожилиях, хрящах, зубных и костных тканях. На долю белков группы коллагена приходится до 25% белкового вещества в организмах млекопитающих. Существует несколько типов коллагена, однако все они построены из трёх полипептидных цепей, скрученных вместе в тройную спираль (см. рис. 72).

**Биологические функции белков.** Вспомним основные функции белков, известные вам из курса биологии.

**Пластическая (строительная).** Такие белки, как коллаген, участвуют в формировании клеток и тканей организма.

**Транспортная.** Эта функция связана с переносом (транспортировкой) в организме веществ. Например: альбумины переносят остатки жирных кислот, а гемоглобин доставляет кислород клеткам тканей.

**Регуляторная.** Многие гормоны и ферменты являются биологическими катализаторами биохимических реакций в организме, например инсулин, глюкагон и др.

**Защитная.** Некоторые белки, например иммуноглобулины крови, участвуют в механизме защиты организма от проникновения чужеродных белков при заболеваниях, вызванных бактериальной или вирусной инфекцией. Белки фибрин и тромбин способствуют свертыванию крови при ранах и травмах.

**Рецепторная.** Некоторые белки клеточных мембран входят в состав рецепторов, осуществляющих регуляцию функций организма.

## Физико-химические свойства белков

- ?** Что можно сказать о растворимости белков разных групп?  
Почему при вскипании молоко «убегает»?  
При каких условиях яичный белок свёртывается?

Многообразие белков определяет многообразие их свойств. Поэтому мы остановимся на их *общей характеристике*.

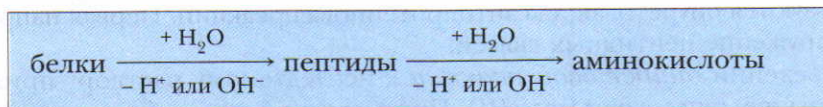
**■ Задание.** Охарактеризуйте растворимость белков разных групп.

**Физические свойства и идентификация белков.** Белки не имеют точно определённой температуры плавления. Поэтому идентифицировать их по точке плавления нельзя. Для определения чистоты белка или его относительной молекулярной массы используется *ультрацентрифугирование*. Образцы белковых растворов помещают в специальный аппарат — ультрацентрифугу — и вращают с высокой скоростью. Скорость оседания белков и образования

осадков зависит от их  $M_r$ , формы и плотности. Чистые и неочищенные белки имеют различные скорости осаждения.

### Химические свойства белков

**1. Гидролиз белков** — реакция, обратная синтезу белков, осуществляется при действии ферментов или при длительном кипячении белков в присутствии сильных кислот или щелочей. В результате полного гидролиза белков получается смесь из аминокислот. *Гидролиз белков имеет огромное значение в исследовании состава белков.* Гидролиз белков протекает поэтапно по схеме.



■ Образовавшиеся при гидролизе белки можно разделить с помощью хроматографии либо электрофореза (метода разделения смеси под действием электрического тока). Далее проводят определение аминокислот с помощью различных окрашивающих реактивов. Количественное содержание аминокислот в пептидной цепи определяют по интенсивности окраски.

**2. Денатурация белков.** Связи, поддерживающие пространственную структуру белка, относительно легко разрушаются, например при нагревании.

**Разрушение природной макроструктуры белка под действием разных физических или химических факторов называется денатурацией.**

Первичная структура при денатурации сохраняется. Поэтому денатурация может быть обратимой при условии быстрого устранения фактора, её вызвавшего. Факторами, вызывающими денатурацию белков, являются: нагревание, воздействие минеральных кислот и солей тяжёлых металлов, некоторых органических растворителей и др. В отличие от этих факторов действие радиации вызывает необратимые изменения в структуре белков, что приводит к потере характерных для них свойств. Происходит восстановление пространственной структуры белка — *ренатурация*. Такие же изменения происходят с волокнами при их укладывании с помощью фена.

Примером денатурации является свертывание при варке куриных яиц *альбумина*, который входит в состав их белка; *казеина* — при скисании молока (в результате деятельности молочнокислых бактерий возрастает кислотность среды). Это и становится причиной разрушения пространственной структуры казеина. В результате молоко загустевает. Образуется молочный сгусток, например при получении простокваши.

■ При кипячении молока белок сворачивается, образуя на поверхности тонкую, но газонепроницаемую плёнку. При нагревании любой жидкости растворимость



содержащихся в ней газов уменьшается. Поэтому по мере приближения к точке закипания молока под поверхностью плёнки накапливаются газообразные вещества, они и выбрасывают плёнку — молоко «убегает».

Денатурированные белки, в том числе кисломолочные, усваиваются организмом легче, поэтому пищу подвергают термической обработке.

Ускоряют денатурацию действие радиации, резкое изменение кислотности среды, воздействие на белки различных реактивов (мочевины, квасцов и т. п.) и даже сильное продолжительное встряхивание или энергичное размешивание белкового раствора.

**3. Качественные реакции на белки.** Для обнаружения белков в растворе часто используются биуретовая и ксантопротеиновая реакции. Первая направлена на обнаружение пептидных связей.

При проведении *биуретовой реакции* к исследуемому раствору приливают растворы щёлочи и соли меди (II). Присутствие белков обнаруживается по появлению фиолетовой окраски. Биуретовая реакция также применяется для определения концентрации белка в растворе. Интенсивность фиолетовой окраски, определяемая количественно с помощью УФ-спектроскопии, пропорциональна концентрации белка.

*Ксантопротеиновая реакция* (от греч. *xanthos* — «рыжий») относится к числу частных реакций, позволяющих обнаружить определённые аминокислоты. Она осуществляется нагреванием раствора белка с концентрированной азотной кислотой. При этом возникает жёлтое окрашивание. При ожоге кожи азотной кислотой появляется жёлтое пятно. В результате нитрования бензольных колец боковых цепей аминокислотных радикалов удаётся обнаружить фенилаланин, тирозин, гистидин, триптофан.

**Основные понятия.** Глобулярные, фибриллярные белки • Кератины • Коллагены • Первичная, вторичная, третичная, четвертичная структуры белка • Субъединица • Заменяемые и незаменимые белки • Биологические функции белков • Гидролиз белков • Денатурация, ренатурация • Биуретовая, ксантопротеиновая реакции

#### Вопросы и задания

- 1. Эластины — белки, образующие некоторые ткани лёгких, связок, артерий. Какими физическими свойствами должны обладать белки этой группы? Какие предположения относительно их структуры можно сделать?
- 2. Почему белковая пища — мясо, яйца — легче усваивается организмом после термической обработки?
- 3. Приведите примеры глобулярных и фибриллярных белков. Составьте сравнительную таблицу, отражающую их возможно более полные характеристики.
- 4. Почему кисломолочные продукты более полезны для взрослых людей, нежели обыкновенное молоко?

- \* 5. Какие проблемы возникают на пути синтеза пептидов и белков. Как они преодолеваются? Используйте для ответа дополнительные источники информации, в том числе Интернет.
- \* 6. В дополнительной литературе или в сети Интернет найдите информацию о твёрдофазном методе синтеза пептидов.

## Практическая работа № 5

### Приготовление растворов белков и выполнение опытов с ними

**Цель работы:** закрепление знаний о свойствах белков.

**Задание.** В соответствии с нижеприведёнными описаниями и имеющегося в вашем распоряжении оборудования приготовьте один-два белковых раствора<sup>1</sup> и выполните опыты по денатурации белков и цветные реакции на белки: биуретовую и ксантопротеиновую<sup>2</sup>.

Составьте в тетради отчёт о выполненной работе по форме, предложенной учителем.

#### Последовательность выполнения работы

##### 1. Приготовление растворов белков (на выбор).

##### 1.1. Раствор белков молока — альбумина и глобулина.

К 20–25 мл молока прибавьте равный объём воды. Затем влейте, помешивая, 1–3 капли концентрированной уксусной кислоты — при этом образуются белые хлопья. Дайте раствору постоять 5–10 минут и отфильтруйте через полотняный (или плотный марлевый) фильтр, предварительно смоченный водой. Первые мутные порции фильтрата повторно профильтруйте. Полученный чуть желтоватый раствор содержит *альбумин* и часть *глобулина* молока, а также молочный сахар (лактозу). Образовавшийся на фильтре остаток не выбрасывайте, так как он понадобится в следующем опыте.

##### 1.2. Раствор казеина молока.

Остаток, полученный на фильтре (после проведения первого опыта) и состоящий, в основном, из белка казеина и молочного жира, перенесите в фарфоровую чашку и добавьте около 1 мл 30 %-го раствора гидроксида натрия, слегка разотрите пестиком и прилейте воду до общего объёма 10–15 мл. Полученную смесь профильтруйте с помощью бумажного фильтра, предвари-

<sup>1</sup> Если время работы ограничено, воспользуйтесь выданным учителем готовым раствором яичного белка.

<sup>2</sup> Прежде чем начать практическую работу, повторите основные правила техники безопасности при работе с концентрированными растворами кислот и щелочей.



но смоченного водой. Первые мутные порции фильтрата профильтруйте ещё раз через тот же фильтр.

### 1.3. Раствор желатина.

В пробирку с кристаллами желатина (0,1 г) добавьте 10 мл воды и нагрейте до растворения кристаллов. Полученный раствор разлейте в две пробирки по 5 мл. В первую пробирку добавьте 1–2 капли 5 %-го раствора гидроксида натрия, вторую – нагрейте до кипения. Что наблюдаете?

В результате свертывания коллагена, обрабатываемого кипящей водой, образуется гель желатина.

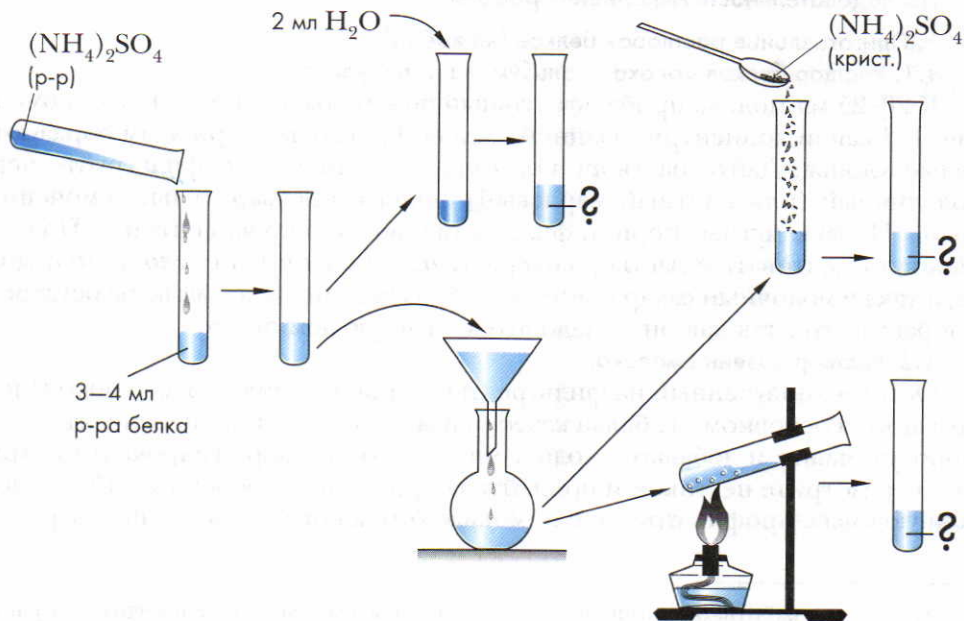
## 2. Опыты с растворами белков.

### 2.1. Свертывание белков при нагревании.

В пробирку налейте 2–3 мл раствора испытуемого белка и нагрейте его в пламени спиртовки до кипения в течение 30–60 секунд. Большинство белков при этом выпадают в осадок. Раствор желатина при нагревании не свертывается.

**2.2. Денатурация белков под воздействием растворов солей.** (Выполняется при наличии времени.)

1. К 3–4 мл испытуемого раствора белка добавьте такой же объём насыщенного раствора сульфата аммония, смесь встряхните. Раствор мутнеет, либо наблюдается выпадение хлопьев глобулинов.



**Рис. 75.** Последовательность опытов по изучению денатурации белков под воздействием растворов солей

2. Отлейте 1 мл мутной жидкости и добавьте к ней 2–3 мл воды — при встряхивании осадок снова растворяется. Как называется такое явление?

3. Оставшуюся мутную жидкость отфильтруйте и поделите пополам. Первую часть нагрейте до кипения. Что наблюдаете? Как объяснить повторное выпадение осадка (помутнение)?

4. Ко второй части добавьте 1–1,5 г кристаллического сульфата аммония — до выпадения осадка. При последующем добавлении двойного объёма воды осадок вновь растворяется. Данная последовательность опытов представлена на рисунке 75.

**Задание.** Перенесите схему в тетрадь и, анализируя наблюдаемые результаты опытов, дополните схему рисунками, которые будут фиксировать денатурацию и ренатурацию белка.

### 3. Качественные реакции на белок.

#### 3.1. Биуретовая реакция.

К 2–3 мл раствора белка добавьте равный объём раствора щёлочи и несколько капель слабого раствора сульфата меди (II).

#### 3.2. Ксантопротеиновая реакция.

К 1 мл раствора белка добавьте 3–4 капли концентрированной азотной кислоты (соблюдая правила техники безопасности!). Осторожно нагрейте смесь до кипения и поддерживайте его в течение 1–2 минут до изменения окраски осадка. После охлаждения смеси осторожно добавьте к ней 1–2 мл концентрированного раствора щёлочи.

**Задание.** В тетради составьте схему, отражающую последовательность действий при выполнении ксантопротеиновой реакции (аналогичную схеме), и внесите в неё результаты опытов, которые вы наблюдали, возможные схемы реакций и выводы.

## Единство биохимических функций белков, жиров и углеводов в живом организме

(Дополнительный материал к главе 11)

Наш курс не охватывает всего многообразия существующих органических соединений и их признаков.

Важно, чтобы у вас сформировались общие представления об органической части природы. Отметим, что наличие колоссального количества различных соединений, обеспечивающих химию живого на Земле, достигается экономным наращиванием и ветвлением углеродных цепей радикалов и небольшим числом функциональных групп.

Не только химические элементы и образуемые ими вещества постоянно участвуют в «круговоротах» в природе на макроуровне, а также они происходят и на микроуровне в живых организмах. В живых организмах постоянно протекают биохимические процес-



сы, целые блоки соединенных атомов — молекулы и их фрагменты — выступают строительным материалом для клеток и тканей организма и осуществления необходимых превращений. Для деления клеток развивающегося организма требуется не только материя, но и энергия. Эту энергию даёт пища, и в первую очередь жиры и углеводы. Одновременно вещества живой клетки участвуют в запасании, переносе и передаче энергии, необходимой клеткам для происходящих в них процессов.

Многообразие протекающих одновременно в каждой клетке живого организма каталитических (ферментативных) реакций обусловлено функциями, выполняемыми живой клеткой.

**Жиры, белки и углеводы составляют основу питания человека.** Жиры выполняют запасные и энергетические функции, углеводы — энергетические. Белки выполняют разные функции (см. § 35). Главная их функция — строительная. При окислении 1 г жира выделяется 40 кДж. Между тем далеко не все молекулы жиров сгорают в организме. Часть молекул триглицеридов, например, подвергается гидролизу, и образующиеся при этом компоненты выполняют в клетках строительную функцию.

Классическим объектом для рассмотрения полифункциональности углеводов является глюкоза. Это наиболее «оперативно действующий» источник энергии в организме, а также вещество, способное выполнять запасную функцию.

## **Практическая работа № 6**

### **Решение экспериментальных задач по теме «Вещества живых клеток»**

**Цель работы:** совершенствовать умение решать качественные химические задачи, применяя знания органической химии.

#### **Последовательность выполнения работы**

##### **Задача 1**

**Вариант 1.** Запишите формулы нескольких органических веществ, которые можно определить с помощью свежеприготовленного гидроксида меди(II). Используя выданное вам оборудование и реактивы, проведите один-два опыта.

**Вариант 2.** Запишите формулы нескольких органических веществ, для определения которых можно воспользоваться аммиачным раствором нитрата серебра. Проведите один-два химических опыта.

