

**И.И. Новошинский**  
**Н.С. Новошинская**

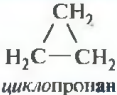
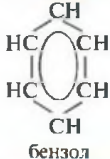
# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



# 11

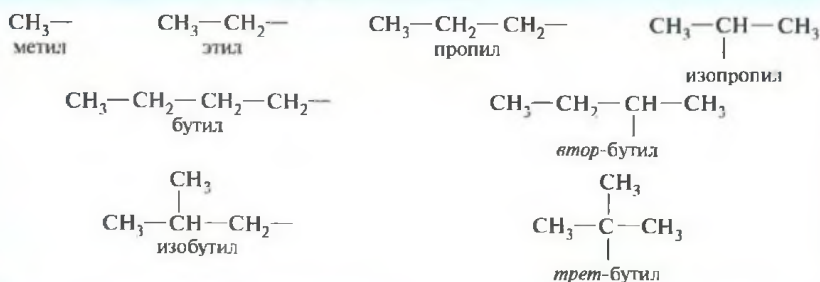
## класс

## УГЛЕВОДОРОДЫ

Класс углеводородов	Общая формула	Тип гибридизации	Виды связей углерод—углерод	Первый гомолог
<i>Алифатические (ациклические)</i>				
Алканы	$C_n H_{2n+2}$	$sp^3$	$\sigma$	$CH_4$ метан
Алкены	$C_n H_{2n}$	$sp^2$	$\sigma$ и $\pi$	$H_2C=CH_2$ этен
Алкадиены	$C_n H_{2n-2}$	$sp^2$	$\sigma$ и $\pi$	$H_2C=C=CH_2$ пропadiен
Алкины	$C_n H_{2n-2}$	$sp$	$\sigma$ и $2\pi$	$HC\equiv CH$ этин
<i>Карбоциклические</i>				
Цикло-алканы	$C_n H_{2n}$	$sp^3$	$\sigma$	 циклопропан
Арены	$C_n H_{2n-6}$	$sp^2$	$\sigma$ и единое $\pi$ -электронное облако	 бензол

## УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

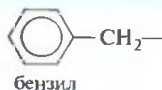
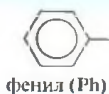
### Предельные радикалы







### Непредельные радикалы



### Ароматические радикалы



## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Функциональная группа	Название группы	Общая формула соединений	Класс соединений	Пример
$\text{—F}$ $\text{—Cl}$ $\text{—Br}$ $\text{—I}$ $\text{—Г}$	фтор- хлор- бром- иод- (галоген-)	$\text{R—Г}$	Галогено-производные	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—Cl}$ хлорэтан  бромбензол
$\text{—OH}$	Гидроксильная (гидроксил)	$\text{R—OH}$	Спирты	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$ этанол
			Фенолы	 фенол
$\text{>C=O}$	Карбонильная (карбонил)	$\begin{matrix} (\text{R}_1)\text{R} \\ (\text{R}_2)\text{R} \end{matrix} \text{>C=O}$	Кетоны	$\begin{matrix} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \end{matrix}$ пропанон (ацетон)
		$\text{R—C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	Альдегиды	$\text{CH}_3\text{—C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ этаналь (уксусный альдегид)
$\text{—C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Карбоксильная (карбоксил)	$\text{R—C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$	Карбоновые кислоты	$\text{CH}_3\text{COOH}$ уксусная кислота
$\text{—O—}$	Эфирная алкокси	$(\text{R}_1)\text{R—C—R}(\text{R}_2)$	Простые эфиры	$\text{CH}_3\text{—O—C}_2\text{H}_5$ метилэтиловый эфир
$\text{—C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O—} \end{matrix}$	Сложно-эфирная	$(\text{R}_1)\text{R—C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O—R}(\text{R}_2) \end{matrix}$	Сложные эфиры	$\text{CH}_3\text{—C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O—C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ этиловый эфир уксусной кислоты
$\text{—NO}_2$	Нитро-группа	$\text{R—NO}_2$	Нитро-соединения	$\text{CH}_3\text{—NO}_2$ нитрометан  нитробензол
$\text{—NH}_2$	Амино-группа	$\text{R—NH}_2$	Первичные амины	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2$ этиламин  анилин

**Новошинский И.И., Новошинская Н.С.**

**Н 74 Органическая химия. 11 класс: Учебник для общеобразовательных учреждений. Профильный уровень. — 2-е изд. — М.: ООО «ТИД «Русское слово — РС», 2008. — 352 с.**

ISBN 978-5-9932-0076-7

Учебник создан на основе стандарта среднего (полного) общего образования (профильный уровень) и позволяет подготовиться к любым формам контроля знаний по химии, в том числе и Единому государственному экзамену.

В основу курса положена классификация органических соединений по функциональным группам. Особое внимание уделено генетической связи не только между классами органических соединений, но и между всеми веществами природы.

В книге дано четкое разделение материала по двум уровням сложности: общеобразовательному и профильному.

Доступный язык изложения, богатый иллюстративный материал, разнообразные задачи — все это поможет учащимся понять основы химии.

Учебник включен в Федеральный перечень учебников, рекомендованных Министерством образования и науки Российской Федерации.

**ББК 24.2 я721**

© Новошинский И.И., Новошинская Н.С., 2008

© ООО «ТИД «Русское слово — РС», 2007, 2008

ISBN 978-5-9932-0076-7

Все права защищены



# Предисловие

Нельзя не удивляться, оглядываясь назад, какой огромный шаг сделала органическая химия за время своего существования. Несравненно больше, однако, предстоит ей впереди.


А. М. Бутлеров

Курс органической химии построен с опорой на те знания, которые вы приобрели при изучении общей и неорганической химии в 8—9-х и особенно в 10-м классах. Для изучения органической химии необходимо знание современных представлений о строении атома и природе химической связи, об основных закономерностях протекания химических процессов и т. д.

Но органические вещества имеют свои особенности, поэтому если при изучении неорганической химии вы руководствовались периодическим законом и составленной на его основе Периодической системой химических элементов Д. И. Менделеева, то в основе органической химии, как и 100 лет назад, лежит теория химического строения органических соединений, разработанная русским ученым А. М. Бутлеровым. В настоящее время она дополнена современными представлениями о природе химической связи, причинах протекания реакций. Поэтому следует усвоить все положения данной теории и научиться использовать их при изучении всего курса органической химии.

В основу построения курса положена классификация органических соединений *по функциональным группам*. Вначале рассматриваются углеводороды разных типов, включая и ароматические, затем функциональные производные углеводородов: галогенопроизводные, гидроксильные производные и т. д. Выбранный порядок изложения позволяет выделить значение функциональной группы как главного фактора, определяющего свойства органических веществ. При отборе фактического материала в первую очередь учитывалась практическая значимость органических веществ, получивших применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, быту. Особое внимание уделено генетической связи не только между классами органических соединений, но и между всеми веществами природы — органическими и неорганическими.

Чтобы помочь вам в работе с учебником, наиболее важный материал — основные понятия, формулировки, обобщения — в тексте выделены. Для облегчения поиска важнейших понятий в конце учебника помещен предметный указатель.

После параграфов приведены разнообразные задания, в том числе и расчетные задачи, выполнение которых поможет вам при самоконтроле полученных знаний и будет способствовать более полному усвоению материала. Некоторые задания составлены в форме тестов, аналогичных тестам ЕГЭ. Они обозначены знаком .

Учебник создан на основе стандарта среднего (полного) общего образования и является *двухуровневым*.

Материал и задания, относящиеся к *профильному* уровню, выделены линией слева.

Линией справа выделен материал, который подлежит изучению, но не *включается в требования к уровню подготовки выпускников*.

Изучение полного курса органической химии, изложенного в учебнике, позволит вам подготовиться к единому государственному экзамену и централизованному тестированию по химии.

#### Условные обозначения:



**Повторите:** — материал для повторения



**Пример** — решение задач



— задания, аналогичные тестам ЕГЭ



— лабораторные опыты



линия слева — материал для профильного уровня



линия справа — материал подлежит изучению, но не включен в требования к уровню подготовки учеников

# Введение в органическую химию

## § 1. Предмет органической химии

! **Повторите:** круговорот углерода в природе.

В курсе химии 9-го класса вы познакомились с органическими веществами, узнали, что обязательной составной частью всех органических соединений является элемент углерод.

Сведения об органических веществах и их превращениях были известны человеку с глубокой древности. Люди умели готовить вино, выделять сахар из сахарного тростника, получать уксус из прокисшего вина, эфирные вещества и красители из растений. Все вещества делили на минеральные, растительные и животные. В конце XVIII в. химики установили, что вещества животного и растительного происхождения состоят в основном из углерода и водорода, а такие элементы, как кислород, сера, азот, фосфор встречаются не во всех органических веществах.

Как наука органическая химия сформировалась сравнительно недавно. Впервые это понятие появилось в учебнике Й. Берцелиуса в 1806 г.: «Та часть физиологии, которая описывает состав живых тел с протекающими в них химическими процессами, называется *органической химией*».

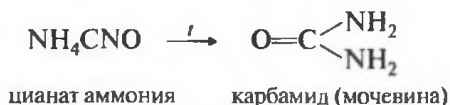


**Йёнс Якоб Берцелиус  
(1779—1848)**

Шведский химик, почетный иностранный академик Петербургской академии наук. Его исследования охватывают все главные проблемы общей химии первой половины XIX в. Он ввел современные обозначения химических элементов. Открыл элементы церий, селен, торий, впервые получил кремний, титан, тантал, цирконий. Развил электрохимическую теорию химической связи, представления об изомерии, ввел понятие аллотропии.

Во времена Берцелиуса химики не знали строения органических веществ, не умели их получать искусственно. Они полагали, что органические вещества могут образоваться только в организмах растений, животных или человека под действием особой «жизненной силы». Этот взгляд на происхождение органических веществ получил название *витализма* (от лат. *vitalis* — жизненный). Сторонники этого учения отрицали возможность получения органических веществ вне живого организма. Поэтому Берцелиус определил органическую химию как «химию растительных или животных веществ, образующихся под влиянием жизненной силы».

Учение о жизненной силе тормозило развитие науки. Однако оно вскоре было опровергнуто практикой, химическими экспериментами. Так, в 1828 г. немецкий химик Ф. Вёлер показал, что при нагревании водного раствора неорганического вещества цианата аммония получается органическое вещество *мочевина* (продукт распада белков в организме человека и животных):



Ф. Вёлер писал Й. Берцелиусу: «Я не в силах больше молчать и должен сообщить вам, что могу получать мочевину без помощи собаки, человека и вообще без участия какого-либо живого существа...».

После этого открытия было синтезировано много органических соединений: в 1842 г. русский ученый Н. Н. Зинин получил *анилин*, который ранее выделяли из природного красителя индиго, в 1845 г. немецкий химик А. Кольбе синтезировал *уксусную кислоту*, в 1854 г. французский ученый М. Бертло искусственным путем получил *жиры* (он же получил ацетилен), а в 1861 г. русский химик А. М. Бутлеров — *сахаристое вещество*.



**Фридрих Вёлер  
(1800—1882)**

Немецкий химик, иностранный член Петербургской академии наук. Он разработал новые методы получения ряда веществ. В 1824 г. Вёлер впервые синтезировал из неорганических веществ щавелевую кислоту, а в 1828 г. — мочевину и этим нанес удар по идеалистической теории «жизненной силы». Его исследования посвящены как неорганической, так и органической химии. Он открыл циановую кислоту, получил алюминий, бериллий и иттрий.

Дальнейшее развитие *органического синтеза* нанесло окончательный удар идеалистическому учению о «жизненной силе». Синтез (от греч. *synthesis* — соединение) стал важнейшим способом получения органических веществ. На основе синтеза органических веществ из неорганических ученые пришли к следующим выводам:

♦ *При образовании органических веществ действуют те же законы, что и при образовании неорганических веществ.*

♦ *Резкой грани между органическими и неорганическими веществами не существует.*

Из курса биологии, из темы «Круговорот углерода в природе» вам известно, что из неорганических веществ образуются органические, последние могут превращаться в неорганические. Следовательно, *все вещества природы едины, взаимосвязаны.*

Итак, все органические вещества представляют собой соединения углерода (к органическим веществам не относят оксиды углерода, угольную кислоту и ее соли, карбиды). Эти соединения и изучает органическая химия.

***Органическая химия — это наука о соединениях углерода.***

Современная органическая химия изучает как природные, так и синтетические органические вещества: *их строение, пути получения, свойства, возможности практического использования.* Сегодня термин «органическая химия» относится к химии миллионов углеродсодержащих соединений. Многие из них выделены из растительных и животных организмов, однако неизмеримо большее их число синтезировано химиками-органиками. С помощью органического синтеза получают полимеры, которые служат конструкционными материалами, а также используются для изготовления предметов быта, искусственные и синтетические волокна, каучуки, пестициды, моющие средства, лекарственные препараты и биологически активные вещества и т. д. Для производства органических соединений используют дешевое сырье, такое, как сельскохозяйственные отходы (солома, кукурузные кочерыжки), природные и промышленные газы, нефть, горючие сланцы, каменный и бурый угли, торф, древесину.

Органическая химия служит фундаментом для многих наук, изучающих живую природу, в частности для молекулярной биологии, биохимии, фармакологии.

## **? Задания**

1. Укажите, синтезы каких веществ послужили в истории науки опровержением учения о «жизненной силе».



2. Разделите следующие соединения на органические и неорганические: метан  $\text{CH}_4$ , оксид углерода(IV)  $\text{CO}_2$ , сероуглерод  $\text{CS}_2$ , хлорметан  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , дихлорметан  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , трихлорметан  $\text{CHCl}_3$ , тетрахлорметан  $\text{CCl}_4$ , карбид алюминия  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

3. Вам известно, что глюкоза образуется в процессе фотосинтеза из неорганических веществ, а при окислении (в процессе дыхания) она превращается в исходные вещества. Напишите уравнения описанных реакций.

## § 2. Особенности органических веществ

Несмотря на отсутствие принципиальной разницы между неорганическими и органическими веществами (законы химии едины в отношении любых химических объектов), последние обладают некоторыми особенностями (табл. 1), которые послужили причиной выделения органической химии в отдельную область химической науки.

Таблица 1

Сравнение неорганических и органических веществ

Неорганические вещества	Органические вещества
Нет ни одного химического элемента, который входил бы в состав всех неорганических веществ	Составной частью всех органических веществ является <i>углерод</i>
В образовании неорганических веществ участвуют практически все элементы Периодической системы. Так, глина и вода, питьевая сода и поваренная соль, сульфиды и нитраты и т. д. образованы атомами разных элементов	В образовании органических веществ, кроме углерода, принимают участие небольшое число элементов; в их состав почти всегда входит водород, часто кислород и азот, реже сера, фосфор, галогены. Например, многие органические вещества состоят всего лишь из двух элементов — углерода и водорода (метан, пропан, бензин, нефть, парафин и др.); другие — из трех элементов — углерода, водорода и кислорода (спирты, органические кислоты, углеводы, жиры и др.)
Количество неорганических соединений исчисляется тысячами (около 500 тыс.)	Число органических соединений — несколько миллионов (более 15 млн.)

<p>Основой для изучения неорганических веществ является <i>периодический закон и Периодическая система химических элементов</i> Д. И. Менделеева</p>	<p>В изучении органических веществ основную роль играет <i>теория химического строения</i> А. М. Бутлерова, которая объясняет многообразие органических веществ, их свойства и превращения</p>
<p>Известно лишь небольшое число неорганических веществ, молекулы которых образованы <i>недлинными</i> (4—8 атомов) цепями из одинаковых атомов серы, фосфора, кремния</p>	<p>Одна из причин многообразия органических веществ — способность атомов углерода соединяться друг с другом, образуя цепи практически <i>неограниченной длины</i> и разного строения — прямые, разветвленные, циклические</p>
<p>В большинстве неорганических веществ атомы преимущественно связаны <i>ионными или полярными</i> ковалентными связями и поэтому имеют <i>немолекулярное</i> строение, являются твердыми и тугоплавкими, растворимы в воде, относятся к электролитам</p>	<p>Связь атомов углерода с атомами других элементов <i>слабополярная</i>, а между атомами углерода — <i>неполярная</i>, поэтому большинство органических веществ имеют <i>молекулярное строение</i>, являются газами, жидкостями, твердыми веществами с низкой температурой плавления, нерастворимы или плохо растворимы в воде, относятся к неэлектролитам</p>
<p>Большинство неорганических веществ <i>негорючи</i> (не горят на воздухе)</p>	<p>Большинство органических веществ <i>горючи</i> (горят на воздухе)</p>
<p>В неорганических соединениях (за некоторыми исключениями) валентность элемента численно равна его степени окисления. Например:</p> $\begin{array}{c} \text{H}^{+1} - \text{O}^{-2} \\ \text{H}^{+1} - \text{O}^{-2} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S}^{+6} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{O}^{-2} \\ \text{O}^{-2} \end{array}$ <p>Валентность водорода I, степень окисления +1; валентность кислорода II, степень окисления –2; валентность серы VI, степень окисления +6</p>	<p>В молекулах органических соединений валентность углерода всегда равна IV, а степень окисления может принимать значения от –4 до +4. Например:</p> $\begin{array}{ccccc} \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\   & &   & &   \\ \text{H} - \text{C}^{-3} & - & \text{C}^{-2} & - & \text{C}^{-3} - \text{H} \\   & &   & &   \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$ <p>Валентность всех трех атомов углерода IV, степень окисления крайних атомов углерода равна –3, а среднего — –2</p>
<p>Неорганические соединения являются основным материалом неживой природы</p>	<p>Органические соединения являются основным материалом, из которого построены организмы растений и животных (живая природа)</p>

## ? Задания

1. Перечислите особенности органических веществ в сравнении с неорганическими веществами.

2. Объясните, почему органическую химию выделили в отдельный раздел химии.

Т 3. В отличие от неорганических веществ органические

- а) хорошо растворяются в воде                      в) разлагаются на свету
- б) легче воздуха    г) почти все горят

Т 4. Молекулярное строение имеют все вещества набора

- а)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                       в)  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CO}_2$
- б)  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_2$                       г)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$

Т 5. Немолекулярное строение имеют все вещества набора

- а)  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgO}$
- б)  $\text{MgO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$
- в)  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{KCl}$
- г)  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$

Т 6. Наибольшее количество вещества (моль) содержат 200 г

- а)  $\text{CO}$                       б)  $\text{H}_2\text{S}$                       в)  $\text{CH}_4$                       г)  $\text{C}_2\text{H}_6$

## § 3. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова

! **Повторите:** электронные и структурные формулы соединений, значение периодического закона.

### Предпосылки возникновения теории

К середине XIX в. органическая химия представляла собой сумму разрозненных сведений о колоссальном количестве органических соединений. Каждое новое вещество изучали независимо от других. Было известно много фактов, которые ученые не могли объяснить. Например, почему углерод образует такое большое количество соединений (вам известно, что органических веществ значительно больше, чем неорганических); почему вещества, имеющие один и тот же качественный и количественный состав, различаются по свойствам. Такие вещества Й. Берцелиус назвал *изомерами*. Например, известные вам глюкоза и фруктоза имеют одинаковый состав  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , но различные свойства. Неясно было, какова валентность углерода

в органических соединениях, так как количественный состав многих соединений, казалось, не соответствует валентности углерода:  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  и т. д. Многие ученые отрицали возможность познания строения молекул, а зачастую не признавали и реального существования молекул и атомов. Одному и тому же веществу приписывали не одну формулу, а столько, сколько различных превращений оно претерпевало, например уксусной кислоте в зависимости от проявляемых химических свойств приписывали два десятка формул. Вместе с тем развивающиеся промышленность и торговля требовали получения веществ, которых не могла дать человеку природа. Так, текстильной промышленности нужны были красители, медицине — лекарственные препараты, необходимо было совершенствовать методы переработки сельскохозяйственной продукции и т. д. Но развитию новых методов синтеза органических веществ мешало недостаточное теоретическое обоснование практических задач.

В 50-е гг. XIX в. были сделаны важные открытия, которые создали предпосылки для разработки теории химического строения органических соединений.

Английский химик Э. Франклэнд ввел понятие «валентность». Развивая учение о валентности, немецкие химики Ф. Кекуле и А. Кольбе обосновали четырехвалентность углерода в органических соединениях. Шотландский исследователь А. Купер и немецкий химик Ф. Кекуле независимо друг от друга установили способность атомов углерода соединяться друг с другом с образованием цепей.

В 1860 г. в немецком городе Карлсруэ на Международном съезде химиков были окончательно определены понятия «атом» и «молекула».

Однако это были лишь отдельные факты, идеи. А нужна была теория, которая могла бы не только объяснять накопившиеся факты, но



**Александр Михайлович Бутлеров**  
(1828—1886)

Русский химик, профессор Казанского и Петербургского университетов, академик Российской академии наук, творец теории химического строения, ставшей фундаментом органической химии; создатель крупнейшей отечественной школы химиков-органиков. А. М. Бутлеров написал «Введение к полному изучению органической химии» — первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения. Ученый предсказал и изучил изомерию многих органических соединений, реакцию полимеризации, заложил основы синтеза высокомолекулярных соединений. Синтезировал многие органические вещества.

и предсказывать свойства и строения веществ. Такую теорию, опираясь на труды своих предшественников, создал выдающийся русский химик Александр Михайлович Бутлеров. Он был убежден в том, что атомы в молекулах соединены в определенном порядке, что строение молекулы познаваемо и что именно оно определяет свойства вещества.

## Основные положения теории химического строения органических соединений

Основные идеи созданной им теории А. М. Бутлеров изложил в докладе «О химическом строении вещества» на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере 19 сентября 1861 г.: «...химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением».

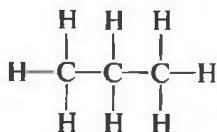
С использованием современной терминологии суть теории А. М. Бутлерова можно выразить в виде нескольких положений.

1. *Атомы в молекулах органических веществ соединены между собой химическими связями в определенной последовательности согласно их валентности.*

Порядок связи атомов в молекуле Бутлеров назвал **химическим\*** строением.

Химическое строение молекулы органического соединения выражают *структурной формулой* (развернутой или сокращенной), которая для данного вещества является *единственной*. В развернутой формуле черточками обозначают все связи (т. е. число черточек равно валентности атома), а в сокращенной — только связи между атомами углерода. При написании структурной формулы органического соединения учитывают *четыревалентность* углерода, а также способность его атомов соединяться в *цепи*, образовывать *двойные и тройные связи* и *циклы*.

Например, для пропана  $C_3H_8$ :



развернутая  
структурная формула



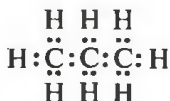
сокращенная  
структурная формула

---

\* «Химическим» А. М. Бутлеров называл строение потому что определить его можно химическими методами, изучая превращения веществ.



Иногда для того, чтобы показать природу химической связи и объяснить механизм реакции, пользуются *электронными формулами*. Они также показывают порядок соединения атомов в молекуле:

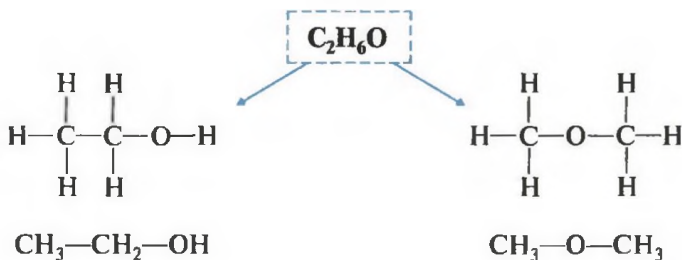


электронная формула

Структурная и электронная формулы молекулы отражают лишь последовательность соединения атомов, но не показывают пространственное строение молекулы.

**2. Свойства (физические и химические) органических соединений зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от порядка расположения атомов в молекуле, т. е. от химического строения молекулы.**

Из этого следует, что вещества, имеющие один и тот же состав (описываемый одинаковой молекулярной формулой) и одну и ту же молекулярную массу, могут иметь разные физические и химические свойства. Например, составу  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  соответствуют два вещества — этиловый спирт и диметиловый эфир:



**Этиловый спирт** — это жидкость с температурой кипения  $78,4^\circ\text{C}$ , взаимодействует с натрием.

**Диметиловый эфир** — это газ с температурой кипения  $-23,7^\circ\text{C}$ , не взаимодействует с натрием.

**Вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав молекул (т. е. одинаковую молекулярную формулу), но различное химическое строение и обладающие поэтому разными физическими и химическими свойствами, называют изомерами.**

**Явление существования изомеров называют изомерией** (от греч. *isos* — равный, подобный и *meros* — доля, часть).

Этиловый спирт и диметиловый эфир — изомеры, так как их состав описывает одна и та же молекулярная формула (*брутто-формула*)  $C_2H_6O$ , но они имеют различные структурные формулы.

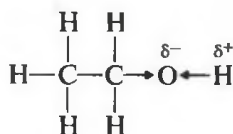
Следовательно, для характеристики органического вещества недостаточно знать его молекулярную формулу, необходимо изучить его свойства и определить класс, к которому относится данное вещество.

Поскольку изомеры имеют одинаковую молекулярную формулу, но разное строение и различаются по свойствам, в органической химии чаще пользуются структурными формулами.

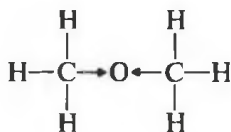
Изомерия очень распространена среди органических веществ (в отличие от неорганических). Это явление — одна из причин многообразия органических веществ.

**3. Изучая свойства вещества, можно определить химическое строение его молекулы, а по строению молекулы — предвидеть свойства вещества.**

Так, в молекуле спирта



наиболее электроотрицательным является атом кислорода. Он непосредственно связан с атомом водорода, от которого оттягивает электронную плотность, что обуславливает полярность связи  $\text{O}-\text{H}$ . Поэтому данный атом водорода становится более подвижным (реакционноспособным) по сравнению с другими атомами водорода. В молекуле диметилового эфира



все атомы водорода равноценны, они непосредственно не соединены с кислородом, поэтому их подвижность незначительна. Отсюда следует, что спирт может проявлять кислотные свойства (вступает в реакцию с натрием), а эфир не проявляет кислотных свойств (не вступает в реакцию с натрием).

**4. Атомы или группы атомов, образующие молекулу, взаимно влияют друг на друга, от чего зависят и химические свойства соединения.**

В наибольшей степени проявляется взаимное влияние атомов, непосредственно связанных между собой. За счет различной электроотрицательности атомов электронная плотность в молекуле перераспределяется, увеличивается или уменьшается полярность связи, что влияет на ее прочность. Например, известно, что сероводородная кислота — слабая, а соляная — сильная. Различная сила кислот объясняется различной полярностью связей  $\text{H}-\text{Э}$ , которая может быть охарактеризована разностью значений электроотрицательности атомов. Связь  $\text{H}-\text{Cl}$  в отличие от связи  $\text{H}-\text{S}$  более полярна (разность электроотрицательностей атомов составляет 0,73 против 0,5), общая электронная пара (электронная плотность) сильно смещена к атому хлора, поэтому диссоциация по такой связи протекает легче. В дальнейшем на конкретных примерах будет рассмотрено также взаимное влияние атомов, непосредственно между собой не связанных.

## **Значение теории химического строения**

Академик А. Н. Несмеянов писал: «Вряд ли можно назвать другую отрасль науки, в которой единственная теория занимала бы такое доминирующее и определяющее курс положение, как теория строения А. М. Бутлерова в органической химии. Более ста лет она служит стержнем развития и расцвета этой науки». Значение учения о строении органических соединений для органической химии можно сравнить со значением периодического закона и Периодической системы химических элементов для неорганической химии.

Теория строения органических соединений позволила ученым:

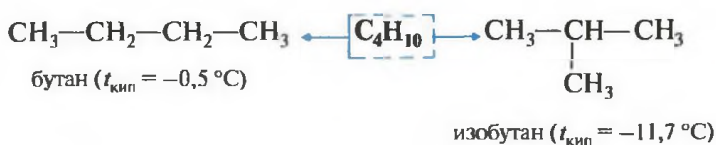
*взглянуть на молекулу как на систему*, в которой существует строгий порядок связей между атомами, показать возможность познания этих связей;

*систематизировать* весь накопившийся материал и *обобщить* достижения в области органической химии;

не только *объяснять* известные в науке факты, но и *предсказывать (прогнозировать)* еще неизвестные — существование новых веществ, их свойства и пути синтеза.

Теория А. М. Бутлерова устранила хаос, существовавший в органической химии. Недаром в письме к Й. Берцелиусу в 1835 г. Ф. Вёлер так характеризовал положение дел: «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она представляется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чашей, из кото-

рой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть». Теория химического строения объяснила сущность явления изомерии. Основываясь на разработанной им теории, А. М. Бутлеров предсказал существование неизвестных в то время органических веществ. Так, до 1861 г. было известно лишь одно вещество состава  $C_4H_{10}$  — бутан. А. М. Бутлеров предсказал, что должно существовать еще одно соединение с такой же молекулярной формулой, но с другой последовательностью соединения атомов в молекуле. Это вещество он назвал изобутаном (т. е. изомером бутана) и предложил метод его синтеза, который сам вскоре и осуществил. Полученное им вещество имело тот же состав  $C_4H_{10}$ , но другие свойства, в частности, более низкую температуру кипения:



Рассматривая возможное строение пентана  $C_5H_{12}$ , А. М. Бутлеров пришел к выводу, что должны существовать три углеводорода такого состава. Все эти вещества были получены его учеником М. Д. Львовым.

Так были найдены убедительные доказательства справедливости теории А. М. Бутлерова.

Теория строения способствовала бурному развитию синтеза разнообразных органических веществ: лекарственных препаратов, красителей для текстильной промышленности, искусственных волокон и т. д. Сейчас без продукции органического синтеза не может существовать ни одна отрасль народного хозяйства.

Как и предвидел А. М. Бутлеров, теория химического строения не осталась неизменной. Дальнейшее ее развитие шло главным образом по двум направлениям: изучение *электронного строения* (формирование электронных представлений о природе химических связей) и *пространственного строения молекул* (реального расположения атомов в пространстве). Уже в 1874 г. французский химик Ж. Ле Бель и нидерландский ученый Я. Вант-Гофф разработали основы *стереохимии* — науки о пространственном расположении атомов в молекулах.

Теория химического строения выявила причины многообразия органических соединений:

**1. Способность атомов углерода соединяться друг с другом в устойчивые цепи или циклы различной длины, что обусловлено прочностью связи  $C-C$ .**

2. Способность атомов углерода образовывать не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи друг с другом и с атомами других элементов.

3. Явление изомерии (одной молекулярной формуле может соответствовать несколько веществ).

Дополненная современными представлениями теория А. М. Бутлерова и сегодня остается фундаментом органической химии.

## ? Задания

1. Для определения валентности элементов в органическом соединении надо знать

- а) качественный состав соединения
- б) количественный состав соединения
- в) качественный и количественный состав соединения
- г) качественный, количественный состав соединения и химическое строение его молекулы

Укажите, какой из перечисленных факторов не был известен ученым до создания теории А. М. Бутлерова.

2. Определите валентность и степень окисления углерода по формулам соединений и расположите их в порядке возрастания степени окисления атома углерода:  $C_3H_8$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_3OH$ ,  $CCl_4$ .

3. Изобразите структурные формулы гидроксида натрия и гидроксида серы(VI) — серной кислоты — и укажите, как влияет природа атома, с которым связана гидроксогруппа, на свойства этих соединений.

4. Расположите формулы в порядке увеличения силы кислот:  $HClO_2$ ,  $HClO$ ,  $HClO_4$ ,  $HClO_3$ . Объясните повышение силы кислот взаимным влиянием атомов в молекуле.

5. На момент создания теории химического строения органических соединений отсутствовало

- а) учение о валентности
- б) представление о соединении атомов углерода в цепи
- в) разграничение понятий «атом» и «молекула»
- г) понятие об электронном строении атомов элементов

6. Сравните роль для науки периодического закона Д. И. Менделеева и теории химического строения А. М. Бутлерова.



## § 4. Классификация реакций в органической химии

! **Повторите:** классификацию и тепловые эффекты химических реакций, влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.

Реакции органических соединений подчиняются тем же законам, что и реакции неорганических веществ, но имеют некоторые особенности (схема 1):

♦ в реакциях неорганических соединений часто участвуют ионы, поэтому реакции протекают *очень быстро, иногда мгновенно, при комнатной температуре*;

Схема 1

### Сравнение химических реакций с участием неорганических и органических веществ



♦ в реакциях органических соединений, как правило, участвуют молекулы; при этом происходит разрыв одних ковалентных связей и образование других. Такие реакции протекают медленно, и для их ускорения требуется *повысить температуру, иногда увеличить давление, добавить катализатор*. Поэтому в уравнениях реакций с участием органических веществ, как правило, *указывают условия их протекания*;

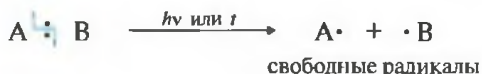
♦ реакции органических веществ обычно сопровождаются побочными процессами, поэтому выход целевого продукта низкий (иногда менее 50%);

♦ реакции органических соединений протекают, как правило, в несколько стадий через образование промежуточных соединений, поэтому в органической химии обращают большое внимание на *механизм протекания реакций*.

**Механизм реакции** — это последовательность элементарных стадий, через которые проходят реагенты, превращаясь в продукты реакции.

По механизму разрыва ковалентной связи различают реакции радикальные и ионные.

**Радикальные реакции** идут с гомолитическим (свободнорадикальным) разрывом ковалентной связи. При этом общая пара электронов делится поровну (симметрично) между двумя частицами, каждая из которых получает по одному неспаренному электрону:



Частицы, образующиеся в результате гомолитического разрыва связи, называют **свободными радикалами** — это нейтральные атомы или группы атомов с неспаренным электроном.

Свободные радикалы очень реакционноспособны, они существуют лишь миллионные и даже миллиардные доли секунды (т. е. в то мгновение, когда происходит разрыв связи) и быстро вступают в дальнейшие превращения. Такому разрыву подвергаются *неполярные или малополярные ковалентные связи* (C—C, C—H и др.) под действием света или высокой температуры.

**Ионные реакции** идут с гетеролитическим разрывом ковалентной связи. В этом случае связующая электронная пара переходит к одной из частиц, которая превращается в отрицательно заряженный ион (анион); вторая частица, лишившись электрона, превращается в положительно заряженный ион (катион):



Такому разрыву подвергаются *полярные и легко поляризуемые ковалентные связи*. Образовавшиеся из молекул органических веществ ионы так же, как и свободные радикалы, являются промежуточными частицами; они существуют только в момент реакции. Этим они отличаются от ионов, образовавшихся при диссоциации неорганических веществ. Эти ионы присутствуют в растворах постоянно — до реакции и после нее.

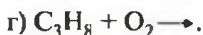
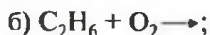
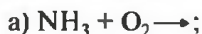
Для наиболее распространенных механизмов реакций в органической химии используют символы, состоящие из двух прописных букв, одна из которых помещается в нижний индекс. Например, реакции галогенирования предельных углеводородов протекают по механизму  $S_R$ , что означает радикальное замещение: S — substitution (замещение), R — radicalic (радикал).

Реакции с участием органических веществ рассматривают как атаку *субстрата реагентом*. Как правило, субстрат более сложное по строению вещество. Если из двух исходных веществ одно органическое, а другое неорганическое, то субстратом считают органическое вещество.

Реакции органических веществ можно классифицировать и по тем же признакам, что и в неорганической химии, только с использованием в ряде случаев специфических названий. Так, реакции соединения в органической химии называют реакциями присоединения, реакции разложения — реакциями отщепления (элиминирования) и т. д.

## ? Задания

1. Закончите уравнения химических реакций и методом электронного баланса расставьте коэффициенты. Укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:



2. Напишите молекулярные, полные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения реакций нейтрализации азотной и уксусной кислот. Укажите, в какой из них участвует органическое вещество.

# УГЛЕВОДОРОДЫ

Ознакомление с отдельными представителями органических веществ начнем с углеводов. Из курса химии 9-го класса вы знаете, что *углеводороды* — это простейшие по качественному составу органические соединения, молекулы которых состоят только из атомов *углерода и водорода*.

В зависимости от строения углеродного скелета углеводороды подразделяют на *ациклические (алифатические)* и *карбоциклические*. В зависимости от типа связей между атомами углерода углеводороды делят на *предельные и непредельные*.

## Глава 1

---

### ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

*Предельные углеводороды* — это углеводороды, в молекулах которых все атомы углерода соединены между собой одинарной ( $\sigma$ ) связью. Предельные углеводороды с незамкнутой цепью атомов углерода называют *алканами*.

#### § 5. Электронное и пространственное строение алканов

! **Повторите:** гибридизацию атомных орбиталей, геометрические формы молекул.

Простейший представитель алканов — метан  $\text{CH}_4$ . Рассмотрим строение его молекулы. Вы знаете, что атом углерода в возбужденном состоянии имеет четыре неспаренных электрона — один  $2s$ -электрон и три  $2p$ -электрона — и что в молекуле метана атом углерода находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Четыре одинаковые гибридные орбитали расположены под углом  $109^\circ 28'$  друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро атома угле-

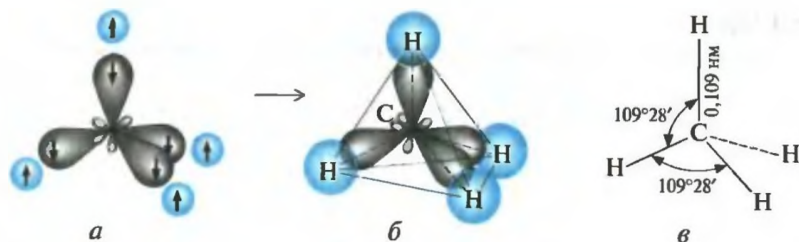


Рис. 1. Образование химических связей в молекуле метана:

*а* — четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали атома углерода и четыре  $1s$ -орбитали атомов водорода; *б* — тетраэдрическая молекула метана; *в* — тетраэдрическое направление связей  $\text{C—H}$  в молекуле метана

рода. При таком расположении орбитали максимально удалены друг от друга (рис. 1, *а*).