##### **Задача 2**

**Вариант 1.** В двух склянках без этикеток находятся животный жир и твёрдое мыло. Предложите не менее двух способов экспериментального подтверждения того, что в одной из склянок находится мыло.

**Вариант 2.** В двух склянках без этикеток находятся глюкоза и раствор белка куриного яйца. Как обнаружить, в какой из склянок находится белок? Предложите несколько способов.

### Задача 3

**Вариант 1.** В трёх пронумерованных пробирках находятся формальдегид, глюкоза, раствор белка. Определите каждое вещество по его физическим свойствам и подтвердите свои выводы химическими опытами.

**Вариант 2.** В трёх пронумерованных пробирках находятся твёрдые вещества: крахмал, ацетат натрия, сахароза. Определите каждое вещество по его физическим свойствам и подтвердите свои выводы химическими опытами.

### Задача 4

**Вариант 1.** Подтвердите химическими опытами наличие в глюкозе разных функциональных групп.

**Вариант 2.** Подтвердите химическими опытами взаимное влияние атомов в молекуле фенола (для опытов используйте слабый раствор фенола).

### Задача 5

**Вариант 1.** Докажите опытным путём, что картофель и белый хлеб содержат крахмал.

**Вариант 2.** Докажите опытным путём, что спелое яблоко содержит глюкозу. Отчёт о проделанной работе оформите в произвольной форме.

## § 36. Нуклеиновые кислоты — биополимеры\*

**?** Целлюлоза и инсулин — биополимеры разных классов. В чём состоят главные отличия их полимерных цепей? Чем отличаются их мономеры? Вспомните из курса биологии, каковы особенности функций и размещения в живой клетке ДНК и РНК.

**Распространение нуклеиновых кислот в природе.** Познакомимся с ещё одним, немногочисленным, но уникальным по своей биологической роли классом соединений — **нуклеиновыми кислотами** (НК). НК — биополимеры, состоящие из мономеров, называемых **нуклеотидами**.

Существуют два основных типа НК. **Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК)** — самые длинные и сложно устроенные молекулы из существующих в земной природе. Например, ДНК человека составляет три миллиарда

---

\* Этот параграф рекомендуется изучать при наличии дополнительного часа или двух часов в неделю.



пар нуклеотидов ( $2 \cdot 10^{10}$  км). Молекулы *рибонуклеиновых кислот (РНК)* гораздо короче, но их значение в природе также огромно.

Как вы уже знаете из курса биологии, ДНК является *важнейшей частью хромосом* всех живых организмов. Молекула ДНК хранит *генетическую информацию*, которая передаётся от поколения к поколению. Каждая клетка живых организмов содержит в своём ядре всю информацию об организме, которая передаётся через синтез огромного количества разнообразных белковых молекул. Белки же, выполняя функции ферментов (катализаторов химических реакций), управляют всей жизнедеятельностью клетки. Таким образом, белкам и нуклеиновым кислотам принадлежит первостепенная роль в живой природе.

РНК находится преимущественно в цитоплазме клеток — там, где осуществляется процесс биосинтеза белка.

**Азотистые основания — фрагменты нуклеотидов — мономеров нуклеиновых кислот.** Обязательным компонентом нуклеотидов являются азотистые основания, относящиеся к гетероциклическим соединениям (см. § 28).

**?** Какие соединения называются гетероциклическими? Приведите примеры азотсодержащих гетероциклов (см. § 28).

Гетероциклическими соединениями называются циклические структуры, в состав которых наряду с атомами углерода входят атомы других элементов (гетероатомы).

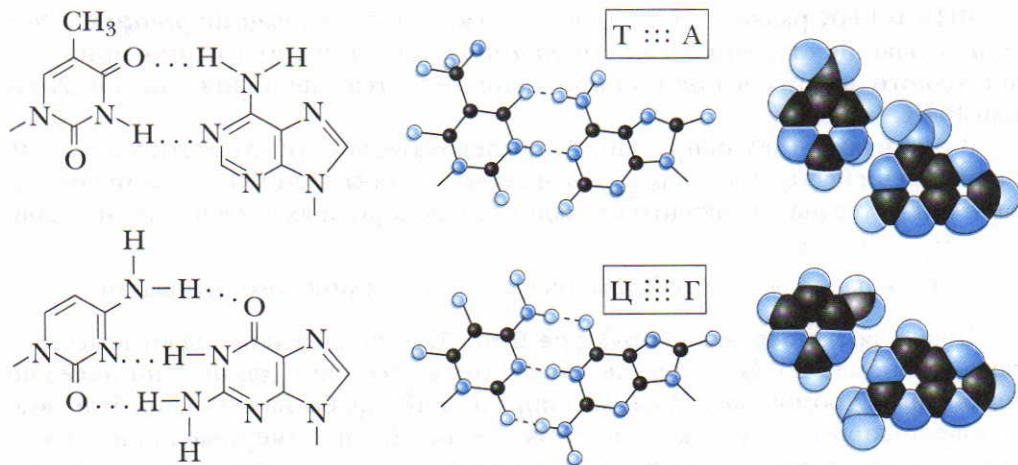
Азотистые основания, образующие нуклеиновые кислоты, являются окси- и аминопроизводными двух гетероциклических соединений, содержащих атомы азота, — *пиримидина* и *пурина*.

■ Азотистые основания представляют собой довольно сложные соединения, между которыми могут возникать водородные связи. Такие связи устанавливаются не только между атомами водорода и кислорода, но и между атомами водорода и атомами азота, входящими в состав гетероциклов и функциональных групп. Между парами азотистых оснований *аденин — тимин*, а также *гуанин — цитозин* возникают водородные связи, способные удерживать эти соединения одно возле другого (рис. 76). Именно водородные связи являются материальной основой принципа комплементарности.

**Комплементарность** — структурное соответствие двух цепей нуклеиновых кислот, при котором аденину и гуанину в одной цепи соответствуют тимин (или урацил) и цитозин — в другой, и наоборот.

В соответствии с этим принципом возникает и поддерживается вторичная структура (спираль) молекулы ДНК и осуществляется «сборка» молекул информационных РНК.

**Нуклеотиды — мономеры нуклеиновых кислот.** Итак, нуклеиновые кислоты, так же как полисахариды и полипептиды, являются *биополимерами*. *Принцип построения их полимерных цепей имеет следующие особенности.*



**Рис. 76.** Модели и структурные формулы пуриновых и пиримидиновых азотистых оснований, входящих в состав ДНК

1. В состав НК входят пять различных *нуклеотидов* (мономеров): аденозин (А), тимидин (Т), гуанозин (Г), цитидин (Ц), уридин (У). Названия нуклеотидов производятся от названия азотистого основания с добавлением суффикса *-оз* или *-ид*.

2. Все мономеры имеют одинаково сложное строение и состоят из трёх частей: азотистого основания, углевода и остатка фосфорной кислоты (рис. 77).



**Рис. 77.** Общая схема строения нуклеотида

Из общей схемы видно, что по химической природе нуклеотиды являются фосфорными эфирами нуклеозидов (азотистое основание + моносахарид), в которых остаток фосфорной кислоты связан с моносахаридом.

3. Нуклеотиды ДНК и РНК отличаются по двум признакам.

Нуклеиновые кислоты	Признаки состава	
	Углевод	Азотистое основание
ДНК	Дезоксирибоза	А, Т, Г, Ц
РНК	Рибоза	А, У, Г, Ц



ДНК и РНК различаются по набору азотистых оснований: *урацил* и *тимин* в равной степени *комплементарны аденину*, но именно присутствие одного из них в полимерной цепи является специфичным для ДНК или РНК.

В рисунках и схемах при записи последовательности нуклеотидов в полимерной цепи используют первые буквы азотистых оснований и точками показывают число устанавливающихся между ними водородных связей — две или три:

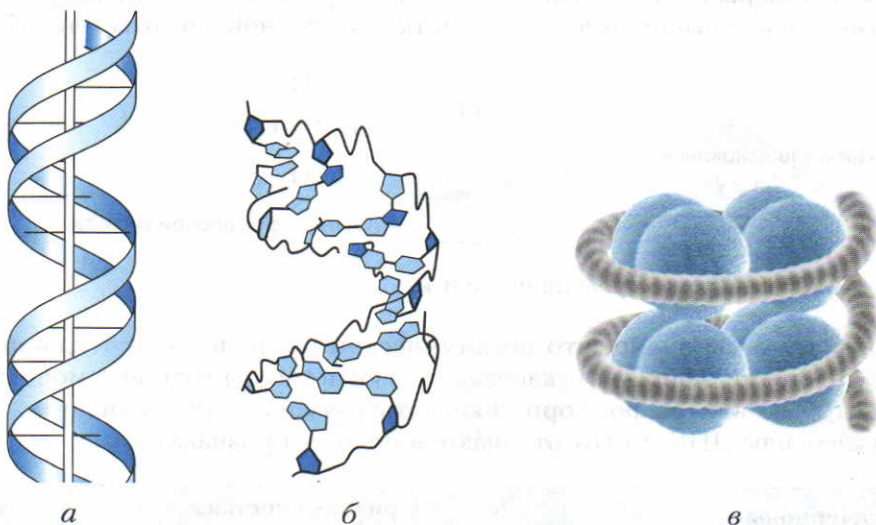
Ц:::Г; А::Т; А::У

Каждая пара состоит из пуринового и пиримидинового оснований.

**Общие представления о структуре ДНК.** ДНК хранит и передаёт генетическую информацию. Её молекулы имеют очень большую длину. Они надёжно упакованы в хромосомах. Двойная спираль ДНК как бы намотана на белковую основу подобно нити на катушке (рис. 78, в). Две полимерные цепи нуклеотидов удерживаются вместе водородными связями азотистых оснований (рис. 78, а, б).

Каждая полимерная цепь ДНК содержит определённую последовательность нуклеотидов. Этой последовательности строго соответствует последовательность мономеров второй (комплементарной) цепи.

Например, последовательности нуклеотидов первой цепи Т — Ц — Т — Г — А должна соответствовать следующая очерёдность в комплементарной цепи: А — Г — А — Ц — Т.



**Рис. 78.** Строение ДНК: *а* — модель фрагмента двойной спирали; *б* — схема «сшивающих» нуклеозиды водородных связей между комплементарными основаниями; *в* — нитевидная ДНК хромосомы, «намотанная» на белковую основу

Однако сама молекула ДНК в биосинтезе белка непосредственного участия не принимает. Она лишь передаёт необходимую информацию на считываемые с неё молекулы **матричных РНК** (мРНК) на основе *принципа комплементарности*.

■ Процесс переноса информации с ДНК на РНК основан на том же принципе комплементарности. Только в сборке молекулы РНК вместо нуклеотидов, содержащих тимин, участвуют нуклеотиды с урацилом (напомним, что и остаток углевода в нуклеотидах РНК иной: вместо дезоксирибозы — рибоза — это ясно уже из названия кислот). Итак, с разных фрагментов (генов) ДНК информация постоянно считывается на матричные РНК. Именно они перемещаются в цитоплазму и становятся матрицами, с которых считывается последовательность аминокислот в соответствующих строящихся в молекулах белков.

Многолетние достижения в исследовании процесса биосинтеза белка активно реализуются в современной геномной инженерии и других науках.

**Основные понятия.** ДНК • РНК • Нуклеотиды • Принцип комплементарности • Комплементарные цепи

### Вопросы и задания

- 1. Что такое ДНК и как в молекулах ДНК хранится генетическая информация?
- 2. В чём сущность и роль принципа комплементарности азотистых оснований?
- \* 3. Используя знания о влиянии водородной связи на структуру и свойства органических соединений различных классов, составьте обобщающую схему-конспект «Роль водородных связей в природе».



## Органическая химия в жизни человека

## Глава 12

## Природные источники и способы переработки углеводов.

## Промышленный органический синтез

В настоящее время развитие органической химии даёт возможность получать (искусственно синтезировать) все вещества, которые встречаются в живой природе. Однако многие из них, в первую очередь — углеводороды, выгоднее получать из природных источников.

Природными источниками углеводородов являются нефть, каменный уголь, природный газ. Более 90 % добываемых углеводородов сжигается в двигателях внутреннего сгорания, в топках тепловых электростанций для обогрева жилых помещений. Это большое расточительство. Природные углеводороды — сырьё для промышленного органического синтеза.

## § 37. Нефть. Нефтепродукты



Какая информация о нефти вам уже известна?

Перечислите физические свойства нефти.

Назовите нефтепродукты, их состав и применение.

**Физические свойства нефти.** Нефть — маслянистая жидкость, от светло-бурого до почти чёрного цвета, с характерным запахом. Залегает в толще земной коры на разных глубинах. Она немного легче воды ( $\rho = 0,73\text{--}0,97 \text{ г/см}^3$ ) и практически в ней не растворяется.

Нефть представляет собой сложную смесь различных, в основном жидких, углеводородов (алканов, циклоалканов и ароматических), в которых растворены твёрдые и газообразные углеводороды. Поэтому она не имеет постоянной температуры кипения. Состав нефти различается в зависимости от месторождения. Например, бакинская нефть богата циклоалканами, грозненская — предельными углеводородами. Кроме углеводородов нефть содержит органические соединения, включающие кислород, серу, азот.

**Нефтепродукты и их применение.** Сырую нефть в промышленности обычно не применяют. Она широко используется как источник химического сырья. Для получения ценных продуктов на нефтеперерабатывающих заводах нефть подвергают переработке. Сначала её очищают, а затем производят *первичную переработку — перегонку нефти* — разделение нефти на фракции, каждая

из которых представляет собой смесь углеводородов (бензин, лигроин, керосин и др.) с определёнными интервалами температуры кипения. В таблице 20 указаны фракции, на которые обычно разгоняют нефть.

**Таблица 20. Продукты перегонки нефти**

Фракции нефти	Углеводородный состав	Температура кипения	Применение
Бензин	От $C_5$ до $C_{10}$	30–180 °С	Авиационное и автомобильное топливо, хороший растворитель
Лигроин	От $C_8$ до $C_{14}$	150–250 °С	Горючее для тракторов, растворитель в лакокрасочной промышленности, идёт на переработку в бензин
Керосин	От $C_{10}$ до $C_{13}$	175–300 °С	Горючее для тракторов, реактивных самолётов
Газойль (соляровое масло)	Тяжёлые углеводороды	200–350 °С	Дизельное топливо

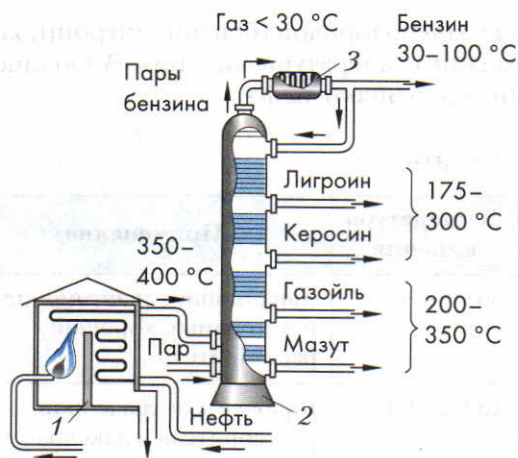
Перегонка нефти — это физический процесс.

Прямой перегонке подвергается вся добываемая нефть. Основными аппаратами при перегонке нефти являются трубчатая печь для нагревания нефти и ректификационная колонна (рис. 79).

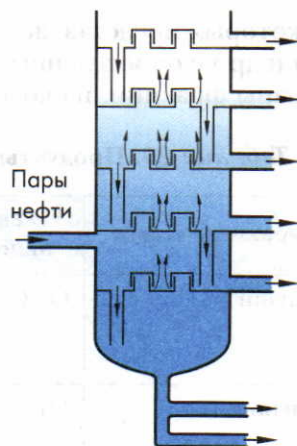
■ Сырая нефть содержит большое количество растворённых в ней попутных нефтяных газов и лёгких углеводородов, которые при хранении нефти могут выделяться (при этом меняется состав нефти). Чтобы уменьшить потери и предотвратить загрязнение атмосферы, их предварительно извлекают из нефти до её переработки. Этот процесс получил название **стабилизации нефти**.

Нефть нагревают в трубчатой печи до температуры 350 °С, образовавшиеся пары вводят в ректификационную колонну снизу, где продолжают нагрев до кипения. Ректификационная колонна имеет горизонтальные перегородки с отверстиями — барботажные колпачковые колонны тарельчатого типа (рис. 80). Пары нефти, поднимаясь вверх, проходят через отверстия в тарелках, постепенно охлаждаются и сжижаются на определённых тарелках в зависимости от температуры кипения. Чем выше расположена тарелка, тем меньшую температуру кипения имеет конденсированная на ней жидкость. Менее летучие углеводороды сжижаются на первых тарелках, образуя газойлевую фракцию, более летучие углеводороды поднимаются вверх и образуют керосиновую фракцию, ещё выше сжижаются углеводороды лигроиновой фракции, и самые лёгкие углеводороды образуют бензиновую фракцию. Таким образом из ректификационной колонны отбираются дистилляты. Часть бензина подаётся обратно





**Рис. 79.** Схема трубчатой установки для непрерывной перегонки нефти: 1 — трубчатая печь; 2 — ректификационная колонна; 3 — холодильник



**Рис. 80.** Устройство ректификационной колонны

в колонну, что способствует охлаждению и конденсации поднимающихся углеводородов. Отобранные дистилляты проходят через холодильник и отводятся как товарные продукты.

После отгонки из нефти светлых нефтепродуктов (бензина, керосина, лигроина) остается вязкая чёрная жидкость — мазут. Мазут также является ценным нефтепродуктом — он представляет собой смесь углеводородов с большим числом атомов углерода. Его подвергают дополнительной переработке в вакуумной установке, нагревают выше  $350^{\circ}\text{C}$  и перегоняют под уменьшенным давлением, чтобы предупредить разложение углеводородов. Перегонка нефти осуществляется в основном на двухступенчатых (атмосферно-вакуумных) установках, в которых одна ступень работает при атмосферном давлении, другая — при давлении 5–8 кПа.

При переработке мазута выделяют смазочные масла: веретённое, машинное, цилиндрическое и др. Из мазута некоторых сортов нефти получают вазелин и парафин. Мазут применяют и в качестве жидкого топлива в котельных установках.

После отгонки мазута остается нелетучая тёмная масса — гудрон, который используется в производстве асфальта.

При перегонке нефти получают от 5 до 20 % главного её продукта — бензина.

**Проблема.** Число средств автомобильного и авиационного транспорта растёт с каждым годом. Бензин и керосин, получаемые при перегонке нефти, не могут удовлетворить всё возрастающий спрос. Каким образом получить бензин и керосин дополнительно?

В 1891 г. русским инженером В.Г. Шуховым был найден дополнительный источник получения бензина из высококипящих фракций нефти — химический способ переработки нефти. При высокой температуре происходит расщепление углеводородов с длинной цепью на углеводороды с меньшей относительной молекулярной массой. Этот процесс называется **крекингом** (от англ. *cracking* — «расщепление»). Химизм высокотемпературного крекинга предельных углеводородов рассмотрен далее.

**Крекинг** — вторичный процесс переработки нефтепродуктов. Это процесс термического или каталитического расщепления молекул углеводородов, в результате которого образуются углеводороды с меньшим числом атомов углерода в молекуле.

■ **Термический крекинг** проводится при температуре 420–550 °С и давлении до 5 МПа. Термический крекинг используется для получения котельного топлива из гудрона, высокоароматизированного сырья и т. д.

При термическом крекинге происходит разрыв углеродных цепей и образуются более простые предельные и непредельные углеводороды:



Образовавшиеся вещества могут разлагаться и дальше:



Процесс протекает медленно, образуются углеводороды с неразветвлённой цепью атомов углерода.

В бензине термического крекинга содержится много алкенов, которые повышают **детонационную стойкость**, однако такой бензин менее стоек при хранении, так как алкены легко окисляются и полимеризуются. При сгорании такого бензина образуется нагар на стенках цилиндров, клапанах и других частях двигателя. Чтобы повысить стойкость при хранении, к бензину термического крекинга добавляют антиокислители, препятствующие его осмолению.

■ **Детонация** — взрывное сгорание бензина. Чтобы разобраться в этом явлении, давайте рассмотрим работу автомобильного двигателя внутреннего сгорания. В цилиндр двигателя засасывается смесь паров бензина с воздухом. Смесь сжимается



поршнем до определённого давления и поджигается с помощью электрической искры. Чем сильнее сжимается эта смесь, тем большую мощность развивает двигатель и тем меньше он расходует горючего. Пары различных по структуре углеводородов по-разному выдерживают сильное сжатие. Многие из них при сжатии воспламеняются (взрываются) преждевременно, в результате чего скорость распространения пламени достигает 1500–2500 м/с. Это приводит к резкому скачкообразному возрастанию давления в цилиндре, от удара взрывной волны о поршень появляется резкий стук в цилиндре, мощность двигателя падает, происходит сильный износ деталей.

Детонационная стойкость бензина измеряется октановым числом.

**Октановое число** — условная единица измерения, численно равная содержанию в объёмных процентах изооктана (2,2,4-триметилпентана) в смеси с *n*-гептаном, которая детонирует при той же степени сжатия, что и топливо.

Например, бензин имеет октановое число 95, это значит, что он допускает такое же сжатие без детонации, как смесь, состоящая из 95 % изооктана и 5 % *n*-гептана.

Октановое число бензина можно увеличить путём добавления тетраэтилсвинца —  $(C_2H_5)_4Pb$  (этилирование). Однако следует учесть, что продукты сгорания такого горючего загрязняют окружающую среду токсичными соединениями свинца. Поэтому во многих странах действует запрет на использование этилированного бензина. Сейчас для улучшения свойств бензина всё больше используется, например, 2-метил-2-пропанол.

Если крекинг вести при температуре 700 °С, то образуются лёгкие непредельные углеводороды (этилен, ацетилен) и ароматические углеводороды (бензол, толуол). Такой вид крекинга называется **пиролизом**.

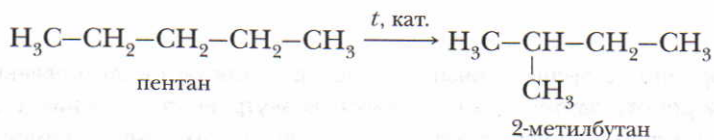
**Пиролиз** — это разложение органических веществ без доступа воздуха при высокой температуре и обычном давлении.

**Каталитический крекинг** используется для получения светлых нефтепродуктов. При каталитическом крекинге происходит расщепление углеводородов при более низкой температуре (450–500 °С). В присутствии катализатора образуются углеводороды с разветвлённой цепью.

Каталитический крекинг имеет ряд преимуществ перед термическим:

- высокая скорость процесса (выше в 500–4000 раз);
- образуется бензин с большим содержанием изоалканов и малым содержанием алкенов, так как происходит изомеризация углеводородов;
- большой выход газообразных продуктов, являющихся сырьём для органического синтеза;
- образуется бензин с высоким октановым числом и высокой стойкостью при хранении.

При каталитическом крекинге наряду с расщеплением тяжёлых углеводородов происходит изомеризация углеводородов:



■ В каталитическом крекинге в качестве катализаторов ранее применялись природные глины с содержанием оксида алюминия, сейчас — синтетические алюмосиликаты. Отрицательным моментом в этом процессе было то, что дорогой катализатор быстро покрывался нелетучими продуктами разложения углеводородов, закоксовывался и уже через несколько минут терял свою активность. Было принято очень важное инженерное решение — сконструированы установки, работающие по принципу циркуляции катализатора (из реактора катализатор непрерывно поступает в регенератор, где восстанавливает свою активность, и после этого вновь возвращается в реактор). Кроме того, процесс осуществляется по принципу «кипящего слоя» (рис. 81). Такой же принцип используется при производстве серной кислоты (см. учебник для 9 класса).

Каталитические методы переработки нефтепродуктов развиваются сейчас быстрыми темпами.

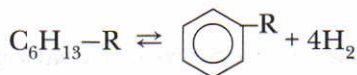
Следует остановиться на ещё одном очень важном способе переработки нефтепродуктов — **риформинге**. Риформинг проводится с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов и водорода или бензина с повышенным содержанием аренов. В этом процессе в качестве катализатора используется платина.

Риформинг делится на следующие виды:

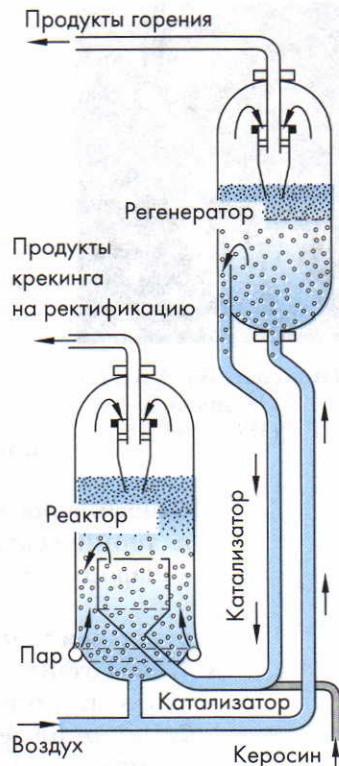
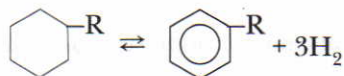
- *ароматизация* — получение индивидуальных аренов;
- *облагораживание бензинов* — получение бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов.

**Важнейшие реакции, проходящие при риформинге**

1. Дегидроциклизация алканов:



2. Дегидрирование шестичленных и пятичленных циклоалканов:

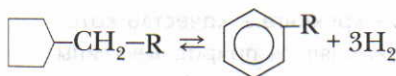


**Рис. 81.** Установка для каталитического крекинга в «кипящем слое»

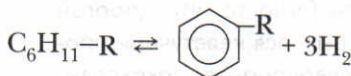




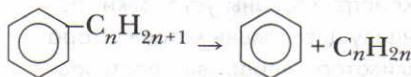
Николай Дмитриевич  
Зелинский  
(1861–1953)



3. Циклодегидрирование алкенов:



4. Деалкилирование ароматических углеводов:



В основе этих процессов лежат химические реакции, разработанные русским учёным Н.Д. Зелинским.

**Основные понятия.** Перегонка нефти • Крекинг • Каталитический и термический крекинг • Детонационная стойкость • Пиролиз • Риформинг

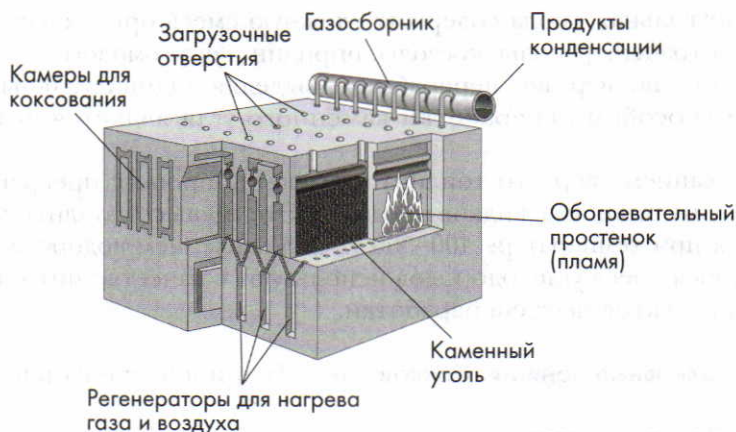
#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Чем отличается бензин прямой перегонки от бензина термического крекинга?
- ▲ 2. Чем отличается бензин термического крекинга от бензина каталитического крекинга?
- 3. Напишите уравнения химических реакций, которые могут происходить с углеводородом состава  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$  при крекинге нефти.
- 4. Запишите уравнения химических реакций, лежащих в основе риформинга.
- 5. Какой объём воздуха (н. у.) потребуется для сжигания  $20 \text{ м}^3$  природного газа, содержащего 93 % метана, 4 % этана и 3 % азота?
- \* 6. Подготовьте свои предложения о возможности улучшения химико-технологического процесса переработки нефти и повышения качества бензина.

## § 38. Коксохимическое производство\*

Каменный уголь — наиболее распространенный вид твердого топлива. Запасы каменного угля в природе значительно превосходят запасы нефти. В нашей стране находится почти половина всех мировых запасов угля.

\* Этот параграф рекомендуется изучать при наличии дополнительного часа или двух часов в неделю.



**Рис. 82.** Схема устройства коксовой печи

Одним из основных способов получения углеводородов из каменного угля является его **коксование**. При этом осуществляется сухая перегонка (пиролиз) каменного угля при температуре 900–1200 °С. Продуктами коксования каменного угля являются: кокс, каменноугольная смола, сырой бензол (смесь бензола и других ароматических углеводородов), сульфат аммония, коксовый газ.

Основная цель коксования каменного угля — получение кокса, который, являясь восстановителем, в больших масштабах используется для выплавки чугуна. Кокс содержит 96–98 % углерода.

Коксование каменного угля осуществляется в коксовой печи (рис. 82) — реакторе периодического действия. Современная коксовая печь — это сложное теплотехническое сооружение, состоящее:

- из камеры для коксования;
- регенераторов для нагрева газа и воздуха;
- газосборника — системы отвода летучих продуктов коксования;
- обогрвательного простенка, в котором расположены отопительные каналы.

Процесс коксования продолжается 14 часов.

После отделения полученного кокса образовавшиеся летучие продукты (прямой коксовый газ) подвергаются охлаждению. В результате этого каменноугольная смола конденсируется. Несконденсированными остаются аммиак, бензол и его гомологи, водород, оксиды углерода, лёгкие углеводороды (метан, этилен) и др. Аммиак улавливается при пропускании несконденсированных газов через раствор серной кислоты, при этом образуется сульфат аммония, который используется как азотное удобрение. Затем отделяют бензол из смеси аренов. Оставшийся коксовый газ — обратный коксовый газ — используется в качестве топлива или как сырьё химической промышленности, так как в его состав входят: водород (57–61 %), метан (23–28 %), оксиды углерода, газообразные углеводороды различной природы.



Каменноугольная смола содержит сложную смесь органических веществ: нафталин, антрацен, фенолы, крезолы, пиридин и его гомологи и т. д. Каменноугольную смолу подвергают переработке, выделяя индивидуальные вещества.

Другим способом переработки каменного угля является его **гидрирование**.

Гидрированием твёрдого топлива называется процесс превращения органической части топлива в жидкие продукты. Это процесс каталитический и осуществляется при температуре 400–560 °С под давлением водорода 20–70 МПа. Образующуюся смесь углеводородов используют в качестве моторного топлива вместо продуктов нефтепереработки.

**Основные понятия.** Коксование • Гидрирование каменного угля

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие основные продукты получают из каменного угля?
- 2. Какие вещества входят в состав коксового газа? Для получения каких органических и неорганических веществ он используется?
- 3. Какие вещества входят в состав каменноугольной смолы? Напишите их структурные формулы и укажите области применения.
- 4. Какой объём воздуха (н. у.) израсходуется при сжигании 100 л коксового газа, содержащего 60 % водорода, 25 % метана, 5 % оксида углерода (II), 6 % азота, 4 % оксида углерода (IV)? Объёмная доля кислорода в воздухе составляет 20 %.

## § 39. Природный и попутный нефтяные газы

**?** Повторите свойства предельных углеводородов и их применение.

**Природный газ.** Разведанные запасы природного газообразного топлива на Земле велики, превышают 60 трлн м<sup>3</sup>, а прогнозируемые запасы оцениваются в 200 трлн м<sup>3</sup>.

■ Крупнейшие газовые месторождения в мире находятся в Алжире, Иране, США, Нидерландах. В России это Западная Сибирь (Уренгойское, Заполярье), Республика Коми (Вуктыльское), Астраханская и Оренбургская области. Месторождения распределены неравномерно: 75 % природного газа приходится на районы Сибири и Дальнего Востока.

Состав природного газа зависит от месторождения. Основной его компонент — метан. Его доля может достигать 98,9 % (обычно существенно меньше). Кроме метана в природном газе содержатся: этан — до 0,3 %, пропан — до 0,2 %, бутан — до 0,1 %, оксид углерода (IV), азот и водород — до 0,5 %.