Образование ковалентных связей  $\text{C—H}$  происходит за счет перекрывания четырех  $sp^3$ -гибридных орбиталей атома углерода и  $1s$ -орбиталей четырех атомов водорода (рис. 1, *б*).

В образовавшейся молекуле метана ядра атомов водорода лежат в вершинах тетраэдра, длина всех связей  $\text{C—H}$  одинакова и равна  $0,109 \text{ nm}$ , валентные углы между связями  $\text{C—H}$  составляют  $109^\circ 28'$  (рис. 1, *в*). Все связи в молекуле метана образуются за счет перекрывания орбиталей *вдоль линии, соединяющей ядра атомов*. Подобный вид связи, как вам известно, называют  $\sigma$ -связью.

Тетраэдрическое строение молекулы метана независимо друг от друга установили французский химик Ж. Ле Бель и нидерландский химик Я. Вант-Гофф в 1874 г.

Строение молекулы метана можно выразить электронной (*а*) или структурной (*б*) формулами:

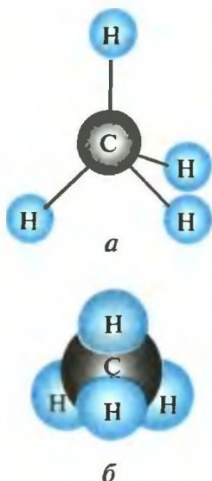
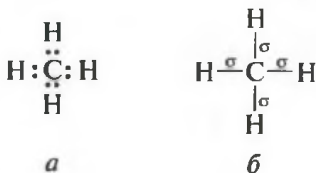


Рис. 2. Модели молекулы метана:

*а* — шаростержневая;  
*б* — масштабная



Чтобы наглядно представить пространственное строение метана и других органических соединений, используют шаростержневые и масштабные модели молекул (рис. 2).



Шаростержневые модели строят из шариков, имитирующих атомы, и стержней, имитирующих химические связи между ними. Они наглядно отражают пространственное расположение атомов в молекуле, показывают последовательность их соединения, но не дают представления об относительных размерах атомов и межъядерных расстояниях. В реальной молекуле атомы не находятся так далеко друг от друга, как шарики на модели, они плотно упакованы.

Более реальное представление дают масштабные модели (модели Стюарта — Бриглеба), в которых детали, изображающие атомы, выполнены в определенном масштабе по отношению к действительным размерам. Такие модели позволяют зримо представить молекулу органического вещества (объем и относительные размеры ее частей).

В молекуле этана химическая связь между атомами углерода образуется перекрыванием двух гибридных  $sp^3$ -орбиталей (по одной от каждого атома) (рис. 3).

В образовавшейся молекуле этана семь ковалентных  $\sigma$ -связей, из которых шесть — это связи C—H и одна связь C—C:



В табл. 2 приведены количественные характеристики связей.

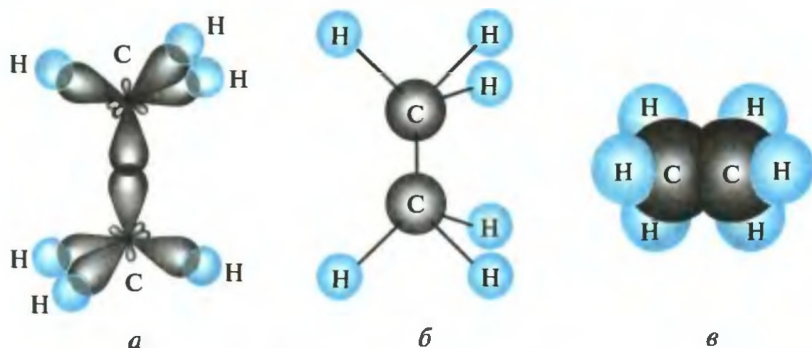


Рис. 3. Строение молекулы этана: *a* — образование химической связи между атомами углерода и водорода; *б* — шаростержневая модель молекулы; *в* — масштабная модель молекулы

Количественные характеристики связей

Вид связи	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Полярность
C—C	0,154	353,6	Неполярная
C—H	0,109	417,9	Слабополярная

Так как гибридные орбитали атомов углерода направлены к вершинам тетраэдра, то в молекуле пропана  $C_3H_8$  валентный угол равен  $109^\circ 28'$ , как и в молекуле метана (рис. 4). Под такими же углами присоединяются в молекулах других алканов четвертый, пятый и последующие атомы углерода, поэтому углеродная цепь принимает *зигзагообразную* форму. В электронных и структурных формулах эти углы не показывают:



Таким образом, в *предельных углеводородах*:

- ♦ атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии;
- ♦ все связи атома углерода направлены к вершинам тетраэдра;
- ♦ все атомы углерода соединены между собой одинарной ( $\sigma$ ) связью;
- ♦ длина связи C—C составляет 0,154 нм, валентный угол  $109^\circ 28'$ ;
- ♦ начиная с пропана  $C_3H_8$ , атомы углерода расположены не по прямой линии, а зигзагообразно.

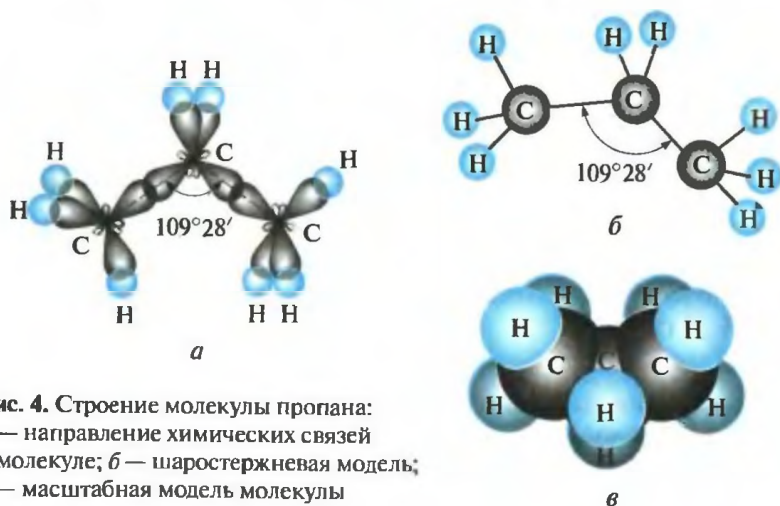


Рис. 4. Строение молекулы пропана:  
 а — направление химических связей  
 в молекуле; б — шаростержневая модель;  
 в — масштабная модель молекулы



**Лабораторный опыт** (выполняется дома).

## **Изготовление моделей молекул углеводородов и галогенопроизводных**

Используя пластилин и деревянные или металлические стержни, изготовьте модели молекул.

**1. Шаростержневая модель молекулы метана.** Из пластилина одного цвета приготовьте четыре шарика одинакового размера (имитируют атомы водорода), а из пластилина другого цвета — один шарик (имитирует атом углерода), диаметр которого в 1,5 раза больше предыдущих. На поверхности шарика большего размера наметьте четыре точки и вставьте в этих местах стержни примерно под углом  $109^\circ$  относительно друг друга. К свободным концам стержней прикрепите четыре маленьких шарика. Мысленно или при помощи нити соедините «атомы водорода» друг с другом. Изображение какой геометрической фигуры вы получили? Постройте четыре таких модели.

**2. Масштабная модель молекулы метана.** Уберите стержни из одной шаростержневой модели молекулы метана. Сохраняя направленность связей, присоедините к «атому углерода» четыре «атома водорода», при этом шарики несколько сплющатся, что будет имитировать перекрывание орбиталей соединяющихся атомов. Сравните между собой шаростержневую и масштабную модели. Изменилось ли пространственное строение молекулы метана? Какая модель более точно передает ее строение?

**3. Модели молекул пропана, бутана и изобутана.** Из трех шаростержневых моделей молекулы метана (из трех тетраэдров) соберите модель молекулы пропана, а из четырех — модели молекул бутана и изобутана. Укажите, какой должен быть валентный угол. Почему молекулы алканов, начиная с пропана, имеют зигзагообразное строение?



### **Задания**

**1.** Укажите (с помощью стрелочек) смещение электронной плотности (электронной пары) в молекулах:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{HClO}_4$ .



**2.** В молекулах алканов атомы углерода расположены

а) по кругу

в) зигзагообразно

б) по прямой линии

г) соединены в цикл

**3.** Определите вид химической связи в молекулах аммиака и метана, составьте их электронные формулы и изобразите схемы перекрывания атомных орбиталей. Укажите, чем они отличаются по строению и какая из молекул неполярная.

4. В избытке кислорода сожгли 6,72 л (н. у.) метана. Вычислите объем и количество вещества полученного оксида углерода(IV), если выход продукта реакции составляет 95%.

## § 6. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия алканов

### Гомологический ряд алканов

К предельным углеводородам относят *метан*  $\text{CH}_4$ , *этан*  $\text{C}_2\text{H}_6$ , *пропан*  $\text{C}_3\text{H}_8$  и др. (табл. 3). Рассматривая состав углеводородов, видим, что каждый последующий член этого ряда отличается от предыдущего на группу  $\text{CH}_2$ .

Таблица 3

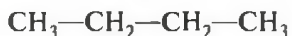
Гомологический ряд предельных углеводородов  
и алкильных радикалов

Название углеводорода	Молекулярная формула алкана $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Число возможных изомеров	Молекулярная формула радикала $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	Название радикала
Метан	$\text{CH}_4$	1	$-\text{CH}_3$	Метил
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6$	1	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Этил
Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8$	1	$-\text{C}_3\text{H}_7$	Пропил
Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	2	$-\text{C}_4\text{H}_9$	Бутил
Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	3	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	Пентил (амил)
Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	5	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	Гексил
Гептан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	9	$-\text{C}_7\text{H}_{15}$	Гептил
Октан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	18	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	Октил
Нонан	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	35	$-\text{C}_9\text{H}_{19}$	Нонил
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	75	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Децил
.....	.....	.....	.....	.....
Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	366319	$-\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	Эйкозил

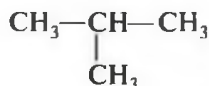




Если углеродная цепь *нормальная* (*неразветвленная*), то в ней имеются только первичные и вторичные атомы углерода. Наличие третичных и (или) четвертичных атомов углерода обусловлено *разветвлением* углеродной цепи:



неразветвленная цепь



разветвленная цепь

## Номенклатура алканов

Отличительной особенностью органической химии является огромное число соединений, которые может образовывать углерод. Во избежание путаницы, возникающей из-за неточных названий, в настоящее время пользуются *международной систематической номенклатурой*, разработанной ИЮПАК — Международным союзом теоретической и прикладной химии. Названия, составленные по правилам этой номенклатуры, отражают структуру соединения, поэтому по названию можно однозначно представить структуру и наоборот. Номенклатура алканов — основа для названия многих органических соединений. Рассмотрим ее подробно.

Название любого алкана имеет суффикс *-ан*.

Первые четыре члена гомологического ряда имеют исторически сложившиеся названия: *метан*, *этан*, *пропан*, *бутан*. Названия следующих углеводородов с нормальной (неразветвленной) углеродной цепью происходят от соответствующих греческих числительных\* с добавлением суффикса *-ан*. Так, греческое название числа 5 — «пента», поэтому углеводород  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  называется пентан и т. д. Чтобы подчеркнуть, что алкан имеет нормальную (неразветвленную) цепь, иногда используют приставку *н-*. Однако, как правило, и в отсутствие этой приставки углеводород рассматривается как нормальный. Например:



пентан или *н*-пентан

Углеводород с разветвленной цепью рассматривают как продукт замещения атомов водорода в нормальном алкане на атом или группу

\* Названия греческих числительных: *моно* (один), *ди* (два), *три* (три), *тетра* (четыре), *пента* (пять), *гекса* (шесть), *гепта* (семь), *окта* (восемь), *нона* (девять), *дека* (десять).

атомов, которые называют *заместителями*. В алканах замещающие группы называют углеводородными радикалами.

**Углеводородный радикал (R)** получается при отрыве атома водорода от молекулы алкана; его название образуют от названия углеводорода заменой суффикса *-ан* на *-ил*:



Общее название таких радикалов (заместителей) — *алкилы*, их состав выражают общей формулой  $\text{—C}_n\text{H}_{2n+1}$  (см. табл. 3).

Чтобы составить название алкана с разветвленной цепью, нужно:

1. Выбрать самую длинную углеводородную цепь, название которой составит основу названия вещества, и пронумеровать атомы углерода в ней. Нумерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе стоит заместитель (пример 1). Если радикалы находятся на одинаковых расстояниях, то нумеруют с того конца, где их больше, т. е. сумма цифр в названии должна иметь *наименьшее* значение (пример 2).

2. Цифрами указать номера атомов углерода, с которыми связаны радикалы.

3. Если при одном и том же атоме углерода находятся два одинаковых радикала, то цифру, указывающую на номер атома углерода, нужно повторить дважды.

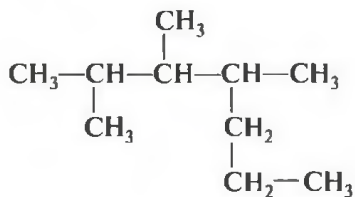
4. Назвать радикалы *в алфавитном порядке* (метил, пропил, этил).

5. Число одинаковых радикалов (заместителей) указать числовыми приставками (*ди-* — два, *три-* — три, *тетра-* — четыре).

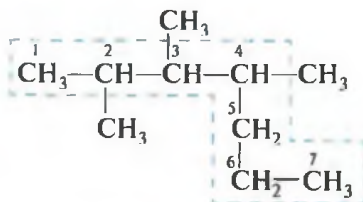
Все цифры в названиях отделяют от слов дефисами, а друг от друга запятыми.

6. Назвать углеводород по числу атомов углерода в пронумерованной цепи.

 **Пример 1.** Назвать по систематической номенклатуре алкан следующего строения:

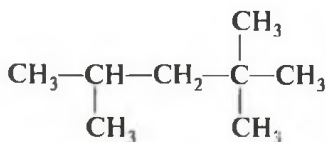


Выберем самую длинную цепь и пронумеруем атомы углерода в ней. В данном случае нумерацию следует начинать слева, поскольку слева ближайший заместитель связан со вторым атомом углерода, а справа — с четвертым:



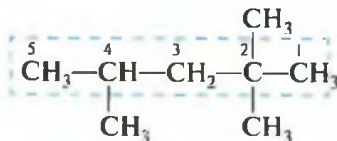
Составим название алкана. В его молекуле имеются три метильных радикала, не входящих в основную цепь, — один радикал у второго, один у третьего и один у четвертого атома углерода. Следовательно, алкан имеет название *2,3,4-триметилгептан*.

**Пример 2.** Назвать по систематической номенклатуре алкан следующего строения:



Выберем самую длинную цепь и пронумеруем атомы углерода.

В данном случае нумерацию следует вести справа налево, поскольку у второго справа атома углерода два радикала:

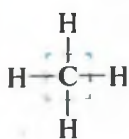


Следовательно, это *2,2,4-триметилпентан*.

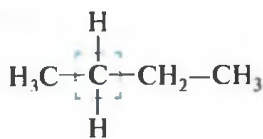
Для названия алканов, как и других органических соединений, кроме систематической, применяют и другие виды номенклатуры.

По правилам *рациональной* номенклатуры углеводороды рассматривают как производные метана, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Если в формуле одинаковые радикалы повторяются несколько раз, то их учитывают греческими числительными.

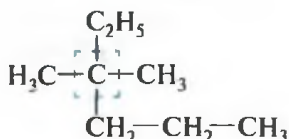
Например:



метан



метилэтилметан



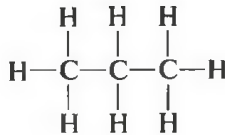
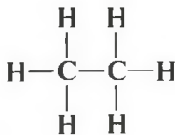
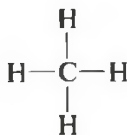
диметилэтилпропилметан

Однако рациональная номенклатура неудобна для более сложных соединений.

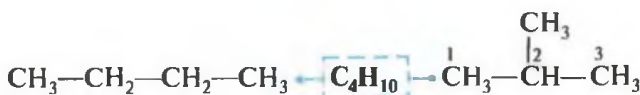
Сохранились и *тривиальные* (эмпирические, исторически сложившиеся) названия, которые обычно указывают на природный источник вещества или какое-либо его свойство. Например: метан, этан, винный спирт, древесный спирт, уксусная, муравьиная, лимонная и щавелевая кислоты и др.

## Изомерия алканов

Для алканов характерна структурная *изомерия углеродного скелета*. Первые три члена гомологического ряда алканов изомеров не имеют. В молекулах метана, этана и пропана может быть только единственный порядок соединения атомов углерода:



Но, начиная с бутана  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , углеродные цепи могут быть нормальными (неразветвленными) и разветвленными:



*n*-бутан

изобутан (2-метилпропан)

**Вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение, называют структурными изомерами.**



**Рис. 5.** Модели молекул бутанов: *a* — нормального строения; *б* — разветвленного строения

Изобутан и *n*-бутан — структурные изомеры (рис. 5).

Если у бутана только два изомера, то у пентана  $C_5H_{12}$  их три, а у гептана  $C_7H_{16}$  — девять. Углеводород состава  $C_{10}H_{22}$  (декан) имеет 75 изомеров, а эйкозан  $C_{20}H_{42}$  — 366 319. Следовательно, число изомеров быстро растет по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле углеводорода (см. табл. 3). Свойства изомеров различны (табл. 4).

*Таблица 4*

#### Физические свойства изомерных бутанов

Изомер	Формулы		Температура, °С		Агрегатное состояние
	молекулярная	структурная	плавления	кипения	
Бутан	$C_4H_{10}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	-138	-0,5	Газ
Изобутан	$C_4H_{10}$	$  \begin{array}{c}  CH_3-CH-CH_3 \\    \\  CH_3  \end{array}  $	-159,6	-11,7	Газ

В табл. 5 приведена сравнительная характеристика гомологов и изомеров.

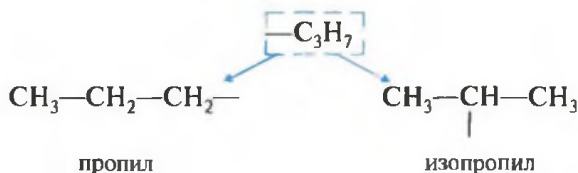
*Таблица 5*

#### Сравнение гомологов и изомеров

Ряд	Качественный состав	Количественный состав	Химическое строение	Химические свойства
Гомологов	Одинаковый	Различный	Сходное	Сходные
Изомеров	Одинаковый	Одинаковый	Различное	Различные

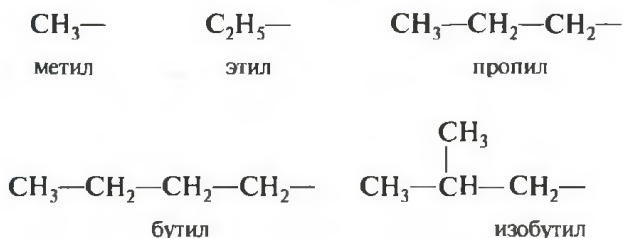


Для радикалов также характерно явление изомерии. Структурная изомерия обусловлена *строением углеродного скелета* или *положением неспаренного электрона*. Это приводит к увеличению числа изомеров по сравнению с соответствующим алканом. Например, пропан изомеров не имеет, а радикал пропил  $\text{—C}_3\text{H}_7$  имеет два изомера:



По положению неспаренного электрона алкилы классифицируют на:

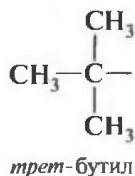
♦ *первичные* (образованы путем отрыва атома водорода от первичного атома углерода):



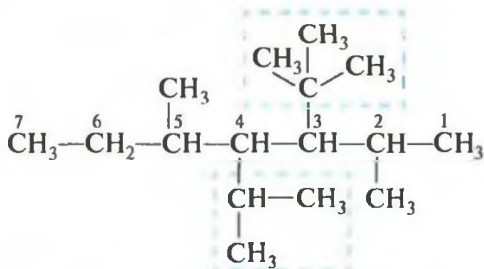
♦ *вторичные* (образованы путем отрыва атома водорода от вторичного атома углерода):



♦ *третичные* (образованы путем отрыва атома водорода от третичного атома углерода):



Названия этих радикалов надо знать, чтобы называть углеводороды сложного строения. Например:



3-*tert*-бутил-4-изопропил-2,5-диметилгептан

Характерная особенность  $\sigma$ -связей — симметричное расположение максимума электронной плотности относительно оси, соединяющей ядра связываемых атомов. Поэтому вокруг этой оси возможно вращение одной группы атомов относительно другой,  $\sigma$ -связь при этом не разрывается. В результате вращения углеродная цепь может принять самые различные геометрические формы: зигзаг, подкова и др. (рис. 6). При этом не изменяются ни длины связей, ни валентные углы, т. е. не совершаются действия, требующие значительной затраты энергии. Поэтому вращение вокруг  $\sigma$ -связей происходит легко; для него достаточно той энергии, которой молекулы обладают при обычной температуре.

*Пространственные формы одной молекулы, образующиеся при вращении групп атомов (фрагментов молекулы) вокруг  $\sigma$ -связей, называют конформациями (конформерами), а иногда — поворотными изомерами.*

Такие формы молекул неустойчивы, они быстро и постоянно меняются, переходя друг в друга.

**! Обратите внимание:** при образовании конформаций химическое строение молекулы (последовательность связи атомов) остается неизменным.

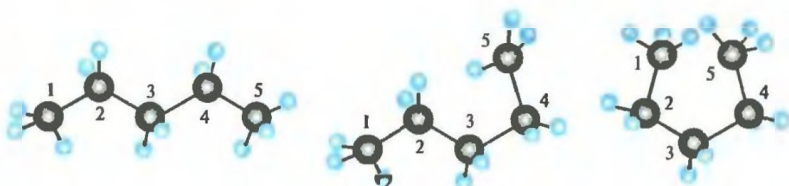


Рис. 6. Модели некоторых конформаций молекулы пентана

## Составление структурных формул изомеров

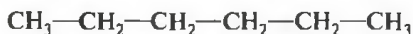
Для составления структурных формул изомеров, различающихся по следовательностью связей атомов углерода в молекуле, необходимо:

1. Составить структурную формулу углеродного скелета углеводорода *нормального строения* с заданным числом атомов углерода.

2. Постепенно укорачивать цепь (каждый раз на один атом углерода) и производить всевозможные перестановки одного или нескольких радикалов.

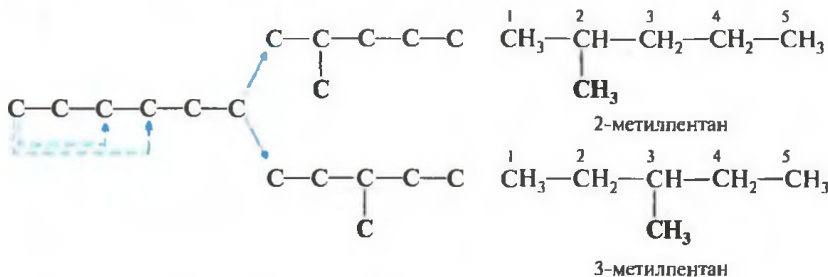
**Пример.** Составить формулы всех изомеров углеводорода состава  $C_6H_{14}$  (гексан) и назвать их по систематической номенклатуре.

1. Составим формулу углеводорода нормального строения:

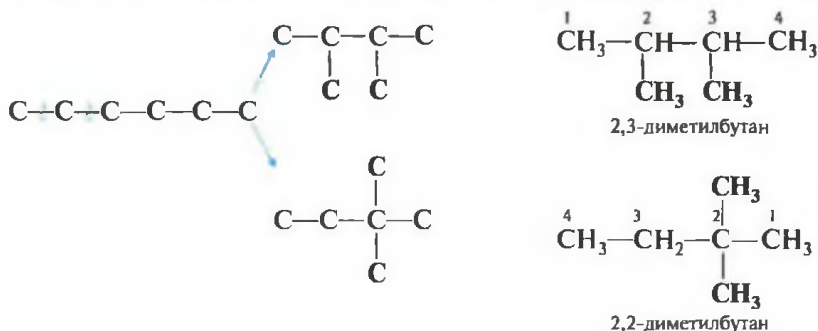


*n*-гексан или гексан

2. Укоротим цепь на один атом углерода и осуществим всевозможные перестановки радикала  $-CH_3$  таким образом, чтобы исключить возможность получения идентичных соединений (для большей наглядности атомы водорода можно опустить):

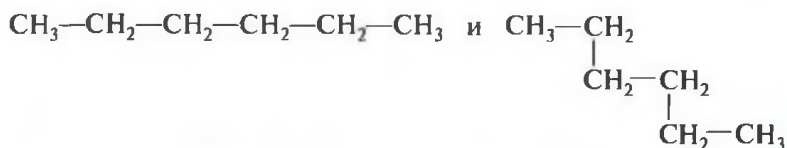


3. Укоротим углеродную цепь еще на один атом углерода (всего на два атома C) и сделаем все возможные перестановки двух радикалов  $-CH_3$ :



Дальнейшее укорачивание углеродной цепи невозможно, как и нельзя вместо двух радикалов  $-\text{CH}_3$  взять один  $-\text{C}_2\text{H}_5$ . Подумайте почему. Таким образом, составлены структурные формулы всех изомеров гексана — их пять.

**! Обратите внимание:** произвольное искривление углеводородной цепи не приводит к появлению новых изомеров. Так, формулы



соответствуют одному и тому же соединению — гексану нормального строения.

## ? Задания

1. Составьте молекулярную и структурную формулы алкана, в молекуле которого содержатся 8 атомов углерода. Приведите формулу гомолога этого алкана, имеющего на один атом углерода меньше. Назовите все углеводороды.

2. Составьте структурные формулы:

а) 2-метилгексана;

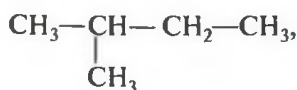
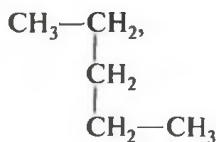
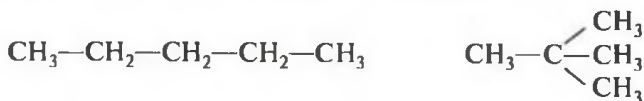
б) 3-метилгептана;

в) 2,3,3-триметилпентана;

г) 2,2-диметилпропана.

Укажите, какие из углеводородов являются изомерами.

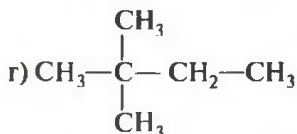
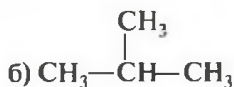
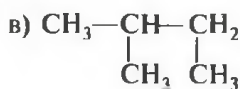
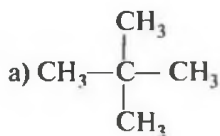
3. Число веществ, обозначенных формулами



равно:

а) 2    б) 3    в) 1    г) 4

4. Назовите следующие углеводороды и укажите формулы гомологов и изомеров:

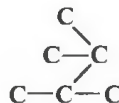
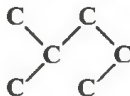
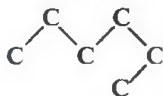
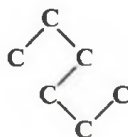
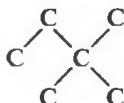
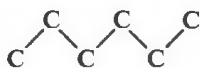


5. Составьте структурные формулы: а) 4-втор-бутил-3,5-диметилгептана; б) 4-изопропил-3-этилгептана.

6. Используя пластилин, изготовьте модели конформеров этана и бутана и нарисуйте их. Объясните невозможность существования структурных изомеров и возможность существования конформеров этана.

7. Изобразите три конформера гексана.

8. Среди формул, которые приведены ниже (атомы водорода опущены для большей наглядности рисунка), найдите и выпишите формулы структурных изомеров (назовите их) и конформеров. Допишите опущенные атомы водорода.



9. В состав углеводорода количеством вещества 4 моль входит  $1,2 \cdot 10^{25}$  атомов углерода и  $2,88 \cdot 10^{25}$  атомов водорода. Определите молекулярную формулу углеводорода, составьте структурную формулу его изомера, имеющего четвертичный атом углерода, и назовите его.

10. Массовая доля углерода в углеводороде составляет 83,3%, относительная плотность паров этого вещества по водороду равна 36. Молекулярная формула углеводорода





## § 7. Физические и химические свойства алканов



**Повторите:** типы кристаллических решеток

### Физические свойства алканов

Физические свойства предельных углеводородов, как и других органических соединений, определяются их составом и строением. Алканы, как и многие органические вещества, имеют молекулярное строение и молекулярную кристаллическую решетку в твердом состоянии.

Четыре первых члена гомологического ряда ( $\text{CH}_4$ — $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) при обычных условиях — газы, не обладающие цветом и запахом. Нормальные (неразветвленные) алканы от пентана до гептадекана ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ — $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ ) — легколетучие бесцветные жидкости, имеющие запах бензина; начиная с  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$  — твердые вещества белого цвета, жирные на ощупь, вследствие малой летучести не вызывающие ощущения запаха. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи увеличивается взаимное притяжение молекул, что ведет к повышению температур кипения и плавления алканов (табл. 6).

Алканы с разветвленной цепью кипят при более низкой температуре, чем аналогичные им по составу алканы нормального строения (см. табл. 4). Это объясняется меньшим взаимодействием между молекулами с разветвленной цепью. Ответвления от главной цепи препятствуют сближению молекул, поэтому на отделение их друг от друга нужно затратить меньше энергии.

Предельные углеводороды — неполярные соединения. Вследствие этого они практически не растворяются в воде (полярный растворитель). Так, если прилить к воде бензин или керосин, которые представляют собой смесь жидких углеводородов, то образуется два слоя: верхний — углеводородный, нижний — водный. Но алканы хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких, как бензол, тетрахлорметан и др. (Вспомните правило — *подобное растворяется в подобном*).

Жидкие углеводороды легко смешиваются друг с другом, они также хорошо растворяют и твердые парафины. Это их свойство используют для очистки поверхности предметов от загрязнений. Например, с помощью керосина или бензина удаляют минеральное масло (смесь жидких алканов и некоторых других соединений) или битум (смесь твердых алканов и других углеводородов).

Таблица 6

## Состав и физические свойства алканов с неразветвленной цепью

Название	Молекулярная формула	Температура, °С		Агрегатное состояние при обычных условиях	Запах
		плавления	кипения		
Метан	$\text{CH}_4$	-182	-162	Газ	Нет
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6$	-183	-89	— » —	— » —
Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8$	-187	-42	— » —	— » —
Бутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	-138	-0,5	— » —	— » —
Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	-130	36	Жидкость	Бензина
Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-95	69	— » —	— » —
Гептан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	-91	98	— » —	— » —
Октан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	-57	126	— » —	— » —
Нонан	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	-54	151	— » —	— » —
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-30	174	— » —	— » —
Ундекан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	-26	196	— » —	— » —
Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	-10	216	— » —	— » —
.....	.....	.....	.....	.....	.....
Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	37	343	Твердые	Нет

## Химические свойства алканов

Свойства органических соединений зависят от состава и строения их молекул, от природы химических связей. В молекулах алканов все атомы связаны друг с другом  $\sigma$ -связями. Валентности атома углерода, не затраченные на связь друг с другом, полностью насыщены атомами водорода, поэтому алканы называют *предельными*, или *насыщенными* углеводородами. Это прочные соединения, в обычных условиях они *малоактивны*. По этой причине их называли *парафинами* (от лат. *parum affinis* — мало сродства).

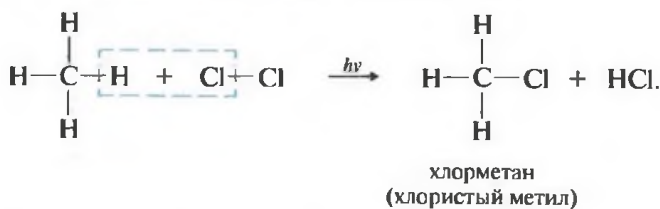
Полярность связей  $\text{C—H}$  и  $\text{C—C}$  мала или равна нулю, поэтому для алканов более характерны радикальные реакции, протекающие под действием света, температуры или катализаторов. Эти реакции могут сопровождаться разрывом связей  $\text{C—H}$  или разрывом цепи углеродных атомов (связей  $\text{C—C}$ ). Наиболее характерны для алканов реакции *радикального замещения* атомов водорода, сопровождающиеся разрывом связей  $\text{C—H}$ .

## Реакции радикального замещения

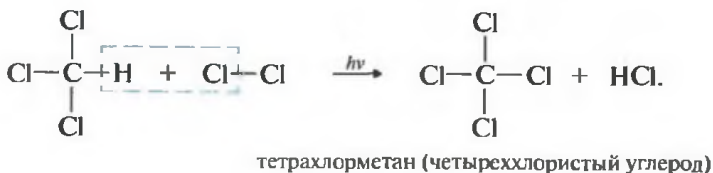
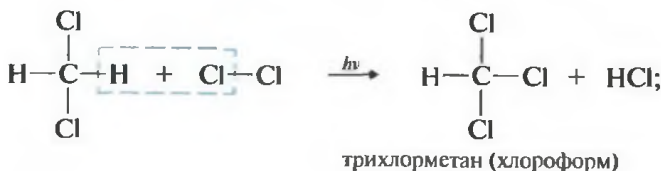
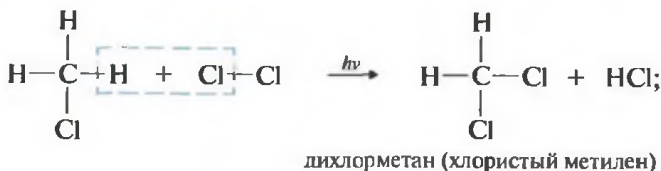
**Галогенирование.** Это реакция замещения атомов водорода в молекуле алкана на атомы галогенов с образованием галогенопроизводных.

*Галогенопроизводные углеводородов — это соединения, содержащие атомы галогенов, связанные с углеводородным радикалом.*

Фтор реагирует с алканами очень энергично (как правило, со взрывом), при этом рвутся все связи C—H и C—C, и в результате образуются тетрафторметан  $\text{CF}_4$  и фтороводород HF. Практического значения реакция не имеет. С иодом алканы практически не взаимодействуют ни при каких условиях. Реакции с хлором или бромом протекают под действием света или высокой температуры. Например, если сосуд со смесью метана и хлора выставить на рассеянный солнечный свет (при сильном освещении может произойти взрыв), то можно наблюдать постепенное ослабление желто-зеленой окраски хлора вследствие взаимодействия его с метаном:



При избытке хлора он последовательно замещает все атомы водорода:



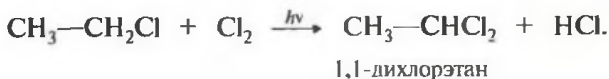
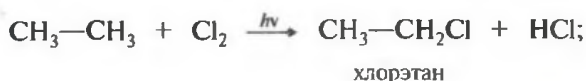
Последовательную цепь реакций метана с хлором можно выразить следующей краткой схемой:



Здесь над каждой стрелкой указаны реагент и условия протекания реакции, за стрелкой — основной продукт реакции, а под ней — второй продукт реакции.

В результате реакции получается смесь хлорпроизводных метана. Реакцию с хлором называют реакцией *хлорирования*, с бромом — *бромирования*.

Аналогично протекает реакция хлорирования этана:



! **Обратите внимание:** на второй стадии хлорирования преимущественно замещается атом водорода, связанный с тем атомом углерода, где уже произошло замещение на первой стадии. Причина этого — взаимное влияние атомов в молекуле хлорпроизводного. Атом хлора более электроотрицателен, чем атом углерода, поэтому электронная плотность  $\sigma$ -связи С—Сl смещена в его сторону. Вследствие этого атом хлора приобретает частичный отрицательный, а атом углерода — частичный положительный заряд.

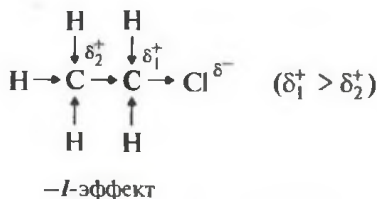
**Смещение электронной плотности по системе  $\sigma$ -связей от одного атома к другому вследствие их разной электроотрицательности называют индуктивным эффектом (обозначается I). При этом происходит поляризация связи.**

Чтобы компенсировать частичный положительный заряд, атом углерода смещает в свою сторону электронную плотность от двух атомов водорода, соединенных с ним. В результате этого химические связи С—Н становятся более полярными и менее прочными, поэтому в дальнейшем именно эти атомы водорода легче замещаются на атомы хлора. Влияние атома хлора распространяется не только на атом углерода, непосредственно связанный с ним, но и на метильный радикал. Однако индуктивное влияние

атома хлора на удаленные атомы оказывается гораздо меньшим, чем на соседний атом, это значит, что *индуктивный эффект затухает по мере удаления от заместителя, вызывающего этот эффект*.

Атом или группа атомов, оттягивающие электроны  $\sigma$ -связи от атомов углерода в свою сторону, обладают *отрицательным* индуктивным эффектом (*-I-эффект*). Такой эффект проявляют атомы, имеющие большую электроотрицательность, чем атом углерода (F, Cl, Br и др.), или группы, содержащие более электроотрицательный атом, чем атом углерода ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$  и др.).

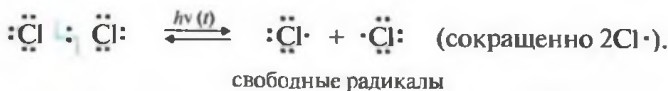
Направление смещения электронной плотности  $\sigma$ -связей обозначают прямыми стрелками в структурной формуле:



Одновременно и атом хлора испытывает влияние радикала. Вследствие смещения электронной плотности от двух атомов водорода и метильного радикала к атому углерода, который связан с атомом хлора, ковалентная связь  $\text{C}-\text{Cl}$  становится менее полярной. Из-за этого галогенопроизводные алканов не диссоциируют на ионы и при действии, например, на хлорметан нитратом серебра осадок хлорида серебра не образуется.

Реакция галогенирования протекает по *цепному свободнорадикальному механизму*. Как и любая цепная реакция, она протекает в несколько стадий.