В настоящее время до 90 % природного газа используется в качестве газообразного топлива: на металлургических заводах, на тепловых электростанциях, в стекловаренных печах и т. д., в быту. Природный газ начинают применять для автомобильного транспорта, так как этот вид топлива экологически более чистый. Газообразное топливо имеет ряд преимуществ перед твёрдым топливом:

- высокую теплоту сгорания;
- лёгкость воспламенения;
- возможность предварительного нагрева и получения высокой температуры;
- отсутствие золы и шлака при нагревании;
- отсутствие дыма, малое содержание оксида серы (IV), что способствует улучшению экологического состояния окружающей среды;
- удобство и дешевизна транспортировки.

В то же время природный газ является важным источником сырья для химической промышленности.

**?** Для производства каких веществ и материалов применяется в качестве сырья природный газ?

При использовании природного газа в быту особенно опасна утечка газа, так как при больших концентрациях он вызывает удушье. Смешанный в определённых пропорциях с воздухом, он становится взрывоопасен.

**Проблема.** Как обнаружить утечку газа?

**Попутный нефтяной газ.** Этот газ тоже является природным, но особое название он получил потому, что находится над нефтью и растворён в ней вследствие высокого давления. При добыче нефти из-за резкого падения давления газ легко отделяется от нефти.

В попутных нефтяных газах содержится меньше метана, чем его гомологов. Средний состав попутных газов выглядит так:  $\text{CH}_4$  (30,8 %),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (7,5 %),  $\text{C}_3\text{H}_8$  (21,5 %),  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (20,4 %),  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (19,8 %) и выше.

При использовании попутного нефтяного газа его разделяют на следующие фракции (табл. 21).

**Таблица 21. Характеристика попутных нефтяных газов**

Название смеси	Состав	Применение
Сухой газ	$\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$	Для получения ацетилена, водорода, в качестве топлива
Пропан-бутановая фракция	$\text{C}_3\text{H}_8$ , $\text{C}_4\text{H}_{10}$	В виде сжиженного газа используется как высококалорийное топливо
Газовый бензин	Углеводороды с $\text{C}_5$ и выше	Добавка к бензинам для улучшения их воспламенения при запуске двигателя внутреннего сгорания



**Основные понятия.** Природный газ • Попутный нефтяной газ • Сухой газ • Газовый бензин

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Чем отличается состав природного газа от попутного нефтяного газа?
- ▲ 2. Какие фракции выделяют из попутного нефтяного газа и для чего их используют?
- 3. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующие ряды превращений:
  - а)  $C \leftarrow CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_3Cl \rightarrow (-H_2C-\underset{\substack{| \\ Cl}}{CH})_n$
  - б)  $n\text{-бутан} \rightarrow \text{изобутан} \rightarrow 2\text{-хлор-2-метилпропан}$   
 $\downarrow$   
этилен  $\rightarrow$  этиловый спирт
- 4. Рассчитайте объём воздуха, который пошёл на сжигание 8 л бутана, если объёмная доля негорючих примесей составляет 2 %. (Объёмы газов измерены при н. у.)
- \* 5. Используя различные источники информации, в том числе Интернет, составьте схему «Природный газ — ценное сырьё химической промышленности». Запишите соответствующие уравнения химических реакций.

### Выводы

- 1. Природными источниками углеводородов являются: нефть, каменный уголь, природный газ.
- 2. Природный газ используют как топливо и как химическое сырьё. Большое промышленное значение имеет термическое разложение метана.
- 3. Сырую нефть применяют только в качестве исходного материала для получения продуктов её перегонки (бензина, керосина, соляровых масел, смазочных масел, парафина, гудрона).
- 4. Бензин — смесь лёгких углеводородов. Выход бензина увеличивают за счёт крекинга нефтепродуктов. Качество бензина зависит от его детонационной стойкости. Детонационная стойкость бензина повышается путём изменения его состава при проведении реакций изомеризации, ароматизации (риформинг) углеводородов или добавлении к бензину специальных веществ.

## Полимеры — синтетические высокомолекулярные соединения

Вы уже знакомы в некоторой степени с полимерами — высокомолекулярными соединениями (природными, искусственными, синтетическими). В этой главе мы приступим к систематическому изучению синтетических полимеров: пластмасс, волокон, каучуков, с каждым годом приобретающих всё большее значение в хозяйстве. Вы познакомитесь со свойствами и применением синтетических полимеров, производство которых играет большую роль в ускорении научно-технического прогресса и жизни человека.

### § 40. Общие понятия о синтетических высокомолекулярных соединениях

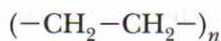
**?** Приведите примеры современных полимеров и укажите области их применения.

Какие вы знаете способы получения высокомолекулярных соединений?

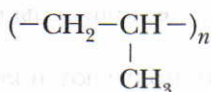
В чём отличие реакции полимеризации от реакции поликонденсации?

В чём особенности строения полимеров?

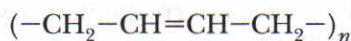
Приведём несколько примеров высокомолекулярных соединений, или полимеров:



полиэтилен



полипропилен



бутадиеновый каучук

**Задание.** Вспомните, что такое мономер, полимер, элементарное звено, степень полимеризации. Установите отличие молекулы мономера от элементарного звена.

Огромные молекулы полимеров построены из элементарных звеньев — остатков мономеров. Число  $n$  — степень полимеризации — обозначает количество элементарных звеньев. Оно колеблется от 1000 до 100 000 и более. Чем больше  $n$ , тем больше молекулярная масса полимера.

Высокомолекулярные соединения имеют  $M_r$  от нескольких тысяч до миллионов. Поэтому огромные молекулы полимеров называют *макромолекулами* (от греч. *makros* — «большой», «длинный»). В состав полимеров входят макромолекулы разной длины, имеющие разную молекулярную массу, в связи с этим следует пользоваться понятием *средней молекулярной массы*. Когда говорим о молекулярной массе полимера, мы всегда должны помнить, что эта



величина усреднённая, в отличие от низкомолекулярных веществ. Например, молекулярная масса полиэтилена 30 000 — это значит, что в нём могут быть макромолекулы с массой 28 000, 30 000, 32 000.

Физические свойства полимеров сильно зависят от степени полимеризации. Имеет значение и то, как соединяются друг с другом молекулы мономеров. Образованные из них макромолекулы могут иметь *линейную*, *разветвлённую* или *пространственную структуру* (рис. 83).

*Элементарные звенья* в макромолекулах линейных полимеров *соединяются в длинные цепи*. Поперечный размер цепей ничтожен по сравнению с их длиной. Цепи могут изгибаться в пространстве в различных направлениях или сворачиваться в клубок (рис. 83, *а*). Представьте себе мысленно длинную тонкую медную проволоку. При вращении она будет изгибаться в разные стороны. Так и линейные полимеры обладают особым свойством, которое называется *гибкостью*. Чем длиннее цепь полимера, тем больше проявляется это свойство. В результате гибкости макромолекулы полимеров постоянно меняют свою форму.

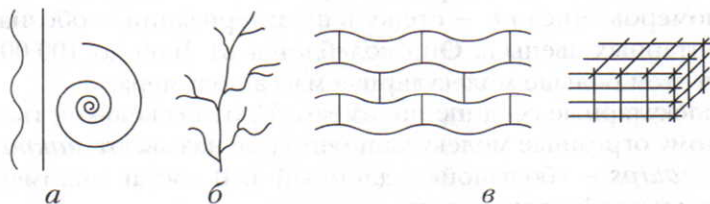
*Линейную структуру* имеют такие природные полимеры, как натуральный каучук и целлюлоза, а из синтетических полимеров — полиэтилен низкого давления, капрон и др.

*Разветвлённой структурой* обладают крахмал, полипропилен, полиэтилен высокого давления (рис. 83, *б*). Гибкость разветвлённых макромолекул зависит от степени разветвления. Чем больше разветвлённость, тем меньше гибкость. Эти разветвлённые полимеры имеют такие же свойства, что и низкомолекулярные вещества. Как вы думаете, от чего это зависит?

*Пространственную структуру* имеют шерсть, резина, фенолформальдегидные полимеры. Их макромолекулы «сшиты» между собой отдельными атомами или группами атомов. Такие полимеры ещё называют сетчатыми (рис. 83, *в*).

Высокомолекулярные соединения получают полимеризацией и поликонденсацией. С этими способами вы уже знакомились.

**Задание.** На конкретном примере запишите уравнения реакций полимеризации и поликонденсации, покажите сходство и отличие этих реакций.



**Рис. 83.** Схематическое изображение структуры макромолекул полимеров: линейная (*а*), разветвлённая (*б*), пространственная (*в*)

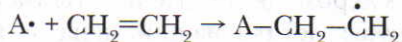
В реакцию **полимеризации** вступают мономеры с кратными связями. Химическая реакция протекает за счёт разрыва одних химических связей и возникновения других. В результате реакции полимеризации образуются высокомолекулярные соединения, и при этом не выделяются побочные продукты.

■ Рассмотрим механизм реакции полимеризации. Для этого нам надо вспомнить механизм реакции присоединения. Как мы знаем, он может быть свободнорадикальным и ионным. Реакция полимеризации в зависимости от условий также протекает по двум механизмам: свободнорадикальному и ионному, которые состоят из иницирования цепи, роста цепи и обрыва цепи (см. § 6).

Рассмотрим сначала **свободнорадикальный механизм** на примере реакции полимеризации этилена. К этилену добавляют **вещество-инициатор**  $A-A$ , которое при нагревании распадается на два свободных радикала:



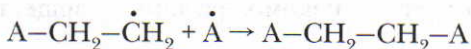
Затем свободный радикал иницирует молекулу мономера, т. е. под влиянием свободного радикала происходит разрушение  $\pi$ -связи в молекуле мономера, при взаимодействии радикала  $A\cdot$  с этиленом образуется радикал  $A-CH_2-\dot{C}H_2$ :



Образовавшаяся частица с неспаренным электроном (радикал) действует на следующую молекулу мономера, и происходит увеличение цепи этой частицы. Образуется более длинная частица с неспаренным электроном:



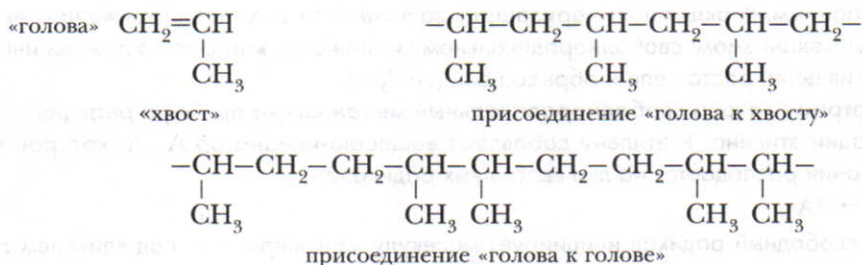
Удлинение цепи будет продолжаться до тех пор, пока не встретятся два радикала, в этом случае образуется макромолекула, т. е. произойдёт обрыв цепи:



**Ионный механизм реакции полимеризации.** В этом случае реакция полимеризации протекает с помощью **катализатора**, способного образовывать ионы. Если образуется катион (положительный ион), то такая полимеризация называется катионной, если образуется анион (отрицательный ион) — это анионная полимеризация. Для катионной полимеризации катализаторами являются кислоты, соли:  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$  и др. Для анионной — основания, щелочные металлы, металлоорганические соединения:  $Al(C_2H_5)_3$  и др. Они позволяют получать полимеры, обладающие упорядоченной структурой, высокими техническими характеристиками. Образовавшийся ион иницирует процесс, присоединяется к мономеру. После этого происходит рост цепи: образовавшийся ион многократно взаимодействует с молекулами мономера, сохраняя заряд на крайнем углеродном атоме растущего иона. Затем происходит обрыв цепи с выделением катализатора.



Ещё раз обратимся к строению полимеров. Например, при полимеризации пропилена возможно образование макромолекул, в которых по-разному могут размещаться элементарные звенья.



Регулярное строение молекулы влияет на физико-механические свойства полимера, обеспечивает плотную упаковку макромолекул. Такие полимеры твёрдые, прочные, из них изготавливают трубы, детали машин, канаты, нити для ковровых покрытий и т. д.

Полимер нерегулярного строения аморфен, мягок, эластичен и гибок. Из него изготавливают водостойкие материалы и кровельные покрытия. Синтез таких полимеров явился большим достижением химической науки.

В реакции поликонденсации взаимодействие мономеров друг с другом происходит в несколько стадий. Сначала вступают в реакцию две молекулы, образуется димер, к которому затем присоединяется третья молекула, затем четвертая, пятая и т. д. В результате образуется высокомолекулярное соединение. Чтобы получить полимер с большой молекулярной массой, необходимо из реакции постоянно выводить низкомолекулярное вещество.

Высокомолекулярные соединения, в отличие от низкомолекулярных веществ, *могут быть только в двух агрегатных состояниях: твёрдом и жидком*. Полимер из твёрдого состояния переходит в жидкое в интервале температур. Это объясняется наличием в полимере макромолекул с различной молекулярной массой.

Большинство полимеров *в воде не растворяется*. Линейные и разветвлённые полимеры в органических растворителях набухают, а пространственные — не растворяются и не плавятся без разложения. При длительном действии на полимер кислорода воздуха, воды, света и температуры в структуре полимера происходят изменения: полимер «стареет» — большие макромолекулы разрываются. Для предотвращения этого процесса или при необходимости его замедления нужно добавлять различные вещества: антиокислители, фотостабилизаторы и т. д.

По отношению к нагреванию они подразделяются на **термопластичные**, или **термопласты**, и **термореактивные**, или **реактопласты**. К термопластичным относятся полимеры с линейной или разветвлённой структурой (полиэтилен, полипропилен, полистирол и т. д.). Термопласты при остывании не затвердевают, сохраняют способность вновь переходить в вязкотекучее состояние при повторном нагреве.

Изделия из термопластичных полимеров изготавливают методом литья под давлением. Расплавленный полимер продавливают в форму, затем материал застывает, и образуется нужное изделие. Термопластичные полимеры можно подвергать многократной переработке.

Реактопласты — это тоже полимеры с линейной или разветвлённой структурой, но с большим числом активных функциональных групп. При нагревании эти группы вступают в химические взаимодействия — образуется пространственная трёхмерная («сшитая») структура в полимерной фазе. Это происходит при получении (формовании) готовых изделий из полимеров. Полимер при этом затвердевает, и изделие теряет способность переходить в вязкотекучее состояние. К реактопластам относятся фенолоформальдегидные полимеры.

Рассмотрим наиболее распространённые полимеры и полимерные материалы на их основе.

**Полиэтилен**  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  — твёрдое вещество, в тонком слое бесцветное, прозрачное, жирное на ощупь, напоминает парафин, легче воды. По химическим свойствам полиэтилен схож с предельными углеводородами: на него не действуют концентрированные серная и соляная кислоты и щёлочи, однако азотная кислота его разрушает. Выброшенные полиэтиленовые пакеты, бутылки и другая тара не утилизируются в природе, а загрязняют её. Полиэтилен горит голубым слабо светящимся пламенем. Он обладает термопластичностью.

Различают полиэтилен двух видов: *полиэтилен низкого давления* и *полиэтилен высокого давления*. Способ получения полимера влияет на физико-технические свойства. Полиэтилен высокого давления имеет плотность, равную  $0,92-0,93 \text{ г/см}^3$ , температуру размягчения  $110-125^\circ\text{C}$ , а полиэтилен низкого давления имеет плотность  $0,94-0,97 \text{ г/см}^3$ , температуру размягчения  $130-140^\circ\text{C}$ . Молекулярная масса первого полиэтилена —  $18\,000-45\,000$ , в нём отсутствует строгая линейность. Молекулярная масса второго — около  $300\,000$ , и его макромолекулы имеют мало ответвлений; следовательно, межмолекулярные силы вза-



имодействия в нём выше, гибкость макромолекул больше, поэтому полиэтилен низкого давления более прочен механически. Полиэтилен — нетоксичный материал, поэтому из него изготавливают изделия домашнего обихода. Благодаря своим ценным качествам полиэтилен широко применяется в качестве хорошего диэлектрика, например при изготовлении кабелей для радиоэлектронных и телевизионных устройств. По причине высокой реакционной устойчивости его используют для изготовления труб, антикоррозийных покрытий, емкостей.