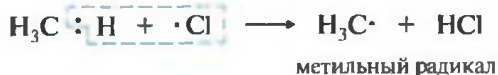
**1. Инициирование (зарождение цепи).** На этой стадии под действием света или тепла гомолитически разрывается связь в молекуле хлора как наименее прочная. Сравните: энергия гомолитического разрыва связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$  равна 239 кДж/моль, а связи  $\text{C}-\text{H}$  в метане — 410 кДж/моль. В результате образуются два свободных радикала:



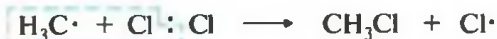
Свободные радикалы очень неустойчивы, они обладают высокой химической активностью.



**2. Рост (развитие) цепи.** Образовавшийся радикал хлора взаимодействует с молекулой метана, отрывает от нее атом водорода, образуя молекулу хлороводорода и метильный радикал:



Метильный радикал, в свою очередь, реагирует с молекулой хлора и образует хлорметан и новый радикал хлора:



Этот радикал взаимодействует с другой молекулой метана с образованием метильного радикала и т. д.

Таким образом, на стадии роста цепи постоянно образуются свободные радикалы, поэтому реакция продолжается.

**3. Обрыв цепи.** Радикалы взаимодействуют между собой, на этой стадии новые радикалы не образуются:



этан — побочный продукт

Следовательно, механизм цепной реакции заключается в том, что при каждом элементарном взаимодействии радикал образует, кроме молекул продукта реакции, один новый радикал.

За разработку теории цепных реакций выдающийся советский химик Н. Н. Семенов и английский ученый С. Хиншелвуд были удостоены в 1956 г. высшей научной награды — Нобелевской премии.



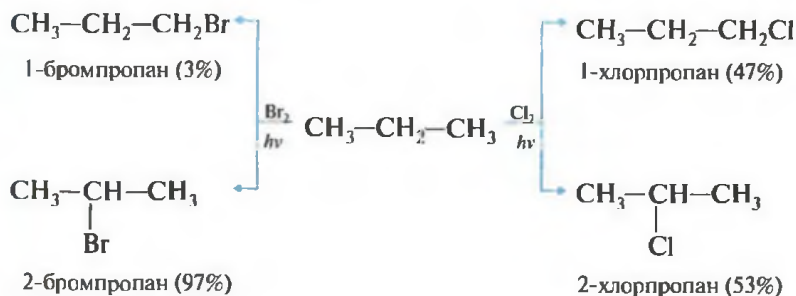
**Николай Николаевич Семенов**  
(1896—1986)

Советский ученый, один из основоположников химической физики, академик, лауреат Ленинской, Государственной и Нобелевской премий. Им разработана и экспериментально обоснована теория цепных реакций и создана на ее основе теория воспламенения и взрывов, имеющая большое практическое значение.

Реакции замещения с участием гомологов метана, кроме этана, протекают *избирательно (селективно)*. Это обусловлено различной прочностью связей С—Н в их молекулах. Прочность связи зависит от того, с каким атомом углерода связан атом водорода. Прочнее всего он связан с первичным атомом углерода ( $E_{\text{св}} = 410 \text{ кДж/моль}$ ), слабее всего — с третичным ( $E_{\text{св}} = 382 \text{ кДж/моль}$ ).

Поэтому в первую очередь замещаются атомы водорода у *третичного*, затем у *вторичного* и в последнюю очередь — у *первичного* атома углерода.

Селективность протекания реакции зависит от *природы галогена*: чем менее активен галоген, тем выше его избирательность. Так, в одинаковых условиях проведения реакции, атомы брома обладают большей избирательностью, чем атомы хлора:



Хлорирование алканов имеет промышленное значение. Например, из метана получают такие органические растворители, как дихлорметан  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , трихлорметан (хлороформ)  $\text{CHCl}_3$  и тетрахлорметан  $\text{CCl}_4$  (четырёххлористый углерод, в быту его называют «жидкость для выведения пятен»). Хлороформ  $\text{CHCl}_3$  применяют при наркозе, кроме этого он легко сжижается и при последующем испарении поглощает значительное количество теплоты, что позволяет использовать его в холодильных установках. Совместным хлорированием и фторированием метана получают фреоны, например  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , который применяют в холодильных установках и в аэрозольных баллонах.

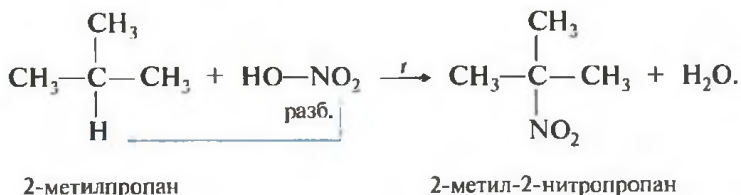
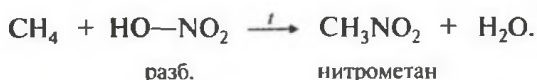
**Нитрование.** Это реакция замещения атомов водорода на остаток азотной кислоты — нитрогруппу ( $-\text{NO}_2$ ) — с образованием *нитросоединений*.



### Михаил Иванович Коновалов (1858—1906)

Русский химик-органик. Основные труды посвящены химии нефти. Разработал метод нитрования предельных углеводородов (реакция Коновалова). Своей реакцией нитрования алканов он, по словам Н. Д. Зелинского, «оживил химических мертвецов», какими в то время считали парафиновые углеводороды.

Реакцию нитрования в лабораторных условиях проводят разбавленной азотной кислотой при нагревании до 140 °С (в промышленных условиях — в газовой фазе при небольшом повышении давления и более высокой температуре):



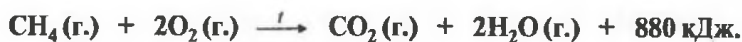
Процесс нитрования также протекает *по радикальному механизму*, но в отличие от галогенирования не является цепным. Регенерация активной частицы (радикала) не происходит, поэтому, чтобы реакция протекала, необходимо постоянно подводить энергию, нагревая реакционную смесь.

Эта реакция была открыта в 1888 г. и названа по имени автора открытия *реакцией Коновалова*.

## Реакции окисления

**Горение (полное и неполное).** Наиболее важной реакцией алканов является горение. Их сжигание в виде природного газа, бензина, керосина, мазута дает тепло и свет, а также приводит в движение многие машины.

При обычной температуре углеводороды не вступают в реакцию с кислородом воздуха, ее можно инициировать либо поджиганием, либо действием электрического разряда. Из повседневной жизни вам известно, что для того чтобы загорелся метан (главная составная часть бытового газа), его надо поджечь. В избытке кислорода метан горит почти бесцветным пламенем с образованием оксида углерода(IV) и воды и выделением энергии:

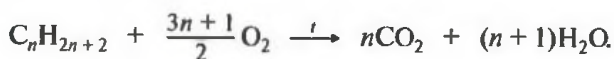


избыток

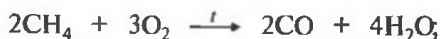
Если приготовить смесь одного объема метана и двух объемов кислорода (см. уравнение), то при поджигании или пропускании через нее электрической искры происходит сильный взрыв. Смеси метана с воздухом могут образоваться в угольных шахтах, заводских котельных, жилых домах. Нередко это является причиной аварий и несчастных случаев.

Аналогично протекает реакция горения и других газообразных, жидких, а также твердых углеводородов. Нужно весьма осторожно обращаться с такими жидкостями, как бензин, керосин и т. п., поскольку уже при обычной температуре в воздухе находится достаточно паров углеводородов, которые легко воспламеняются от пламени спички, искры. Это может вызвать пожар, сопровождающийся взрывом. Подобные жидкости не следует хранить в открытых сосудах.

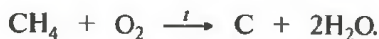
Процесс полного горения алканов можно выразить уравнением в общем виде:



При *недостатке кислорода* углеводород сгорает не полностью, в результате образуется **ядовитый газ оксид углерода(II)** или выделяется углерод в свободном виде:



недостаток

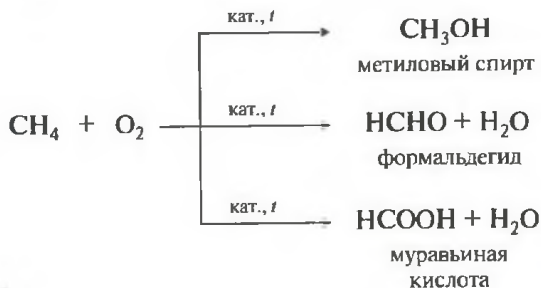


недостаток

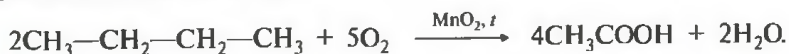
При этом пламя приобретает желтую окраску.

Реакции окисления алканов кислородом воздуха также относятся к реакциям радикального замещения.

**Каталитическое окисление кислородом воздуха.** При каталитическом окислении метана в зависимости от катализатора и условий проведения реакции образуется или спирт, или альдегид, или кислота:



Гомологи метана с числом атомов углерода больше двух окисляются в присутствии соединений марганца или при нагревании под давлением с разрывом углеродной цепи и образованием преимущественно кислот. Например, окислением бутана в промышленности получают уксусную кислоту:

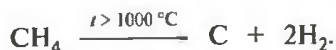
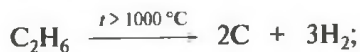


**Обратите внимание:** при обычных условиях алканы не обесцвечивают раствор перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и бромную воду  $\text{Br}_2$ .

### Термические превращения алканов

При температуре выше  $500^\circ\text{C}$  молекулы алканов распадаются с выделением водорода и образованием углеводородов более низкой молекулярной массы. В этих реакциях происходит гомолитический разрыв связей  $\text{C—H}$  и  $\text{C—C}$ .

**Разложение.** При сильном нагревании (выше  $1000^\circ\text{C}$ ) без доступа воздуха предельные углеводороды полностью разлагаются на углерод и водород, т. е. происходит разрыв связей  $\text{C—H}$  и  $\text{C—C}$ . Эту реакцию называют *пиролизом* (от греч. *pyr* — огонь, *lysis* — расторжение) и используют для получения водорода и сажи:

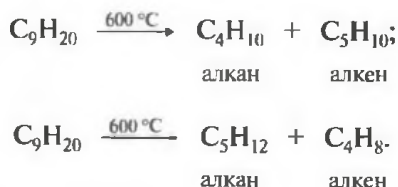


При быстром охлаждении продуктов пиролиза метана образуется ацетилен — промежуточный продукт разложения:





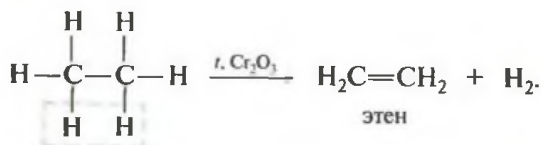
**Крекинг.** Крекинг (от англ. *cracking* — расщепление) алканов протекает преимущественно с разрывом связей С—С как менее прочных, при этом образуется смесь алканов и алкенов с меньшим числом атомов углерода. При крекинге более вероятен разрыв связи С—С, находящейся ближе к центру молекулы, например:



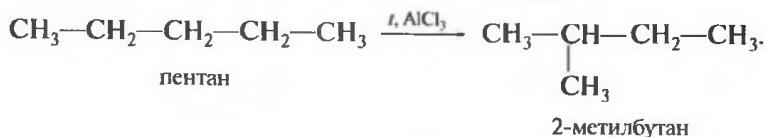
В результате крекинга всегда образуется смесь продуктов. В зависимости от условий проведения различают крекинг:

- ♦ *термический* (проводят при температуре 500—700 °С);
- ♦ *каталитический* (проводят при более низкой температуре 400—500 °С в присутствии катализаторов — алюмосиликатов).

**Дегидрирование.** Реакция дегидрирования алканов — отщепление молекулярного водорода — протекает при 300—350 °С (при этой температуре крекинг еще не идет) в присутствии катализаторов (чаще всего оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и сопровождается образованием преимущественно алкенов:



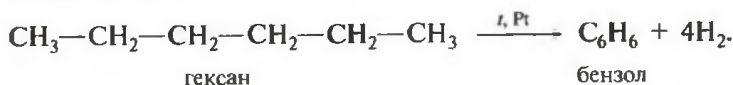
**Изомеризация.** *Изомеризация* — превращение алкана неразветвленного строения в разветвленный его изомер (эта реакция происходит при нагревании в присутствии катализатора):



В реакцию изомеризации вступают алканы, в молекулах которых не менее четырех атомов углерода.

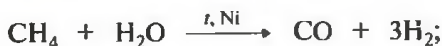
**Дегидроциклизация (ароматизация) алканов.** Предельные углеводороды, содержащие *шесть и более* атомов углерода, при нагревании в присутствии катализатора способны к реакции дегидрирования, в ходе которой отщепление водорода сопровождается

замыканием цепи в цикл (циклизация). Это реакция дегидроциклизации, или ароматизации. Она сопровождается образованием бензола и его производных:



### Конверсия метана

Процесс конверсии (от лат. *conversio* — изменение, превращение) протекает при высокой температуре (800—900 °С) и в присутствии никелевого катализатора. В этих условиях метан реагирует с водой и оксидом углерода(IV):



Образуется смесь оксида углерода(II) и водорода, которую называют *синтез-газом*. Синтез-газ — ценное химическое сырье, его используют для получения многих органических соединений, а выделяемый из смеси водород — для производства аммиака.

### ? Задания

1. Объясните, можно ли обнаружить появление метана в шахте органолептическим путем, т. е. по запаху, вкусу и другим признакам. Почему?

2. Укажите, между какими молекулами межмолекулярные связи прочнее — *n*-бутана или изобутана. Почему?

Ⓣ 3. В бензоле растворяются все вещества набора

- |  |   |
|--|---|
| а) $\text{NH}_3$ , $\text{NaCl}$ , $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , $\text{Br}_2$ | в) $\text{I}_2$ , $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , $\text{Br}_2$ |
| б) $\text{I}_2$ , $\text{HCl}$ , $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , $\text{KCl}$    | г) $\text{NaCl}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , $\text{Cl}_2$            |

Ⓣ 4. В воде растворяются все вещества набора

- |   |   |
|---|---|
| а) $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NH}_3$ | в) $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{I}_2$ , $\text{NaOH}$ |
| б) $\text{Br}_2$ , $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , $\text{HCl}$ , $\text{KOH}$  | г) $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $\text{KCl}$ , $\text{NH}_3$ , $\text{HCl}$        |

5. Объясните, почему не горит четыреххлористый углерод, в то время как все другие хлорпроизводные метана — горючие вещества.

6. Напишите уравнение реакции горения пропана, подберите коэффициенты методом электронного баланса и укажите, какое вещество является окислителем, а какое — восстановителем. В каком объемном отношении необходимо смешать исходные газообразные вещества, чтобы образовалась взрывчатая смесь?

7. Предложите, как опытным путем можно отличить метан от водорода. Напишите уравнения в соответствии с последовательностью выполнения реакций.

8. Выберите формулы веществ, с которыми взаимодействует бутан:  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Составьте уравнения соответствующих реакций, укажите условия их проведения.

9. Приведите примеры реакций с участием предельных углеводородов, протекающих: а) с удлинением углеродной цепи; б) с уменьшением углеродной цепи.

10. Вычислите объем технического хлора, массовая доля примесей в котором 10%, необходимого для получения 47,8 г хлороформа при хлорировании метана.

11. Выведите молекулярную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором составляет 84,21%. Плотность паров вещества по водороду равна 57. Напишите структурную формулу его изомера, имеющего один четвертичный и один третичный атомы углерода, назовите его.

12. Определите, какая соль и в каком количестве образуется при пропускании продуктов горения 11,2 л (н. у.) этана через раствор щелочи, содержащий 80 г гидроксида натрия.

## § 8. Получение и применение предельных углеводородов

Предельные углеводороды широко распространены в природе. Основными источниками их получения в промышленности являются нефть, природные и попутные газы. В лаборатории алканы могут быть получены синтетически.

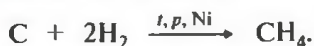
### Методы получения метана

♦ Разложение неорганического соединения карбида алюминия водой (гидролиз) или кислотой:

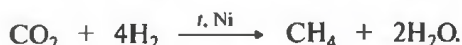
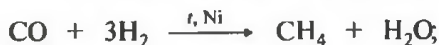


Эти реакции подтверждают, что деление химии на органическую и неорганическую часто довольно условно, и указывают на генетическую взаимосвязь органических и неорганических соединений.

♦ **Синтез из простых веществ.** Реакция идет в атмосфере водорода при нагревании углерода до 400—500 °С и повышенном давлении в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd):



♦ **Термокаталитическое восстановление оксидов углерода:**

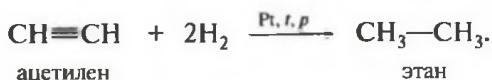
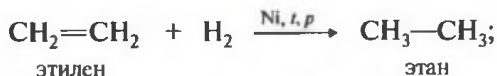


## Методы получения гомологов метана

♦ **Каталитическое гидрирование непредельных углеводородов.**

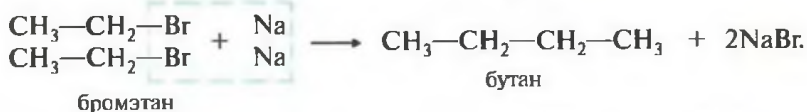
**Гидрирование (гидрогенизация)** — присоединение водорода к органическим соединениям по кратным связям.

Гидрирование непредельных углеводородов происходит в присутствии катализатора (Pt, Ni, Pd) при нагревании и повышенном давлении:

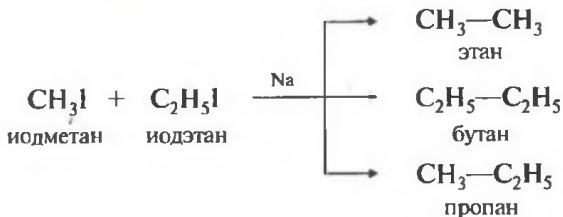


♦ **Реакция изомеризации** (см. § 7).

♦ **Реакция Вюрца.** При взаимодействии галогеналканов с натрием атомы металла отщепляют от молекул галогенопроизводного алкана атомы галогена, образовавшиеся при этом радикалы соединяются между собой, образуя молекулы нового углеводорода с удвоенным (**четным**) числом атомов углерода в цепи:



Если в реакции участвуют два разных галогеналкана, то образуется смесь трех углеводородов:

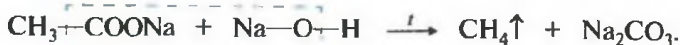


Данная смесь трудноразделима, поэтому подобную реакцию практически не используют.

Эта реакция открыта французским химиком Ш. Вюрцем в 1855 г., применяют ее главным образом для получения углеводородов с длинной углеродной цепью.

## Общие способы получения алканов

♦ **Реакция декарбоксилирования.** Предельные углеводороды получают сплавлением безводных солей карбоновых кислот с твердыми щелочами (*реакция Дюма*). Образующийся при этом алкан содержит на один атом углерода меньше, чем исходная соль. Например, метан получают нагреванием ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  с гидроксидом натрия:



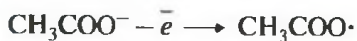
Функциональной группой карбоновых кислот является карбоксильная группа  $-\text{COOH}$ , поэтому реакцию ее отщепления называют реакцией *декарбоксилирования*.

♦ **Электролиз растворов солей карбоновых кислот.** Рассмотрим схему электролиза раствора ацетата натрия:

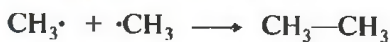


A

K

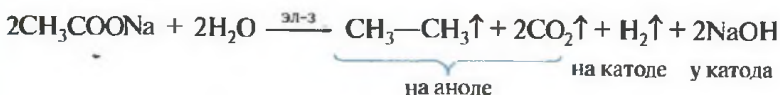


неустойчивый  
радикал кислоты



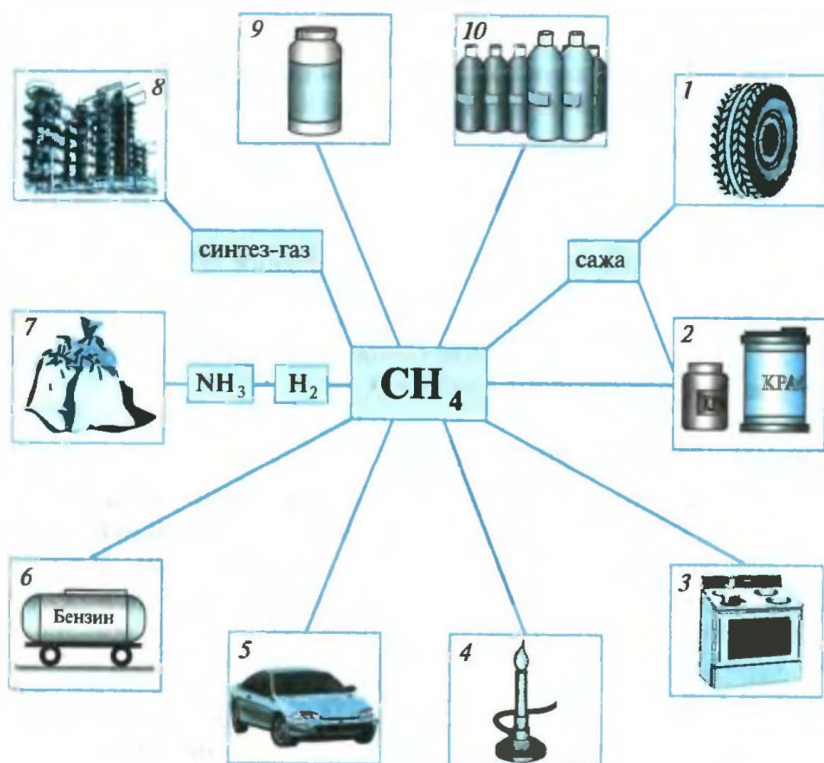
этан

Суммарное уравнение электролиза:









**Рис. 7.** Применение метана и его производных

для получения: 1 — резины; 2 — типографской краски; 6 — синтетического бензина; 7 — водорода, аммиака и азотных удобрений; 8 — синтез-газа (сырье для химического производства); 9 — растворителей (галогенопроизводные метана); 10 — хладагентов;

в качестве: 3, 4 — промышленного и бытового газа; 5 — горючего для двигателей внутреннего сгорания

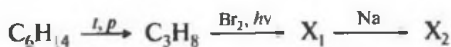
для изготовления свечей, им пропитывают упаковочную бумагу и т. д. *Вазелин* — смесь жидких и твердых углеводородов — применяют в медицине для приготовления мазей, в парфюмерии для производства косметических средств. Смесь углеводородов с более высокой температурой плавления ( $60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) встречается в природе в виде минерала *озокерита* (горного воска). Его применяют для лечебных тепловых процедур. При микробиологической переработке алканов, содержащих 10—20 атомов углерода, получают белковую массу, которую используют для корма скота.

## ? Задания

1. Осуществите следующие превращения, укажите условия протекания реакций, назовите все вещества:



ⓧ 2. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт ( $\text{X}_2$ )

а) *n*-гексан

в) 2,2-диметилбутан

б) 3-метилпентан

г) 2,3-диметилбутан

3. В лабораторных условиях метан можно получить действием воды на карбид алюминия. Составьте уравнение этой реакции. Укажите, можно ли вместо воды взять: а) соляную кислоту; б) раствор серной кислоты; в) раствор азотной кислоты. Ответ подтвердите, составив соответствующие уравнения реакций.

4. Вычислите количество теплоты, которая выделяется при сжигании  $1 \text{ м}^3$  природного газа, содержащего (по объему) 95% метана, 3% углекислого газа и 2% азота. Тепловой эффект реакции горения метана равен  $880 \text{ кДж/моль}$ .

5. Хлороформ применяют для наркоза. Вычислите массы метана и хлора, необходимые для получения 1 л жидкого хлороформа, если его плотность  $1,48 \text{ г/см}^3$ .

## § 9. Вывод химических формул

Молекулярную формулу вещества можно вывести несколькими способами:

1) по относительной плотности вещества и массовым долям элементов;

2) по относительной плотности паров вещества и массе (объему или количеству вещества) продуктов сгорания (этот способ применим для горючих веществ);

3) на основании общей формулы гомологического ряда органических соединений.

## Вывод формулы вещества по его относительной плотности и массовым долям элементов

Решение задач этого типа можно проводить в следующей последовательности:

1. Рассчитать молярную массу вещества:  
по относительной плотности газа по водороду

$$M(\text{газа}) = 2D_{\text{H}_2}(\text{газа})$$

или по воздуху

$$M(\text{газа}) = 29D_{\text{возд}}(\text{газа}).$$

2. Зная массовые доли элементов, вычислить массу атомов каждого элемента в одном моле вещества:

$$m(\text{Э}) = w(\text{Э}) \cdot M(\text{в-ва}).$$

3. Определить количество вещества атомов элементов в одном моле вещества:

$$\nu(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э})}{M(\text{Э})}.$$

4. Записать молекулярную формулу вещества.



**Задача 1.** Установите формулу вещества, массовая доля углерода в котором 82,75%, а водорода 17,25%. Относительная плотность паров вещества по водороду равна 29.

**Дано:**

$$w(\text{C}) = 82,75\%$$

$$w(\text{H}) = 17,25\%$$

$$D_{\text{H}_2}(\text{C}_x\text{H}_y) = 29$$

**Найти:**  $\text{C}_x\text{H}_y$

**Решение**

1. Рассчитаем молярную массу и массу 1 моль вещества:

$$\begin{aligned} M(\text{C}_x\text{H}_y) &= 2D_{\text{H}_2}(\text{C}_x\text{H}_y) = \\ &= 2 \text{ г/моль} \cdot 29 = 58 \text{ г/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m(\text{C}_x\text{H}_y) &= M(\text{C}_x\text{H}_y) \cdot \nu(\text{C}_x\text{H}_y) = \\ &= 58 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 58 \text{ г}. \end{aligned}$$

2. Определяем массы углерода и водорода в одном моле вещества:

$$m(\text{C}) = w(\text{C}) \cdot m(\text{C}_x\text{H}_y) = 0,8275 \cdot 58 \text{ г} = 48 \text{ г};$$

$$m(\text{H}) = w(\text{H}) \cdot m(\text{C}_x\text{H}_y) = 0,1725 \cdot 58 \text{ г} = 10 \text{ г}.$$

3. Находим количество вещества атомов водорода и кислорода в одном моле вещества:

$$\nu(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{48 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} = 4 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{10 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} = 10 \text{ моль}.$$

4. Записываем молекулярную формулу вещества. Для этого найдем соотношение количества вещества атомов углерода и водорода:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 4 : 10 \Rightarrow \text{формула вещества } \text{C}_4\text{H}_{10} \text{ — это бутан.}$$

**Ответ:** формула вещества  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

## ? Задания

1. Установите молекулярную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором равна 83,34%. Относительная плотность его паров по воздуху равна 2,483.

2. Массовая доля углерода в веществе составляет 51,89%, хлора — 38,38%, остальное — водород. Относительная плотность этого вещества по водороду равна 46,25. Выведите молекулярную формулу вещества.

## Вывод формулы вещества по относительной плотности его паров и массе (объему или количеству вещества) продуктов сгорания

В условиях задач рассматриваемого типа указана масса сжигаемого вещества, его относительная плотность по водороду или по воздуху и данные о продуктах сгорания (масса, объем или количество вещества). Для решения задач можно использовать следующий алгоритм:

1. По относительной плотности вычислить молярную массу вещества.

2. Рассчитать количество вещества оксида углерода(IV) и атомов углерода:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)}; \quad \nu(\text{C}) = \nu(\text{CO}_2).$$

3. Вычислить количество вещества воды и атомов водорода:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}; \quad \nu(\text{H}) = 2\nu(\text{H}_2\text{O}).$$

4. Найти массы углерода и водорода в продуктах горения, а следовательно, в исходном веществе:

$$m(\text{C}) = \nu(\text{C}) \cdot M(\text{C}); \quad m(\text{H}) = \nu(\text{H}) \cdot M(\text{H}).$$

5. Определить сумму масс углерода и водорода.

Если она равна массе вещества, то это вещество — углеводород.



Если сумма масс углерода и водорода меньше массы вещества, то в его состав входит третий элемент — кислород. В этом случае вычисляют его массу и количество вещества.

6. Найти соотношение между количествами вещества атомов углерода, водорода и кислорода при его наличии в веществе.

7. Записать простейшую формулу вещества, вычислить молярную массу и сравнить ее с рассчитанной по условию задачи (пункт 1).

Если молярная масса, вычисленная по простейшей формуле, меньше, чем определенная по условию задачи, то для определения молекулярной формулы вещества надо истинную молярную массу разделить на молярную массу, вычисленную по простейшей формуле. Затем индексы в простейшей формуле увеличить во столько же раз, во сколько раз истинная молярная масса больше молярной массы, соответствующей простейшей формуле.

**Задача 2.** При сжигании 0,57 г органического вещества в избытке кислорода образовалось 1,76 г оксида углерода(IV) и 0,81 г воды. Выведите молекулярную формулу вещества, если относительная плотность его паров по воздуху равна 3,931.

**Дано:**

$$m(\text{в-ва}) = 0,57 \text{ г}$$

$$m(\text{CO}_2) = 1,76 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,81 \text{ г}$$

$$D_{\text{возд}}(\text{в-ва}) = 3,931$$

**Найти:** формулу вещества

**Решение**

1. Вычисляем молярную массу вещества:

$$\begin{aligned} M(\text{в-ва}) &= 29 D_{\text{возд}}(\text{в-ва}) = \\ &= 29 \text{ г/моль} \cdot 3,931 = 114 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

2. Рассчитываем количество вещества оксида углерода(IV) и атомов углерода:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{1,76 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,04 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{C}) = \nu(\text{CO}_2) = 0,04 \text{ моль}.$$

3. Находим количество вещества воды и атомов водорода:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,81 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,045 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{H}) = 2\nu(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0,045 \text{ моль} = 0,09 \text{ моль}.$$

4. Определяем массы углерода и водорода в исходном веществе:

$$m(\text{C}) = \nu(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 0,04 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль} = 0,48 \text{ г};$$

$$m(\text{H}) = \nu(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 0,09 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} = 0,09 \text{ г}.$$

5. Вычисляем сумму масс углерода и водорода:

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = 0,48 \text{ г} + 0,09 \text{ г} = 0,57 \text{ г}.$$

Суммарная масса углерода и водорода (0,57 г) соответствует исходной массе вещества, следовательно, в его составе кислород не содержится — это углеводород.

6. Находим соотношение между количествами вещества атомов углерода и водорода:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 0,04 : 0,09 = 4 : 9.$$

7. Определяем простейшую формулу вещества и рассчитываем по ней молярную массу.

Простейшая формула вещества  $\text{C}_4\text{H}_9$ ;

$$M(\text{C}_4\text{H}_9) = 57 \text{ г/моль (меньше истинной)}.$$

8. Определяем молекулярную формулу вещества:

$$\frac{M(\text{C}_x\text{H}_y)}{M(\text{C}_4\text{H}_9)} = \frac{114 \text{ г/моль}}{57 \text{ г/моль}} = 2 \Rightarrow (\text{C}_4\text{H}_9)_2 \Rightarrow \text{C}_8\text{H}_{18} \text{ — это октан}.$$

**Ответ:** молекулярная формула вещества  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ .

## ? Задания

1. При сжигании 4,3 г органического вещества получили 13,2 г оксида углерода(IV) и 6,3 г воды. Найдите молекулярную формулу вещества, если относительная плотность его паров по водороду равна 43.

2. При сжигании 6 г органического вещества образовалось 13,2 г оксида углерода(IV) и 7,2 г воды. Определите молекулярную формулу вещества, если относительная плотность его паров по воздуху равна 2,069.

## Вывод формулы вещества на основании общей формулы гомологического ряда органических соединений

На основе общей формулы гомологического ряда можно установить молекулярную формулу вещества. Например, относительная молекулярная масса алкана  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  в общем виде равна:

$$M_r(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 12n + 2n + 2 = 14n + 2.$$

Это выражение и используют в решении задач.

**Задача 3.** Относительная молекулярная масса алкана равна 86. Определите формулу углеводорода.

**Дано:**

$$M_r(C_nH_{2n+2}) = 86$$

**Найти:**  $C_nH_{2n+2}$

**Решение**

Составим уравнение:

$$14n + 2 = 86.$$

Решая это уравнение, найдем значение  $n$ :

$$14n = 84, \text{ отсюда } n = 6.$$

Следовательно, формула алкана  $C_6H_{14}$  — это гексан.

**Ответ:** формула углеводорода  $C_6H_{14}$ .

## ? Задания

1. Плотность паров алкана по воздуху равна 4,414. Определите молекулярную формулу алкана и назовите его.

2. Плотность алкана равна 3,214 г/л. Выведите формулу углеводорода, составьте структурные формулы возможных изомеров и назовите их.

## Глава 2

# НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

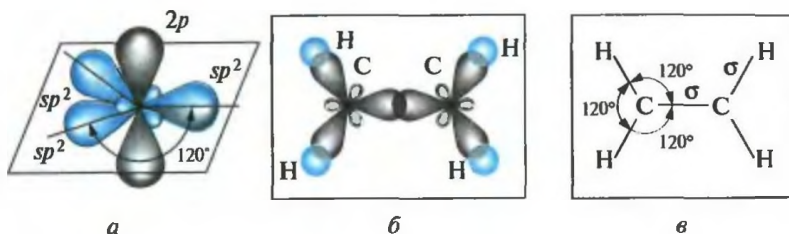
*Непредельные углеводороды* — это углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода наряду с одинарными имеются кратные связи. В молекулах непредельных углеводородов число атомов водорода меньше, чем в молекулах соответствующих алканов, поэтому их называют *ненасыщенными*.

В зависимости от насыщенности молекул атомами водорода непредельные углеводороды делят на этиленовые (алкены), диеновые (алкадиены), ацетиленовые (алкины) и др.

## § 10. Алкены.

### Электронное и пространственное строение

*Алкены (олефины)* — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь  $C=C$ . Простейший представитель этого класса — этилен  $CH_2=CH_2$ , поэтому алкены также называют *этиленовыми* углеводородами.



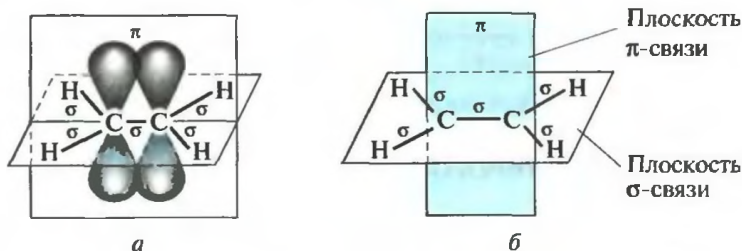
**Рис. 8.** Образование  $\sigma$ -связей в молекуле этилена: *а* — три  $sp^2$ -гибридные орбитали атома углерода и одна негибридная  $2p$ -орбиталь; *б* — образование  $\sigma$ -связей; *в* — схема расположения  $\sigma$ -связей в молекуле этилена

Название олефины появилось в XVIII в., когда был получен продукт взаимодействия этилена с хлором — этилдихлорид, представляющий собой жидкое маслянистое вещество. Тогда этилен называли «маслородным газом» (от лат. *gass olefiant*). Впоследствии это название распространили на все алкены.

В алкенах атомы углерода, образующие двойную связь, находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. В этом случае из четырех орбиталей атома углерода (в возбужденном состоянии) подвергаются гибридизации одна  $2s$ - и две  $2p$ -орбитали. В результате образуются три одинаковые  $sp^2$ -гибридные орбитали, которые располагаются под углом  $120^\circ$  друг к другу и находятся в одной плоскости. Одна оставшаяся негибридная  $2p$ -орбиталь ориентирована перпендикулярно этой плоскости (рис. 8, *а*).

При образовании молекулы этилена  $sp^2$ -гибридные орбитали атомов углерода образуют *одну*  $\sigma$ -связь C—C и *четыре*  $\sigma$ -связи C—H (рис. 8, *б*). Связи C—C и C—H находятся в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу. Итак, в молекуле этилена пять  $\sigma$ -связей (рис. 8, *в*).

Негибридная  $2p$ -орбиталь одного атома углерода перекрывается с  $2p$ -орбиталью второго атома углерода. В результате их бокового



**Рис. 9.** Образование  $\pi$ -связи в молекуле этилена: *а* — боковое перекрывание негибридных  $p$ -орбиталей; *б* — положение плоскости  $\pi$ -связи

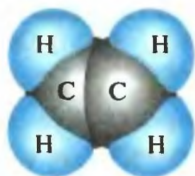
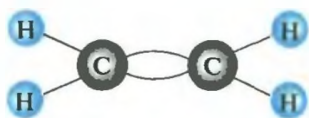
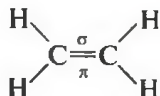
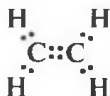


Рис. 10. Модели молекулы этилена

перекрывания над и под плоскостью  $\sigma$ -связей образуется еще одна связь. Такую связь, как вам известно, называют  $\pi$ -связью, а электроны, которые образуют эту связь, —  $\pi$ -электронами. Плоскость  $\pi$ -связи перпендикулярна плоскости  $\sigma$ -связей (рис. 9). Следовательно, двойная связь  $C=C$  в молекуле этилена образована одной  $\sigma$ -связью и одной  $\pi$ -связью:



На рис. 10 представлены модели молекулы этилена. В табл. 7 приведены количественные характеристики  $C-C$  и  $C=C$  связей. Из сравнения этих данных видно, что двойная связь  $C=C$  короче и в целом прочнее связи  $C-C$ . Но прочность  $\pi$ -связи, энергия которой 235 кДж/моль (587 – 352), меньше, чем прочность  $\sigma$ -связи (352 кДж/моль). Это обусловлено двумя причинами: а) боковое перекрывание  $p$ -орбиталей ( $\pi$ -связь) меньше, чем перекрывание орбиталей по линии связи ( $\sigma$ -связь); б)  $\pi$ -электроны более удалены от ядер связанных атомов и слабее ими удерживаются. Поэтому  $\pi$ -связь легче поляризуется, чем  $\sigma$ -связь.