Давайте познакомимся со свойствами полиэтилена практически.



### Лабораторные опыты

1. Поместите кусочек полиэтилена в стакан с водой. Что вы наблюдаете?

2. Кусочек полиэтилена положите на металлическую пластинку и с помощью спиртовки и тигельных щипцов нагрейте его на огне. Затем стеклянной палочкой осторожно измените форму полиэтилена и дайте остыть образцу. Изменится ли при этом форма?

3. Кусочек полиэтилена с помощью тигельных щипцов внесите в пламя. Что вы наблюдаете?

4. С помощью стеклянной палочки попытайтесь вытянуть нити из расплавленного полиэтилена. Что вы наблюдаете?

5. Проверьте, обесцвечивает ли полиэтилен бромную воду и раствор перманганата калия, для чего в пробирки с этими растворами поместите кусочки полиэтилена и слегка подогрейте их. Что вы наблюдаете?

Сделайте выводы о свойствах полиэтилена.

**Полипропилен**  $(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$  — твёрдое, жирное на ощупь вещество

белого цвета, легче воды, плотность его равна  $0,92 \text{ г/см}^3$ . Молекулярная масса полипропилена составляет 80 000–200 000. Полипропилен отличается от полиэтилена более высокой температурой размягчения —  $160\text{--}170^\circ\text{C}$  и большей механической прочностью. По химическим свойствам они схожи.

Полиэтилен и полипропилен обладают хорошими электроизоляционными и газо-, водонепроницаемыми свойствами, поэтому их используют в качестве электроизоляционного, газо- и водонепроницаемого материала, для изготовления аппаратуры, труб, различных ёмкостей, деталей. В тонком слое полиэтилен и полипропилен пропускают ультрафиолетовые лучи, поэтому из них производят плёнку, которую используют в парниках, теплицах.

■ **Полистирол**  $(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$  — аморфный полимер, имеет линейную структуру.

Это твёрдый полимер, прозрачный, плотность его равна  $1,05\text{--}1,07 \text{ г/см}^3$ . Молекулярная масса от 50 000 до 300 000. Термопластичен. Размягчается при температуре

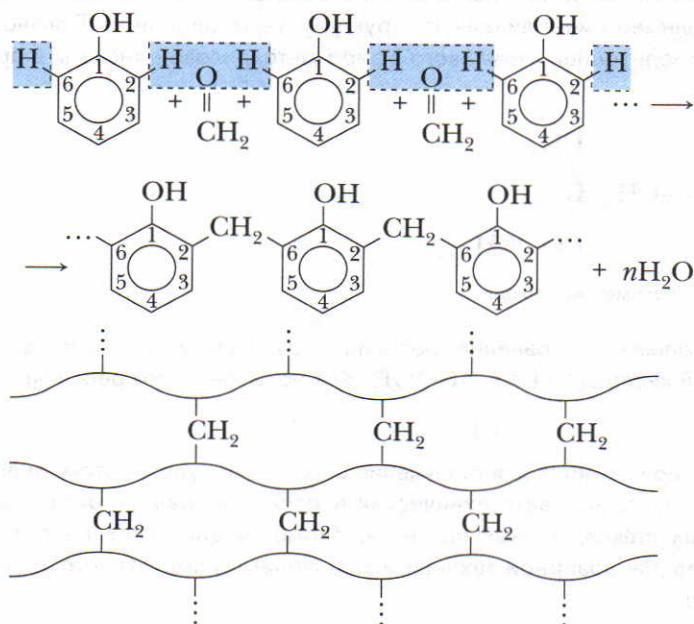
80–150 °С, легко растворяется в органических растворителях, поэтому изделия из него можно склеивать. Устойчив к кислотам и щелочам. При температуре 315 °С полистирол легко деполимеризуется, при этом образуется исходный мономер — стирол.



**Демонстрационный опыт.** В большую пробирку поместим немного полистирола в виде крошки, закроем пробирку пробкой, в которую вставлена газоотводная трубка с длинным концом (в качестве холодильника). Конiec газоотводной трубки опустим в другую пробирку, которая должна быть помещена в химический стакан, заполненный холодной водой. Осторожно нагреваем пробирку с полистиролом до тех пор, пока не заметим, что в пробирке-приёмнике собралось немного жидкости. Опишите физические свойства полученной жидкости. Проверьте с помощью раствора перманганата калия, к каким углеводородам относится стирол.

Применение полистирола очень разнообразно — от плёнки в электрических конденсаторах толщиной 0,02 мм до толстых плит из пенополистирола. Полистирол обладает высокими электроизоляционными свойствами, поэтому его применяют в радиотехнике, на телевидении. Полистирол можно вспенивать газами. При этом образуется пенополистирол, который обладает тепло- и звукоизоляционными свойствами, поэтому его используют в строительстве. Полистирол является нетоксичным полимером, из него изготавливают различную посуду.

**Фенолоформальдегидные пластмассы (фенопласты).** Основой этих пластмасс является фенолоформальдегидная смола, которую получают реакцией поликонденсации. В реакцию вступают мономеры фенол и формальдегид в присутствии катализатора (кислоты или щёлочи):



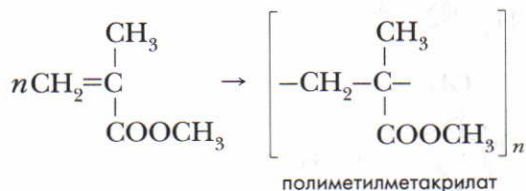


В результате этой реакции образуются высокомолекулярное соединение — фенолформальдегидная смола и низкомолекулярное вещество — вода. В данной реакции участвуют атомы водорода молекулы фенола, находящиеся в положениях 2 и 6. В кислой среде при небольшом избытке фенола образуются **новолаки** — низкомолекулярные смолы линейного строения. При взаимодействии фенола и фенолформальдегида, взятых в равных количествах или при избытке формальдегида, образуется **резол**, который напоминает по структуре новолак, однако некоторые из его бензольных колец содержат группы  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Резолы с небольшой молекулярной массой (800–1000) растворимы в спирте, ацетоне. Такие растворы используются в качестве клеев (БФ-2, БФ-6), лаков, герметиков. К резольной смоле добавляют наполнители (древесную муку, стекловолокно и др.), пластификатор, антиокислители и всю эту смесь нагревают. При повышенной температуре реакция поликонденсации продолжается и во взаимодействие вступает атом водорода фенола, находящийся в положении 4. Линейные макромолекулы «сшиваются» между собой метиленовыми группами от формальдегида. Полимер приобретает пространственную структуру.

Резольная смола превращается в резит. Этот полимер при повышенной температуре разлагается, не размягчаясь.

Фенопласты нашли широкое применение, так как они прочные, износоустойчивые и коррозионно-устойчивы, хорошие электроизоляторы. Из них изготавливают шарики подшипников и шестерни для машин, выдерживающие большие нагрузки, тормозные накладки для автомашин и мотоциклов, ступени для эскалаторов, телефонные аппараты, их широко используют в радио- и электротехнике.

**Полиметилметакрилат** (органическое стекло, оргстекло, плексиглас) — твёрдое, бесцветное, прозрачное и светостойкое вещество, пропускает 74 % ультрафиолетового излучения, не разбивается при ударе, легко обрабатывается механическими способами, склеивается. Полимер имеет линейную структуру, термопластичен. Получают его радикальной полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты в присутствии инициатора:



**Задание.** Запишите уравнение реакции получения метилового эфира метакриловой кислоты  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ . Как называется эта реакция?

Полиметилметакрилат применяется для остекления самолётов, судов, автомобилей, используется для производства светотехнических изделий, часовых и оптических стёкол, увеличительных стекол, зубных протезов, пломб, медицинских приборов, в качестве материалов для лазерной техники и т. д. Полиметилметакрилат можно окрашивать во все цвета.

Сегодня нет ни одной отрасли хозяйства, где бы не использовались пластмассы. Они настолько вошли в нашу жизнь, что мы не можем без них обойтись. Пластмассы с успехом заменяют многие материалы, в том числе и металлы. Однако производство пластмасс в ряде случаев вызывает экологические проблемы. Они не подвергаются распаду в природе и поэтому загрязняют почву, водоёмы. Вокруг больших городов образуются горы синтетического мусора. В течение года людьми выбрасывается более 500 млн т различных отходов, четвертая часть их — полимеры. В настоящее время остро стоит вопрос о переработке отходов из полимерных материалов — полиэтилена, полипропилена, полихлорвинила.

**Основные понятия.** Полимеризация • Поликонденсация • Стереорегулярное строение • Линейное, разветвлённое, пространственное строение • Гибкость полимеров • Термопластичность • Термореактивность • Пластмассы • Полиэтилен • Полипропилен • Полистирол • Фенолоформальдегидные пластмассы • Полиметилакрилат

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какими общими физическими свойствами обладают полимеры? Почему полимеры не имеют постоянной температуры кипения?
- 2. Приведите примеры термопластичных и термореактивных полимеров. В чём их основное различие? Какова причина этого различия?
- 3. Как объяснить высокую прочность линейных полимеров?
- 4. Почему полиэтилен и полипропилен можно назвать предельными высокомолекулярными углеводородами?
- 5. Из каких полимеров были изготовлены пуговицы, если при соприкосновении с нагретым утюгом их поверхность деформировалась? Выберите правильный ответ:  
а) полиэтилен; б) фенолоформальдегидная смола; в) тефлон.
- 6. Почему отходы от термопластичных полимеров (брак) можно отправлять на вторичную переработку, а отходы от термореактивных полимеров — нет? Дайте обоснованный ответ.
- 7. Рассчитайте массу полиэтилена, которую можно получить из 89,6 л этилена (н. у.), если выход составляет 50 % от теоретического. Выберите правильный ответ:  
а) 0,56 г; б) 56 г; в) 56 кг; г) 5,6 кг.
- \* 8. Подготовьте реферат на тему «Экологические проблемы, возникающие в связи с производством синтетических полимеров».



## § 41. Синтетические каучуки

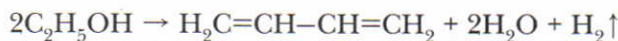
- ?** Какие углеводороды называются алкадиенами?  
К каким углеводородам относится натуральный каучук?  
Каковы свойства натурального каучука?  
Что такое вулканизированный каучук?

В данном параграфе мы познакомимся с ещё одним видом высокомолекулярных соединений — **эластомерами**. К эластомерам относятся *каучуки* и *резина*. Это полимеры, которые под действием механической нагрузки изменяют форму, а при снятии этой нагрузки возвращаются к первоначальному состоянию. По своему строению они занимают промежуточное положение между термопластичными и термореактивными полимерами.

Вспомните процесс вулканизации каучука. Обладая более высокими физико-механическими показателями — большей прочностью и эластичностью по сравнению с каучуком, — резина быстро завоевала признание.

**Проблема.** Почему возник спрос на каучук? Обоснуйте ваше мнение.

■ Первое в мире крупное промышленное производство синтетического каучука было организовано в бывшем Советском Союзе в 30-е гг. XX в. по способу, разработанному русским учёным С.В. Лебедевым. Он из этилового спирта в присутствии катализатора получил бутадиен-1,3. При этом этиловый спирт одновременно подвергается дегидрированию и дегидратации:

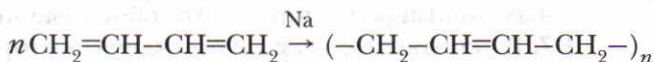


В настоящее время бутадиен-1,3 получают дегидрированием бутана, содержащегося в попутных нефтяных газах, или из продуктов пиролиза нефти:



Сергей Васильевич  
Лебедев  
(1874–1934)

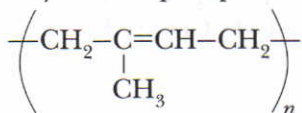
После получения бутадиена С.В. Лебедев осуществил реакцию полимеризации диенового углеводорода в присутствии инициатора — металлического натрия:



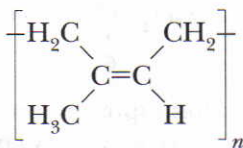
синтетический  
бутадиеновый  
каучук (СКБ)

**Проблема.** Полученный **синтетический каучук** обладал свойствами натурального каучука, однако он уступал ему по таким важнейшим свойствам, как эластичность, прочность, износостойкость. В чём причина?

Изучение пространственного строения натурального каучука:



позволило установить, что в звеньях его макромолекул метиленовые группы  $-\text{CH}_2-$  расположены по одну сторону двойной связи, т. е. имеют *цис*-строение. Причём метильные группы  $-\text{CH}_3$  регулярно повторяются. Таким образом, **натуральный каучук** находится в *цис*-форме и имеет ещё стереорегулярное строение, которое способствует скручиванию макромолекул в клубок, тем самым обеспечивает высокую эластичность каучуку:



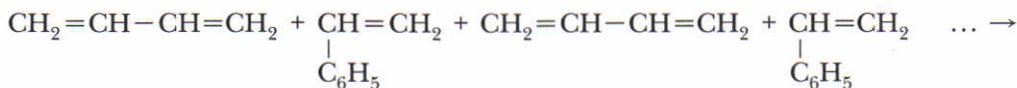
■ В результате кропотливой работы по подбору катализаторов в 1957 г. группе советских учёных удалось получить бутадиеновый каучук стереорегулярного строения в *цис*-форме. В отличие от первого синтетического бутадиенового каучука нестереорегулярного строения его называли дивиниловым. Этот вид каучука по эластичности напоминал натуральный каучук, но превосходил его по стойкости к истиранию.

Позже был получен синтетический изопреновый каучук (СКИ) стереорегулярного строения в *цис*-форме, который также превосходил по свойствам натуральный каучук.

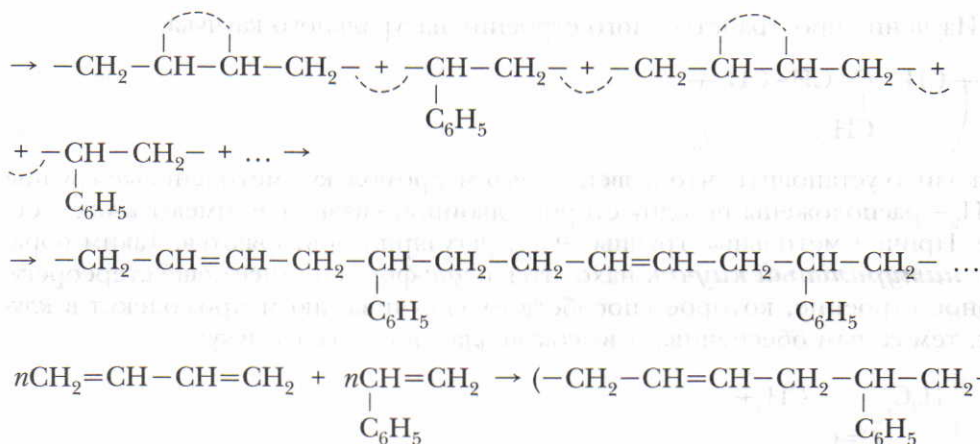
**Задание.** Составьте уравнение реакции полимеризации изопренового каучука, выделите структурное звено в полимере и запишите его *цис*-форму.

Синтез стереорегулярных каучуков является величайшим достижением химической науки и промышленности. В последние годы получают разнообразные синтетические каучуки, обладающие высокой стойкостью к бензину, керосину, смазочным маслам, теплу и т. д.

■ В реакцию полимеризации могут вступать не только одинаковые, но и разные мономеры. Такая реакция называется **сополимеризацией** (совместная полимеризация), а образующийся продукт — **сополимером**. Реакция сополимеризации позволяет получать высокомолекулярные соединения с улучшенными физико-химическими свойствами. Например, бутадиен-стирольный каучук получают реакцией сополимеризации стирола и 1,3-бутадиена:







Бутадиен-стирольный каучук обладает свойством газонепроницаемости. Используется в производстве лент для транспортеров, автокамер. Однако у этого вида каучука недостаточная термоустойчивость.