Таблица 7  
Количественные характеристики  $C-C$  и  $C=C$  связей

Связь	Длина связи	Энергия связи
$C-C$	0,154	352
$C=C$	0,134	587

Кроме этого, расположение  $\pi$ -электронов над и под плоскостью  $\sigma$ -связей обеспечивает бо́льшую их доступность для атаки реагента по сравнению с электронами  $\sigma$ -связи. Поэтому алкены химически более активны, чем алканы, и самым реакционноспособным центром в молекуле алкена является  $\pi$ -связь.

## ? Задания

1. Расстояние между ядрами атомов углерода в молекуле этилена  
а) 0,154 нм б) 0,140 нм в) 0,120 нм г) 0,134 нм



Т 2. Число связей в молекуле этилена

- а) 2 б) 5 в) 7 г) 6

Т 3. Все атомы углерода имеют валентность IV, а степень окисления  $-2$  в молекуле

- а)  $\text{CO}_2$  б)  $\text{C}_3\text{H}_6$  в)  $\text{C}_2\text{H}_4$  г)  $\text{C}_3\text{H}_8$

4. При сгорании 8,4 г углеводорода получили 26,4 г оксида углерода(IV). Плотность сгоревшего вещества равна 1,87 г/л (н. у.). Определите молекулярную формулу вещества.

## § 11. Гомологический ряд, изомерия и номенклатура алкенов

### Гомологический ряд

Первый член гомологического ряда алкенов — этилен. Согласно номенклатуре ИЮПАК, названия этиленовых углеводородов образуют от названий соответствующих алканов, изменяя суффикс *-ан* на *-ен* (табл. 8). Наряду с систематической номенклатурой для этиленовых углеводородов используют и тривиальные названия, которые имеют суффикс *-илен*.

Таблица 8

Сравнение состава алканов и алкенов

Алкан		Алкен		
Молекулярная формула	Название	Молекулярная формула	Название	
			по систематической номенклатуре	тривиальное
$\text{CH}_4$	Метан	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6$	Этан	$\text{C}_2\text{H}_4$	Этен	Этилен
$\text{C}_3\text{H}_8$	Пропан	$\text{C}_3\text{H}_6$	Пропен	Пропилен
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Бутан	$\text{C}_4\text{H}_8$	Бутен	Бутилен
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	Пентен	Пентилен

Из сравнения приведенных молекулярных формул алканов и алкенов следует:

♦ в гомологическом ряду алкенов один член отличается от другого (как и в ряду алканов) на гомологическую разность — группу  $\text{CH}_2$ ;

♦ каждый этиленовый углеводород отличается от соответствующего предельного на два атома водорода. Следовательно, общая формула этиленовых углеводородов

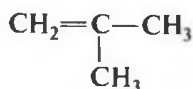
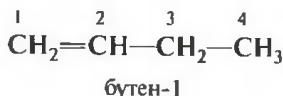


Итак, *алкены* — это непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь и состав которых выражается общей формулой  $C_nH_{2n}$ .

## Изомерия и номенклатура

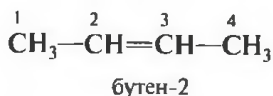
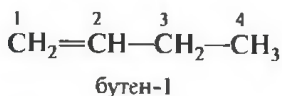
Для алкенов, как и для предельных углеводородов, характерна *структурная изомерия*. Однако число изомеров у алкенов значительно больше, чем у алканов. Это связано с тем, что для алкенов, кроме изомерии углеродного скелета, характерны и другие виды изомерии:

- ♦ изомерия углеродного скелета (начиная с  $C_4H_8$ )

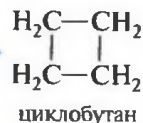
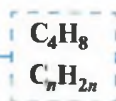
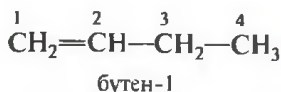


2-метилпропен

- ♦ изомерия положения двойной связи в молекуле (начиная с  $C_4H_8$ )



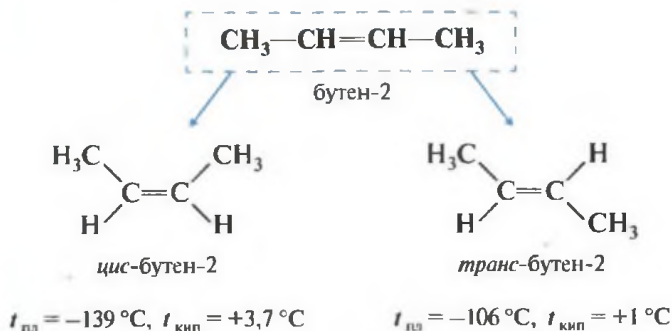
- ♦ межклассовая изомерия (начиная с  $C_3H_6$ ; такие изомеры имеют одинаковую молекулярную формулу, но отличаются химическим строением, поэтому относятся к различным классам органических соединений)



- ♦ Кроме структурной, для алкенов характерна *геометрическая*, или *цис-транс-изомерия*, которая обусловлена различным положением заместителей относительно двойной связи. Если замести-

тели расположены по одну сторону двойной связи, это *цис*-изомер, если по разные стороны — *транс*-изомер.

*Цис-транс*-изомерия характерна для алкенов, в молекулах которых каждый атом углерода при связи  $C=C$  имеет два различных заместителя:



Алкены, в молекулах которых хотя бы один из атомов углерода при связи  $C=C$  имеет два одинаковых заместителя, не имеют *цис-транс*-изомеров. Например, углеводород  $(CH_3)_2C=CHCH_3$  не имеет геометрических изомеров.

Появление у алкенов, в отличие от алканов, геометрической изомерии связано с невозможностью свободного вращения групп атомов вокруг двойной связи  $C=C$ : в процессе такого вращения нарушилось бы перекрывание *p*-орбиталей, т. е. произошел бы разрыв  $\pi$ -связи. Таким образом, *цис*-изомер не может превратиться в *транс*-изомер без дополнительных затрат энергии. *Цис*- и *транс*-изомеры, в отличие от конформеров алканов, устойчивы и представляют собой разные вещества, которые отличаются друг от друга свойствами.

Для того чтобы назвать алкен, необходимо:

1. В качестве главной выбрать самую длинную углеводородную цепь, которая содержит *двойную связь* и имеет наибольшее число заместителей.

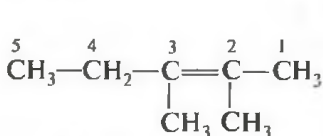
2. Пронумеровать атомы углерода в цепи, начиная с того конца, к которому ближе двойная связь. Если она в центре цепи, то нумерацию начинают с того конца, к которому ближе разветвление.

3. Цифрами указать номера атомов углерода, с которыми связаны заместители, затем назвать их.

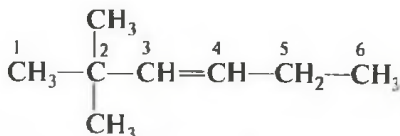
4. Назвать главную цепь.

5. Цифрой указать номер атома углерода, от которого отходит двойная связь.

Например:

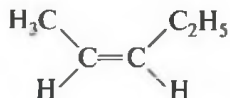


2,3-диметилпентен-2

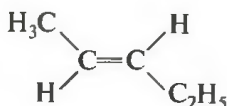


2,2-диметилгексен-3

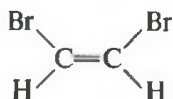
Названия геометрических изомеров имеют приставки *цис*- или *транс*-. Например:



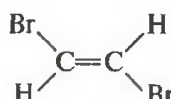
*цис*-пентен-2



*транс*-пентен-2

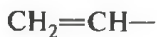


*цис*-1,2-дибромэтен



*транс*-1,2-дибромэтен

Алкены, подобно алканам, образуют радикалы (непредельные) общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ , простейшие из которых имеют тривиальные названия:



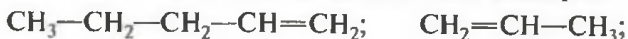
винил



аллил

## ? Задания

1. Выпишите формулы: а) homologов; б) изомеров.



Назовите все вещества.

2. Для вещества, имеющего строение  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3$ ,  

$$|$$
  
 $\text{CH}_3$

составьте структурные формулы: а) homologа; б) изомера, отличающегося строением углеродной цепи; в) изомера, отличающегося положением двойной связи. Назовите все вещества.

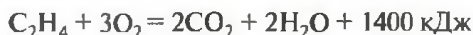
3. Напишите структурные формулы всех изомерных алкенов, относительная молекулярная масса которых равна относительной молекулярной массе гидроксида калия. Назовите все вещества.

■ Т 4. *Цис-транс*-изомеры имеются у вещества



■ Напишите структурные формулы этих изомеров.

5. По термохимическому уравнению



рассчитайте количество теплоты, выделяемой при сгорании: а) 5,6 л (н. у.) этилена; б) 0,2 моль этилена; в)  $1,2 \cdot 10^{24}$  молекул этилена.

## § 12. Физические и химические свойства алкенов

### Физические свойства

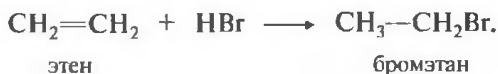
По своим физическим свойствам алкены близки к алканам, так как их молекулы тоже практически неполярны. Как и в гомологическом ряду алканов, первые представители алкенов — этен, пропен и бутены — при обычных условиях газы,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{—C}_{17}\text{H}_{34}$  — бесцветные жидкости, высшие алкены, начиная с  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$  — твердые вещества. Как и алканы, алкены нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях. По сравнению с алканами алкены имеют более низкие температуры плавления и кипения. Так, температура кипения этана равна  $-89^\circ\text{C}$ , а этилена —  $-103^\circ\text{C}$ .

### Химические свойства

В отличие от алканов, для алкенов наиболее характерны *реакции присоединения*, многие из которых протекают по ионному механизму. Они сопровождаются разрывом  $\pi$ -связей и образованием новых  $\sigma$ -связей.

#### Реакции присоединения

**Гидрогалогенирование.** *Гидрогалогенирование* — это реакция присоединения галогеноводородов, сопровождающаяся образованием галогеналканов:



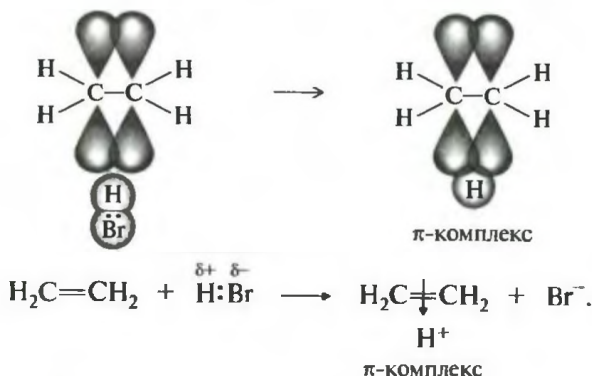
Способность галогеноводородов к присоединению определяется значением энергии связи  $\text{H}-\text{Г}$ :



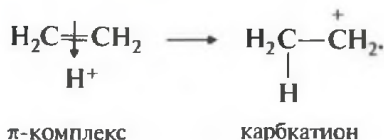
Легкость присоединения возрастает

На примере взаимодействия бромоводорода с этиленом рассмотрим механизм реакции присоединения.

На первой стадии полярная молекула  $\text{HBr}$  приближается к двойной связи этилена положительным концом своего диполя.  $\pi$ -Электроны углеводорода притягивают положительно заряженный атом водорода и отталкивают отрицательно заряженный атом брома. В результате общая электронная пара полностью переходит к атому брома, а катион водорода взаимодействует с  $\pi$ -электронами этилена, образуя неустойчивую промежуточную частицу —  $\pi$ -комплекс:



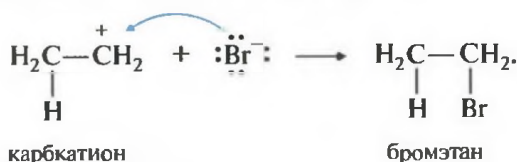
На второй стадии катион водорода притягивает пару электронов  $\pi$ -связи и образует за счет нее  $\sigma$ -связь с одним из ненасыщенных атомов углерода, а соседний атом углерода, лишившись электронов, приобретает положительный заряд. Таким образом происходит *гетеролитический разрыв  $\pi$ -связи* и образование карбкатиона:



Ионы, в которых положительный заряд находится на атоме углерода, называют карбкатионами.



На завершающей третьей стадии карбокатион (химически он очень активен) быстро реагирует с анионом брома, образуя вторую  $\sigma$ -связь за счет электронной пары брома:



Следовательно, реакция присоединения галогеноводородов к алкенам протекает по ионному механизму.

Ионные реакции подразделяют на *нуклеофильные* и *электрофильные*. Это зависит от природы реагента. Различают два типа реагентов: нуклеофильные (*нуклеофилы*) и электрофильные (*электрофилы*).

**Нуклеофил** («любитель положительного заряда») — *частица, имеющая неподеленную электронную пару*, которую она может предоставить на образование связи. Нуклеофильными свойствами обладают анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и др.), а также молекулы, содержащие атом с неподеленной электронной парой ( $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ ,  $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ ,  $\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$ ) или кратные связи.

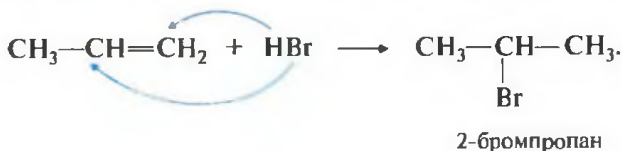
**Электрофил** («любитель электронов») — *частица, имеющая вакантную (свободную) валентную орбиталь*, которая может быть использована для образования связи. Электрофилы — это чаще всего катионы, например  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{Cl}^+$ , а также некоторые молекулы:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  и др.

В реакции бромоводорода с этиленом принимает участие электрофильная частица — катион водорода  $\text{H}^+$ , поэтому данная реакция является реакцией *электрофильного присоединения*. Для обозначения таких реакций используют символ  $A_E$  (от англ. addition electrophilic).

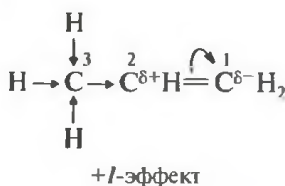
По такому же механизму присоединяются к двойной связи и многие другие вещества.

Пропен и последующие углеводороды ряда этилена реагируют с галогеноводородами согласно *правилу В. В. Марковникова*.

*Атом водорода присоединяется к более гидрированному, а атом галогена — к менее гидрированному атому углерода при двойной связи:*



Для объяснения правила Марковникова рассмотрим распределение электронной плотности в пропене, молекула которого содержит атомы углерода в состоянии  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизации. Тип гибридизации влияет на электроотрицательность атома углерода. Электроотрицательность  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода (2,69) выше, чем  $sp^3$ -гибридизованного (2,50), поэтому электронная плотность простой связи C—C смещается от атома углерода метильной группы ( $C_{sp^3}$ ) к атому углерода при двойной связи ( $C_{sp^2}$ ). Вследствие этого электроны  $\pi$ -связи как более подвижные сдвигаются к крайнему, более гидрированному атому углерода. Смещение  $\pi$ -электронов принято обозначать изогнутой стрелкой:



В результате такого сдвига первый атом углерода приобретает частичный отрицательный заряд, а второй — частичный положительный, поэтому в молекуле пропена, в отличие от этена, двойная связь — ковалентная полярная.

Такое распределение зарядов благоприятствует присоединению атома водорода к тому атому углерода, который имеет частичный отрицательный заряд, а атома галогена — к тому, на котором частичный положительный заряд.

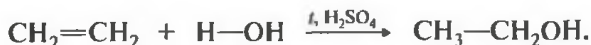


**Владимир Васильевич Марковников  
(1837—1904)**

Русский химик-органик. Профессор Казанского, а затем Московского университетов, ученик А. М. Бутлерова. Научные исследования посвящены теоретической органической химии, органическому синтезу и нефтехимии. Сформулировал правила о направлении реакций отщепления, замещения, присоединения по двойной связи в зависимости от химического строения. Исследовал состав нефти, заложив основы нефтехимии как самостоятельной науки. Открыл в бакинской нефти новый класс органических веществ — нафты (циклопарафины). Впервые изучил превращение нафтеное в ароматические углеводороды.

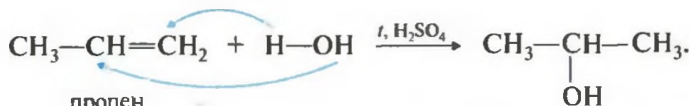
Атомы и группы атомов, от которых электронная плотность  $\pi$ -связи смещается в сторону атома углерода, обладают *положительным индуктивным эффектом (+I-эффект)*. Такой эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  и др.). С увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале положительный индуктивный эффект увеличивается.

**Гидратация.** Реакция гидратации — это присоединение воды. Она протекает при нагревании в присутствии серной или фосфорной кислот, при этом образуются спирты:



этиловый спирт

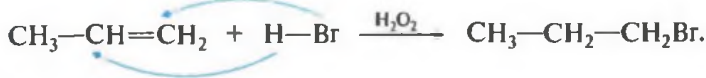
Присоединение воды к несимметричным алкенам также идет по правилу Марковникова:



изопропиловый спирт

В некоторых случаях возможны *отклонения от правила Марковникова*.

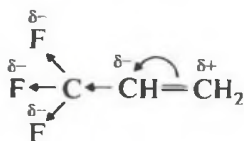
1. Присоединение бромоводорода к несимметричным алкенам в присутствии пероксидов ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) идет против правила Марковникова:



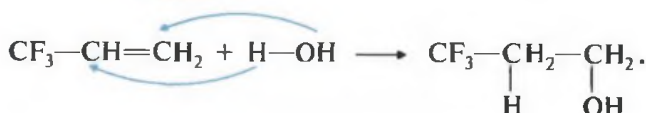
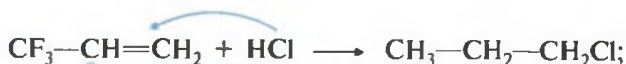
Изменение направления реакции присоединения в присутствии пероксидов называют *пероксидным эффектом*. Он объясняется различием механизмов реакций: присоединение по правилу Марковникова происходит по ионному механизму, а присоединение против правила Марковникова — по свободнорадикальному.

2. Правило Марковникова не выполняется для производных алкенов, в молекулах которых имеются электроотрицательные атомы, проявляющие отрицательный индуктивный эффект ( $-I$ -эффект). Например, в молекуле трифторпропена электронная плотность в группе  $\text{CF}_3$  смещена к атомам фтора. Для компенсации возник-

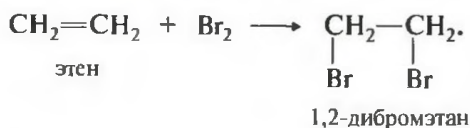
шего положительного заряда углерод  $\text{CF}_3$ -группы оттягивает на себя  $\pi$ -электроны двойной связи и вызывает ее поляризацию в указанном на схеме направлении:



В этом случае частичный отрицательный заряд получает тот атом углерода, при котором меньше атомов водорода, поэтому реакция идет против правила Марковникова:



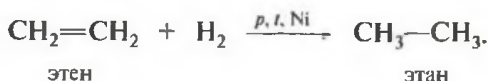
**Галогенирование.** Реакция галогенирования — это присоединение галогенов к алкенам с образованием дигалогенопроизводных (дигалогеналканов). Например, если этилен при обычных условиях пропускать через бромную воду или через раствор брома в органическом растворителе, то окраска брома быстро исчезает, так как бром вступает в реакцию, образуя бесцветную тяжелую жидкость 1,2-дибромэтан:



Таким образом можно выделить алкены из их смесей с предельными углеводородами, которые не реагируют с бромной водой.

Обесцвечивание раствора брома — качественная реакция на двойную связь.

**Гидрирование.** Гидрирование — это присоединение водорода к алкенам. В результате этой реакции происходит насыщение атомов углерода водородом до предела — образуются предельные углеводороды. Реакция гидрирования протекает при умеренном нагревании, повышенном давлении и в присутствии металлических катализаторов (Pt, Pd или Ni):



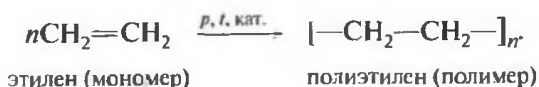
При более высокой температуре на тех же катализаторах могут протекать процессы дегидрирования:



**Реакция полимеризации.** К реакциям присоединения можно отнести и полимеризацию алкенов.

**Полимеризация** — процесс последовательного соединения одинаковых молекул исходного вещества (мономера) друг с другом, протекающий за счет разрыва  $\pi$ -связей и не сопровождающийся выделением побочного продукта. При этом образуются макромолекулы полимера, состоящие из большого числа повторяющихся элементарных (структурных) звеньев.

Полимеризация может быть вызвана нагреванием, высоким давлением, облучением, действием катализаторов и другими факторами. Упрощенно уравнение этой реакции записывают в виде краткой схемы:

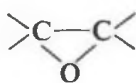


В левой части схемы  $n$  — коэффициент, который показывает, сколько молекул этилена вступило в реакцию, а в правой части  $n$  — индекс, показывающий, сколько звеньев  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  содержится в молекуле полиэтилена ( $n$  может принимать значения до нескольких тысяч). Это число называют *степенью полимеризации*.

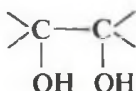
Процесс полимеризации алкенов открыт А. М. Бутлеровым.

## Реакции окисления

Окисление алкенов, в отличие от окисления алканов, протекает легко и в зависимости от окислителя и условий реакции сопровождается разрывом либо только  $\pi$ -связи, либо  $\pi$ - и  $\sigma$ -связей одновременно. Возможными продуктами (если это не реакция горения) являются кислородсодержащие соединения:



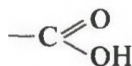
эпоксиды



двухатомные  
спирты (гликоли)



альдегиды  
или кетоны

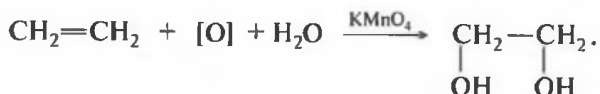


карбоновые  
кислоты

**Окисление перманганатом калия.** При пропускании этилена через нейтральный или слабощелочной раствор перманганата калия

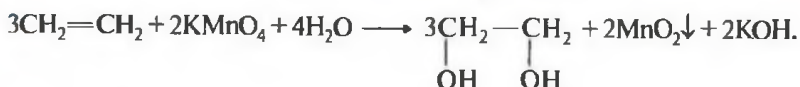
$\text{KMnO}_4$  в молекуле этилена разрывается только  $\pi$ -связь, и оба атома углерода присоединяют по одной гидроксильной группе. Продуктом реакции является двухатомный спирт — *этиленгликоль*. Фиолетовый раствор перманганата калия при этом быстро обесцвечивается, и появляется бурый осадок оксида марганца(IV). Данная реакция, как и обесцвечивание бромной воды, является качественной реакцией на алкены.

В уравнениях реакций с участием органических веществ принято окислитель условно обозначать символом  $[\text{O}]$ , восстановитель — символом  $[\text{H}]$ :

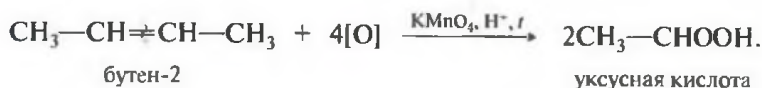


Эта реакция была открыта в 1888 г. и названа по имени открывшего ее русского химика *реакцией Вагнера*.

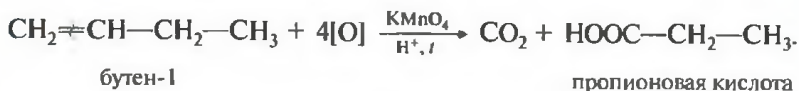
Приведем и полное уравнение этой реакции:



При окислении алкенов кипящим концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$  в кислотной среде (жесткое окисление) происходит разрыв  $\pi$ - и  $\sigma$ -связей с образованием кетонов, карбоновых кислот или оксида углерода(IV):



Эту реакцию применяют для определения *положения двойной связи* в молекуле исходного алкена по продуктам окисления. Например, если при окислении некоторого алкена получены оксид углерода(IV) и пропионовая кислота, то это означает, что окислялся бутен-1, а не бутен-2:



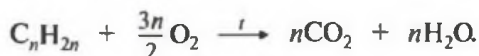
**Горение.** На воздухе алкены, как и другие углеводороды, горят с образованием оксида углерода(IV) и воды:



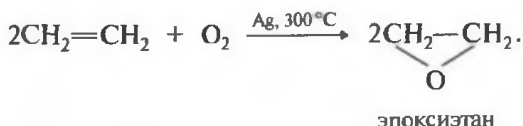


В смеси с кислородом или воздухом этилен образует *взрывоопасную смесь*.

Горение алкенов выражают уравнением в общем виде:



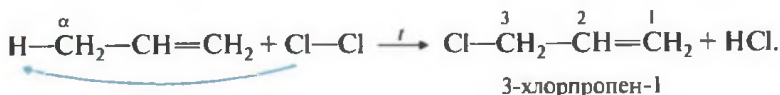
**Каталитическое окисление.** В присутствии катализатора — мелкодисперсного серебра — этилен окисляется кислородом воздуха, образуя эпоксиэтан (органическое вещество, относится к классу эпоксидов):



Эпоксиэтан — весьма реакционноспособное соединение, поэтому его широко используют в промышленности для получения синтетических волокон и каучуков, пластмасс, растворителей, моющих средств, этиленгликоля, эпоксидных смол и других веществ.

### Реакции замещения

Алкены могут вступать и в реакции замещения, например с хлором при нагревании. Наиболее легко замещается галогенами водород у первого атома углерода, считая от двойной связи ( $\alpha$ -положение):



## ? Задания

1. Легче воздуха

- а) пропан   б) пропилен   в) бутан   г) этилен

2. Этилен реагирует с каждым веществом набора

- а)  $Br_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$    в)  $HCl$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$   
б)  $H_2O$ ,  $Br_2$ ,  $O_2$    г)  $Cl_2$ ,  $N_2$ ,  $KMnO_4$  (p-p)

Напишите уравнения реакций этилена с веществами этого набора, укажите условия их протекания.

3. В цилиндре имеется смесь этилена, этана и углекислого газа. Укажите, какими веществами необходимо подействовать на эту смесь, чтобы выделить этан.

4. При сгорании углеводорода количеством вещества 0,1 моль образовалось 0,3 моль оксида углерода(IV). Плотность углеводорода равна 1,88 г/л (н. у.). Выведите молекулярную формулу данного углеводорода и назовите его.

5. Смесь этана и этилена объемом 4 л (н. у.) пропустили при обычных условиях через бромную воду. Образовалось 3,76 г продукта. Рассчитайте массовую долю (в %) этана в исходной смеси.

6. Для полного гидрирования 5 г алкена необходимо 2 л водорода (н. у.). Установите алкен, если известно, что он имеет *цис-транс*-изомеры.

## § 13. Получение и применение этиленовых углеводов

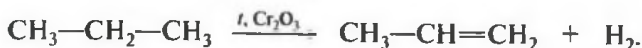
В отличие от предельных углеводов алкены в природе встречаются редко, что обусловлено их высокой химической активностью. Исходными веществами для получения алкенов служат предельные углеводороды и некоторые их производные. Разработано много способов получения алкенов.

### Промышленные методы получения

♦ *Термический крекинг алканов*, входящих в состав нефти. При этом, как вам известно, образуется смесь алканов и алкенов меньшей молекулярной массы. Например, крекингом октана получают смесь бутана и бутена:



♦ *Дегидрирование алканов:*

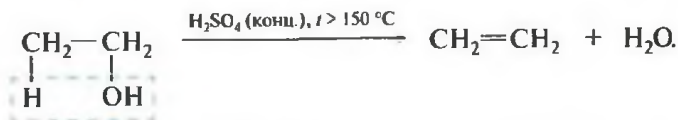


### Лабораторные методы получения

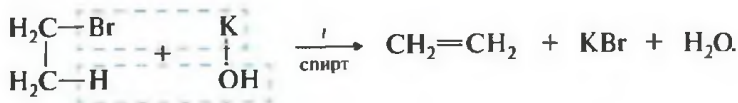
В лабораторных условиях алкены получают с помощью *реакций элиминирования (отщепления)*. В этих реакциях от двух соседних атомов углерода отщепляются атомы или группы атомов, а между атома-

ми углерода образуется  $\pi$ -связь. При элиминировании атомы углерода переходят из  $sp^3$ - в  $sp^2$ -гибридное состояние.

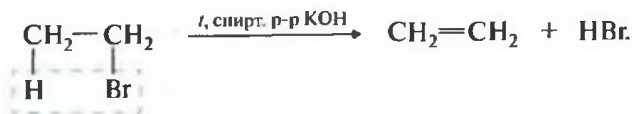
♦ **Дегидратация спиртов.** Отщепление воды происходит при нагревании спиртов с концентрированной серной кислотой (водоотнимающее средство) до температуры выше  $150^\circ\text{C}$ :



♦ **Дегидрогалогенирование моногалогенопроизводных.** Отщепление галогеноводорода происходит при нагревании галогеналканов с концентрированным спиртовым раствором щелочи:

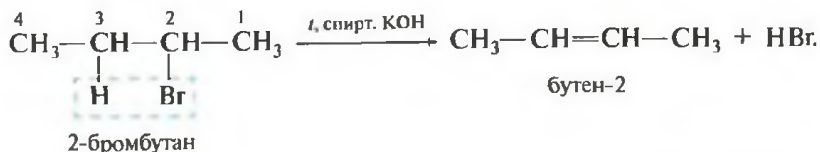
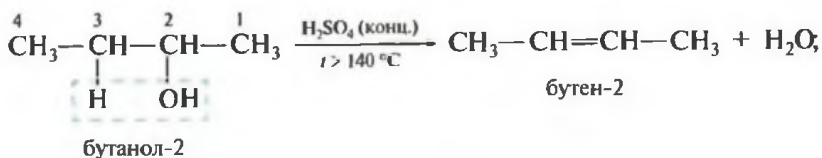


Возможна и другая форма записи этого уравнения:



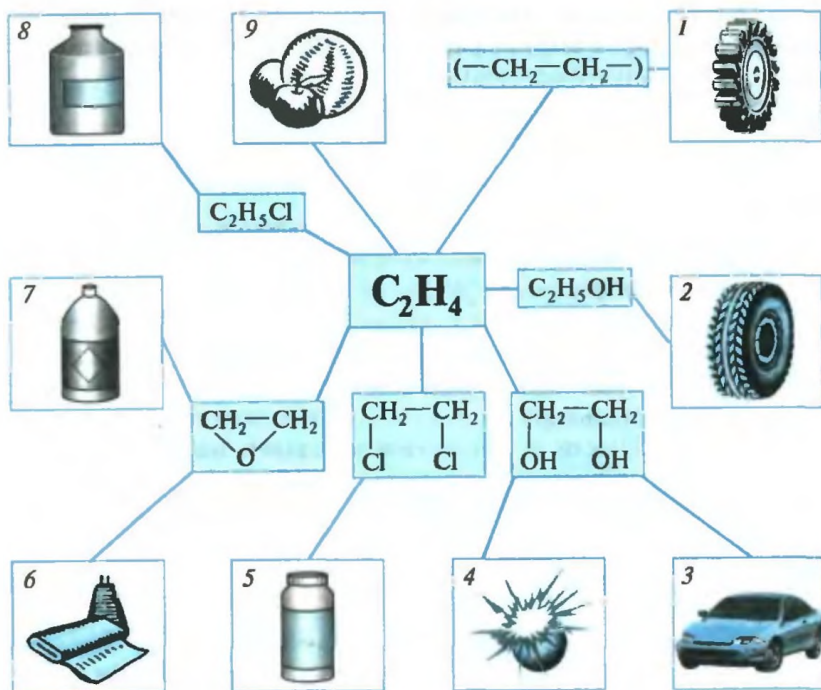
Направление реакций элиминирования определяется **правилом Зайцева**.

**В реакциях дегидратации и дегидрогалогенирования атом водорода отщепляется преимущественно от наименее гидрированного атома углерода:**



Эта закономерность была открыта в 1875 г. русским химиком А. М. Зайцевым.





**Рис. 11.** Применение этилена и его производных

*для получения:* 1 — пластмасс; 2 — синтетического каучука; 3 — антифризов; 4 — взрывчатых веществ; 5 — растворителей; 6 — синтетических волокон; 7 — моющих средств; 8 — анестезирующих средств;

*в качестве:* 9 — средства для ускорения созревания овощей и фруктов

лите, какие объемы этилена и хлороводорода потребуются, если выход продукта составляет 90%.

6. Этилен впервые был получен Беккером (1860) при нагревании смеси серной кислоты и винного (этилового) спирта. Найдите, какой объем (н. у.) этилена можно получить из  $400\text{ см}^3$  раствора ( $\rho = 0,8\text{ г/см}^3$ ) с массовой долей этилового спирта 95%.

## § 14. Алкадиены

Известны углеводороды не только с одной, но и с двумя двойными связями. Поскольку появление в молекуле углеводорода одной двойной связи вызывает уменьшение числа атомов водорода на два

( $C_nH_{2n}$  — алкены), то при образовании второй двойной связи произойдет потеря еще двух атомов водорода. Следовательно, общая формула алкадиенов



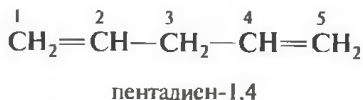
**Алкадиены (диеновые углеводороды)** — это непредельные углеводороды, в молекулах которых имеются две двойные связи и состав которых выражается общей формулой  $C_nH_{2n-2}$ .

По систематической номенклатуре диеновые углеводороды называют так же, как и этиленовые, но только вместо суффикса **-ен** употребляют **-диен**. Например:

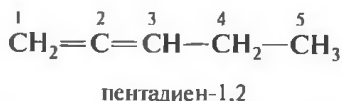


В зависимости от взаимного расположения двойных связей в молекуле различают алкадиены:

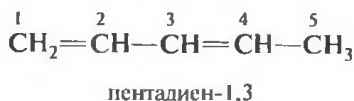
♦ с **изолированными связями** (двойные связи разделены двумя или более одинарными связями)



♦ с **кумулированными связями** (две двойные связи располагаются рядом)



♦ с **сопряженными связями** (две двойные связи разделены одной одинарной связью)



Наибольшее практическое значение имеют алкадиены с сопряженными связями.



## Электронное строение молекулы бутадиена-1,3

В молекуле бутадиена-1,3 все атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. При перекрывании гибридные орбитали образуют  $\sigma$ -связи. Негибридные  $p$ -орбитали каждого атома углерода перпендикулярны плоскости, в которой расположены  $\sigma$ -связи, и параллельны друг другу, что создает условия для их взаимного перекрывания. Перекрываются не только орбитали первого ( $C_1$ ) и второго ( $C_2$ ), третьего ( $C_3$ ) и четвертого ( $C_4$ ) атомов углерода, но и частично орбитали *второго* ( $C_2$ ) и *третьего* ( $C_3$ ) атомов. При перекрывании четырех  $p$ -орбиталей в молекуле бутадиена образуются не *отдельные*  $\pi$ -связи, а единое *общее*  $\pi$ -электронное облако (рис. 12).

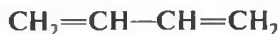
**Образование в молекуле единого электронного облака в результате взаимодействия негибридных  $p$ -орбиталей называют сопряжением\*.**

Особенность сопряженной электронной системы заключается в том, что в химических реакциях она ведет себя как *единое целое*.

Сопряжение связей изображают пунктиром:



В результате сопряжения связи  $C_1-C_2$  и  $C_3-C_4$  *удлиняются* по сравнению с обычной двойной связью в этилене (0,134 нм), а центральная связь  $C_2-C_3$  *укорачивается* по сравнению с одинарной связью в этане (0,154 нм). Поэтому три связи, соединяющие атомы углерода, нельзя отнести ни к истинно простым, ни к истинно кратным. Но обычно при написании формулы бутадиена сопряжение связей принято не показывать:



Особенность строения алкадиенов с сопряженными связями определяет их реакционную способность.

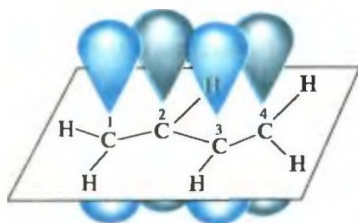


Рис. 12. Схема образования общего  $\pi$ -электронного облака в молекуле бутадиена-1,3

\* Сопряженный — взаимно связанный.

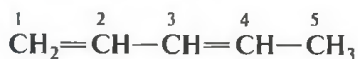
## Изомерия и номенклатура

При составлении названия алкадиена главную цепь выбирают так, чтобы в нее входили обе двойные связи. При нумерации атомы углерода, образующие двойные связи, должны получить наименьшие номера.

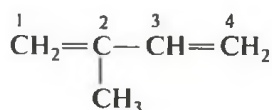
Для диенов характерны те же виды изомерии, что и для алкенов.

*Структурная изомерия*

- Изомерия углеродного скелета (начиная с  $C_5H_8$ ):

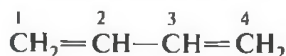


пентадиен-1,3

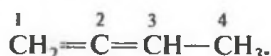


2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)

- Изомерия положения двойных связей:

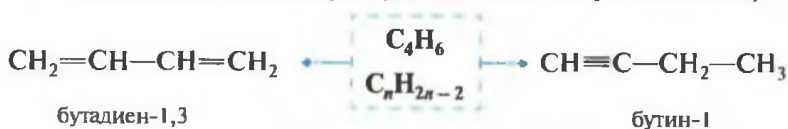


бутадиен-1,3



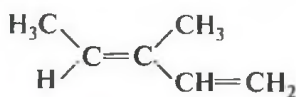
бутадиен-1,2

- Межклассовая изомерия (алкадиены изомерны алкинам):

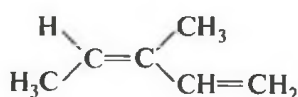


*Пространственная изомерия*

- Цис-транс-изомерия



цис-3-метилпентадиен-1,3



транс-3-метилпентадиен-1,3

## § 15. Отдельные представители алкадиенов

Важное промышленное значение имеют *дивинил* и *изопрен* (табл. 9). Они служат сырьем для получения синтетического каучука.