**Основные понятия.** Эластомеры • Натуральный и синтетический каучуки • Стереорегулярное строение • *Цис-транс*-изомеры • Эластичность • Вулканизация • Резина • Сополимер, сополимеризация

#### Вопросы и задания

- ☐ 1. Чем объясняется высокая эластичность природного каучука?
- ☐ 2. Встречались ли вы с гуттаперчей? Приведите примеры. Гуттаперча — *транс*-изомер полиизопрена, она, как и натуральный каучук, является природным полимером. Напишите формулу *транс*-изомера полиизопрена.
- ☐ 3. Рассчитайте массу хлоропренового каучука, полученного при полимеризации 10 моль 2-хлор-1,3-бутадиена. Выход продукта составил 50% от теоретически возможного. Выберите правильный ответ:  
 а) 442,5 г      б) 885 г      в) 0,4 кг      г) 8,85 кг
- ☐ 4. Как получить изопреновый каучук из 2-метилбутана? Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания.
- ☐ 5. Чем отличается реакция сополимеризации от реакций: а) полимеризации; б) поликонденсации? Разъясните на примерах.
- ☐ 6. Запишите схемы реакций, с помощью которых можно осуществить следующие ряды превращений:  
 бутан → 1-бутен → 1,3-бутадиен → дивиниловый каучук.

## § 42. Синтетические волокна

? Что такое эластичность и пластичность?

Приведите примеры веществ, проявляющих эти свойства.

**Волокнами** называют материалы, частицы которых представляют гибкие и прочные тела с длиной, многократно превышающей размеры поперечного сечения, пригодные для изготовления пряжи и текстильных изделий. С детства вы знакомы с природными, или **натуральными**, волокнами (лён, хлопок, шерсть, шёлк), — они входят в состав тканей, из которых шьётся одежда. Однако природные волокна не могут удовлетворить возрастающий спрос, к тому же изделия из них — достаточно дорогое удовольствие. Шерсть на овце за три месяца отрастает в среднем на 30 мм, а на заводе химического волокна прядильная машина за одну минуту вытягивает до 5000 м нити. Поэтому возникла необходимость получать волокна химическим путём. Химические волокна формируются из органических природных или синтетических полимеров. В зависимости от природы исходного полимера химические волокна делятся на **искусственные** и **синтетические** (рис. 84).

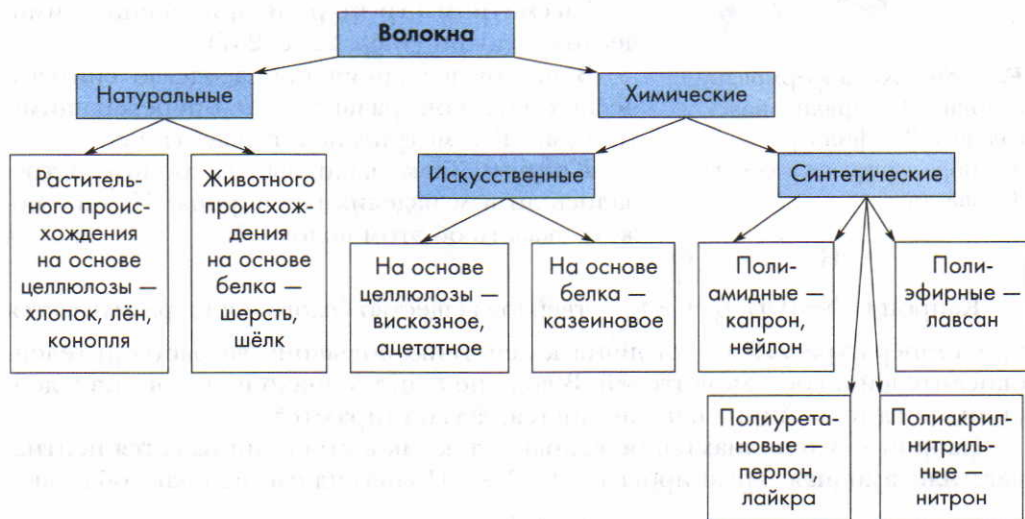


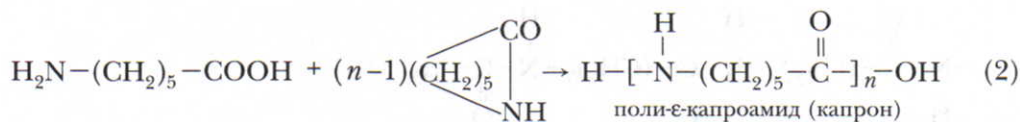
Рис. 84. Схема классификации волокон

**Искусственные волокна** получаются в результате переработки природных полимеров, а **синтетические волокна** — синтетических полимеров.

Для производства химических волокон используют только полимеры, состоящие из гибких макромолекул линейной или слабо разветвлённой структуры.







Полимер имеет линейную структуру и является термопластичным, образуется в виде смолы. Для того чтобы получить волокно, как вы уже знаете, расплавленную смолу продавливают через отверстия в фильере, затем подвергают специальной обработке, после чего скручивают в нити.

**Таблица 22.** Структура и применение химических волокон

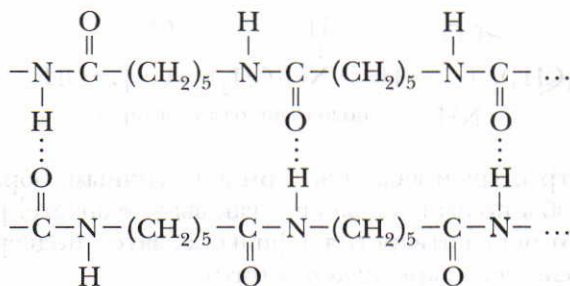
Вид химического волокна	Структура волокна	Применение
Мононити	Одиночные длинные нити	В производстве текстильных изделий (трикотаж) и изделий технического назначения (автомобильный корд, рыболовные снасти, транспортёрные ленты и др.)
Комплексные нити	Две и более одиночных нити, скрученных или склеенных между собой	В виде тонких крученных нитей — для изготовления изделий народного потребления. В виде толстых нитей повышенной прочности — в производстве резинотехнических изделий и корда
Штапельные нити	Короткие отрезки тонких одиночных нитей	Перерабатываются в пряжу и идут на изготовление текстильных изделий



**Лабораторный опыт.** Кусочек капрона (пластмассы) расплавьте в фарфоровой чашке или на жестяной пластине. Затем попытайтесь вытянуть с помощью стеклянной палочки нити из расплавленного капрона. Рассмотрите эти нити. Сравните их с полиэтиленовыми нитями.

■ Капроновые нити очень прочные. Капроновый канат в несколько раз прочнее каната из пеньки (лубяное волокно из стеблей конопли). Это объясняется наличием водородных связей, которые возникают между линейными макромолекулами:

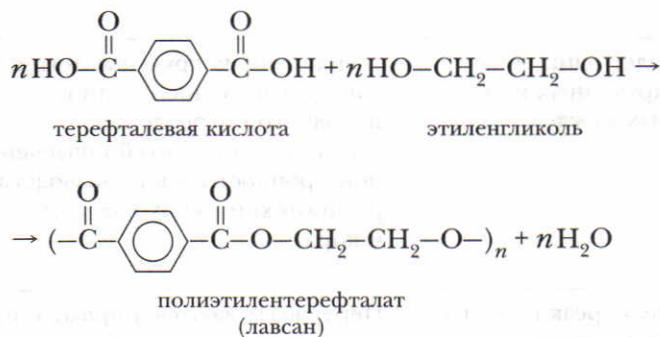




Полиамиды химически инертны и очень прочны. Поли-ε-капроамид используется как синтетическое волокно, которое применяется в текстильной промышленности, и как пластмасса для изготовления деталей машин (зубчатых колёс, подшипников).

**Лавсан.** Название волокно получило по первым буквам слов «лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук», в которой оно впервые было получено. Лавсан относится к полиэфирным волокнам.

■ Оно сформировано из полиэтилентерефталата, который получается поликонденсацией терефталевой кислоты и этиленгликоля (реакция не для запоминания):



Эта реакция идёт в присутствии катализаторов ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) при высокой температуре (280 °C), давлении не менее 1,33 кПа. Процесс поликонденсации завершается через 6–8 часов. Превращение полимера в волокна происходит таким же образом, как и у капрона.

Волокно характеризуется высокой прочностью, износостойкостью, большой светостойкостью, является диэлектриком, устойчиво к кислотам, щелочам, однако концентрированные кислоты разрушают его.

Лавсан применяется в смеси с шерстью, хлопком для изготовления различных трикотажных изделий и тканей. Так как это волокно очень прочное, то из него изготавливают транспортёрные ленты, ремни, канаты, парусные ткани, рыболовные сети.

Химики многих стран постоянно трудятся над созданием новых волокон и улучшением качества уже известных. В последние годы даже закоренелые скептики могли воочию убедиться, что синтетические волокна по прочности и способности защищать от холода часто превосходят волокна природного происхождения.

**Основные понятия.** Волокна • Классификация волокон • Натуральные и химические волокна • Искусственные и синтетические волокна • Капрон • Лавсан

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Чем отличаются искусственные волокна от синтетических?
- 2. Волокно нитрон достаточно прочное и хорошо сохраняет тепло. Нитрон получают полимеризацией нитрила акриловой кислоты, или акрилонитрила  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$



Напишите уравнение этой реакции.

- 3. Синтетическое волокно нейлон получают реакцией поликонденсации гексаметилендиамина  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$  и двухосновной адипиновой кислоты  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ . Запишите уравнение реакции получения синтетического волокна. Объясните, почему это волокно относится к полиамидным волокнам.
- \* 4. Подготовьте реферат одну из тем: «Полимеры в медицине», «Полимеры в быту», «Полимеры в технике», «Полимеры в искусстве».

### Выводы

1. По происхождению высокомолекулярные соединения (ВМС) делятся на природные, искусственные и синтетические. ВМС получают реакциями полимеризации и поликонденсации.
2. По свойствам ВМС делятся на термопластичные, термореактивные.
3. Термопластичные полимеры (термопласты) — полиэтилен, полипропилен, полистирол и другие — плавятся, а после охлаждения вновь застывают.
4. Термореактивные полимеры (реактопласты) при нагревании не размягчаются, а обугливаются (фенопласты).
5. Эластомеры при сжатии или при растяжении легко меняют форму, а при снятии нагрузки вновь её возвращают (резина).
6. Эластомеры по своему строению занимают промежуточное место между термопластичными и термореактивными полимерами.
7. Из полимеров изготавливают пластмассы, синтетические каучуки и волокна.



## Практическая работа № 7

### Распознавание пластмасс

**Цель работы:** обобщить знания о пластмассах и проверить их химические свойства опытным путём, научиться их распознавать.

**Задание.** Распознайте три вида пластмасс, выданных в пакетиках без этикеток:

- 1 вариант — полипропилен, полистирол, фенолоформальдегидная смола;
- 2 вариант — полиэтилен, поливинилхлорид, органическое стекло.

#### Последовательность выполнения работы

1. Распознавание пластмасс рекомендуем начать с внешнего осмотра. Обратите внимание на цвет, прозрачность, твёрдость, прочность; пластмассовую плёнку проверьте на эластичность, а твёрдое изделие или кусочек пластмассы — на ошупь.

2. Определите относительную плотность пластмассы. Для этого воспользуйтесь стаканом с водой. (Не следует опускать в воду пластмассовые плёнки.)

3. Проверьте, являются ли выданные пластмассы термопластичными или термореактивными, для этого слегка нагрейте образец пластмассы в тигельных щипцах (не до воспламенения!), попробуйте его деформировать, затем остудите.

4. Проверьте, как горят выданные вам образцы. Для этого возьмите тигельными щипцами образец пластмассы и нагрейте его в пламени до температуры воспламенения. Посмотрите, горит ли он вне пламени. Каков характер пламени пластмассы? Ощущается ли запах?

***Соблюдайте технику безопасности при работе с нагревательными приборами и с горючими, а также с резко пахнущими веществами.***

Сжигайте пластмассу над подставкой железного штатива, над лотком для оборудования или над металлическим листом, защищая глаза и кожу от ожогов. При появлении дыма или запаха погасите образец, опустив его в кристаллизатор с водой.

5. Запишите ход работы, наблюдения, выводы. Если у вас есть затруднения в выполнении работы, воспользуйтесь таблицей 23.

6. Оформите отчёт о работе в произвольной форме.

**Таблица 23. Распознавание пластмасс**

Название, элементарное звено	Внешний вид	Отношение к нагреванию	Характер горения	Реакция на продукты разложения
1	2	3	4	5
1. Полиэтилен $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Твёрдый, в тонком слое бесцветный, прозрачный, жирный на ощупь, напоминает парафин	Размягчается, можно вытянуть нити	Горит синеватым пламенем, распространяя слабый запах горящего парафина. Вне пламени продолжает гореть	Обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия
2. Полипропилен $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	Твёрдый, белого цвета, жирный на ощупь	То же	Тот же	Та же
3. Поливинилхлорид $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	Мягкий, эластичный	Размягчается при 60–70 °С, а при 100–120 °С разлагается	Горит коптящим пламенем. Вне пламени не горит	Выделяется хлороводород, который окрашивает влажную лакмусовую бумажку в красный цвет
4. Полистирол $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	Твёрдый, прозрачный, хрупкий	Размягчается, легко вытягиваются нити	Горит коптящим пламенем, распространяя специфический запах. Вне пламени продолжает гореть	Образующийся мономер обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия
5. Полиметилметакрилат $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Твёрдый, прозрачный, прочный	Размягчается	Горит с характерным потрескиванием, распространяя резкий запах	Образующийся мономер обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия



1	2	3	4	5
6. Феноло-формальдегидная смола (продукт поликонденсации фенола и формальдегида)	Твёрдая, чёрная или коричневая, механически прочная	Разлагается при сильном нагревании. Не размягчается	Загорается с трудом, обугливается, распространяя резкий запах фенола	

## Практическая работа № 8

### Распознавание волокон

**Цель работы:** обобщить знания о волокнах, проверить опытным путём характерные химические свойства волокон и научиться их распознавать, пользуясь табличными данными.

#### Ход работы

1. Ознакомьтесь с содержанием таблицы 24.

2. Выполните следующие задания:

**А.** Определите по характеру горения нити, какая ткань была выделена для исследования:

вариант 1 — шерстяная, льняная;

вариант 2 — хлопчатобумажная, шёлковая.

**Б.** Используя таблицу 24, определите каждый образец ткани:

вариант 1 — капрон, хлопок, лавсан;

вариант 2 — лавсан, натуральная шерсть, нитрон.

3. Оформите отчёт о проделанной работе в произвольной форме.

**Таблица 24. Распознавание волокон**

Волокно (основа или элементарное звено)	Сжигание	Обнару- жение продуктов раз- ложения	Действие кислот и щелочей при 18–20 °С		
			HNO <sub>3</sub> (конц.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.)	NaOH (р-р)
1	2	3	4	5	6
1. Хлопчато- бумажное (основа — целлюлоза)	Быстро сгорает; появляет- ся запах жжёной бумаги	Влажная лакмусовая бумажка окрашивает- ся в крас- ный цвет	Раство- ряется	Раство- ряется	Набуха- ет

1	2	3	4	5	6
2. Шерсть (основа — белок)	Горит медленно; появляется запах жжёных перьев	Влажная лакмусовая бумажка окрашивается в синий цвет	Набухает и окрашивается в жёлтый цвет	Разрушается	Растворяется
3. Ацетатное (основа — ацетицеллюлоза)	Быстро сгорает; вне пламени горение прекращается	Влажная лакмусовая бумажка окрашивается в красный цвет	Растворяется	Растворяется	То же
4. Капрон $\begin{array}{c} \text{—N—(CH}_2\text{)}_5\text{—C} \\   \quad \quad \quad    \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	Плавится, образуя твёрдый блестящий шарик, выделяется неприятный запах	Влажная лакмусовая бумажка окрашивается в синий цвет	Растворяется	Растворяется	Не растворяется
5. Лавсан (сополимер этиленгликоля и терефталевой кислоты)	Плавится, затем горит коптящим пламенем	Влажная лакмусовая бумажка не изменяет своего цвета	Не растворяется	Не растворяется	То же
6. Нитрон $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—} \\   \\ \text{CN} \end{array}$	Горит, образуется тёмный рыхлый матовый шарик	Влажная лакмусовая бумажка окрашивается в синий цвет	Не растворяется	Не растворяется	Растворяется



## Органическая химия и окружающая среда

Химические производства и несовершенная технология производства многих чрезвычайно важных для человека и общества органических веществ и материалов являются причиной многих экологических проблем. Большие выбросы и неутилизованные производственные и бытовые отходы вызывают экологические катастрофы, связанные с загрязнением атмосферы, почвы, воды (разлив нефти и нефтепродуктов, выброс высокотоксичных веществ и др.).