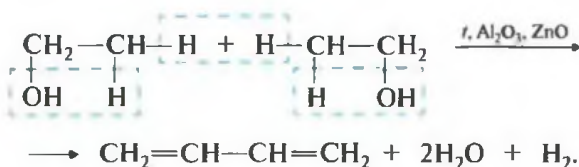
### Способы получения

В промышленности *дивинил* получают дегидрированием и дегидратацией этилового спирта (*реакция Лебедева*).

Сравнение дивинила и изопрена

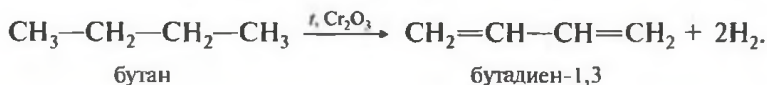
Формула	Название		Физические свойства
	международное	тривиальное	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутадиен-1,3	Дивинил	Газ, $t_{\text{кип}} = -5^\circ\text{C}$
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	2-Метил- бутадиен-1,3	Изопрен	Легкокипящая жидкость

В 1932 г. академик С. В. Лебедев разработал каталитический способ получения бутадиена-1,3 из этилового спирта:



В настоящее время наиболее распространенным способом получения алкадиенов является *дегидрирование алканов*, которые содержатся в нефтяных газах и образуются при крекинге — переработке нефти

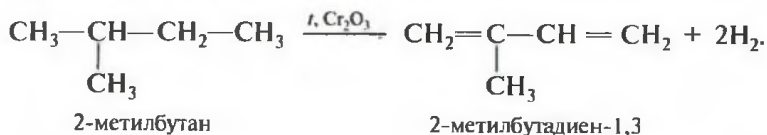
*Бутадиен-1,3* получают дегидрированием бутана. Для этой цели бутан пропускают над нагретым катализатором:



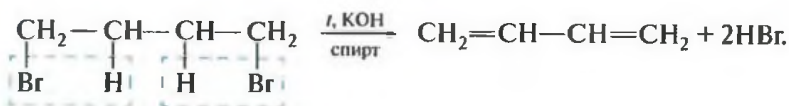
**Сергей Весильевич Лебедев**  
(1874—1934)

Русский химик, академик. Основные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрированию непредельных соединений. В 1928 г. получил синтетический каучук полимеризацией бутадиена-1,3 под действием натрия. Под руководством С. В. Лебедева был построен первый в нашей стране завод синтетического каучука.

Для получения *изопрена* дегидрируют 2-метилбутан:



В лабораторных условиях сопряженные диены можно получить дегидрогалогенированием 1,4-дигалогеналканов при нагревании с концентрированным спиртовым раствором щелочи:



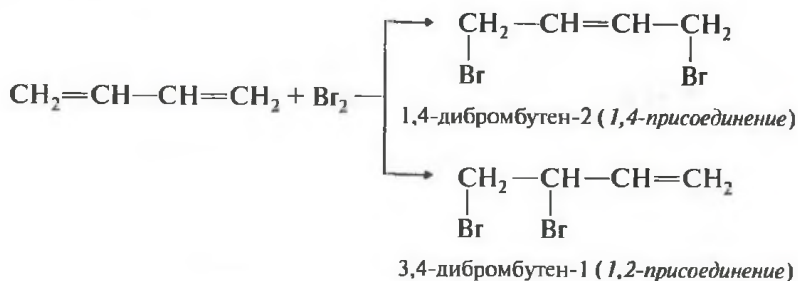
## Химические свойства

Алкадиены, будучи непредельными соединениями, вступают в те же реакции, что и алкены: в реакции *присоединения*, *полимеризации* и *окисления*. Реакция присоединения протекает ступенчато, т. е. сначала присоединяется одна молекула реагента, а затем вторая. Особенность диенов состоит в том, что на первой ступени реакции присоединения могут протекать в двух направлениях:

- ♦ в концевые положения (*1,4-присоединение*) с образованием новой двойной связи в центре молекулы (между вторым и третьим атомами углерода); в этом случае две двойные связи реагируют как единое целое;

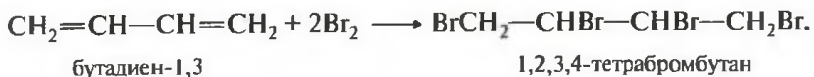
- ♦ к одной из двойных связей (*1,2-присоединение*); в этом случае алкадиен ведет себя подобно алкену.

Например:



Соотношение продуктов зависит от природы реагента и условий реакции, прежде всего от температуры и растворителя.

При избытке галогена молекула диена способна присоединить две молекулы галогена, образуя тетрагалогенопроизводное:



*Полимеризация диеновых углеводородов приводит к образованию полимеров, обладающих высокой эластичностью и напоминающих природный каучук. Получение синтетических каучуков — основная область применения бутадиена и изопрена. Так, при полимеризации бутадиена-1,3, которая протекает как 1,4-присоединение, получают бутадиеновый каучук:*



## Задания

1. Для диеновых углеводородов *не характерна* реакция
- |                 |                             |
|-----------------|-----------------------------|
| а) гидрирования | в) гидрогалогенирования     |
| б) горения      | г) галогенирования на свету |

Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что во взаимодействие вступают реагенты количеством вещества 1 моль. Назовите продукты реакций.

- Т 2. Коэффициент перед формулой кислорода в уравнении реакции полного сгорания бутадиена равен

- а) 11                      б) 10                      в) 5                      г) 13

3. В реакцию с 2,8 л бутадиена может вступить водород объемом
- а) 5,6 л                      б) 11,2 л                      в) 33,6 л                      г) 44,8 л

4. Вычислите объем этилового спирта ( $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$ ), необходимого для получения 162 г бутадиена-1,3, если выход продукта реакции равен 75%.

## § 16. Натуральный и синтетический каучуки

### Натуральный (природный) каучук

В XVI в. испанцы, высадившиеся в Южной Америке, обратили внимание на мячи, которыми играли индейцы. Эти мячи были изготовлены из неизвестного в Европе упругого и пластичного вещества, добываемого индейцами из млечного сока южно-американского дерева — гевеи. Индейцы изготавливали из этого вещества водонепроницаемую обувь или обрабатывали им ткань, чтобы сделать ее непромо-

каемой. Сок гевеи местные жители называли «каучу», отсюда и возникло название — каучук.

Натуральный каучук содержится в млечном соке (*латексе*) некоторых растений. Больше всего его выделяют из сока гевеи, родиной которой является Бразилия. Изучение свойств каучука показало, что при нагревании без доступа воздуха он разлагается с образованием маслянистого вещества — изопрена. А при полимеризации изопрена получался каучук. На основании этих данных был сделан вывод, что *макромолекулы натурального каучука состоят из остатков молекул изопрена*.

Процесс полимеризации изопрена можно выразить схемой:



натуральный каучук (*цис*-полиизопрен)  
(стереорегулярное строение)

В макромолекуле натурального каучука метиленовые группы  $-\text{CH}_2-$  всех элементарных звеньев расположены *по одну сторону от двойной связи*, т. е. находятся в *цис*-положении. Такое пространственное строение молекул полимеров называют *стереорегулярным*. Особенность строения молекул придает натуральному каучуку стойкость к износу и *эластичность* — способность растягиваться и сжиматься под действием внешней нагрузки, а после снятия ее восстанавливать прежнюю форму.

Но натуральный каучук эластичен лишь в узком интервале температур. При температуре выше  $40^\circ\text{C}$  он становится мягким и липким, а на холоде — хрупким и твердым.

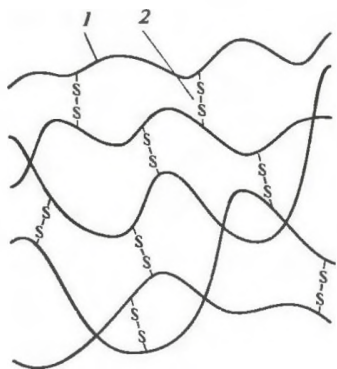
## Вулканизация каучука

Для улучшения качества натуральный каучук подвергают *вулканизации*. С этой целью его нагревают с серой и различными наполнителями (сажа, мел, красители и др.). В процессе вулканизации атомы серы присоединяются к молекулам каучука по месту разрыва *некоторых* двойных связей и как бы «сшивают» молекулы друг с другом дисульфидными мостиками (рис. 13). Продуктом вулканизации каучука является *резина*, которая прочнее каучука, более устойчива к истиранию и изменению температуры, обладает повышенной стойкостью к действию органических растворителей.



Если вулканизацию проводить с большим количеством серы, чем ее требуется для образования резины, то количество дисульфидных мостиков увеличится и эластичность материала пропадет, он станет твердым — получится *эбонит*, который долгое время использовали как электроизолятор (сейчас его потеснили разнообразные пластмассы).

Натуральный каучук (в виде резины) идет на изготовление камер и покрышек для автомобилей, самолетов, мотоциклов, тракторов, велосипедов, а также на производство обуви, игрушек и т. д.

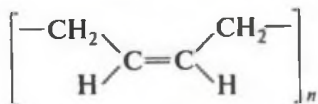


**Рис. 13.** Схема строения вулканизированного каучука:  
1 — макромолекулы каучука;  
2 — дисульфидные мостики

## Синтетические каучуки

В течение долгого времени использовали только натуральный каучук, которым располагают немногие страны. С бурным ростом промышленного производства и автомобилестроения в начале XX в. потребность в каучуке возросла. Это поставило перед учеными задачу синтеза этого вещества. Пионером в организации промышленного производства синтетического каучука была наша страна.

Впервые бутадиеновый синтетический каучук, нашедший промышленное применение, был получен в начале 30-х гг. прошлого столетия С. В. Лебедевым. Но этот каучук уступал натуральному по эластичности, износостойкости, так как не обладал стереорегулярностью. В настоящее время найдены катализаторы, которые позволяют получать каучуки стереорегулярного строения, например:



*цис*-полибутадиен  
(синтетический каучук стереорегулярного строения)

Они по ряду свойств даже превосходят природный каучук, который ранее считался незаменимым материалом.

Свойства синтетических каучуков и резины, получаемой на их основе, зависят от вида мономеров, из которых синтезированы каучуки. Так, на основе бутадиенового каучука получают резину, которую используют в изделиях массового назначения (шины, защит-

ные оболочки кабелей и проводов и т. д.). Полимеризацией хлоропрена получают хлоропреновый каучук:



2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)

хлоропреновый каучук

Резина на его основе обладает бензо-, масло- и теплостойкостью, негорючестью.

По мере изучения органической химии вы будете знакомиться с другими мономерами, которые используют для получения синтетических каучуков.

## ? Задания

1. Основным продуктом разложения натурального каучука является

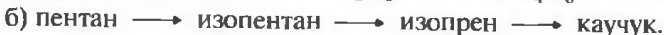
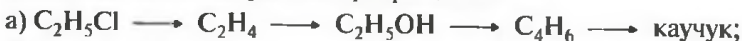
- а) бутан      б) пентен      в) дивинил      г) изопрен

Напишите схему процесса его полимеризации.

2. Каучук образует вязкий раствор в

- а) воде      б) бензине      в) серной кислоте      г) растворе щелочи

3. Осуществите следующие превращения:

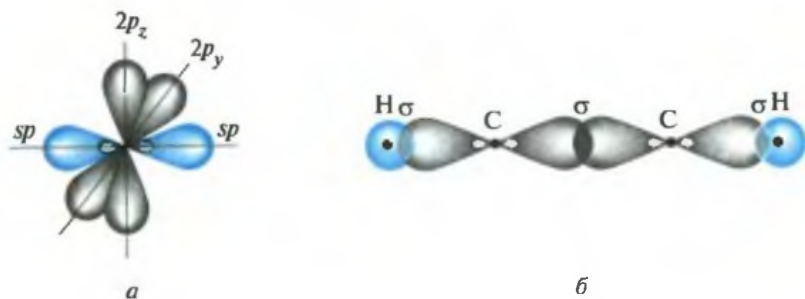


Укажите условия протекания реакций.

4. Полимеризацией хлорпроизводного некоего диенового углеводорода получают каучук, характеризующийся высокой устойчивостью к действию света, теплоты и растворителей. Найдите молекулярную формулу этого хлорпроизводного, если известно, что массовые доли элементов в нем составляют: С — 54,24%; Н — 5,65%; Cl — 40,11%. Относительная плотность его паров по водороду равна 44,25. Назовите это вещество.

## § 17. Алкины. Электронное и пространственное строение ацетилена

*Алкины* — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна тройная связь  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Простейший представитель этого класса — ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , поэтому алкины также называют *ацетиленовыми* углеводородами.

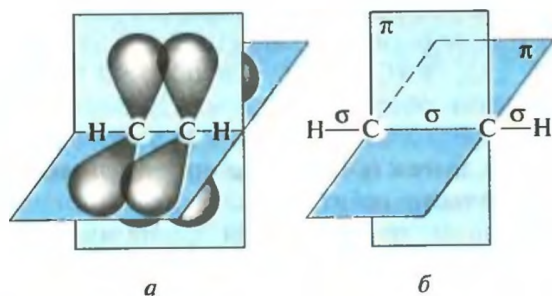


**Рис. 14.** Образование  $\sigma$ -связей в молекуле ацетилена: *а* — две  $sp$ -гибридные и две негибридные  $2p$ -орбитали атома углерода; *б* — образование  $\sigma$ -связей

Атомы углерода, образующие тройную связь, находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации. В этом случае смешиваются одна  $s$ - и одна  $p$ -орбиталь. Образующиеся две одинаковые  $sp$ -гибридные орбитали располагаются под углом  $180^\circ$  друг к другу (лежат на одной прямой). Оставшиеся негибридные  $2p$ -орбитали перпендикулярны этой прямой и друг другу (рис. 14, *а*).

В молекуле ацетилена  $sp$ -гибридные орбитали атомов углерода перекрываются, образуя  $\sigma$ -связь C—C. Оставшиеся гибридные орбитали атомов углерода образуют две  $\sigma$ -связи C—H, перекрываясь с  $s$ -орбиталями атомов водорода. Итак, в молекуле ацетилена три  $\sigma$ -связи (рис. 14, *б*).

Две негибридные  $2p$ -орбитали одного атома углерода перекрываются с двумя  $2p$ -орбиталями второго атома. В результате их бокового перекрывания образуются две  $\pi$ -связи, которые располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 15). Следовательно,



**Рис. 15.** Образование  $\pi$ -связей в молекуле ацетилена: *а* — боковое перекрывание  $2p$ -орбиталей; *б* — взаимное расположение плоскостей  $\pi$ -связей

в молекуле ацетилена между атомами углерода имеется тройная связь, состоящая из одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей:



Поскольку атомы углерода и водорода лежат на одной прямой, то молекула имеет *линейное* строение. Линейное расположение групп атомов, связанных с атомами углерода при тройной связи, *исключает* для алкинов возможность *цис-транс*-изомерии.

Образование третьей связи вызывает дальнейшее сближение атомов углерода: длина тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  составляет 0,120 нм, что меньше длины как одинарной, так и двойной связи. На моделях это показывают еще большим сплющиванием шариков, изображающих атомы углерода (рис. 16). С уменьшением длины связи ее энергия увеличивается, она равна 828 кДж/моль.

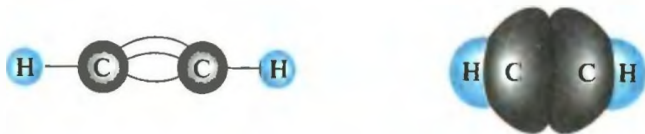


Рис. 16. Модели молекулы ацетилена

Тройная связь имеет некоторые *особенности*.

1.  $\pi$ -Электронные облака в молекулах алкинов более компактны, чем в молекулах алкенов, значит тройная связь менее поляризуема, обладает малой длиной, но достаточно высокой прочностью. По этой причине алкины, несмотря на большую ненасыщенность, *менее активно*, чем алкены, вступают в реакции *присоединения* и *окисления*.

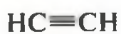
2. В молекулах ацетилена и его гомологов, содержащих тройную связь в конце цепи, *полярность связи*  $\text{C}-\text{H}$  ( $\equiv\text{C} \leftarrow \text{H}$ ) *повышена* по сравнению с алканами и алкенами, поскольку атом углерода в состоянии  $sp$ -гибридизации наиболее электроотрицателен: ( $\text{ЭО}(\text{C}_{sp}) = 2,75$ ;  $\text{ЭО}(\text{C}_{sp^2}) = 2,69$ ;  $\text{ЭО}(\text{C}_{sp^3}) = 2,50$ ). Рост электроотрицательности обусловлен тем, что  $2s$ -электроны атома углерода расположены ближе к ядру, чем  $2p$ -электроны. При переходе от  $sp^3$ - к  $sp^2$ - и далее к  $sp$ -гибридизации увеличивается вклад  $s$ -орбитали в гибридную орбиталь. Вследствие этого электроны связей, образованных  $sp$ -гибридными орбиталями атома углерода, находятся ближе к ядру, чем электроны связей, образованных  $sp^2$ - и тем более  $sp^3$ -гибридными орбиталями. Таким образом, повышение полярности концевой связи  $\text{C}-\text{H}$  вызывает появление *очень слабых кислотных свойств* у вышеуказанных алкинов.

## ? Задания

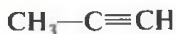
- Т 1. Строение молекулы ацетилена  
а) плоское  
б) тетраэдрическое  
в) пирамидальное  
г) линейное  
Изобразите схему ее строения.
- Т 2. Виды связи C—C в молекуле ацетилена  
а)  $\sigma$ -связь  
б)  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи  
в)  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи  
г)  $\pi$ - и две  $\sigma$ -связи
- Т 3. Один из атомов углерода имеет валентность IV, а степень окисления 0 в молекуле  
а)  $C_3H_4$   
б)  $C_2H_2$   
в)  $C_3H_6$   
г)  $C_3H_8$
- Т 4. Уравнение обратимой реакции, для которой повышение давления не вызывает смещения равновесия, это  
а)  $2CH_4(г.) \rightleftharpoons C_2H_2(г.) + 3H_2(г.)$   
б)  $CO(г.) + 2H_2(г.) \rightleftharpoons CH_3OH(г.)$   
в)  $CH_4(г.) + H_2O(г.) \rightleftharpoons CO(г.) + 3H_2(г.)$   
г)  $CO(г.) + H_2O(г.) \rightleftharpoons CO_2(г.) + H_2(г.)$
- Т 5. Углеводород, массовая доля водорода в котором 11,1%, имеющий относительную плотность по воздуху 1,863, это  
а) пропан  
б) бутан  
в) бутен  
г) бутин

## § 18. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия алкинов

Подобно метану и этилену ацетилен начинает гомологический ряд ацетиленовых углеводородов. Правила построения названий алкинов по номенклатуре ИЮПАК такие же, как и для алкенов, с той разницей, что вместо суффикса *-ен* используют суффикс *-ин*:



этин



пропин



бутин-2

Каждый алкин отличается от соответствующего алкена на два атома водорода, поэтому общая формула ацетиленовых углеводородов

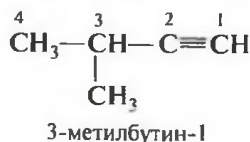
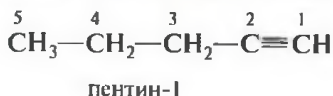


*Алкины — это непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна тройная связь и состав которых выражается общей формулой  $C_n H_{2n-2}$ .*

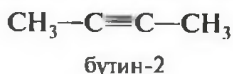
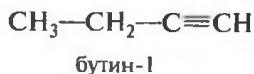


Для алкинов, как и для алкенов, характерны все разновидности структурной изомерии.

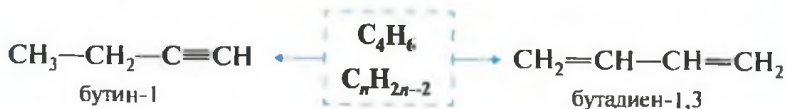
- ♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с  $C_5H_8$ )



- ♦ Изомерия положения тройной связи (начиная с  $C_4H_6$ )



- ♦ Межклассовая изомерия (общую формулу  $C_nH_{2n-2}$ , кроме алкинов, имеют и алкадиены)



## ? Задания

1. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

- а) 3,3,4-триметилгексина-1;      в) 3,3-диметилбутина-1;  
б) 2,2,5,5-тетрамethylгексина-3;      г) 4-метилпентина-2.

2. Гомологом ацетилена не является

- а) пропин    б) пропадиен    в) бутин-1    г) диметилацетилен

3. Два углеводорода имеют состав  $C_5H_8$ , но принадлежат к двум различным гомологическим рядам. Составьте их структурные формулы и назовите вещества.

4. Составьте структурные формулы возможных изомеров бутена и бутина. Объясните, почему у них разное число изомеров.

5. Объем пропина (н. у.), содержащий  $6 \cdot 10^{23}$  атомов водорода, составляет

- а) 5,6 л    б) 7,5 л    в) 11,2 л    г) 22,4 л

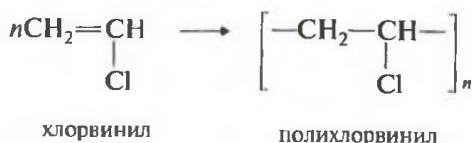
## § 19. Физические и химические свойства алкинов

Основные закономерности в изменении *физических свойств* (температур кипения и плавления) в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов сходны с таковыми в ряду алкенов и алканов. Алкины



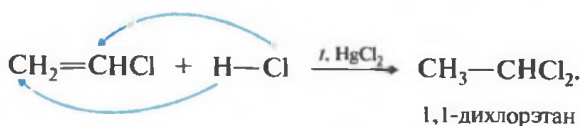


Его используют для получения полимера — полихлорвинила:



**Полихлорвинил (поливинилхлорид, ПВХ)** — один из самых распространенных в настоящее время полимеров. Он устойчив к действию химических реагентов и легко окрашивается. Из него получают химически и механически прочную пластмассу со свойствами диэлектрика, а также изготавливают искусственную кожу, клеенку и др.

При избытке хлороводорода идет вторая стадия присоединения:

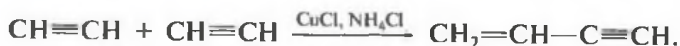


**Гидратация.** Для гидратации ацетиленовых углеводородов, в отличие от алкенов, кроме кислотной среды необходим *катализатор* — ионы  $\text{Hg}^{2+}$ . Эта реакция открыта русским химиком М. Г. Кучеровым в 1881 г. и носит его имя — **реакция Кучерова**. При ее протекании в качестве промежуточного продукта образуется виниловый спирт, в котором  $\text{OH}$ -группа связана с атомом углерода при двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ . Виниловый спирт неустойчив и в момент образования изомеризуется в уксусный альдегид:

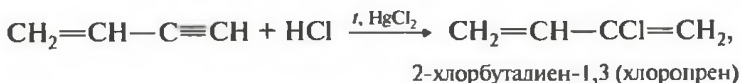


Из уксусного альдегида можно получить этиловый спирт, уксусную кислоту, пластмассы и т. д.

**Полимеризация.** Ацетилен и его гомологи способны полимеризоваться, но реакция протекает труднее, чем полимеризация алкенов. Направление реакции полимеризации зависит от условий ее проведения. Так, при пропускании ацетилена через водный раствор смеси солей меди(І) и аммония он димеризуется, образуя винилацетилен:



Винилацетилен присоединяет хлороводород и образует *хлоропрен*:

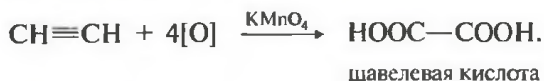


который, как вам известно, используют для получения хлоропренового синтетического каучука.

Ацетилен может тримеризоваться в бензол (см. § 29).

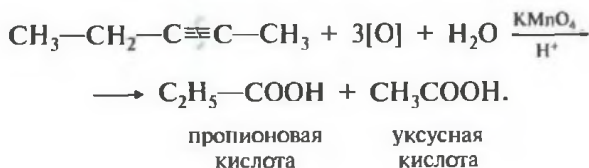
### Реакции окисления

**Неполное окисление.** Ацетилен, как и этилен, обесцвечивает слабощелочной раствор перманганата калия. Продуктом реакции является щавелевая кислота:



Обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия позволяет доказать непредельность алкинов, поэтому в некоторых случаях эти реакции могут рассматриваться как *качественные реакции на алкины*. Однако различить алкины и алкены с помощью этих реакций нельзя.

При окислении *гомологов ацетилена* подкисленным раствором перманганата калия происходит разрыв углеродной цепи по месту тройной связи с образованием карбоновых кислот:



Реакции окисления алкинов используют для определения их строения по продуктам окисления.

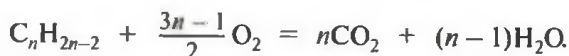
**Горение (полное окисление).** На воздухе ацетилен горит ярким *коптящим* пламенем, поскольку массовая доля углерода в нем достаточно высока. Если в пламя дополнительно вдувать кислород, то ацетилен сгорает полностью без копоти:



При горении ацетилена в токе кислорода развивается очень высокая температура (около 3000 °С), поэтому кислородно-ацетиленовое

пламя используют для автогенной сварки и резки металлов. *Смеси ацетилена с воздухом или кислородом взрывоопасны.* Жидкий ацетилен легко взрывается даже от сотрясения, поэтому его хранят и транспортируют в баллонах, где он находится в виде раствора в ацетоне, которым пропитаны пористые материалы.

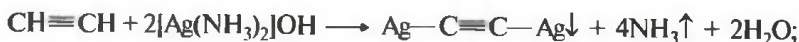
В общем виде горение алкинов выражается уравнением:



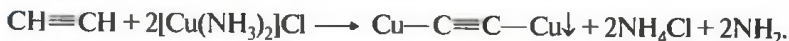
### Свойства, отличные от свойств алкенов

**Реакции замещения (кислотные свойства алкинов).** В отличие от алкенов, связь C—H при тройной связи C≡C в молекулах алкинов более полярна, поэтому возможен ее гетеролитический разрыв, т. е. алкины проявляют *очень слабые кислотные свойства*. Атом водорода при тройной связи может замещаться на металл, при этом образуются *ацетилениды*.

Например, при пропускании ацетилена через аммиачные растворы оксида серебра или хлорида меди(II) выпадают соответствующие ацетилениды:

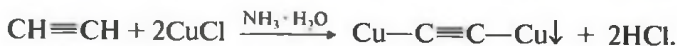


ацетиленид серебра  
бледно-желтого цвета



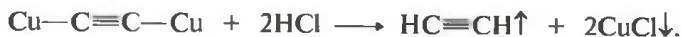
ацетиленид меди  
красного цвета

В упрощенном виде:



Эти реакции отличают алкины от других непредельных углеводородов и служат *качественными реакциями на алкины*, в молекулах которых тройная связь находится в конце цепи.

Ацетилениды тяжелых металлов взрывоопасны, например ацетилениды меди и серебра взрываются от удара. Они легко разлагаются сильными кислотами:



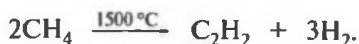
## Задания

**4.** При пропускании смеси пропана и ацетилена через избыток аммиачного раствора оксида серебра масса смеси уменьшилась на 1,3 г. При полном сгорании такого же объема исходной смеси выделилось 22,4 л (н.у.) оксида углерода(IV). Определите объемные доли углеводородов в исходной смеси.

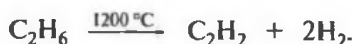
♦ В настоящее время ацетилен получают *переработкой природного газа*, который одновременно является и источником энергии для проведения реакции. Основная составная часть природного газа — метан — при высокой температуре разлагается:



Но если метан пропускать через нагретую зону очень быстро, а затем сразу охлаждать водой, то в результате образуется ацетилен:

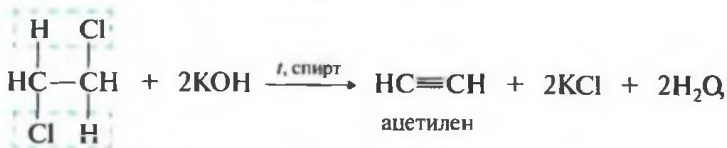


Ацетилен образуется и при *дегидрировании этана*, причем эта реакция протекает при более низкой температуре:

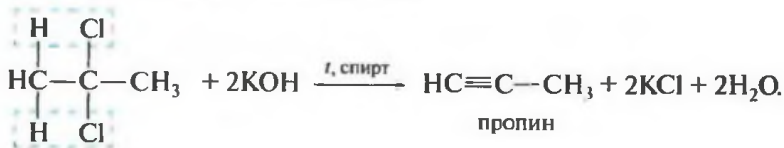


## Методы получения ацетилена и его гомологов

♦ В лаборатории алкины получают *дегидрогалогенированием дигалогеналканов*. Отщепление двух молекул галогеноводорода происходит при нагревании дигалогеналкана со спиртовым раствором щелочи. В молекулах исходных веществ два атома галогена могут быть связаны с соседними атомами углерода:



или с одним и тем же атомом углерода:



Возможна и такая форма записи:



## Применение алкинов

Из всех алкинов широко применяется в промышленности лишь ацетилен. Он служит исходным веществом для получения ряда химических соединений: этилового спирта, уксусной кислоты, хлоропрена,



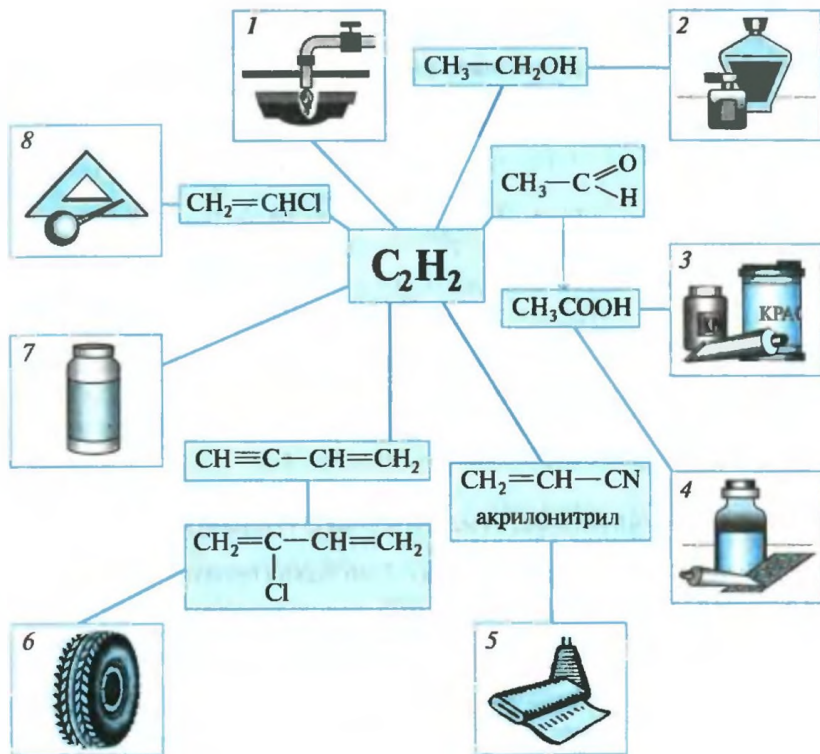


Рис. 17. Применение ацетилена и его производных:

1 — для сварки и резки металлов;

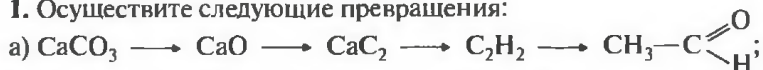
для получения: 2 — духов и одеколонов; 3 — красителей; 4 — лекарств;

5 — синтетического волокна; 6 — хлоропренового каучука; 7 — растворителей; 8 — полихлорвинила

хлорвинила и многих других (рис. 17). Хлорпроизводные, получаемые из ацетилена, являются превосходными растворителями. Ацетилен используют для сварки и резки металлов, поскольку при его горении достигается высокая температура.

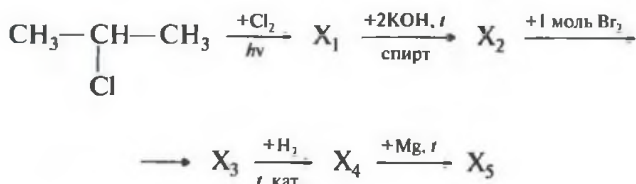
## ? Задания

1. Осуществите следующие превращения:



Укажите условия протекания реакций и назовите все вещества.

2. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт ( $\text{X}_5$ )

а) пропин б) пропан в) пропен г) 1,2-дибромпропен

3. При действии избытка воды на 20 г смеси, состоящей из карбида кальция и карбида алюминия, получили 7,84 л газов (н. у.). Вычислите массовую долю карбида алюминия в исходной смеси.

4. Рассчитайте, какая масса карбида кальция, содержащего 20% примесей, потребуется для получения из него двухстадийным синтезом 25 г хлорвинила (винилхлорида), если выход продукта реакции на каждой стадии синтеза составляет 80%.

## Глава 3

# ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Мы рассмотрели углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны в открытые цепи. Но существует большая группа углеводородов, в молекулах которых углеродные цепи замкнуты в *циклы*.

Органические вещества, содержащие в цикле только атомы углерода, называют *карбоциклическими*.

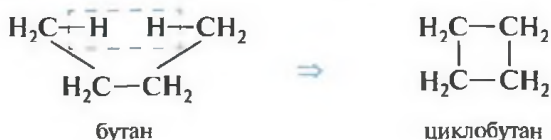
Карбоциклические углеводороды делят на *алициклические* и *ароматические*. Основными представителями алициклических углеводородов являются *циклоалканы* (*циклопарафины*).

## § 21. Циклоалканы

### Строение циклоалканов

*Циклоалканы* (*циклопарафины*) — это предельные (насыщенные) циклические углеводороды.

По составу циклоалканы отличаются от соответствующих им алканов тем, что в их молекулах содержится на два атома водорода меньше — за счет отщепления этих атомов замыкается цикл:

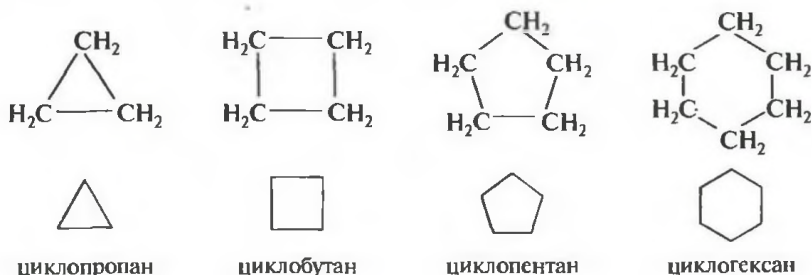


Следовательно, общая формула гомологического ряда циклоалканов такая же, как и у этиленовых углеводородов:



**Циклоалканы** — это циклические предельные углеводороды, состав которых выражается общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .

Часто структурные формулы циклоалканов записывают в сокращенном виде, опуская символы углерода и водорода:



Все атомы углерода в циклоалканах находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и образуют четыре  $\sigma$ -связи. Валентные углы зависят от размера цикла. В циклопропане и циклобутане они значительно отклоняются от тетраэдрического угла  $109^\circ 28'$ . Так, углеродный скелет циклопропана представляет собой равносторонний треугольник (три точки лежат в одной плоскости) с валентным углом  $60^\circ$  (рис. 18). Искажение валентного угла в молекуле циклопропана создает напряжение

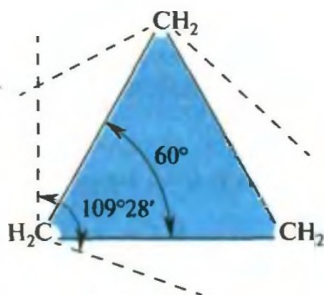


Рис. 18. Отклонение валентного угла в молекуле циклопропана от тетраэдрического

(его называют *угловым*), что делает ее менее устойчивой и более реакционноспособной по сравнению с молекулой пропана.

С увеличением числа атомов углерода в цикле угловое напряжение уменьшается, угол все более приближается к тетраэдрическому. Например, в молекуле циклогексана валентные углы равны  $109^{\circ}28'$ , поскольку она представляет собой *неплоский* шестиугольник. Установлено, что циклогексан существует в нескольких конформациях, наиболее стабильной из которых является *форма кресла* (рис. 19).

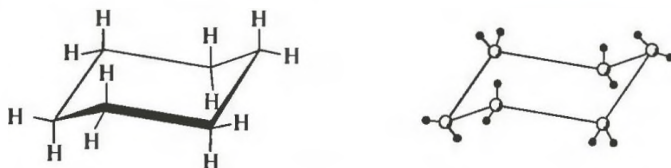
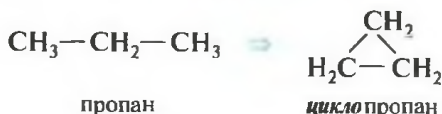


Рис. 19. Одна из пространственных форм молекулы циклогексана — конформация кресло

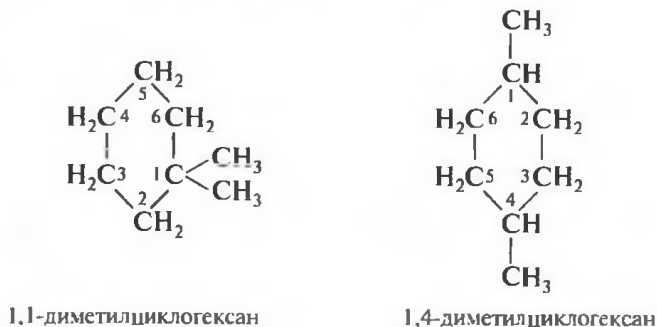
Отсутствие углового напряжения делает циклогексан устойчивым, по свойствам аналогичным алканам.

## Номенклатура и изомерия циклоалканов

Названия циклоалканов образуют путем добавления приставки *цикло-* к названию соответствующего алкана:

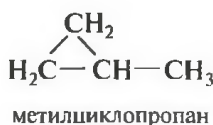
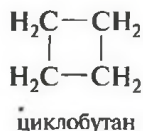


Замещенные циклоалканы называют так же, как их ациклические аналоги. Атомы углерода в цикле нумеруют таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера:

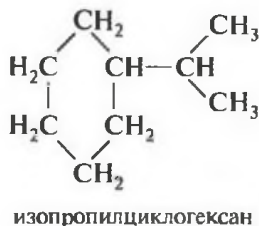
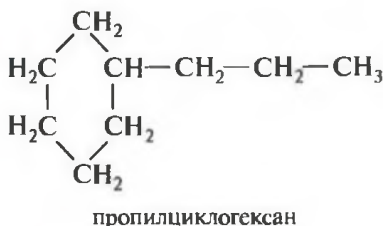


У циклоалканов изомеров значительно больше, чем у алканов. Для них, как и для предельных углеводородов, характерна *структурная изомерия*.

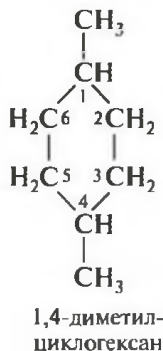
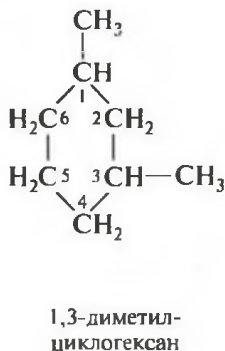
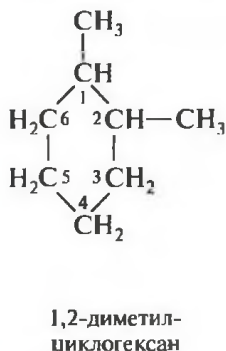
- ♦ Изомерия углеродного скелета может быть обусловлена: числом атомов углерода в цикле, т. е. его размером



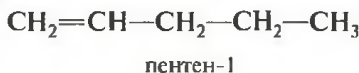
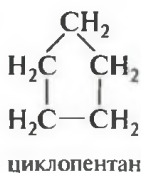
строением заместителя



расположением заместителей в цикле

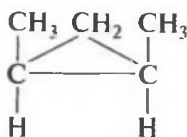


- ♦ Межклассовая изомерия (циклоалканы изомерны соответствующим алкенам):



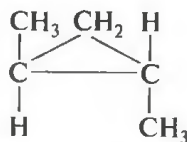
Кроме структурной изомерии для замещенных циклоалканов возможна *пространственная изомерия*, возникающая из-за разного расположения заместителей относительно плоскости цикла:

заместители по одну сторону цикла (*цис*-изомер)



*цис*-1,2-диметилциклопропан  
( $t_{\text{кип}} = 37^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = 0,693^\circ\text{C}$ )

заместители по разные стороны цикла (*транс*-изомер)

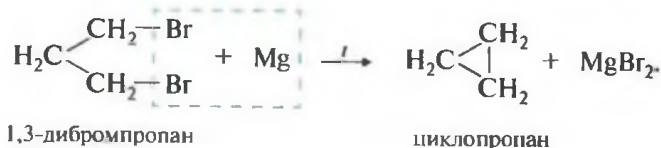


*транс*-1,2-диметилциклопропан  
( $t_{\text{кип}} = 29^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = 0,677^\circ\text{C}$ )

## § 22. Получение, свойства и применение циклоалканов

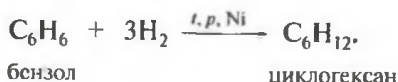
В промышленности циклоалканы получают из нефти и природного газа.

Общим способом получения циклоалканов в лаборатории является нагревание металлов (магний или цинк) с дигалогеналканами, в молекулах которых атомы галогена разделены не менее чем тремя атомами углерода (*реакция дегалогенирования дигалогенопроизводных*):



Этим методом легко получить циклоалканы с малым размером цикла.

Циклогексан и его производные получают каталитическим гидрированием ароматических углеводородов:

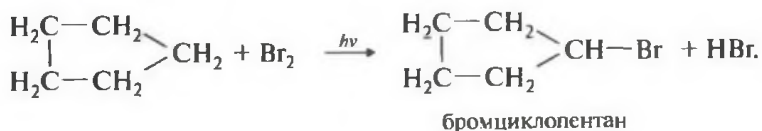


При обычных условиях циклопропан и циклобутан — газообразные вещества; циклопентан и циклогексан — жидкости, высшие циклоалканы (начиная с  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ ) — твердые вещества. Циклоалканы имеют более высокие температуры кипения и плавления по сравнению с соответствующими алканами. В воде они практически не растворяются.

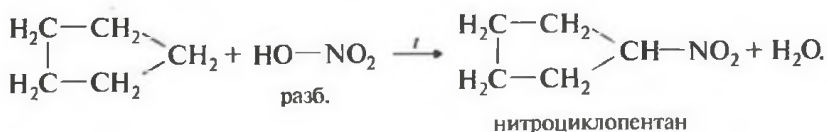


Циклоалканы, содержащие пять атомов углерода и более, малоактивны, по химическим свойствам они подобны предельным углеводородам. Циклоалканы вступают в *реакции радикального замещения*, которые протекают в тех же условиях, что и реакции замещения алканов.

*Галогенирование:*



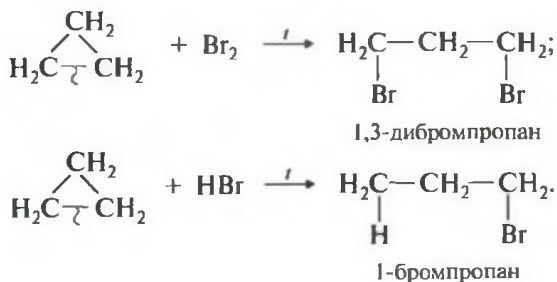
*Нитрование:*



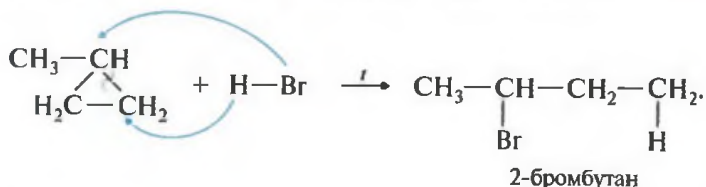
Циклоалканы подвергаются и реакциям *дегидрирования*. Например, при дегидрировании циклогексана в присутствии платинового катализатора образуется бензол:



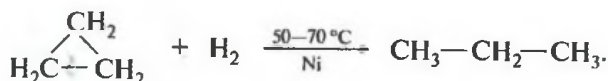
Циклопропан и циклобутан за счет углового напряжения малоустойчивы и более реакционноспособны, поэтому *их свойства отличны от свойств алканов*: они вступают в *реакции присоединения*, сопровождающиеся раскрытием цикла (сходны в этом отношении с непредельными углеводородами). Однако эти реакции протекают труднее, чем в случае непредельных углеводородов. Так, *галогенирование и гидрогалогенирование* возможны только при нагревании:



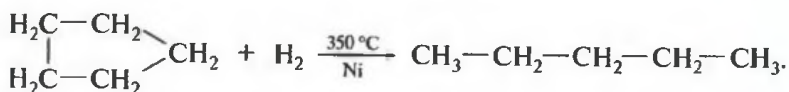
Присоединение галогеноводорода к гомологам циклопропана (циклобутана) происходит по правилу Марковникова:



Для циклопропана и циклобутана характерна реакция *гидрирования*:



В реакцию гидрирования могут вступать и циклопентан, и циклогексан, но в этих случаях она протекает в более жестких условиях:



Для всех циклоалканов характерна реакция *горения*:



Из циклоалканов наибольшее значение имеет циклогексан, его применяют для получения других углеводородов, а также в качестве растворителя. Циклопропан используют в качестве анестезирующего средства в хирургии.

## ? Задания

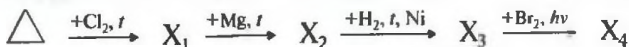
1. Выведите молекулярную формулу циклоалкана, содержащего 14,3% водорода. Плотность вещества (н. у.) составляет 1,875 г/л.

2. При действии 36 г магния на 113 г 1,3-дихлорпропана получен углеводород циклического строения. Рассчитайте массу этого углеводорода и назовите его.

3. Составьте молекулярную и структурные формулы пяти изомеров предельного циклического углеводорода, содержащего пять атомов углерода. Назовите изомеры.

4. Напишите уравнения реакций циклобутана и метилциклобутана с бромоводородом и назовите образовавшиеся вещества.

⑦



образуется конечный продукт ( $X_4$ )

- а) 1-бромпропан                      в) 2-бромпропан  
б) 1,2-дибромпропан                г) 1,3-дибромпропан

## § 23. Ароматические углеводороды (арены)

Ароматическими эти соединения названы потому, что первые известные вещества этого ряда имели приятный запах. Их выделяли из ароматных бальзамов или других благовонных веществ природного происхождения. С развитием органической химии были получены соединения, сходные по строению и свойствам с известными веществами, но не имеющие запаха или даже обладающие неприятным запахом. Однако историческое название этих углеводородов сохранилось.

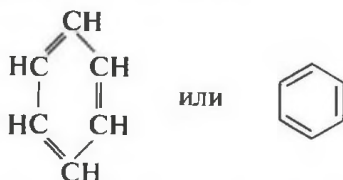
Простейшим по своему строению представителем ароматических углеводородов является бензол, который в 1825 г. М. Фарадей выделил из светильного газа. Качественный и количественный анализ показал, что бензол имеет состав  $C_6H_6$ . Но структурная формула, отражающая строение бензола, была предложена не сразу. В 70-е гг. XIX в. было экспериментально доказано, что однозамещенные производные бензола (например, бромбензол) не имеют изомеров. Это свидетельствовало о *циклическом* строении бензола. Если бы углеродный скелет бензола был незамкнутый (например,  $CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CH$ ), то должны были бы существовать несколько изомеров однозамещенного производного бензола.



**Фридрих Август Кекуле**  
(1829—1896)

Немецкий химик-органик, профессор Боннского университета. Вместе с Кольбе обосновал четырехвалентность углерода в органических соединениях, указал на способность атомов углерода соединяться друг с другом в цепи. Предложил циклическую структурную формулу бензола с чередующимися простыми и двойными связями, распространив тем самым теорию химического строения Бутлерова на ароматические соединения. С целью проверки гипотезы о равноценности всех шести атомов водорода в бензоле получил его галогено-, нитро-, amino- и карбоксипроизводные.

В 1865 г. немецкий химик Ф. Кекуле предложил циклическую формулу бензола в виде правильного шестиугольника с чередующимися одинарными и двойными связями:



Более ста лет пользуются химики этой формулой, хотя она не объясняет некоторые свойства бензола. Если судить по формуле, то в молекуле бензола имеются три двойные связи, следовательно, он должен вступать в реакции, характерные для непредельных соединений. Однако бензол *не обесцвечивает* бромную воду и раствор перманганата калия. Для него более *характерны реакции замещения*, чем реакции присоединения, свойственные непредельным углеводородам. Реакции присоединения протекают только в жестких условиях.

## § 24. Электронное и пространственное строение бензола

Физические методы исследования показали:

- ♦ молекула бензола представляет собой *правильный плоский шестиугольник*;

- ♦ все связи между атомами углерода в молекуле бензола имеют *одинаковую длину* 0,140 нм (это среднее значение между длиной одинарной связи С—С 0,154 нм и двойной связи С=С 0,134 нм). Равенство межатомных расстояний свидетельствует о том, что в молекуле бензола *нет* простых и двойных связей;

- ♦ все валентные углы в молекуле равны 120°.

Строение молекулы бензола объясняет современная теория химической связи. Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Гибридные  $sp^2$ -орбитали каждого атома углерода образуют три  $\sigma$ -связи: одну  $\sigma$ -связь С—Н и две  $\sigma$ -связи С—С, углы между этими тремя связями равны 120°. Все  $\sigma$ -связи находятся в одной плоскости (рис. 20).

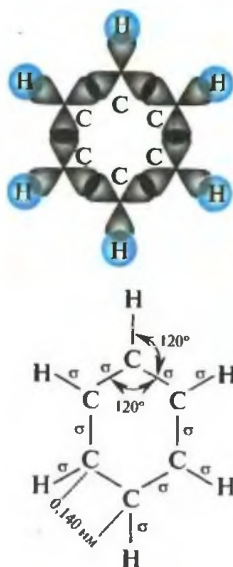
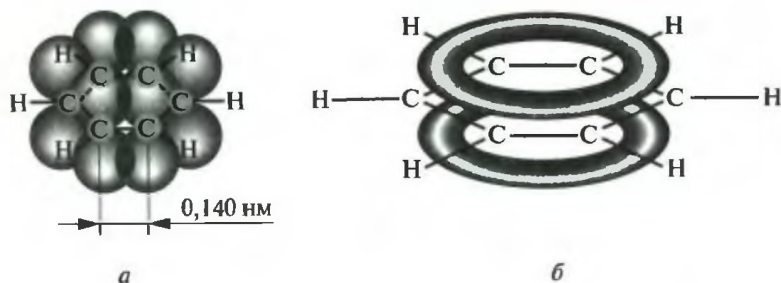


Рис. 20. Образование  $\sigma$ -связей в молекуле бензола



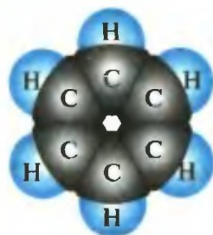
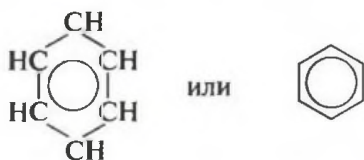
**Рис. 21.** Схема образования ароматической  $\pi$ -системы в молекуле бензола: *а* — боковое перекрытие  $p$ -орбиталей; *б* — положение единого  $\pi$ -электронного облака в пространстве

Кроме того, у каждого атома углерода имеется негибридная  $p$ -орбиталь. Эти орбитали располагаются перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -связей и перекрываются друг с другом под и над этой плоскостью (рис. 21, *а*). В результате в молекуле образуется *единое  $\pi$ -электронное облако* — *ароматическая  $\pi$ -система из шести электронов*, общая для всех атомов углерода (рис. 21, *б*). Под его влиянием расстояния между всеми атомами углерода становятся одинаковыми — 0,140 нм. Следовательно, *в молекуле бензола нет ни простых, ни двойных связей. Все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, чем и обусловлены характерные свойства бензола.*

На рис. 22 представлена масштабная модель молекулы бензола.

*Цикл из шести атомов углерода, связанных шестью  $\sigma$ -связями и единым  $\pi$ -электронным облаком, называют бензольным кольцом или бензольным ядром.*

Поскольку электронная плотность в молекуле бензола распределена равномерно, структурную формулу бензола изображают в виде шестиугольника с окружностью внутри:



Круг символизирует единое  $\pi$ -электронное облако. Атомы водорода и углерода при этом не указывают.

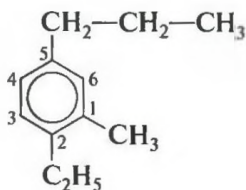
**Рис. 22.** Масштабная модель молекулы бензола

## § 25. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия аренов

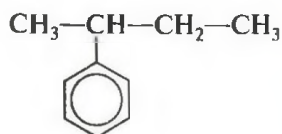
Бензол — родоначальник гомологического ряда аренов, который можно построить, замещая атомы водорода в молекуле бензола на алкильные радикалы, образующие боковые цепи.

Названия углеводородов ряда бензола составляют из названий радикалов боковой цепи с добавлением слова «бензол». Радикалы перечисляют в *алфавитном порядке*. Для указания положения этих радикалов атомы углерода в бензольном ядре нумеруют так, чтобы радикалы получили *наименьшие номера*.

Одновалентный радикал бензола  $-\text{C}_6\text{H}_5$  называют *фенилом*. Иногда ароматические углеводороды рассматривают как производные алканов, содержащие радикал фенил.



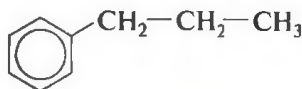
1-Метил-5-пропил-2-этилбензол



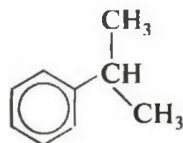
2-Фенилбутан

*Структурная изомерия* аренов, как и у циклоалканов, определяется:

♦ строением заместителей (радикалов)



пропилбензол  
(1-фенилпропан)



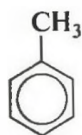
изопропилбензол  
(2-фенилпропан)

♦ расположением заместителей в бензольном кольце относительно друг друга.

*Однозамещенные бензолы изомеров, различающихся положением заместителей, не имеют, поскольку все атомы в бензольном ядре равноценны.*



Первый гомолог бензола — метилбензол, или фенилметан  $C_7H_8$  (тривиальное название *толуол*) как однозамещенный бензол не имеет изомеров:



метилбензол  
(толуол)



радикал  
бензил

Дизамещенные бензолы имеют изомеры. Для обозначения относительного расположения радикалов в кольце используют приставки:

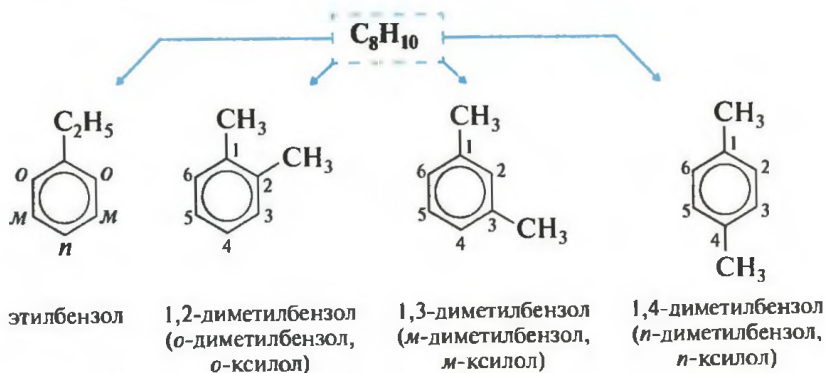
*орто*- (сокращенно *о*-), если радикалы находятся у соседних атомов углерода (1,2);

*мета*- (сокращенно *м*-), если радикалы разделены одним атомом углерода (1,3);

*пара*- (сокращенно *п*-), если радикалы разделены двумя атомами углерода (1,4).

**! Обратите внимание:** для производных бензола, содержащих три заместителя, эти приставки не используют.

Например, гомолог бензола состава  $C_8H_{10}$  имеет несколько изомеров:



Все диметилбензолы  $C_6H_4(CH_3)_2$  имеют общее тривиальное название *ксилолы*.

Если сравнивать состав первых гомологов ряда бензола ( $C_6H_6$ ,  $C_7H_8$ ,  $C_8H_{10}$ ), то видим:

♦ в гомологическом ряду бензола один член отличается от другого на гомологическую разность — группу  $CH_2$ ;

♦ каждый углеводород ряда бензола содержит на 8 атомов водорода меньше, чем алкан с тем же числом атомов углерода. Сравните: гексан  $C_6H_{14}$  и бензол  $C_6H_6$  ( $C_nH_{2n+2} - 8H = C_nH_{2n-6}$ ). Следовательно, общая формула ароматических углеводородов ряда бензола:



Итак, *ароматическими углеводородами (моноклическими аренами) называют соединения, содержащие в молекуле бензольное ядро и имеющие общую формулу  $C_nH_{2n-6}$ .*

## ? Задания

1. Напишите формулы двух ближайших гомологов бензола и назовите их.

2. Составьте структурную формулу пропилбензола. Напишите структурные формулы гомолога и изомера для данного вещества и назовите их.

3. Составьте структурные формулы возможных изомеров ряда бензола, отвечающих формуле  $C_9H_{12}$ , и назовите их.

4. При сгорании 2,76 г ароматического углеводорода образовалось 9,24 г оксида углерода(IV) и 2,16 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода, если относительная плотность его паров по водороду равна 39.

## § 26. Физические и химические свойства бензола

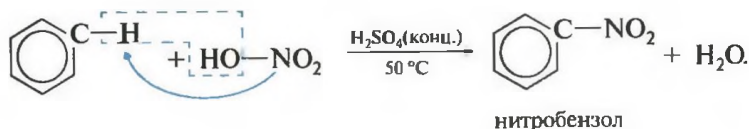
Бензол в обычных условиях — бесцветная, летучая, огнеопасная жидкость с неприятным запахом. Он легче воды ( $\rho = 0,88 \text{ г/см}^3$ ) и с ней не смешивается, но растворим в органических растворителях, и сам хорошо растворяет многие вещества. Бензол кипит при  $80,1^\circ\text{C}$ , при охлаждении легко застывает в белую кристаллическую массу. *Бензол и его пары ядовиты. Систематическое вдыхание его паров вызывает анемию и лейкемию.*

Химические свойства бензола определяются строением его молекулы. Математическими методами рассчитано, что образование ароматической  $\pi$ -системы сопровождается выделением энергии —

150 кДж на моль бензола. Эту величину называют *энергией стабилизации* бензола. Таким образом, *ароматическая π-система обладает повышенной устойчивостью*. Поэтому, хотя бензол является непредельным по составу, он проявляет свойства, характерные для предельных углеводородов: склонность к реакциям замещения, устойчивость к действию окислителей. Наиболее характерны для бензола реакции *замещения*, которые протекают легче, чем у предельных углеводородов.

## Реакции замещения

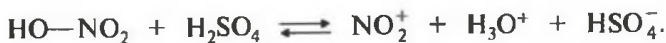
**Нитрование.** При действии на бензол смеси концентрированных азотной и серной кислот (*нитрующая смесь*) и небольшом нагревании (50 °С) образуется тяжелая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля — *нитробензол*:



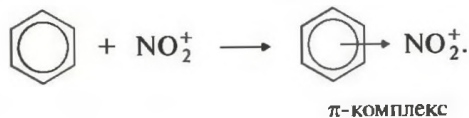
В этой реакции атом водорода замещается нитрогруппой.

В отличие от радикального замещения, характерного для алканов, реакции в бензольном кольце идут обычно по механизму *электрофильного замещения*, обозначаемого символом  $S_E$  (от англ. substitution electrophilic).

В реакции нитрования электрофильная частица — катион нитрония  $\text{NO}_2^+$  — образуется при взаимодействии концентрированных серной и азотной кислот:

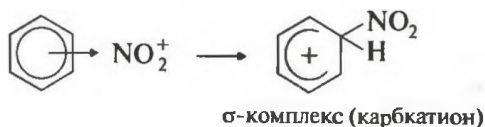


На первой стадии реакции замещения электрофильная частица  $\text{NO}_2^+$  притягивается к π-электронному облаку бензольного кольца и образует с ним π-комплекс:

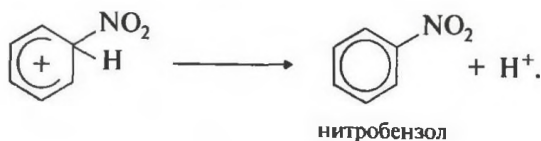


В π-комплексе катион нитрония еще не связан с каким-либо атомом химической связью: он просто электростатически взаимодействует с π-электронным облаком кольца.

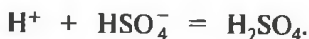
На второй стадии два из шести  $\pi$ -электронов кольца образуют  $\sigma$ -связь между нитроний-катионом и одним из атомов углерода. Этот атом углерода переходит из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридное состояние. Аromaticность системы при этом нарушается. Четыре оставшихся  $\pi$ -электрона распределяются между пятью атомами углерода. Так образуется *карбкатион*, или  $\sigma$ -комплекс:



Однако нарушение ароматичности энергетически невыгодно, поэтому  $\sigma$ -комплекс неустойчив. Для восстановления ароматичности на третьей стадии происходит отщепление протона  $H^+$  от атома углерода, связанного с группой  $—NO_2$ . При этом два электрона связи  $C—H$  возвращаются в  $\pi$ -систему, восстанавливая более устойчивое ароматическое состояние:



Отщепившийся протон соединяется с гидросульфат-ионом и образует серную кислоту:

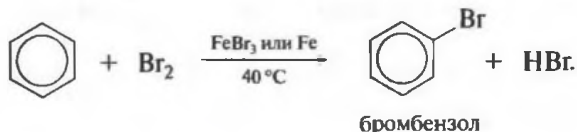


На этой стадии серная кислота регенируется. Следовательно, в данной реакции это вещество играет роль *катализатора* и *водоотнимающего средства*.

**!** *Обратите внимание:* в рассмотренном процессе сначала все происходит так, как и при реакции электрофильного присоединения к алкенам. Различие лишь в том, что на последней стадии вместо присоединения аниона, как это происходит в случае присоединения к алкенам, в реакциях аренов отщепляется протон, и тем самым восстанавливается устойчивая ароматическая система.

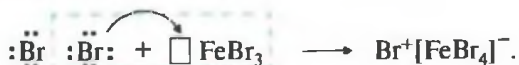
**Галогенирование (взаимодействие с хлором и бромом).** В отличие от этилена бензол с бромной водой не реагирует. Для протекания реакции необходимо действие жидкого брома в присутствии

катализатора (безводный  $\text{FeBr}_3$ ) и небольшое нагревание; в результате образуется тяжелая жидкость — бромбензол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ :



Вместо бромида железа(III) можно использовать железные опилки — в этом случае катализатор образуется непосредственно в реакционной смеси. При хлорировании бензола используют хлор в присутствии хлорида железа(III) или хлорида алюминия.

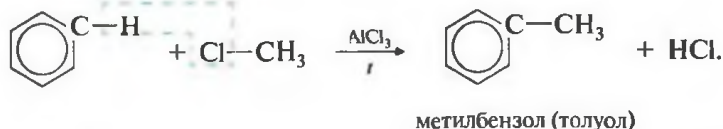
По своему механизму эта реакция аналогична реакции нитрования. Под влиянием катализатора  $\text{FeBr}_3$  происходит поляризация связи  $\text{Br}-\text{Br}$  и образование электрофильной частицы  $\text{Br}^+$ , которая ведет себя подобно катиону нитрония:



По механизму электрофильного замещения идут и многие другие реакции с участием аренов.

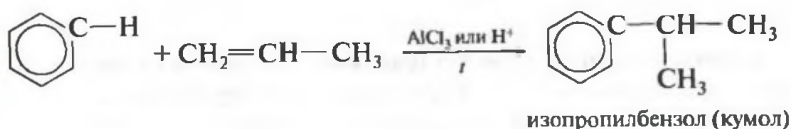
**Алкилирование.** Реакция алкилирования — это замещение атома водорода в бензольном кольце на углеводородный радикал.

При действии на бензол галогеналканов в присутствии безводного хлорида алюминия образуются *гомологи бензола*, например:



Эта реакция была открыта в 1887 г. и названа в честь французского и американского химиков *реакцией Фриделя — Крафта*.

Алкилирование бензола может протекать и под действием *алкенов*. Эту реакцию используют в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумол):

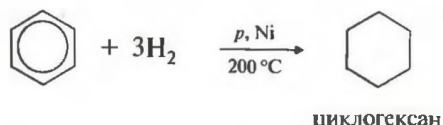


Бензол способен вступать и во многие другие реакции замещения. Благодаря этим реакциям можно получать разнообразные производные бензола, используемые как в лаборатории, так и в промышленности.

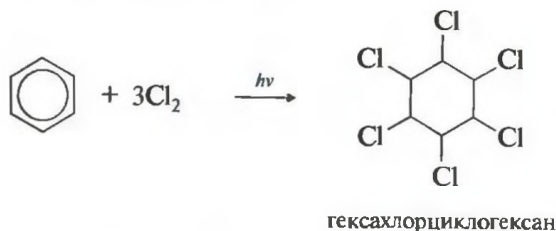
### Реакции присоединения

При определенных условиях бензол может вступать и в реакции присоединения. В этих реакциях разрушается ароматическая система, поэтому для их протекания требуются жесткие условия.

**Гидрирование.** Взаимодействие бензола с водородом идет в присутствии катализаторов при более высоких температуре и давлении по сравнению с гидрированием алкенов. Бензол превращается в циклогексан:



**Хлорирование.** Реакция протекает при освещении смеси бензола с хлором по радикальному механизму:

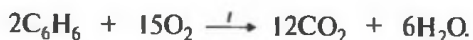


Гексахлорциклогексан — кристаллическое вещество, известное под названием *гексахлоран*. Как *инсектицид* его долгое время использовали для борьбы с вредными насекомыми в сельском хозяйстве.

### Реакции окисления

Бензольное кольцо устойчиво к действию окислителей (например, перманганата калия в кислотной среде), поэтому *реакции неполного окисления не протекают*. Для бензола характерно *горение*.

Бензол на воздухе горит коптящим пламенем, однако, в избытке кислорода он сгорает полностью:



*В отличие от непредельных углеводородов, бензол не присоединяет воду и галогеноводороды, а также при обычных условиях не обесцвечивает раствор перманганата калия и бромную воду.*



## ? Задания

1. Бензол реагирует с каждым веществом набора

а)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$

в)  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$

б)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Cl}_2$

г)  $\text{HCl}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2$

Напишите уравнения реакций бензола с веществами этого набора, укажите условия их протекания.

2. При гидрировании 15,6 г бензола получили 14,28 г циклогексана. Найдите массовую долю примесей в исходном бензоле.

3. Масса бензола (в граммах), необходимая для получения 36,9 г нитробензола при 80%-ном выходе продукта реакции, равна

а) 29,25

б) 23,4

в) 19,5

г) 15,6

## § 27. Химические свойства гомологов бензола

### Реакции с участием бензольного кольца

Гомологи бензола имеют ряд особых химических свойств, что связано с *взаимным влиянием* алкильного радикала и бензольного кольца.

В молекуле бензола  $\pi$ -электронная плотность распределена равномерно между всеми атомами углерода. Алкильный радикал (например,  $-\text{CH}_3$ ), обладая положительным индуктивным эффектом ( $+I$ ), при введении в бензольное кольцо повышает электронную плотность, что облегчает протекание реакций замещения, и нарушает ее равномерное распределение. Электронная плотность при этом увеличивается в основном в положениях 2, 4, 6 (*орто*- и *пара*-положениях), поэтому и замещение атомов водорода происходит преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к радикалу (рис. 23).

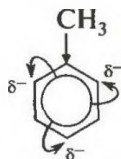


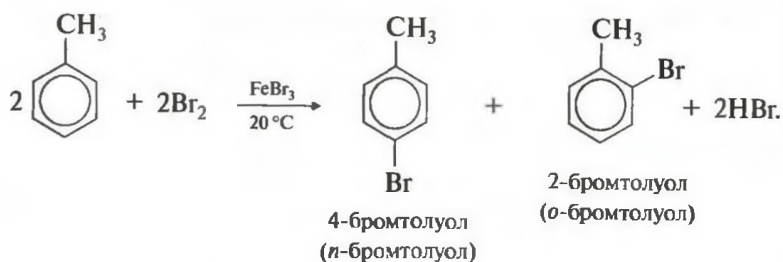
Рис. 23.

Смещение электронной плотности бензольного кольца в молекуле толуола

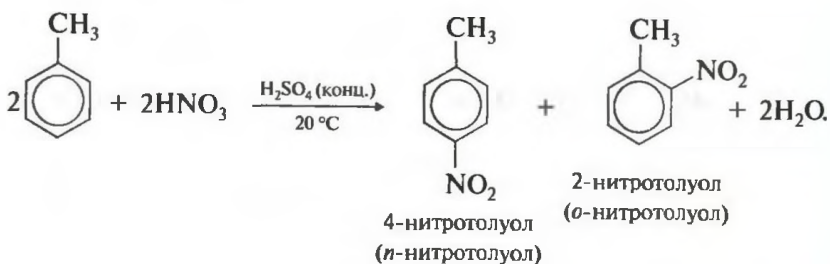
Следовательно, *введение алкильного радикала делает бензольное кольцо более реакционноспособным и определяет направление последующего замещения.*

**Реакции замещения.** Толуол вступает во все реакции замещения, которые характерны для бензола, и проявляет при этом более высокую реакционную способность. Реакции протекают в более мягких условиях и с большей скоростью. Во всех случаях образуется смесь *пара*- и *орто*-замещенных толуолов.

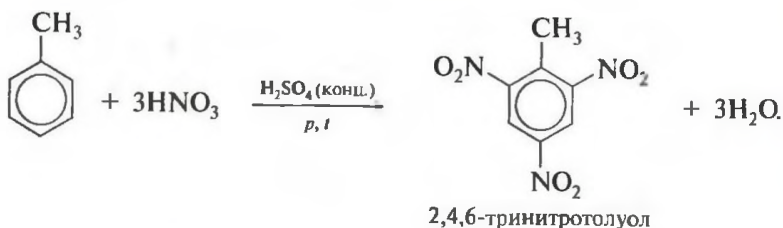
### Бромирование:



### Нитрование:



В жестких условиях (избыток реагента, нагревание) в бензольное кольцо можно ввести три замещающие группы. Так, при нитровании толуола в жестких условиях сразу образуется 2,4,6-тринитротолуол — взрывчатое вещество, известное под названием *тротил* (тол):

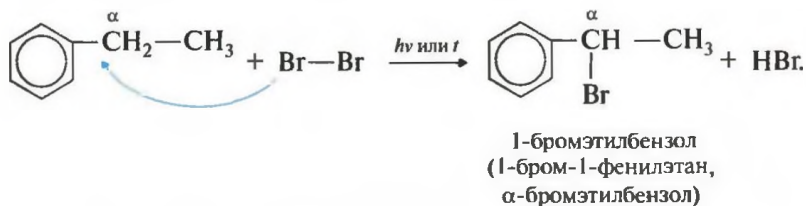


**Реакции присоединения.** Для толуола возможны такие же реакции присоединения, как и для бензола (напишите уравнения реакций самостоятельно).

### Реакции с участием боковой цепи

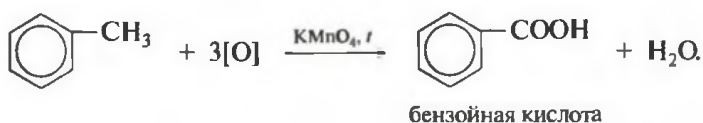
По химическим свойствам алкильные радикалы подобны алканам, но бензольное кольцо влияет на свойства алкильной группы.

**Галогенирование.** Атомы водорода в боковой цепи могут замещаться на галоген, как и у алканов, по радикальному механизму. Влияние бензольного кольца на алкильный радикал приводит к тому, что *всегда* замещается водород у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом (у  $\alpha$ -атома углерода):



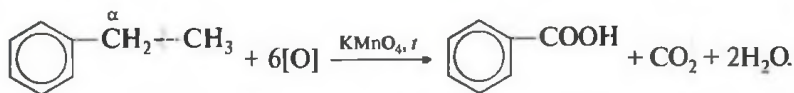
При дальнейшем бромировании можно получить  $\alpha$ -дибромпроизводное.

**Неполное окисление.** В отличие от бензола, его гомологи окисляются сильными окислителями, например подкисленным раствором перманганата калия при нагревании (раствор постепенно обесцвечивается). При этом *окислению подвергается боковая цепь по  $\alpha$ -атому углерода*, в толуоле — метильный радикал —  $\text{CH}_3$ :



Известно, что алканы перманганатом калия не окисляются. Окисление метильной группы в молекуле толуола объясняется влиянием бензольного кольца. Оно нарушает распределение электронной плотности в радикале —  $\text{CH}_3$  по сравнению с молекулой метана и делает его более реакционноспособным.

Гомологи бензола с одной боковой цепью, *независимо* от ее длины, окисляются сильным окислителем до бензойной кислоты, окислению при этом подвергается  $\alpha$ -атом углерода:



Если в молекуле несколько боковых цепей, то каждая из них окисляется по  $\alpha$ -атому углерода до карбоксильной группы,

и в результате образуются многоосновные ароматические кислоты:



### Реакция горения (полного окисления)

В кислороде гомологи бензола, как и сам бензол, горят с образованием оксида углерода(IV) и воды.

Горение гомологов бензола описывается уравнением в общем виде:



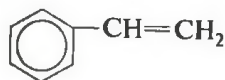
### ? Задания

1. Опишите, как можно различить жидкости: бензол, гексен-1 и толуол. Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. Рассчитайте, какой объем (н. у.) воздуха потребуется для полного сгорания 10,6 г 1,3-диметилбензола. Объемная доля кислорода в воздухе составляет 21%.

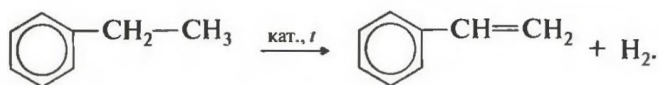
## § 28. Стирол

Ароматические углеводороды могут содержать кратную связь в боковой цепи. Например:



винилбензол (стирол)

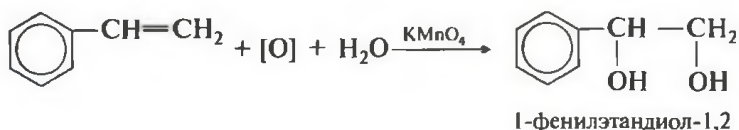
Стирол можно получить дегидрированием этилбензола:



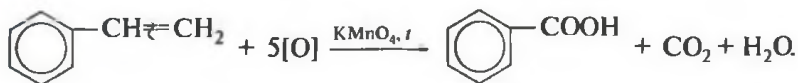
Он представляет собой бесцветную жидкость ( $t_{\text{пл}} = -30,6^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 145,2^\circ\text{C}$ ) с приятным запахом. Хорошо растворяется в органических растворителях. *Стирол раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз.*

Стирол, в отличие от гомологов бензола, обладает рядом особых химических свойств, что обусловлено наличием двойной связи в боковой цепи. Стирол, как и алкены, взаимодействует с водородом, галогеноводородами, галогенами (обесцвечивает бромную воду), окисляется (обесцвечивает раствор перманганата калия), участвует в реакциях полимеризации.

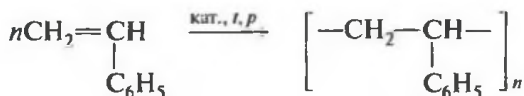
Состав продуктов окисления раствором  $\text{KMnO}_4$  зависит от условий реакции. При обычных условиях в нейтральной среде, как и при окислении алкенов, получается двухатомный спирт:



При нагревании в кислотной среде образуется бензойная кислота, как и в случае гомологов бензола:

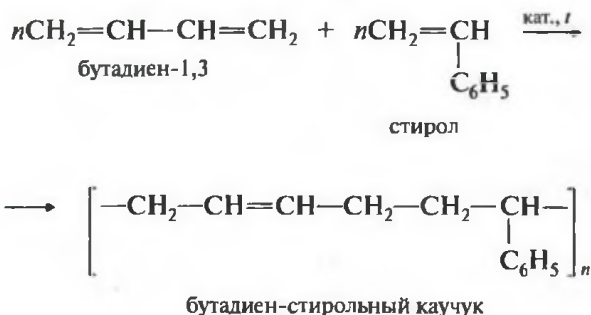


При полимеризации стирола образуется полистирол:



Его используют в качестве конструкционного материала, заменяющего металлы в машиностроении и приборостроении, для изготовления бытовой пластмассы.