В настоящее время наука разрабатывает новые малоотходные технологии, которые активно внедряются в производство. Наиболее опасные соединения запрещены для использования в больших масштабах. К производству и использованию опасных для окружающей среды и человека веществ и материалов применяется экологический мониторинг, жёсткая сертификация и строгий контроль.

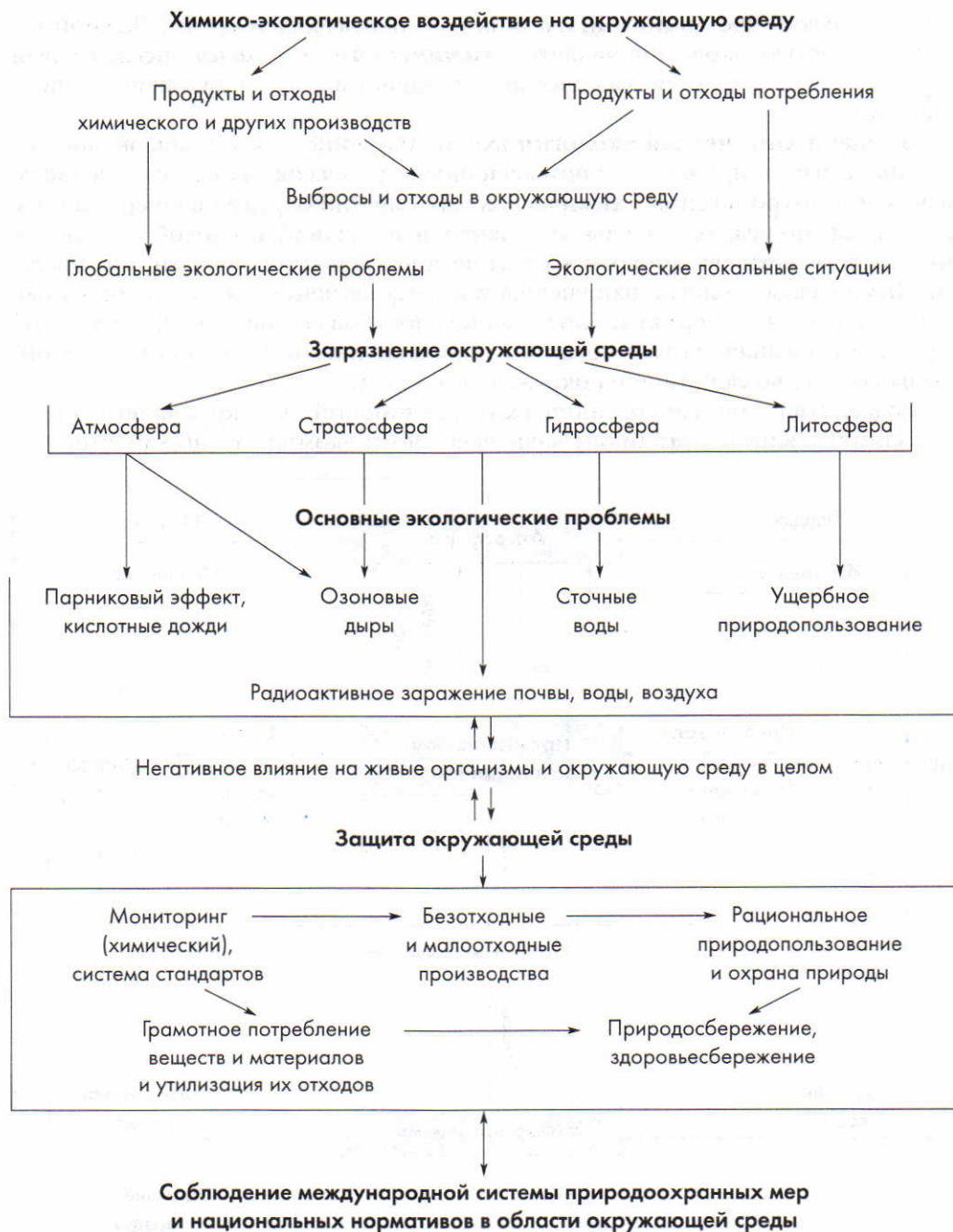
Совершенно очевидно значение химического образования и экологической культуры для каждого человека в связи с увеличением количества экологических проблем, угрожающих нашей цивилизации в целом. Многие из окружающих нас веществ являются весьма опасными для жизни. Число синтетических веществ и материалов интенсивно растёт. Усиливается опасность их вредного воздействия на здоровье человека, связанная с их потреблением, требующим правильного обращения с ними. Соблюдение норм производства, правил потребления веществ, утилизации отходов (производственных, бытовых) требует хороших знаний не только состава, строения, физических и химических свойств, но и важнейших биохимических и биологических функций многих органических соединений, а также основ экологической химии и химической экологии.

### § 43. Экологические проблемы и защита окружающей среды от загрязняющего воздействия органических веществ

**?** Какие группы факторов негативно влияют на состояние окружающей среды?

Приведите примеры негативного влияния некоторых органических соединений на окружающую среду и здоровье человека.

**Экология** (от греч. *oikos* — «дом», «местопребывание» и *logos* — «слово», «учение») — наука об отношениях живых организмов между собой и с окружающей средой. Химия вносит существенный вклад в экологическую науку, и особенно *экологическая химия*, изучающая процессы, которые определя-



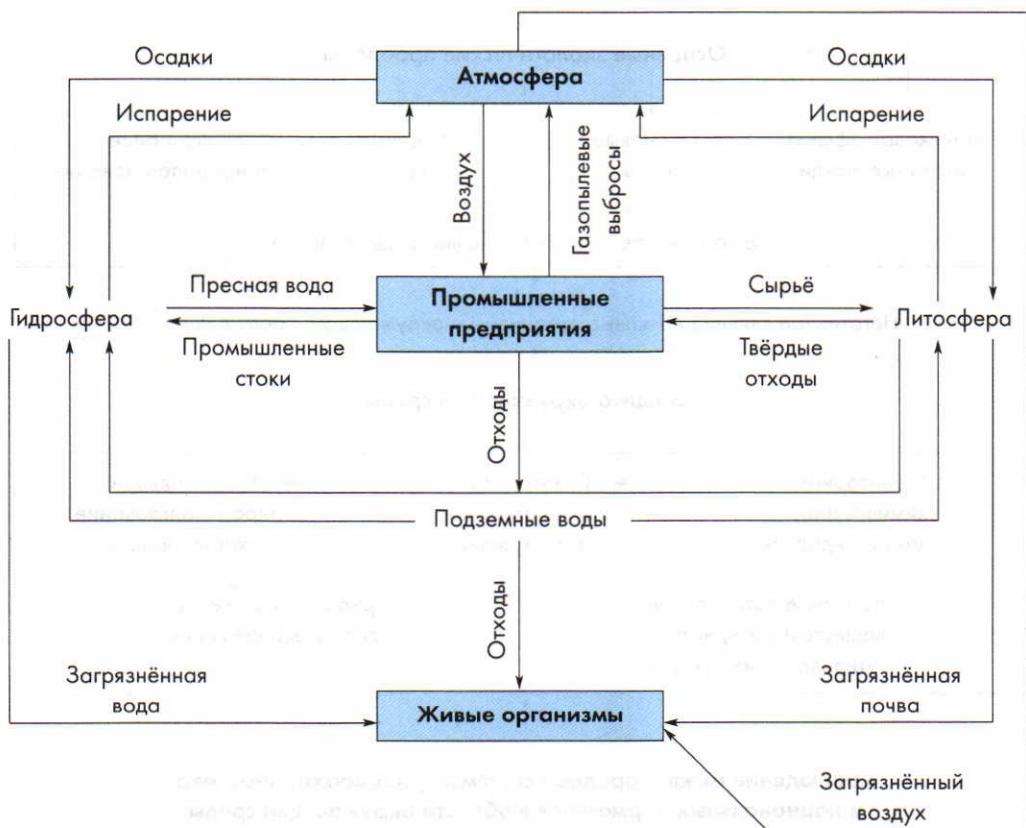
**Рис. 86.** Система химико-экологического воздействия на окружающую среду и мер её защиты



ют химический состав и свойства объектов окружающей среды. Важной составной частью экологии является **химическая экология**, исследующая характер и последствия химического воздействия на окружающую среду (рис. 86).

В **задачи химической экологии** входит изучение механизмов экологически значимых природных и промышленных процессов, их отходов, а также выявление антропогенных химических загрязнений окружающей среды (воздуха, воды, почвы, растительных и животных тканей) и способов ликвидации последствий, связанных с экологически опасными отходами и выбросами. Химическая экология направлена также на изучение состояния окружающей среды, её мониторинг и определение способов её защиты. На рисунке 87 стрелками обозначена взаимосвязь и направленность факторов и явлений, оказывающих воздействие на окружающую среду.

Воздействие многих органических соединений на окружающую среду и различные живые организмы чаще всего носит комплексный характер.



**Рис. 87.** Схема биохимического круговорота веществ и продуктов природных и производственных процессов в разных сферах окружающей среды

В окружающей среде постоянно осуществляется **биогеохимический круговорот веществ**. Круговорот захватывает все компоненты биосферы — атмосферу, стратосферу, гидросферу, литосферу, техногенные системы, поскольку они взаимосвязаны между собой.

В этом процессе химические выбросы, не утилизированные и не обезвреженные своевременно, также попадают в биологические циклы, ухудшая состояние окружающей среды, наносят вред всему живому (рис. 87). Они создают сложные экологические ситуации, а порой и катастрофы глобального масштаба. Примерами могут служить многотоннажный разлив нефти, радиационные катастрофы (подобные Чернобыльской) и др.

В то же время химия активно участвует в решении глобальных экологических проблем, используя созданные для этих целей химические препараты, например для очистки сточных вод, обезвреживания естественных водоёмов и почвы и др.

Для предотвращения воздействия опасных выбросов производства химической, металлургической, нефтеперерабатывающей промышленности размещают вдали от городов и зон отдыха, переводят производства на современные малоотходные технологии, вводят постоянный эколого-химический мониторинг как систему отслеживания состояния окружающей среды и соблюдают указанные в нём нормативы.

Наносимый бытовыми отходами вред окружающей среде и нашему здоровью зависит от каждого отдельного человека. Поэтому так важно владеть определёнными знаниями и умениями в области химии и экологии, проявлять заинтересованность, принимать посильное участие в решении экологических проблем.

**Основные понятия.** Экология, химическая экология • Окружающая среда • Биогеохимический круговорот веществ

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте определение химической экологии и укажите объекты её изучения.
- 2. Дайте интерпретацию схемы биогеохимического круговорота веществ и приведите примеры, конкретизирующие указанные на схеме процессы.
- 3. На сосудах с токсичными веществами используют этикетку с особым символом (череп и кости). Просмотрите материал курса органической химии и выберите соединения, для которых необходима такая этикетка о предупреждении токсичности.



## Защита окружающей среды от загрязнения и воздействия вредных органических веществ

(Дополнительный материал к главе 14)

Рассмотрим некоторые классы органических соединений, которые содержат загрязнители окружающей среды, и связанные с ними экологические проблемы.

**Алканы.** Загрязнение алканами атмосферы, почвы, водоёмов в значительных масштабах происходит при добыче нефти и природного газа, при их транспортировке, производственной переработке, а также и в процессе их применения.

Наиболее масштабным является загрязнение алканами атмосферы. Основными источниками загрязнения атмосферы являются выбросы, выделяющиеся в результате горения углеводородов, а также газообразные углеводороды, поступающие в атмосферу при добыче природного и попутного газа и нефти. Последствиями этих явлений становятся парниковый эффект, ведущий к общему потеплению климата, а также негативное влияние их на жизнедеятельность организмов, в том числе на здоровье человека.

Из средств массовой информации мы знаем множество примеров экологических катастроф, вызванных разливом нефти и нефтепродуктов в морях и на морских побережьях. Нефть и нефтепродукты, пролитые в море, оказывают негативное влияние на его флору и фауну: гибнут рыбы, птицы, тюлени и другие животные. Вследствие разлива нефти и образования нефтяной плёнки, содержащей токсичные вещества, резко уменьшается приток кислорода, страдают кожа и перья животных, растения. Животные, лишаясь пищи и возможности нормально дышать, погибают. Во всем мире ведётся профилактика и борьба с загрязнением воды. С последствиями разлива нефти борются самыми различными средствами и способами. Например, один из них основан на применении эластомеров.

По данным Международной организации труда, 70 % населения земного шара пользуется некачественной водой. По оценкам Всемирной организации здравоохранения, 80 % заболеваний в мире обусловлено плохим качеством и антисанитарным состоянием воды. Поэтому в настоящее время разрабатываются всё новые и более эффективные способы очистки водоёмов и сточных вод, введён мониторинг за качеством воды.

**Алкены.** Загрязнение атмосферы, почв, воды алкенами и способы борьбы с ним аналогичны тем, которые описаны для алканов. Остановимся на двух аспектах экологических проблем, связанных с производством высокомолекулярных соединений на основе алкенов: собственно производстве и утилизации использованных изделий из ВМС.

Производство ВМС, особенно крупное, несомненно, является «грязным». Особенно сильно это производство **загрязняет атмосферу и почву**, выбрасывая в неё легколетучие неорганические и органические вещества как отходы производства: хлороводород, фтороводород, хлор, фтор, аммиак, синильную кислоту, этилен, пропилен, бутилен, винилхлорид и др. Являясь ядовитыми, они губительно действуют на всё живое на значительных территориях вокруг производства.

Другой сложной проблемой является **утилизация отходов ВМС**, особенно в связи с резким увеличением использования человеком пластмасс и синтетических волокон в настоящее время. Все мы наблюдаем огромное количество использованных полиэти-

леновых пакетов и других изделий на пашнях, в местах отдыха, в прибрежных водах. Эти отходы ещё недостаточно утилизируются. Твёрдые бытовые отходы из ВМС люди по своей экологической безграмотности обычно сжигают. Но этот способ создаёт, в свою очередь, новые экологические проблемы, так как при их горении образуются весьма токсичные продукты (фтороводород, оксиды азота и серы, хлорвинил, стирол, диоксин и др.). Всё это требует поиска новых технологий получения ВМС и утилизации отработанных изделий, синтеза новых ВМС, подверженных разрушению живыми организмами.

**Алкины.** Экологические проблемы алкинов связаны, прежде всего, с производством ацетилена, имеющего широкое применение для сварки и резки металлов, гидролизом карбида кальция. Образующийся при этом в большом количестве сильно пахнущий карбидный шлак содержит токсичные примеси, которые затрудняют его переработку в строительный материал.

**Алкадиены.** Крупнейшими источниками загрязнения окружающей среды являются производства синтетического каучука и резины, а также изделий из них, особенно автомобильных и транспортных шин, что связано с целым комплексом химического сырья, продуктов производств и их отходов.

Крупные промышленные производства, химические комплексы являются серьезнейшим источником загрязнения окружающей среды органическими и неорганическими отходами. **Летучие опасные отходы**, загрязняющие атмосферу: кислоты, галогены, оксиды серы и углерода, аммиак, фосген, синильная кислота, алканы, алкены, арены, алкадиены, альдегиды, кетоны и др. Промышленные стоки таких производственных комплексов также содержат разные опасные для окружающей среды органические и неорганические вещества, в том числе соли тяжёлых металлов, фенолы и другие, загрязняющие почву и водоёмы.

**Ароматические углеводороды** являются исходными продуктами для получения многих полезных для человека веществ (полимеров, красителей, физиологически активных веществ и др.). Основным источником их производства является уголь. При коксовании образуется каменноугольная смола и коксовый газ, из которого тоже получают множество нужных соединений. Другим источником ароматических углеводородов является нефть.