При совместной полимеризации стирола с бутадиеном-1,3 (сополимеризация) получают высококачественный синтетический каучук — бутадиен-стирольный каучук:



Этот каучук жаро- и морозоустойчив, прочен на износ, высокоэластичен и устойчив к маслам. По объему выпуска он занимает одно из первых мест среди синтетических каучуков. Из него изготавливают шины, ленты для транспортеров, эскалаторов, облегченные микропористые подошвы для обуви.

## ? Задания

1. С помощью бромной воды можно различить
  - а) бензол и циклогексан
  - б) стирол и бензол
  - в) ацетилен и стирол
  - г) этилен и ацетилен
 Напишите уравнения протекающих реакций.
2. Каучук получают реакцией полимеризации
  - а) пропилена
  - б) изобутилена
  - в) стирола
  - г) бутадиена-1,3
 Напишите уравнение полимеризации этого вещества.
3. Ароматический углеводород неизвестного строения, имеющий 8 атомов углерода в молекуле, при взаимодействии с бромной водой образует дибромпроизводное, плотность паров которого по водороду 132. Определите строение ароматического углеводорода.
4. Смесь стирола и этилбензола массой 41,8 г обесцвечивает 240 г раствора брома в тетрахлорметане с массовой долей брома 20%. При нагревании такого же количества смеси с подкисленным раствором перманганата калия выделяется 48,8 г твердого вещества. Количество вещества (моль) стирола и этилбензола в смеси соответственно равно
  - а) 0,3 и 0,3
  - б) 0,1 и 0,3
  - в) 0,2 и 0,2
  - г) 0,3 и 0,1

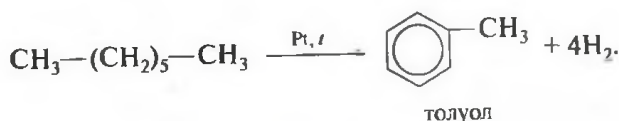
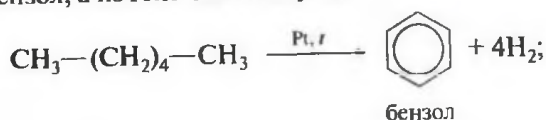


## § 29. Получение и применение бензола и его гомологов

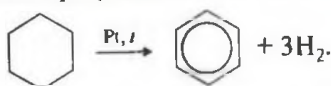
### Промышленные методы получения

В промышленности основными источниками ароматических углеводородов являются каменноугольная смола, которая получается при коксовании угля, и нефть. Бензол и его гомологи получают и синтетическим путем.

♦ **Дегидроциклизация алканов.** При пропускании предельных углеводородов с неразветвленной цепью, имеющих не менее шести атомов углерода в молекуле, над нагретым катализатором происходит циклизация алкана с выделением водорода. Например, из гексана получают бензол, а из гептана — толуол:

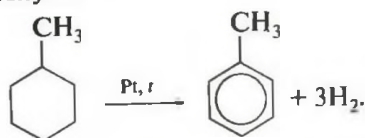


♦ **Дегидрирование циклоалканов.** При нагревании циклогексана в присутствии катализатора (Pt или Pd) он превращается в бензол:

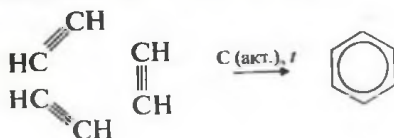


Этот метод получения бензола был разработан академиком Н. Д. Зелинским.

Производное циклогексана — метилциклогексан — при этих же условиях образует толуол:



♦ **Циклотримеризация ацетилена** (реакция Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского). Бензол образуется при пропускании ацетилена над активированным углем при нагревании:



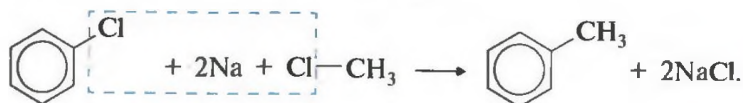
## Лабораторные методы получения

В лаборатории бензол можно получить сплавлением солей бензойной кислоты со щелочами:



бензоат натрия

Гомологи получают алкилированием бензола (см. химические свойства бензола) или реакцией Вюрца (взаимодействие натрия со смесью галогенбензола и галогеналкана):



## Применение аренов

Бензол — растворитель и сырье для получения красителей, лекарств, ядохимикатов, фенола, анилина, стирола и многих других органических веществ (рис. 24). Из широко используемых веществ на

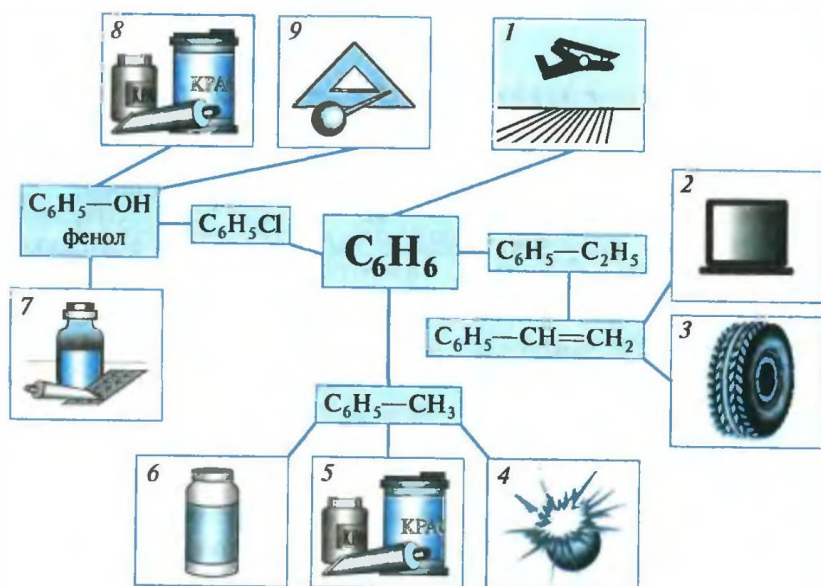


Рис. 24. Применение бензола, его гомологов и их производных

для получения: 1 — средств для борьбы с вредными насекомыми и болезнями растений; 2, 9 — пластмасс; 3 — бутадиен-стирольного каучука; 4 — взрывчатых веществ; 5, 8 — красителей; 6 — растворителей; 7 — лекарств

рисунке приведены только те, которые связывают арены с уже знакомыми классами соединений. Многие другие соединения, получаемые на основе аренов, вам встретятся при дальнейшем изучении органической химии.

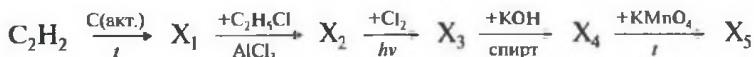
## ? Задания

1. Осуществите следующие превращения:



Назовите вещества  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$ ,  $\text{X}_3$ .

2. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт ( $\text{X}_5$ )

- а) 1-фенилэтандиол-1,2                      в) винилбензол  
б) бензойная кислота                      г) *о*-фталевая кислота

3. Химическое равновесие в системе



сместится в сторону исходного вещества при

- а) повышении температуры                      в) повышении давления  
б) понижении давления                      г) использовании катализатора

4. Ароматическое соединение состава  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ , взаимодействуя с раствором гидроксида натрия, образует соль, сплавление которой с кристаллическим гидроксидом натрия дает бензол. Формула этого вещества

- а)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$                       в)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$   
б)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$                       г)  $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$

5. Рассчитайте массу *n*-гептана, который потребуется для получения толуола, чтобы выделившегося при этом водорода было достаточно для гидрирования 84 г гексена-1. Вычислите и массу образовавшегося при этом толуола.

6. Вычислите объем метана (н. у.), необходимого для двухстадийного синтеза бензола массой 27,3 г, если выход продуктов на первой стадии составляет 50%, а на второй — 70%.

## § 30. Сравнительная характеристика углеводов и других водородных соединений неметаллов

Мы изучили несколько классов углеводов. Их можно классифицировать по количественному составу и строению (схема 2).

В табл. 10 дан сравнительный обзор химических свойств углеводов.

Между классами органических соединений, как и между классами неорганических веществ, существует *генетическая связь*: из веществ одного класса можно получить вещества другого класса (схема 3).

Из курса неорганической химии вам известно, что соединения с водородом образует не только углерод, но и другие неметаллы. В табл. 11 приведен сравнительный обзор химических свойств углеводов и других водородных соединений неметаллов.

Сравнение химических свойств углеводов (органические вещества) и водородных соединений других неметаллов (неорганические вещества) указывает на общность свойств этих соединений. Все углеводороды и другие водородные соединения неметаллов:

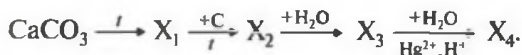
- способны термически разлагаться с образованием менее сложных или простых веществ;
- могут вступать в реакции замещения за счет атома водорода;
- проявляют восстановительные свойства за счет атома неметалла.

Вам также известно, что углеводороды можно получить из неорганических веществ и наоборот. Следовательно, *между всеми веществами природы — неорганическими и органическими — существует единство и генетическая связь*. В этом вы будете убеждаться по мере дальнейшего изучения органической химии.

### ? Задания

1. На примерах углеводов укажите причины многообразия органических веществ. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих взаимопревращения углеводов, указанные стрелками на схеме 3.

2. Осуществите следующие превращения:



- Вычислите, какая масса карбоната кальция, содержащего
- 10% примесей, необходима для получения конечного вещества
- $\text{X}_4$  массой 11 г, если на каждой стадии выход продукта составляет 90%.

## Классификация углеводородов

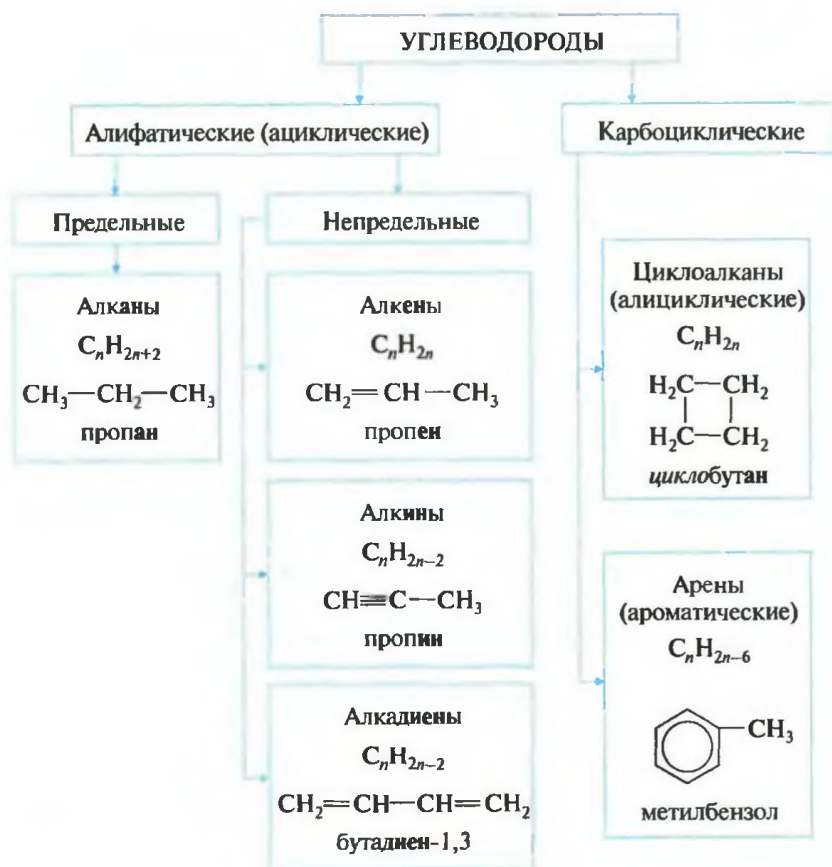
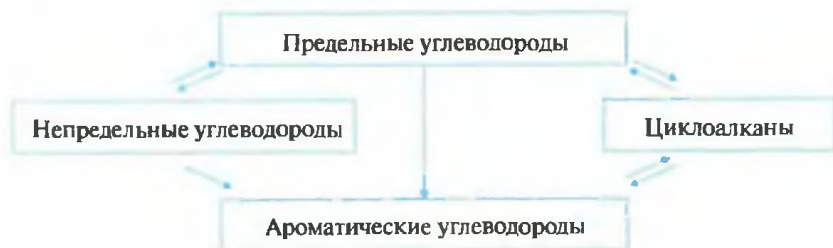


Схема 3

## Взаимные переходы между классами углеводородов





Сравнение химических свойств углеводородов

Таблица 10

Тип химической реакции	Углеводороды		
	предельные	непредельные	ароматические
Замещение	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	Возможна, но не характерна	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$
Присоединение	—	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t, \text{Ni}} \text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{p, t, \text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_{12}$
в том числе: взаимодействие с бромной водой	—	Обесцвечивают бромную воду	—
Термическое разложение	$\text{CH}_4 \xrightarrow{t} \text{C} + 2\text{H}_2$ $\text{C}_8\text{H}_{18} \xrightarrow{t} \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{t} 2\text{C} + \text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{t} 6\text{C} + 3\text{H}_2$
Окисление: горение	Все углеводороды горят		
раствором перманганата калия	—	Легко окисляются	Окисляются с трудом (по боковой цепи)

Сравнение химических свойств углеводородов и других водородных соединений неметаллов

Таблица 11

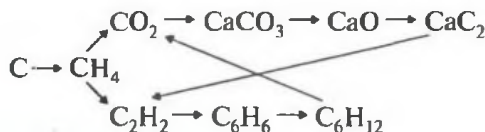
Тип химической реакции	Углеводороды	Водородные соединения		
		V группы	VI группы	VII группы
Присоединение (соединение)	Характерно для всех, кроме предельных углеводородов $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, \text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} = \text{Ca(OH)}_2$	$\text{HCl} + \text{PH}_3 = \text{PH}_4\text{Cl}$
Разложение (отщепление)	$\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{t > 1000^\circ\text{C}} \text{C} + 2\text{H}_2$	$2\text{NH}_3 \xrightleftharpoons{t} \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{S} \xrightleftharpoons{t} \text{H}_2 + \text{S}$	$2\text{HI} \xrightleftharpoons{t} \text{H}_2 + \text{I}_2$
Замещение	Характерно для предельных и ароматических углеводородов $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow[t]{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$	$2\text{NH}_3 + 2\text{Na} = 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\uparrow$ амид натрия	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$	$2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$
Окисление: горение	$2\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O}_2 \longrightarrow 12\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	—
раствором перманганата калия	Характерно для непредельных углеводородов и гомологов бензола $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + [\text{O}] + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$2\text{NH}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 6\text{KOH} = \text{N}_2 + 6\text{K}_2\text{MnO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	$5\text{H}_2\text{S} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{S}\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	$16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{Cl}_2 + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$



3. Бром при обычных условиях в отсутствие катализатора реагирует с каждым из веществ набора

- а) стирол, бензол, аммиак                      в) иод, стирол, этин  
б) хлороводород, толуол, этен              г) циклогексан, изопрен, этан  
Напишите уравнения реакций брома с веществами этого набора.

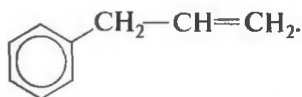
4. Осуществите следующие превращения:



### § 31. Связь строения углеводородов с их свойствами

Одним из главных выводов из всего изученного вами материала должно быть представление о том, что структурная формула углеводорода дает возможность предсказать его важнейшие физические и химические свойства. С этой целью необходимо обратить внимание на состав и реакционные центры молекулы углеводорода. К ним относятся прежде всего кратные связи (двойные, тройные). По их наличию или отсутствию можно заранее сказать, способно ли данное вещество к реакциям присоединения, окисления, полимеризации.

Обратимся к примеру. Углеводород имеет строение



1. Назовите его, опишите физические свойства и укажите, в какие химические реакции может вступать это вещество.

2. Напишите уравнения реакций углеводорода с бромной водой и с бромом в присутствии катализатора и на свету. Назовите продукты реакции.

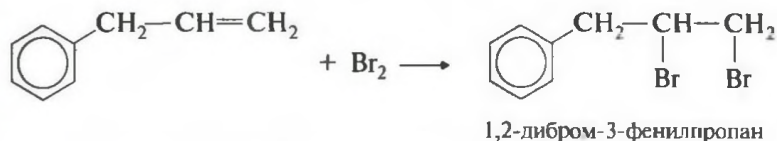
**Решение.** 1. Это аллилбензол или 3-фенил-пропен-1.

Состав молекулы аллилбензола (девять атомов углерода) позволяет утверждать, что это летучее жидкое вещество с невысокими температурами плавления и кипения. Молекула его малополярна (имеет несимметричное строение), поэтому вещество нера-

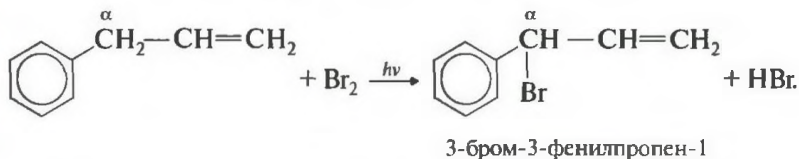
створимо в воде, но растворимо в неполярных органических растворителях (эфир, бензин и др.).

Молекула аллилбензола содержит бензольное ядро с боковой цепью, которая представляет собой непредельный радикал, поэтому вещество может вступать в реакции с участием *боковой цепи* (реакции присоединения, свободнорадикального замещения, неполного окисления, полимеризации), а также *бензольного кольца* (реакции электрофильного замещения). Кроме того, этот углеводород полностью окисляется при *горении*, как и все углеводороды.

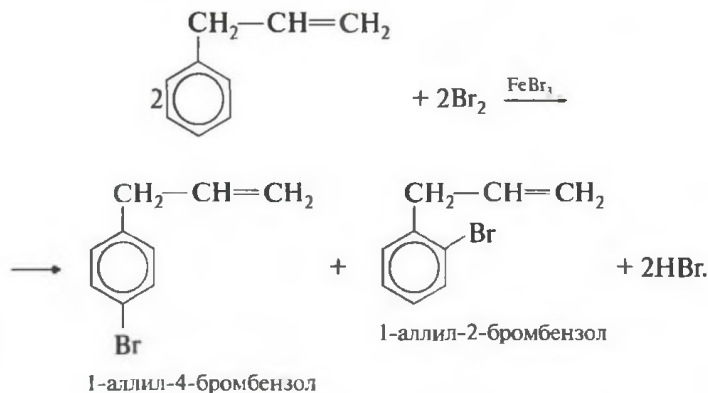
2. С бромной водой это вещество вступает в реакцию присоединения по месту двойной связи (реакция с участием боковой цепи):



Водород у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом ( $\alpha$ -атом углерода), на свету или при нагревании замещается на бром (реакция с участием боковой цепи):



В присутствии катализатора углеводород вступает в реакцию электрофильного замещения с участием бензольного кольца, образуя смесь *орто*- и *пара*-изомеров:



Напишите самостоятельно уравнения реакций полимеризации аллилбензола, окисления его раствором перманганата калия в нейтральной и кислотной средах, а также горения.

## ? Задания

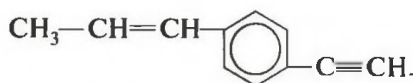
⑦ 1. Для углеводорода, имеющего строение ,

характерны свойства: 1) бесцветный газ; 2) практически нерастворим в воде; 3) горит бесцветным пламенем; 4) вступает в реакции замещения; 5) с трудом окисляется; 6) вступает в реакции присоединения; 7) полимеризуется. Из перечисленных свойств соответствуют действительности

а) все      б) 2, 4, 6, 7      в) 2, 3, 6, 7      г) 1, 4, 5, 6

2. Ответьте на следующие вопросы и напишите уравнения соответствующих реакций.

Углеводород имеет строение:



Какими физическими и химическими свойствами он обладает?

Сколько молей водорода потребуется для каталитического гидрирования 1 моль этого вещества?

Какое вещество образуется при действии на это вещество брома (в темноте, в отсутствие катализатора)?

Будет ли этот углеводород взаимодействовать с аммиачным раствором оксида серебра?

## Глава 4

### ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Углеводороды широко распространены в природе. Основными источниками углеводородов являются *нефть, природный и попутный нефтяной газы и каменный уголь.*

## § 32. Природный и попутный нефтяной газы

*Природный газ* — смесь газов, основным компонентом которой является метан (от 75 до 98% в зависимости от месторождения), остальное приходится на долю этана, пропана, бутана и небольшого количества примесей — азота, оксида углерода(IV), сероводорода и паров воды. Природный газ образует самостоятельные месторождения.

При сгорании природного газа выделяется много теплоты, поэтому до 90% его расходуется в качестве топлива (на теплоэлектростанциях, промышленных предприятиях). Остальные 10% используют как сырье для химической промышленности: получение водорода, этилена, ацетилен, сажи, различных пластмасс, медикаментов и других продуктов.

*Попутный нефтяной газ* — это тоже природный газ, но он встречается вместе с нефтью — находится над нефтью или растворен в ней под давлением. При извлечении нефти на поверхность давление падает, и растворимость газа уменьшается, в результате этого он выделяется из нефти.

Попутный газ содержит меньше метана (30—50%), но больше его гомологов: этана, пропана, бутана и других углеводородов. Кроме того, в нем присутствуют те же примеси, что и в природном газе.

На газоперерабатывающих заводах попутный газ разделяют на фракции:

- *газовый бензин*, содержащий легколетучие углеводороды; его добавляют к бензину для улучшения запуска двигателя;
- *пропан-бутановая смесь* (сжиженный газ); применяется как бытовое топливо;
- *сухой газ*, по составу сходный с природным газом; его используют для получения ацетилен, водорода, этилена и других веществ, из которых в свою очередь производят каучуки, пластмассы, спирты, органические кислоты и т. д.

## § 33. Нефть и ее переработка

### Свойства и состав нефти

*Нефть* — маслянистая жидкость от желтого или светло-бурого до черного цвета с характерным запахом. Она легче воды и в ней практически нерастворима. Нефть представляет собой смесь примерно 150 углеводородов с примесями других веществ, поэтому у нее нет определенной температуры кипения.

В зависимости от месторождения нефть имеет различный состав. Так, бакинская нефть богата циклоалканами (до 90%), в грозненской нефти преобладают предельные углеводороды, а в уральской — ароматические. Наиболее часто встречаются нефти смешанного состава. По плотности различают легкую и тяжелую нефть.

В настоящее время в мире добывается около 3 млрд. тонн нефти в год. Большая часть ее (90%) используется как сырье для производства различных видов топлива и смазочных материалов. В то же время нефть — ценное сырье для химической промышленности. Из веществ, выделяемых из нефти, получают синтетические каучуки, пластмассы, взрывчатые вещества, лекарственные препараты, синтетические волокна и многое другое. Поэтому можно сказать, что экономика государств зависит от нефти больше, чем от любого другого продукта.

Нефть, добываемую из земных недр, называют *сырой*. В сыром виде нефть не применяют, ее подвергают переработке.

## Переработка нефти

### Первичная переработка

Первичная переработка нефти основана на *физических* процессах. Сырую нефть очищают от газов, воды и механических примесей (песок, глина, минеральные соли и т. п.). Затем нефть подвергают фракционной перегонке.

*Перегонка (ректификация) — процесс разделения смесей на отдельные компоненты, или фракции, на основании различия их температур кипения.*

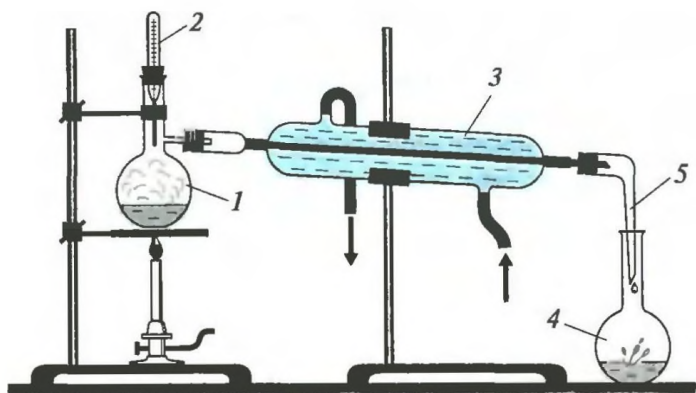
В состав нефти входят углеводороды, многие из которых имеют близкие температуры кипения, поэтому при перегонке (рис. 25) получают не индивидуальные вещества, а *фракции* с определенными интервалами температур кипения.

Перегонку нефти производят на нефтеперерабатывающих заводах, при этом выделяют несколько фракций нефтепродуктов.

*Газовая фракция* (температура кипения до 40 °С) содержит нормальные и разветвленные алканы  $\text{C}_1\text{H}_4$ — $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . Раньше эти газы сжигали факельным способом. В настоящее время их стремятся улавливать и использовать как топливо и химическое сырье.

*Бензиновая фракция* (температура кипения 40—200 °С) содержит углеводороды  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ — $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ . При повторной перегонке из смеси выделяют легкие нефтепродукты, кипящие в более узких интервалах температур: *петролейный эфир* (40—70 °С), *авиационный и автомобильный бензин* (70—120 °С).





**Рис. 25.** Схема лабораторной установки для перегонки нефти:  
 1 — колба с нефтью; 2 — термометр; 3 — водяной холодильник;  
 4 — приемник; 5 — алонж

*Лигроиновую фракцию* (тяжелый бензин, температура кипения  $150\text{--}250^\circ\text{C}$ ), содержащую углеводороды состава  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{--}\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ , применяют в качестве горючего для тракторов, тепловозов, грузовых автомобилей.

*Керосиновая фракция* (температура кипения  $180\text{--}300^\circ\text{C}$ ) включает углеводороды состава  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{--}\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ . Ее используют в качестве горючего для реактивных самолетов, ракет.

*Газойль* (температура кипения  $270\text{--}350^\circ\text{C}$ ) используется как дизельное топливо и в больших масштабах подвергается крекингу.

После отгонки указанных фракций, получивших название светлых нефтепродуктов, остается темная вязкая жидкость — *мазут*. Его используют как топливо в котельных установках, но основная масса его подвергается перегонке (ректификации) при низком давлении (под вакуумом). В этих условиях из мазута выделяют *соляровые масла* (из них получают дизельное топливо и смазочные масла); *вазелин* (основа для косметических средств и лекарств); *парафин* (применяют для производства свечей, в медицине). Остаток от перегонки мазута — *гудрон*, его применяют при производстве материалов для дорожного строительства (асфальт).

Фракционная перегонка нефти позволяет получить не более 20% бензиновой фракции. Однако важно не только количество бензина, но и его качество. Бензин должен обладать *детонационной* (от фр. *detoner* — взрываться) *стойкостью*, которая зависит от строения молекул углеводородов, входящих в состав бензина.



Наименьшей стойкостью к детонации обладают предельные углеводороды неразветвленного строения. Предельные углеводороды с разветвленной цепью, а также непредельные и ароматические более устойчивы к детонации.

Количественно детонационную стойкость бензина характеризуют *октановым числом*. Чем больше это число, тем выше стойкость бензина к детонации. Детонационная стойкость гептана  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ , который легко детонирует, условно принята за 0, а наиболее устойчивого к детонации изоок-

тана (2,2,4-триметилпентана)  $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—CH}_3$  — за 100.

*Октановое число бензина численно равно процентному содержанию изооктана в смеси с гептаном, при котором детонационная стойкость этой смеси и сравниваемого с ней бензина одинакова.* Например, если октановое число бензина равно 95, то это означает, что он имеет такую же стойкость к детонации, как смесь из 95% изооктана и 5% гептана.

Бензин, получаемый фракционной перегонкой, содержит много углеводородов неразветвленного строения, поэтому у него низкое октановое число (50—60). С высокими темпами развития автомобильного и авиационного транспорта возникла необходимость в дополнительном производстве бензина с более высоким октановым числом. Для увеличения выхода высококачественных бензиновых фракций были разработаны химические способы переработки нефтепродуктов.

## Вторичная переработка нефти

Вторичная переработка нефти основана на *химических* процессах. *Исходным сырьем* при вторичной переработке являются высококипящие нефтяные фракции: керосин, газойль, мазут.

**Крекинг нефтепродуктов.** Одним из первых способов химической переработки был *крекинг*. Промышленный крекинг предложен в 1891 г. русским инженером В. Г. Шуховым. Вам известно (см. § 7), что сущность крекинга заключается в расщеплении крупных молекул углеводородов на более мелкие и что в зависимости от условий различают крекинг термический и каталитический.

В настоящее время наиболее распространен *каталитический крекинг*. Он сопровождается не только расщеплением молекул углеводо-

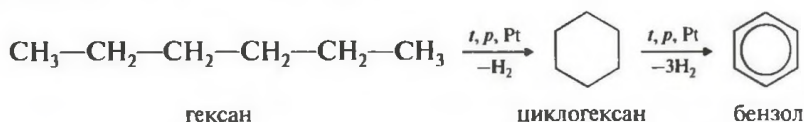
родов, но и их *изомеризацией*, приводящей к получению углеводородов разветвленного строения:



При каталитическом крекинге образуется также небольшое количество ароматических углеводородов. Вследствие этого бензин каталитического крекинга обладает большей детонационной стойкостью (октановое число около 90).

Следовательно, использование крекинг-процесса не только повышает выход бензина (до 65—75% в расчете на сырую нефть), но и позволяет получить бензин с более высоким октановым числом.

**Риформинг (ароматизация).** Это превращение алканов и циклоалканов в ароматические соединения. Этот процесс осуществляют путем нагревания бензина при повышенном давлении в присутствии катализатора, например платины:



Образовавшиеся ароматические углеводороды повышают октановое число бензина.

Риформинг применяют и для получения из бензиновых фракций ароматических углеводородов (бензол, толуол), которые являются сырьем для производства важнейших химических продуктов.


**Пиролиз нефтепродуктов.** Пиролиз проводят нагреванием нефтепродуктов до температуры 650—800 °С. В этих условиях основными продуктами реакции являются непредельные газообразные (этилен, ацетилен) и ароматические (бензол, толуол) углеводороды.

Итак, нефть — сырье для производства не только топлива, но и многих органических веществ.


По мере возрастания масштабов добычи и переработки нефти большое значение приобретает *охрана окружающей среды* от загрязнений нефтью и нефтепродуктами. Нефтяное загрязнение особенно опасно для водоемов. Источники загрязнения могут быть различными — утечка нефти при ее перевозке (например, аварии танкеров), поступление нефтепродуктов со сточными водами предприятий и др. Легкие фракции нефтепродуктов, растекаясь тонким слоем по поверхности воды, образуют пленку, которая затрудняет газообмен. Тяжелые масла (мазут) оседают на дно водоемов, вызывая токсическое поражение придонной фауны. Для уменьшения загрязнений вод нефтепродуктами создают танкеры с двойным дном и усовершеншенной конструкцией корпуса, на нефтеперерабатывающих заводах строят очистные сооружения и т. д.


### Задания

1. Укажите температуры кипения пропана, пентана, гептана и нонана среди следующих: 151, 98, -42, 36 °C.

 2. Декан входит в состав нефтяной фракции  
а) лигроиновой б) керосиновой в) бензиновой г) газовой  
Укажите, какие еще углеводороды входят в состав этой фракции.

3. Объясните, почему перегонку мазута ведут при низком давлении, а не прибегают к повышению температуры.

 4. Высококачественный бензин получают при  
а) ректификации нефти  
б) термическом крекинге нефтепродуктов  
в) каталитическом крекинге нефтепродуктов  
г) пиролизе нефтепродуктов  
Ответ подтвердите соответствующим уравнением.

 5. Риформинг нефтепродуктов применяют для получения углеводородов  
а) предельных в) ароматических  
б) диеновых г) непредельных  
Напишите уравнение этой реакции.

6. Укажите, как практически можно отличить крекинг-бензин от ректификационного бензина. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

7. Рассчитайте объем воздуха, необходимого для сгорания 240 г керосина, массовая доля углерода в котором 86%, а водорода 14%. Объемная доля кислорода в воздухе составляет 21%.

8. Составьте уравнение реакции крекинга октана с получением бутана и бутена-2. Определите, экзотермический или эндотермический этот процесс. Теплоты образования реагентов приведены ниже:

$$\Delta H(\text{октана}) = -250 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H(\text{бутана}) = -126 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H(\text{бутена-2}) = -7 \text{ кДж/моль}.$$

## § 34. Коксохимическое производство

*Каменный уголь* так же, как и природный газ и нефть, является источником энергии (топливо) и ценным химическим сырьем. Он относится к полезным ископаемым органического (растительного) происхождения. Кроме органических (горючих) веществ, являющихся основной составной частью каменного угля, в его состав входят вода, а также минеральные вещества, образующие при сжигании золу. Органическая масса представляет собой смесь высокомолекулярных циклических соединений. Они состоят в основном из углерода, водорода, кислорода и небольшого количества азота и серы.

Запасы каменного угля в природе значительно превышают запасы нефти. Из 3,5 триллионов тонн органического топлива, которое можно извлечь из земных недр, 80% составляет уголь. В нашей стране находится половина всех мировых запасов угля.

Каменный уголь — важнейший вид сырья для химической промышленности. Одним из видов его переработки является коксование (сухая перегонка).

*Коксование* — это процесс нагревания каменного угля до температуры порядка 1000 °С без доступа воздуха.

Коксование угля проводят в коксовых печах (рис. 26), представляющих собой камеры, в верхней части которых находятся от-

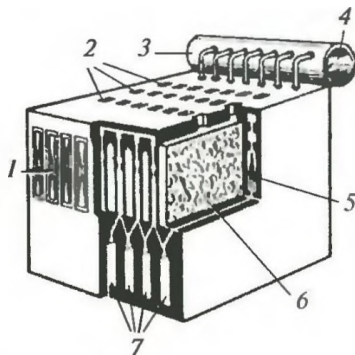


Рис. 26. Коксовая печь:

1 — камеры для коксования;  
2 — загрузочные отверстия;  
3 — газосборник; 4 — продукты конденсации;  
5 — пламя; 6 — каменный уголь; 7 — регенераторы для нагрева газа и воздуха

верстия для загрузки угля. Камеры отделены друг от друга отопительными простенками, в которых сжигается предварительно подогретый в регенераторах газ. Регенераторы расположены под камерами. Процесс коксования длится около 14 ч при температуре 950—1050 °С. В этих условиях происходит термическое разложение макромолекул, входящих в состав угля, при этом образуются кокс и низкомолекулярные, а потому летучие вещества.

**Кокс** состоит из практически чистого углерода. Его отправляют на металлургические заводы, где используют в качестве восстановителя при доменном производстве чугуна.

Летучие вещества при конденсации (охлаждении) образуют каменноугольную смолу, аммиачную воду и коксовый газ.

**Каменноугольная смола** содержит много различных органических соединений, из которых большая часть — ароматические. Для их выделения смолу подвергают фракционной перегонке (аналогичной перегонке нефти) и получают бензол, толуол, ксилол, нафталин, а также фенолы, азотсодержащие соединения и др. После перегонки смолы остается густая черная масса — **пек**, который используют в дорожном строительстве, для приготовления электродов и кровельных материалов.

**Аммиачная вода** содержит аммиак, соли аммония. Их извлекают и применяют в производстве удобрений.

**Коксовый газ** содержит аммиак, бензол, водород, метан, оксид углерода(II), этилен, азот и другие вещества. Пропуская коксовый газ через раствор серной кислоты, получают сульфат аммония, который используют как удобрение. Бензол поглощают растворителем, а затем отгоняют из раствора.

После отделения аммиака и бензола коксовый газ содержит горючие вещества (рис. 27), поэтому его применяют в качестве топлива в промышленности. Кроме этого, из него выделяют водород для синтеза аммиака и других веществ.

Коксование каменного угля — периодический процесс: после загрузки кокса в камеру загружается новая порция угля.

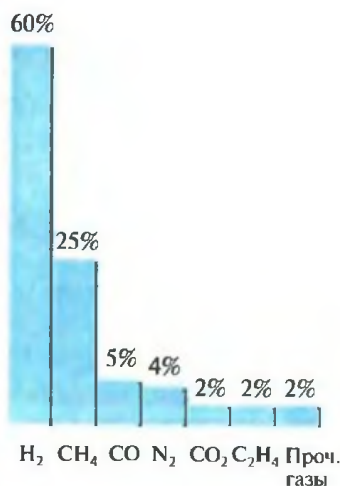


Рис. 27. Примерный состав коксового газа

## ? Задания

1. Основными продуктами коксования каменного угля являются

- а) пек, коксовый газ, аммиачная вода, бензол
- б) кокс, каменноугольная смола, аммиак, водород
- в) коксовый газ, пек, метан, бензол
- г) аммиачная вода, каменноугольная смола, коксовый газ, кокс

2. Объясните, какие экологически опасные газы, кроме оксида углерода(IV), могут попасть в атмосферу при сжигании каменного угля. Составьте уравнения соответствующих реакций.

3. Укажите, как можно уменьшить загрязнение атмосферы продуктами сгорания углеводородного топлива.

4. Напишите структурные формулы некоторых веществ, входящих в состав каменноугольной смолы, и укажите, для получения каких веществ их используют.

5. Рассчитайте объем воздуха, содержащего 21% кислорода, необходимого для сжигания 1 м<sup>3</sup> коксового газа, состав которого приведен на рис. 27.



# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Атомы водорода в углеводородах могут быть замещены на атомы или группы атомов, называемые функциональными группами.

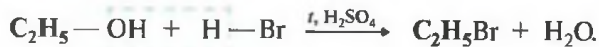
**Функциональная группа** — это атом или группа атомов, определяющая характерные химические свойства данного класса органических соединений.