Наиболее крупным загрязнителем окружающей среды является коксохимическое производство. В процессе коксования угля атмосфера загрязняется **коксовым газом**. Следует отметить, что металлургия требует огромного количества кокса. В атмосферу при таком производстве выбрасывается большое количество вредных неорганических и органических соединений (оксиды углерода и серы, аммиак, метан, сероводород, синильная кислота, ненасыщенные углеводороды и др.), а также продукты испарения каменноугольной смолы (фенол, пиридин, нафталин и ряд других аренов). Компоненты каменноугольной смолы существенно загрязняют водоёмы и подземные воды. Следствием отходов и выбросов коксохимического производства является серьёзное отравление растений и животных на значительной территории вокруг коксохимического производства.

Особенно опасны его отходы и выбросы для северных территорий Сибирского и Уральского регионов, где сконцентрированы эти производства; пониженная температура почвы и рек, бедность их флоры, промышленные сбросы в реки (Обь, Томь) практически исключают естественную биологическую очистку.



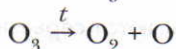
## Загрязнение окружающей среды галогеноуглеводородами

Остановимся на наиболее серьёзных и распространённых экологических проблемах, связанных с галогеноуглеводородами: разрушение озонового слоя, загрязнение окружающей среды (пестицидами и др.).

**Разрушение озонового слоя.** Озоновый слой в стратосфере играет жизненно важную роль в предохранении всего живого на Земле от губительного воздействия радиации. Разложение озона вызывают не только ультрафиолетовая радиация, но и взаимодействие его со свободными радикалами. Они образуются в процессе взаимодействия озона с оксидами азота, молекулы которых имеют неспаренные электроны (см. учебник химии для 9 класса, § 32).

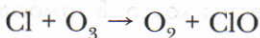
**Проблема.** Что происходит с озоном в процессе его взаимодействия с оксидами азота (II) и азота (IV)? Как в стратосферу поступают оксиды азота? Дайте обоснованный ответ и запишите уравнения предполагаемых реакций.

Поступление оксидов азота в атмосферу является одним из источников разрушения озонового слоя:



**Запуск ракет и высотные полёты реактивных самолётов** разрушают озоновый слой. Так, например, при общей массе орбитального корабля «Спейс Шаттл» 114 т и массе полезного груза 29,5 т (челнок) в процессе подъёма до высоты 50 км твёрдотопливная ракетная система выбрасывает 187 т углерода и его соединений, 7 т оксидов азота и уничтожает за полёт 10 млн т озона.

Другой причиной истощения озонового слоя предположительно являются **фреоны** (фторхлоруглеводороды, в частности  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ). Они широко применяются в холодильных установках как хладагенты, а также как вещества, создающие повышенное давление в аэрозольных баллончиках. Существует мнение, что фреоны, поднимаясь в верхние слои атмосферы, вызывают разрушение озонового слоя Земли. В процессе фотохимического разложения фреонов образуется атомарный хлор, который активно реагирует с озоном:



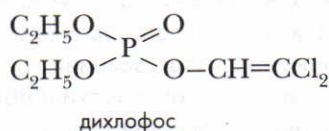
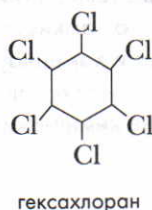
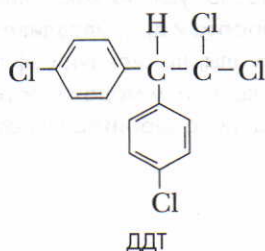
Процессы взаимодействия оксидов азота и атомарного хлора с молекулами озона постоянно возрождаются (т. е. являются цепными радикальными процессами). Каждая из радикальных частиц вызывает разрушение большого количества озона, вызывая истощение озонового слоя, что способствует увеличению числа раковых заболеваний. Это явилось причиной принятия Международной конвенции по запрещению производства и применения фторхлоралканов в качестве хладагентов и аэрозольных веществ.

**Поливинилхлоридные материалы (ПВХ)** широко используются в изготовлении линолеума, искусственной кожи, изоляции для проводов, пропиток для тканей и других материалов. Они применяются не только для производственных нужд. Мы используем их

и в повседневной жизни. Массовое применение поливинилхлоридных изделий остро ставит вопрос об их утилизации. Наиболее простым, дешёвым, но экологически и химически безграмотным способом утилизации отработанных материалов является сжигание. При этом образуются чрезвычайно токсичные продукты — **диоксины**. Даже в чрезвычайно малых концентрациях диоксин вызывает тяжёлые заболевания. Попадая с дождём в почву и воду, диоксины заражают и их.

Примером масштабного губительного действия диоксинов на растения и человека является применение американской армией во время войны с Вьетнамом дефолиантов (от лат. *folium* — «лист»), веществ, способствующих удалению листвы с деревьев, загрязнённых диоксидами. Следовательно, важной эколого-химической проблемой является разработка методов безопасного уничтожения использованных изделий из ПВХ.

**Пестициды** (от лат. *pestis* — «зараза» и *caedere* — «убивать») — ядохимикаты, используемые для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений. Их массовое применение также порождает серьёзные экологические проблемы. Из галогенопроизводных углеводородов, относящихся к пестицидам, наибольшую популярность и распространение получили ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан) и 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан, который называют гексахлораном. В настоящее время в большинстве стран, в том числе в России, запрещено использование ДДТ, но другие ядохимикаты продолжают применяться. На смену галогенопроизводным пришло новое поколение пестицидов (например, на основе фосфорсодержащих органических веществ). Но они также небезвредны. Например, дихлофос, который используют в быту для борьбы с мухами и другими насекомыми, обладает нервно-паралитическим действием.



Пестициды ядовиты для животных и человека. Они накапливаются в почве и сохраняются в ней, не разлагаясь, десятилетиями. С пищей пестициды попадают в организм животных, концентрируясь в пищевой цепи. Широко известны случаи обнаружения ДДТ у пингвинов в Антарктиде, у грудных детей, получивших его с молоком матери. Даже незначительные дозы ДДТ и гексахлорана в водоёмах подавляют развитие планктона, жизнедеятельность рыб, губительно действуют и на птиц, у которых нарушается обмен веществ, не образуется скорлупа, а также угрожает вымиранием целых видов животных.

В настоящее время ведётся интенсивная разработка нового поколения пестицидов — веществ избирательного действия, опасных только для насекомых определённого вида.

**Кислородсодержащие органические соединения.** Загрязняют окружающую среду такие кислородсодержащие органические соединения, как спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, а также их производства. Из спиртов наибольшую экологическую опасность представляет токсичный **метиловый спирт**. Он чрезвычайно ядовит, а при попадании в орга-



низ метанол очень быстро окисляется до чрезвычайно токсичного формальдегида. Особенную тревогу вызывают возрастающие объёмы производства метилового спирта и применение его в качестве растворителя и сырья для промышленного синтеза многих органических соединений. В перспективе производство метилового спирта будет расширяться, так как намечается его широкое использование в качестве топлива или добавок к топливу транспортных средств. Экологические проблемы, связанные с фенолами и альдегидами, отражены в дополнительном материале к главе «Кислородсодержащие органические соединения».

**Азотсодержащие органические соединения.** В производствах, связанных с получением и применением аминов, часто используют высокотоксичные соединения (фосген, цианиды, сероуглерод и др.). Также происходит выброс токсичных веществ в атмосферу и выброс содержащих их сточных вод в водоёмы. Внедрение новых, более безопасных технологий уменьшит опасные выбросы в атмосферу.

Многие нитросоединения, ароматические амины и почти все азокрасители обладают канцерогенными (вызывающими раковые заболевания) свойствами. Поэтому запрещено применять в пищевых продуктах, например, *p*-диметиламиноазобензол, который до 70-х гг. XX в. использовался для подкрашивания сливочного масла, и амарант, употреблявшийся для подкрашивания некоторых пищевых продуктов, косметических средств, лекарственных препаратов. Содержание вредных веществ в такой продукции не должно превышать предельно допустимую концентрацию (ПДК) вредных веществ, устанавливаемую в процессе медицинских исследований и выражаемую обычно в г/м<sup>3</sup>, мг/м<sup>3</sup>.

**Меры предотвращения экологических последствий** заключаются в переходе производств на новые экологически безопасные технологии (сухой способ тушения кокса инертным газом, использование систем полного замкнутого водооборота и др.), улавливании и полном использовании коксового газа и каменноугольной смолы, применении эффективных методов очистки и обезвреживании отходов и стоков, жёстких методах контроля технологических процессов, размещение химических производств на территориях, отдалённых от жилых комплексов.

# Оглавление

Предисловие .....	3
 <b>Раздел I. Теоретические основы органической химии</b>	
Глава 1. Введение в органическую химию .....	5
§ 1. Органическая химия. Отличительные признаки органических соединений .....	5
<i>История зарождения и развития органической химии</i> (Дополнительный материал к главе 1) .....	12
Глава 2. Теория строения органических соединений .....	15
§ 2. Теория химического строения А.М. Бутлерова .....	15
<i>Жизнь, научная и общественная деятельность А.М. Бутлерова</i> (Дополнительный материал к главе 2) .....	23
Глава 3. Особенности строения и свойств органических соединений и их классификация .....	26
§ 3. Развитие теоретических представлений об электронном и пространственном строении органических соединений* ....	26
§ 4. Классификация и методы познания органических соединений .....	34
<i>Методы исследования органических соединений</i> (Дополнительный материал к § 4) .....	40
Глава 4. Теоретические основы, механизмы и закономерности протекания реакций органических соединений .....	45
§ 5. Теоретические основы протекания реакций органических соединений* .....	45
§ 6. Особенности и классификация органических реакций .....	50
 <b>Раздел II. Классы органических соединений</b>	
Глава 5. Углеводороды .....	59
§ 7. Предельные углеводороды. Алканы. Гомологический ряд алканов .....	59
§ 8. Номенклатура и изомерия алканов .....	63
§ 9. Физические и химические свойства алканов и их применение .....	66



§ 10. Циклоалканы*	72
§ 11. Непредельные углеводороды. Гомологи и изомеры	74
§ 12. Алкены. Свойства, применение и получение	78
<i>Практическая работа № 1</i>	
Получение этилена и изучение его свойств	84
§ 13. Алкадиены. Строение, свойства, применение	85
§ 14. Алкины. Свойства, применение и получение	90
<i>Применение углеводородов</i>	
(Дополнительный материал к § 9, 12, 13)	95
§ 15. Ароматические углеводороды (арены). Бензол	96
§ 16. Генетическая связь углеводородов.	
Производные углеводородов	105
<b>Глава 6. Спирты, фенолы</b>	111
§ 17. Классификация, номенклатура и изомерия спиртов	111
§ 18. Предельные одноатомные спирты. Гомологический ряд.	
Состав, строение и физические свойства	115
§ 19. Химические свойства одноатомных спиртов	122
§ 20. Многоатомные спирты	127
<i>Спирты в жизни человека. Спирты и здоровье</i>	
(Дополнительный материал к главе 6)	131
§ 21. Фенолы	134
<b>Глава 7. Альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и сложные эфиры</b>	142
§ 22. Классификация, номенклатура	
и особенности строения альдегидов	142
§ 23. Химические свойства и получение альдегидов	146
§ 24. Карбоновые кислоты	152
<i>Краткие сведения о некоторых двухосновных, ароматических и прочих карбоновых кислотах</i>	
(Дополнительный материал к § 24)	163
<i>Практическая работа № 2</i>	
Получение карбоновых кислот в лаборатории	
и изучение их свойств (на примере уксусной кислоты)	165
§ 25. Сложные эфиры карбоновых кислот	166
<b>Глава 8. Азотсодержащие соединения</b>	170
§ 26. Амины. Общая характеристика класса	170
§ 27. Химические свойства, получение и применение	
простых аминов. Анилин	174
<i>Значение аминов</i>	
(Дополнительный материал к § 26, 27)	179
<i>Практическая работа № 3*</i>	
Исследование свойств анилина	180

§ 28. Гетероциклические соединения*	181
<i>Табакокурение и наркомания — угроза жизни человека</i> (Дополнительный материал к главе 8)	186
<i>Практическая работа № 4</i> Решение экспериментальных задач по теме «Характерные свойства изученных органических веществ и качественные реакции на них»	190

### Раздел III. Вещества живых клеток

<b>Глава 9. Жиры</b>	191
§ 29. Жиры — триглицериды: состав, строение, свойства <i>Жиры в жизни человека и человечества</i> (Дополнительный материал к главе 9)	191 196
<b>Глава 10. Углеводы</b>	198
§ 30. Классификация углеводов. Глюкоза: строение, свойства, применение <i>Краткие сведения о некоторых моно- и олигосахаридах</i> (Дополнительный материал к § 30)	198 204
§ 31. Сахароза	205
§ 32. Крахмал — природный полимер	209
§ 33. Целлюлоза — природный полимер	212
<b>Глава 11. Аминокислоты. Пептиды. Белки. Нуклеиновые кислоты</b>	217
§ 34. Аминокислоты <i>Аминокислоты, пептиды, полипептиды и белки в природе и жизни</i> (Дополнительный материал к § 34)	217 222
§ 35. Белки: классификация, пространственное строение и свойства <i>Практическая работа № 5</i> Приготовление растворов белков и выполнение опытов с ними <i>Единство биохимических функций белков, жиров и углеводов в живом организме</i> (Дополнительный материал к главе 11)	227 233 235
<i>Практическая работа № 6</i> Решение экспериментальных задач по теме «Вещества живых клеток»	236
§ 36. Нуклеиновые кислоты — биополимеры*	237



## Раздел IV. Органическая химия в жизни человека

<b>Глава 12. Природные источники и способы переработки углеводов. Промышленный органический синтез</b>	242
§ 37. Нефть. Нефтепродукты	242
§ 38. Коксохимическое производство*	248
§ 39. Природный и попутный нефтяные газы	250
<b>Глава 13. Полимеры — синтетические высокомолекулярные соединения</b>	253
§ 40. Общие понятия о синтетических высокомолекулярных соединениях	253
§ 41. Синтетические каучуки	262
§ 42. Синтетические волокна	265
<i>Практическая работа № 7</i>	
Распознавание пластмасс	270
<i>Практическая работа № 8</i>	
Распознавание волокон	272
<b>Глава 14. Органическая химия и окружающая среда</b>	274
§ 43. Экологические проблемы и защита окружающей среды от загрязняющего воздействия органических веществ	274
<i>Защита окружающей среды от загрязнения и воздействия вредных органических веществ</i> (Дополнительный материал к главе 14)	278

*Учебное издание*

**Кузнецова** Нинель Евгеньевна

**Гара** Наталья Николаевна

**Химия**

10 класс

Базовый уровень

Учебник для учащихся  
общеобразовательных учреждений

Редактор *О.М. Нечаева*

Внешнее оформление *Е.А. Магадовой*

Художники *Л.Я. Александрова, О.И. Салицкая, М.А. Тамазова*

Художественный редактор *О.И. Салицкая*

Обработка иллюстраций *Л.В. Аникиной, Д.И. Смирнова*

Использованы иллюстрации коллагена *J.W. Schmidt, Nevit Dilmen*

Компьютерная вёрстка *Н.П. Горловой*

Технические редакторы *М.В. Плешакова, Е.А. Урвачева*

Корректоры *О.А. Мерзликина, А.С. Цибулина, В.Н. Спиридонова*



Подписано в печать 14.02.12. Формат 70×90/16  
Гарнитура NewBaskervilleC. Печать офсетная  
Бумага офсетная № 1. Печ. л. 18,0  
Тираж 3000 экз. Заказ № 1018

ООО Издательский центр «Вентана-Граф»  
127422, Москва, ул. Тимирязевская, д. 1, корп. 3  
Тел./факс: (495) 611-15-74, 611-21-56  
E-mail: [info@vgf.ru](mailto:info@vgf.ru), <http://www.vgf.ru>

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие „Правда Севера“»  
163002, г. Архангельск, просп. Новгородский, 32  
E-mail: [zakaz@ippps.ru](mailto:zakaz@ippps.ru), <http://www.ippps.ru>