Таковыми заместителями могут быть атомы галогенов, группы атомов, содержащие кислород, азот, углерод, например:

—ОН	—NO <sub>2</sub>	—COOH	—NH <sub>2</sub>
гидроксильная группа (в спиртах)	нитрогруппа (в нитросоединениях)	карбоксильная группа (в кислотах)	аминогруппа (в аминах)

Присутствие той или иной функциональной группы определяет принадлежность вещества к какому-либо классу органических веществ. Так, различные соединения, например CH<sub>3</sub>ОН, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН, принадлежат к классу спиртов и обладают одинаковыми свойствами, поскольку все они содержат гидроксильную группу —ОН.

Во многих реакциях участвуют только функциональные группы, а углеводородные радикалы (R) переходят в молекулы продуктов, не изменяясь, например:



# ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРODOB

## § 35. Строение галогенопроизводных углеводов

*Галогенопроизводные — это производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогенов.*

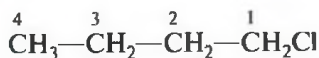
В зависимости от природы углеводорода, от которого они происходят, галогенопроизводные могут быть *предельными, непредельными, ароматическими.*

В зависимости от числа атомов галогена в молекуле различают *моно-, ди-, три- и полигалогенопроизводные.*

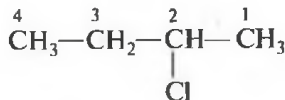
Рассмотрим некоторые особенности галогенопроизводных.

1. Для этих веществ кроме изомерии углеродного скелета и изомерии положения кратной связи характерна еще *изомерия положения функциональной группы — атома галогена.*

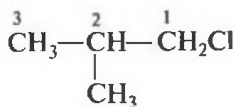
В зависимости от того, с каким атомом углерода связан галоген, различают *первичные, вторичные и третичные галогенопроизводные.* Например:



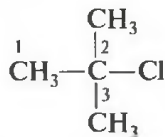
1-хлорбутан  
(первичный бутилхлорид)



2-хлорбутан  
(вторичный бутилхлорид)



2-метил-1-хлорпропан  
(первичный изобутилхлорид)



2-метил-2-хлорпропан  
(третичный бутилхлорид)

2. Связь С—Г (углерод—галоген) более полярна, чем связь С—Н, поэтому галогенопроизводные *легче*, чем углеводороды, вступают

в химические реакции. Вследствие этого они часто служат исходными веществами для синтеза других органических соединений.

3. При переходе от фтора к иоду уменьшается энергия связи C—Г и сильно возрастает ее поляризуемость (табл. 12). Эти изменения приводят к повышению реакционной способности галогенопроизводных:



Таблица 12

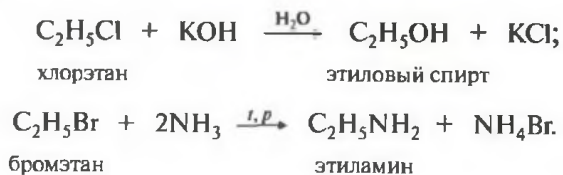
**Энергия и поляризуемость химической связи C—Г  
в галогенопроизводных углеводородов**

Связь	Формула соединения	Энергия связи, кДж/моль	Поляризуемость, см <sup>3</sup>
C—H	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	415	1,7
C—F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	510	1,4
C—Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	392	6,5
C—Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	328	9,4
C—I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	265	14,6

## § 36. Химические свойства, получение и применение галогенопроизводных

### Химические свойства

Галогеналканы легко вступают в реакции *нуклеофильного замещения*. Это связано с тем, что связь C—Г полярна. Атом углерода, связанный с галогеном, приобретает частичный положительный заряд (C<sup>δ+</sup> → Г<sup>δ-</sup>) и поэтому легко атакуется нуклефилами. В результате он замещается на другие функциональные группы. Так происходит превращение галогеналканов, например, в спирты и амины:





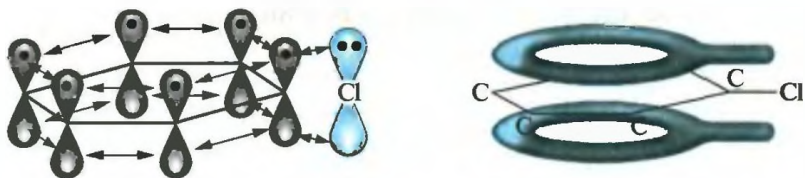


Рис. 29. Распределение электронной плотности в галогенаренах

Мезомерный эффект, как и индуктивный, может быть положительным и отрицательным.

*Положительным мезомерным эффектом (+М-эффект)* обладают атомы или группы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами — *электронодоноры*. Они способны к частичной или полной передаче пары электронов в общую сопряженную систему. К ним относятся галогены, гидроксогруппа  $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ , аминогруппа  $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ .

*Отрицательным мезомерным эффектом (–М-эффект)* обладают *электроноакцепторные* группы, содержащие двойную связь. Они смещают электронную плотность в свою сторону. Это нитрогруппа  $-\text{NO}_2$ , альдегидная  $-\text{CHO}$  и карбоксильная  $-\text{COOH}$  группы (с ними вы познакомитесь позже).

Мезомерный эффект атомов или групп атомов может совпадать по знаку с индуктивным эффектом, но может иметь и противоположный знак. Например, атом хлора в молекуле хлорэтена проявляет отрицательный индуктивный эффект и положительный мезомерный эффект.

В галогенаренах также имеет место перекрывание *p*-орбитали атома галогена с  $\pi$ -электронным облаком бензольного кольца (рис. 29). Это приводит к увеличению прочности связи  $\text{C}-\text{Г}$ , поэтому замещение галогена в галогенаренах идет только в жестких условиях.

## Получение галогенопроизводных

Галогенопроизводные образуются в ходе различных реакций: при действии галогенов (хлора или брома) на алканы (см. § 7); присоединении галогеноводородов к алкенам (см. § 12) и алкинам (см. § 19); введении галогенов в ядро и боковую цепь ароматических углеводородов (см. § 26, 27). Их можно получать также при обмене некоторых функциональных групп на атом галогена:





## Применение галогенопроизводных

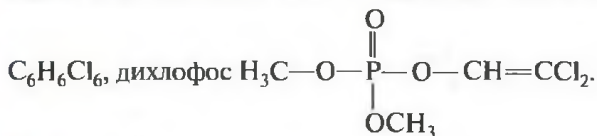
Хлор- и фторпроизводные алкенов являются исходными веществами — мономерами — для получения полимерных материалов. Например, *хлорвинил*  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$  — сырье для получения полихлорвинила (полихлорвинила, ПВХ). Этот полимер по масштабам производства стоит на втором месте после полиэтилена, так как обладает ценными свойствами. При обычной температуре полихлорвинил — твердый материал, он заменяет свинец и нержавеющую сталь при изготовлении химической аппаратуры, труб. Под действием пластификатора он становится мягким. Полихлорвинил используют для изготовления декоративных плиток, транспортных лент, защитной спецодежды, переплетов книг, предметов домашнего обихода.

*Тетрафторэтилен*  $F_2C=CF_2$  используют для получения фторопласта (тефлона). Полимер отличается крайней инертностью, что объясняется высокой прочностью связи  $C-F$ . На него не действуют практически никакие химические реактивы, поэтому тефлоном покрывают металлы, стекло, фарфор, керамику. Покрытия защищают изделия от коррозии и позволяют хранить агрессивные вещества, не опасаясь их загрязнения продуктами взаимодействия с материалом, из которого изготовлена тара. Тефлон используют в авиации и промышленности для изготовления уплотнительных деталей и химически стойких изделий.

Полихлорированные соединения растворяют жиры и масла. Это свойство позволяет использовать их для химической чистки одежды, снятия заводской смазки с различных деталей и т. д.

Галогеналканы используют в качестве хладагентов. Наиболее широко применяют фторалканы, называемые в технике *фреонами*. Легко сжижаясь при повышении давления, фреоны столь же легко испаряются при его понижении. Это свойство позволяет использовать их в холодильных установках и аэрозольных пульверизаторах.

Некоторые хлорпроизводные применяют для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Например, для уничтожения вредных насекомых в сельском хозяйстве и быту применяют такие инсектициды, как гексахлоран (гексахлорциклогексан)



## Задания

1. Для наркоза вместо применяемого ранее хлороформа  $\text{CHCl}_3$ , продукты разложения которого ядовиты, в настоящее время ис-



пользуют 1-бром-2,2,2-трифтор-1-хлорэтан (наркотан). Напишите его структурную формулу.

2. Напишите структурные формулы трех-четырех изомеров состава  $C_5H_{11}Br$  и назовите их.

3. Составьте уравнения реакций пропилена и 3,3,3-трифторпропена-1 с бромоводородом. Обе ли реакции протекают по правилу Марковникова?

4. Осуществите следующие превращения: известняк  $\rightarrow$  оксид кальция  $\rightarrow$  карбид кальция  $\rightarrow$  ацетилен  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  гексахлоран.

5. Фторпроизводное этилена содержит 24% углерода. Плотность этого соединения по водороду равна 50. Выведите формулу этого соединения и составьте уравнение реакции его полимеризации.

## Глава 6

# ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Известно много органических веществ, в состав которых наряду с углеродом и водородом входит и кислород. В данной главе рассмотрим гидроксильные производные ациклических углеводов (спирты) и ароматических углеводов.

Гидроксильные производные ароматических углеводов разделяют на две группы: *фенолы* и *ароматические спирты*.

## § 37. Классификация спиртов

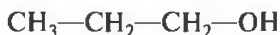
*Спирты — это производные углеводов, содержащие функциональную группу —ОН (гидроксильную группу).*

Спирты классифицируют по нескольким признакам. В зависимости от характера углеводородного радикала различают спирты:

- ♦ *предельные* (производные алканов)

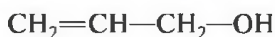


этиловый спирт

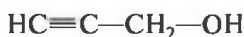


пропиловый спирт

- ♦ *непредельные* (производные алкенов и других ненасыщенных углеводов)



аллиловый спирт



пропаргиловый спирт

! **Обратите внимание:** гидроксильная группа не может быть связана с тем атомом углерода, который образует кратную связь.

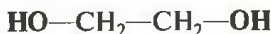
В зависимости от числа гидроксильных групп спирты подразделяют на:

- ♦ **одноатомные**



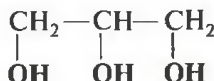
этиловый спирт

- ♦ **двухатомные (гликоли)**



этиленгликоль

- ♦ **трехатомные**



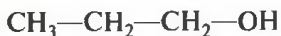
глицерин

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

! **Обратите внимание:** с одним атомом углерода может быть связано не более одной гидроксильной группы.

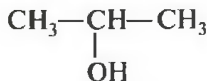
В зависимости от того, с каким атомом углерода связана гидроксильная группа, спирты классифицируют на:

- ♦ **первичные** (гидроксильная группа связана с первичным атомом углерода)



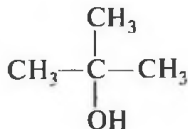
пропанол-1

- ♦ **вторичные** (гидроксильная группа связана с вторичным атомом углерода)



пропанол-2

- ♦ **третичные** (гидроксильная группа связана с третичным атомом углерода)



2-метилпропанол-2

## § 38. Номенклатура, изомерия и строение предельных одноатомных спиртов

*Предельные одноатомные спирты — это производные предельных углеводородов, в молекулах которых один атом водорода замещен на гидроксильную группу.*

Общая формула веществ этого ряда



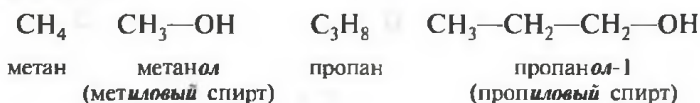
или



По *систематической номенклатуре* название спирта образуют от названия соответствующего предельного углеводорода с добавлением суффикса *-ол*. Цифрой указывают номер атома углерода, с которым связан гидроксил. Нумерацию углеродной цепи начинают с того конца, к которому ближе расположена гидроксильная группа.

*Тривиальное* название спирта образуется от названия углеводородного радикала, выраженного прилагательным, с добавлением слова «спирт».

Например:



В табл. 13 приведены систематические и тривиальные названия первых шести членов гомологического ряда предельных одноатомных спиртов.

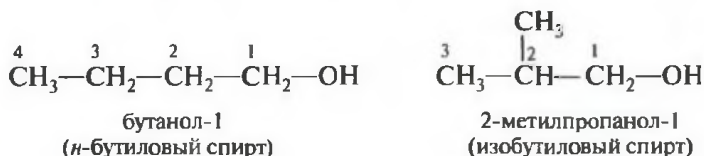
Таблица 13

Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов

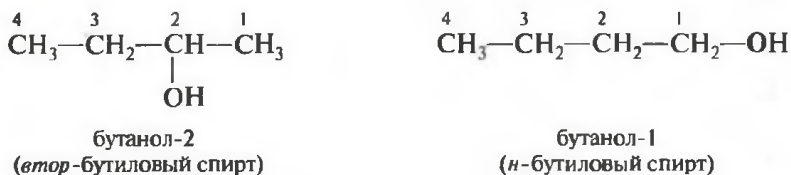
Структурная формула	Название	
	систематическое	тривиальное
$CH_3-OH$	Метанол	Метилловый спирт
$CH_3-CH_2-OH$	Этанол	Этилловый спирт
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	Пропанол-1	Пропилловый спирт
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	Бутанол-1	Бутилловый спирт
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	Пентанол-1	Пентилловый (амиловый) спирт
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	Гексанол-1	Гексилловый спирт

Для предельных одноатомных спиртов характерны все разновидности *структурной изомерии*.

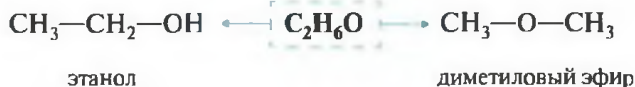
- ♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с бутанола  $C_4H_9OH$ )



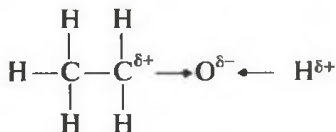
- ♦ Изомерия положения функциональной группы —OH (начиная с пропанола  $C_3H_7OH$ )



- ♦ Межклассовая изомерия (спирты изомерны простым эфирам  $R-O-R$  или  $R'-O-R$ )



Наличие в молекуле спирта более электроотрицательного, по сравнению с углеродом и водородом, атома кислорода приводит к смещению электронной плотности в его сторону. В результате атом кислорода приобретает частичный отрицательный заряд, а атомы углерода и водорода — частичные положительные заряды:



Поэтому ковалентные связи  $C-O$  и  $O-H$  в молекуле спирта *полярны*, причем полярность связи  $O-H$  больше полярности связи  $C-O$  вследствие большей разности значений электроотрицательности кислорода и водорода.

За счет смещения электронной плотности атом водорода гидроксильной группы более подвижен по сравнению с атомами водорода, входящими в углеводородный радикал. Это приводит к появлению

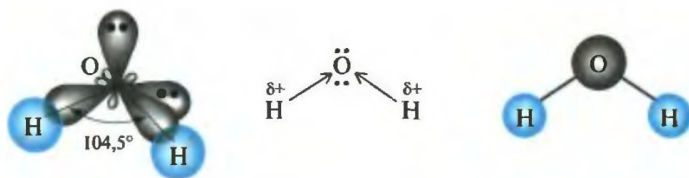


Рис. 30. Угловое строение молекулы воды

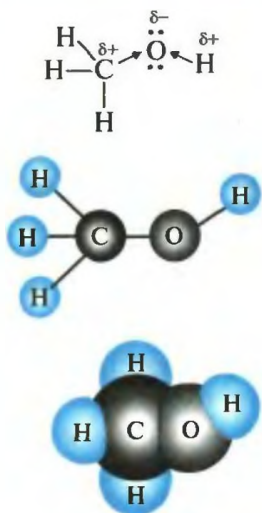


Рис. 31. Строение молекулы метилового спирта

у спиртов очень слабых кислотных свойств и способности вступать в реакцию замещения.

Пространственное строение молекулы спирта, например метанола, сходно с пространственным строением молекулы воды. Вам известно, что молекула воды имеет угловую форму и что атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (рис. 30).

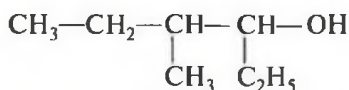
Спирты можно представить как продукт замещения одного из атомов водорода в молекуле воды на углеводородный радикал (рис. 31).

Итак,

- ♦ атомы углерода и кислорода в спиртах находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации;
- ♦ все связи между атомами в молекуле предельного спирта — это  $\sigma$ -связи;
- ♦ спирты представляют собой полярные соединения.

## ? Задания

1. Составьте электронную и структурную формулы пропанола-2, укажите валентность и степени окисления атомов углерода.
2. Назовите по систематической номенклатуре спирт



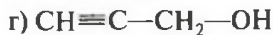
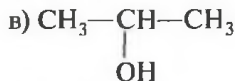
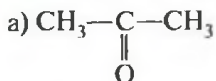
3. Составьте структурные формулы 2-метилбутанола-2; 2,3,4-триметилпентанола-2.

4. Число изомеров *n*-пентанола, отличающихся положением гидроксильной группы, равно

- а) 2      б) 4      в) 5      г) 3

5. Число изомерных спиртов, имеющих формулу  $C_4H_9OH$ , равно  
 а) 3      б) 4      в) 2      г) 1

6. Все атомы углерода и кислорода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации в соединении



7. Органическое соединение, в котором массовая доля углерода равна 64,9%, кислорода — 21,6%, водорода — 13,5%, имеет относительную плотность паров по воздуху 2,55. Определите молекулярную формулу вещества, составьте формулы возможных изомеров и назовите их по систематической номенклатуре.

## § 39. Физические и химические свойства спиртов

### Физические свойства

Предельные одноатомные спирты от  $CH_3OH$  до  $C_{11}H_{23}OH$  — жидкости, а высшие (начиная с  $C_{12}H_{25}OH$ ) — твердые вещества. Метанол, этанол и пропанол-1 имеют специфический алкогольный запах, другие жидкие спирты обладают удушливым, неприятным запахом. Высшие спирты запаха не имеют.

Физические свойства некоторых первичных спиртов с нормальной цепью приведены в табл. 14.

Таблица 14

Состав и физические свойства некоторых предельных одноатомных спиртов

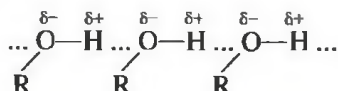
Молекулярная формула	Температура, °С		Растворимость в воде (при 20 °С)	Агрегатное состояние при обычных условиях
	плавления	кипения		
$CH_3OH$	–98	65	Неограниченная	Жидкость
$C_2H_5OH$	–117	78	— » —	— » —
$C_3H_7OH$	–127	97	— » —	— » —
$C_4H_9OH$	–80	118	10 г на 100 г $H_2O$	— » —
$C_5H_{11}OH$	–79	138	2,7 г на 100 г $H_2O$	— » —



Сравнение физических свойств спиртов (табл. 14) со свойствами углеводов близкой молекулярной массы (см. табл. 6 на с. 38) показывает ряд различий. В отличие от углеводов спирты:

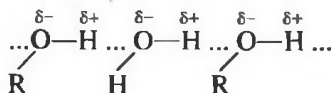
- не являются газообразными веществами; даже первый член гомологического ряда — метанол — жидкость;
- имеют более высокие температуры плавления и кипения;
- могут растворяться в воде — низшие спирты (метанол, этанол, пропанол) растворяются неограниченно.

Отличительные особенности спиртов обусловлены наличием *полярной гидроксильной группы* и способностью молекул спиртов *образовывать водородные связи*. На атоме водорода гидроксогруппы имеется частичный положительный заряд, поэтому он может взаимодействовать с атомом кислорода другой молекулы, у которого есть неподеленная электронная пара. Образуется межмолекулярная связь, которую, как вам известно, называют **водородной связью**:



В результате образования водородных связей молекулы спирта ассоциированы (объединены), что обуславливает более высокие температуры кипения спиртов по сравнению с углеводородами, так как: на разрыв этих связей требуется дополнительная энергия. Поэтому в отличие от углеводов, которые являются газами, спирты с равной или близкой молекулярной массой представляют собой жидкости.

Водородные связи образуются не только между молекулами спирта, но и между молекулами спирта и воды:



Вследствие этого низшие спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением числа атомов углерода растворимость спиртов в воде понижается, что обусловлено влиянием неполярного радикала.

**Спирты — хорошие растворители.** Они растворяют как полярные, так и неполярные соединения. Наличие в молекулах полярных гидроксильных групп позволяет спиртам растворять такие вещества, как гидроксиды натрия и калия. Неполярный алкильный

■ радикал обеспечивает растворимость в спиртах таких соединений, как углеводороды.

■ Этанол образует с водой *азеотропную смесь*, содержащую 95,5% спирта и 4,5% воды. При перегонке такой смеси образуется конденсат того же состава, что и исходный раствор, поэтому азеотропные смеси называют *нераздельнокипящими*. Остаточную воду из смеси можно удалить лишь химическим путем, используя в качестве осушителя негашеную известь CaO или безводный сульфат меди CuSO<sub>4</sub>. Так получают абсолютный, или безводный, спирт.

## Химические свойства

Химические свойства спиртов обусловлены наличием функциональной группы —ОН и полярностью связи С—О, поэтому для спиртов характерны реакции, которые протекают с разрывом связей О—Н и С—О.

Спирты — *неэлектролиты*. Они не обладают ярко выраженными основными или кислотными свойствами, не изменяют окраску индикаторов.

### Реакции с разрывом связи О—Н

**Слабые кислотные свойства.** Спирты реагируют с щелочными и щелочно-земельными металлами с образованием солей — *алкоголятов*. Например, при взаимодействии этилового спирта с натрием образуется *этилат натрия*, который представляет собой твердое вещество белого цвета:



■ Эта реакция идет значительно медленнее, чем реакция натрия с водой.

■ В присутствии воды алкоголяты металлов полностью гидролизуются:

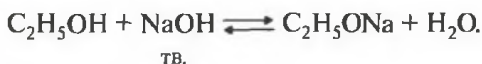


■ Эта реакция свидетельствует о том, что *спирты проявляют более слабые кислотные свойства, чем вода. Алкоголяты — соли очень слабых кислот и сильного основания.*

■ Уменьшение кислотных свойств спиртов по сравнению с водой можно объяснить влиянием углеводородного радикала. Обладая положительным индуктивным эффектом (+I-эффект), алкильный радикал повышает электронную плотность на атоме

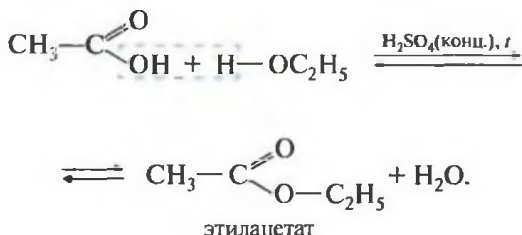
кислорода. Вследствие этого кислород слабее притягивает к себе электроны связи O—H и эта связь становится менее полярной, а атом водорода — менее подвижным, чем в молекуле воды.

Спирты не реагируют с растворами щелочей, но с твердыми щелочами они взаимодействуют:

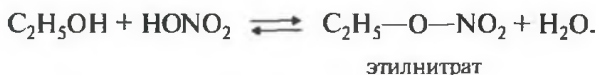


Таким способом в промышленности получают этилат натрия.

**Реакция этерификации.** Спирты вступают в реакцию этерификации — взаимодействуют с органическими и неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров. Реакция этерификации идет в присутствии катализаторов — сильных неорганических кислот — и является обратимой. Например, при взаимодействии этилового спирта с уксусной кислотой образуется этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат):



С азотной кислотой этанол образует этиловый эфир азотной кислоты (этилнитрат):



### Реакции с разрывом связи C—O

**Слабые основные свойства.** Спирты взаимодействуют с галогеноводородами; продукт реакции — галогеналкан:

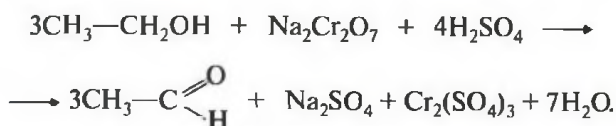


Эта реакция обратима.

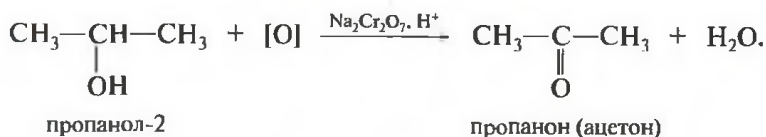
**Реакции дегидратации** (отщепление молекул воды) происходят при нагревании спирта с концентрированной серной кислотой (во-



*Первичные спирты окисляются до альдегидов.* Так, при взаимодействии этилового спирта с дихроматом натрия в кислотной среде оранжевая окраска иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  исчезает, и появляется сине-зеленая окраска иона  $\text{Cr}^{3+}$ :



**Вторичные спирты окисляются до кетонов:**



К реакциям окисления можно отнести и *дегидрирование спиртов*. Реакция протекает при нагревании спиртов над металлическим катализатором (Cu, Pt, Pd, Ni и др.).

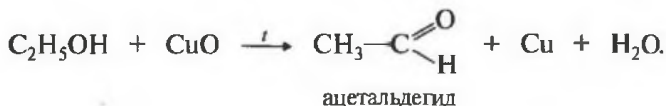
$$\text{CH}_3 - \underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{H} \xrightarrow{\text{Cu, t}} \text{CH}_3 - \underset{\text{H}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} + \text{H}_2.$$

ацетальдегид

В организме человека этот процесс происходит под действием фермента алкогольдегидрогеназы.

При дегидрировании вторичных спиртов образуются кетоны, третичные спирты не дегидрируются.

Окисление спиртов оксидом меди(II) служит *качественной реакцией на спирты*. Раскаленную медную проволоку, покрытую оксидом меди(II) (черного цвета), опускают, например, в этанол. Проволока становится блестящей и появляется специфический запах ацетальдегида:



### ? Задания

1. Наличие функциональной группы у спиртов *не влияет* на

- а) растворимость в воде
- б) строение углеводородного радикала
- в) температуру кипения
- г) характерные химические свойства

2. Водородные связи образуются между молекулами всех веществ набора

- а)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$
- б)  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- в)  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- г)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$

3. Метанол реагирует с каждым веществом набора

- а)  $\text{HBr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- б)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}$
- в)  $\text{Ca}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CuO}$
- г)  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Ag}$

Напишите уравнения реакций метанола с веществами этого набора, укажите условия их протекания.

4. Равновесие реакции  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$  можно сместить вправо, если

- а) реакцию вести в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.)
- б) уменьшить концентрацию  $\text{HBr}$
- в) начать интенсивное перемешивание смеси
- г) добавить катализатор

5. Осуществите следующие превращения:

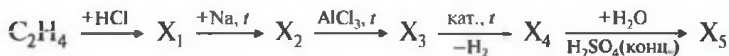


Укажите условия протекания реакций.



6. При взаимодействии 8 см<sup>3</sup> предельного одноатомного спирта ( $\rho = 0,80$  г/см<sup>3</sup>) с натрием выделился водород в объеме, достаточном для гидрирования 2,24 л этена (н. у.). Определите молекулярную формулу спирта.

7. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт (X<sub>5</sub>)

а) бутанол-1

в) 2-метилпропанол-2

б) 2-метилпропанол-1

г) бутанол-2

Напишите уравнения этих реакций.

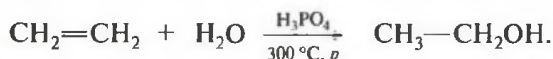
8. Укажите, какими химическими свойствами обладает соединение, структурная формула которого  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ . Ответ подтвердите, составив соответствующие уравнения реакций. Укажите условия их проведения.

## § 40. Получение и применение спиртов

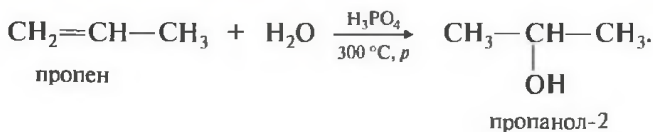
### Общие способы получения спиртов

Спирты в свободном состоянии в природе практически не встречаются, поэтому их получают в основном синтетическими методами.

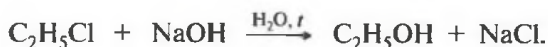
♦ *Гидратация алкенов.* Это один из наиболее важных промышленных способов получения спиртов. Например, этиловый спирт можно получить гидратацией этилена в присутствии фосфорной кислоты в качестве катализатора при температуре около 300 °С и давлении 7—8 МПа:



Присоединение воды идет по правилу Марковникова, поэтому гидратация гомологов этилена, например пропена, приводит к образованию вторичного спирта:

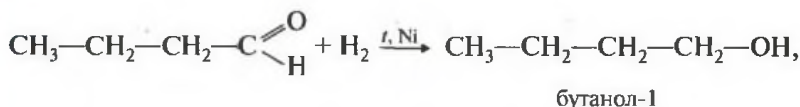


♦ *Гидролиз галогеналканов.* В лаборатории спирты могут быть получены при нагревании галогеналканов с *водным раствором щелочи*, при этом атом галогена замещается группой —ОН:

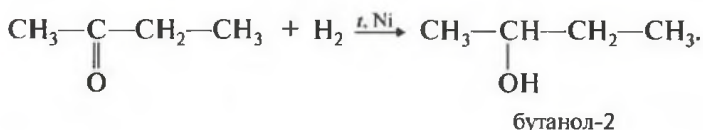


♦ *Восстановление альдегидов и кетонов.* Вы уже знаете, что гидрирование спиртов по своей химической сущности является окислением. Обратная реакция — гидрирование альдегидов и кетонов — является восстановлением.

При восстановлении (гидрировании) альдегидов образуются первичные спирты:



а при восстановлении (гидрировании) кетонов — вторичные:

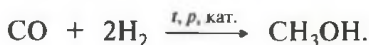


Реакцию проводят, пропуская смесь паров альдегида или кетона с водородом над никелевым катализатором.

### Специфические способы получения метанола и этанола.

#### Применение метанола и этанола

В течение многих лет метанол выделяли из продуктов пиролиза (сухой перегонки) древесины, отчего он получил название *древесного спирта*. В настоящее время его получают синтетическим путем из синтез-газа: взаимодействие водорода с оксидом углерода(II) протекает при нагревании (220—300 °С) в присутствии катализатора (смесь оксидов цинка и хрома) при повышенном давлении (7—10 МПа):



Благодаря доступности и дешевизне метанол находит широкое применение. Его используют для изготовления красителей, лекарственных веществ, для производства формальдегида — сырья для получения пластмасс, а также в качестве растворителя.

Перспективным считается использование метанола в качестве моторного топлива, поскольку добавка его к бензину повышает окта-

новое число горючей смеси и снижает образование вредных веществ в выхлопных газах.

**Метанол чрезвычайно ядовит:** 5—10 см<sup>3</sup> спирта вызывают слепоту и сильное отравление организма, а 30 см<sup>3</sup> могут привести к смертельному исходу.

С древних времен этиловый (*винный*) спирт получали путем *спиртового брожения*. Виноградный сок и другие фруктовые соки содержат глюкозу C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, которая подвергается брожению под воздействием ферментов, вырабатываемых дрожжами — одноклеточными организмами:



Этот процесс происходит при производстве вин. Натуральные вина содержат около 12% этанола. Когда массовая доля этанола достигает этого значения, дрожжи гибнут и брожение прекращается.

В технике для производства этанола используют крахмал, содержащийся в картофеле и зерне, клетчатку (целлюлозу). Но вначале их превращают в глюкозу, которую затем подвергают спиртовому брожению.

Этанол в больших количествах идет на производство синтетического каучука. Он служит исходным материалом для получения медикаментов, духов и одеколонов, лаков, красителей. Из него получают пищевую уксусную кислоту, диэтиловый (медицинский) эфир и другие вещества. В медицине этанол применяют как растворитель лекарственных препаратов, дезинфицирующее средство и средство для компрессов, используют для приготовления экстрактов и настоек. В некоторых странах его применяют в качестве экологически чистого горючего в двигателях внутреннего сгорания.

Большие количества спирта идут на изготовление разнообразных спиртных напитков. Следует знать, что *этанол — ядовитое наркотическое вещество*. Употребление алкогольных напитков притупляет чувства, ослабляет функции мозга и мышечной системы, замедляет реакцию, нарушает координацию движений. Эти последствия особенно опасны, если человек, находящийся в состоянии опьянения, должен быстро принимать решения и точно их выполнять, как, например, при управлении автомобилем. При частом употреблении спиртного появляется привыкание, пагубное пристрастие к нему и в конце концов тяжелое заболевание — алкоголизм. В печени этанол под действием ферментов окисляется до ацетальдегида — очень ядовитого вещества, которое вызывает тяжелое отравление, сопровождающееся головокружением и рвотой. Систематическое употребление алкогольных напитков приводит к перерождению печени (в ре-

зультате возникает цирроз), сокращению продолжительности жизни человека, деградации личности, возрастанию вероятности появления неполноценных детей.

## ? Задания

1. Предложите два способа получения этанола из этана. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

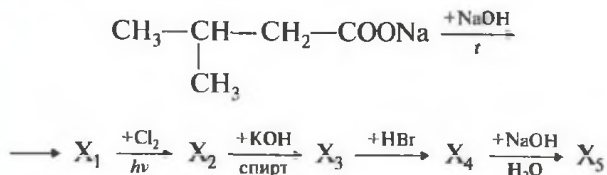
2. Вычислите массу глюкозы, которая необходима для получения 276 г этилового спирта, если выход продукта составляет 80%.

3. Осуществите следующие превращения: метан  $\longrightarrow$  хлорметан  $\longrightarrow$  метанол  $\longrightarrow$  метилат натрия. В уравнениях реакций используйте структурные формулы органических веществ.

Рассчитайте объем природного газа с объемной долей метана 90%, который потребуется для получения 300 г раствора с массовой долей метанола 96%.

4. Составьте термохимическое уравнение реакции получения метанола из синтез-газа, если известно, что расходуется 2,8 кг оксида углерода(II) и выделяется 10 900 кДж теплоты. Вычислите массу образовавшегося метанола.

① 5. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт ( $\text{X}_5$ )

а) изобутилен

в) 2-метилпропанол-2

б) бутен-2

г) изобутан

Напишите уравнения этих реакций.

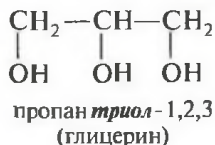
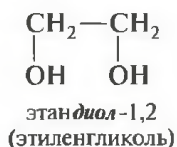
## § 41. Многоатомные спирты

*Многоатомные спирты — это производные углеводов, молекулы которых содержат несколько гидроксильных групп, связанных с разными атомами углерода.*

**Номенклатура.** По систематической номенклатуре названия многоатомных спиртов образуют путем добавления суффиксов *-диол*, *-триол* и т. д. к названию предельных углеводов. Положение

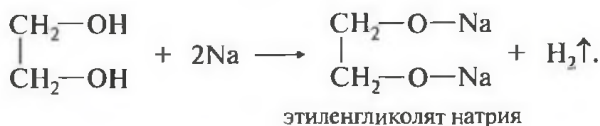
гидроксильных групп указывают цифрами. Наряду с систематической номенклатурой для многоатомных спиртов используют и *тривиальные* названия.

Например:

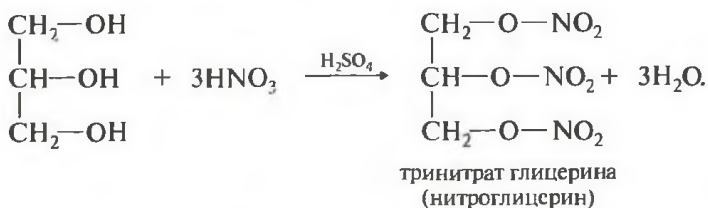


**Физические свойства.** Важнейшие представители многоатомных спиртов — *этиленгликоль* и *глицерин*. Это бесцветные вязкие жидкости сладковатого вкуса, смешиваются с водой в любых соотношениях. Глицерин очень гигроскопичен. *Этиленгликоль* — *чрезвычайно ядовитое вещество*.

**Химические свойства.** В химическом отношении этиленгликоль и глицерин похожи на одноатомные спирты. Однако в реакциях могут участвовать одна или все гидроксильные группы. Так, многоатомные спирты реагируют с *активными металлами*, образуя соли — *гликоляты* или *глицераты*:



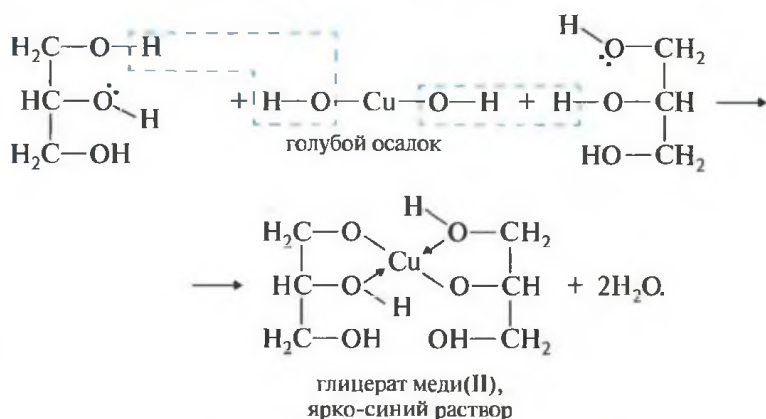
Многоатомные спирты, как и одноатомные, взаимодействуют с *неорганическими* и *органическими кислотами* с образованием сложных эфиров. Большое промышленное значение имеет реакция глицерина с азотной кислотой, в результате которой образуется *тринитрат глицерина*, известный как *нитроглицерин*:



Нитроглицерин — взрывчатое вещество (взрывается даже от легкого сотрясения). Нитроглицерином пропитывают древесную муку, опилки и получают *динамит*, который более безопасен в работе, при хранении и транспортировке. Динамит изобрел шведский инженер-химик А. Нобель, который завещал часть своего состояния на

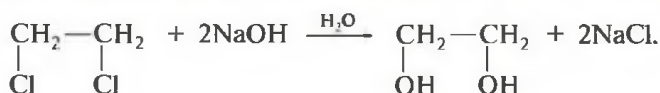
выплату нобелевских премий за выдающиеся достижения в науке, а также за деятельность по укреплению мира. В малых дозах нитроглицерин расширяет сосуды сердца, поэтому 1%-ный спиртовой раствор его применяют в медицине.

Этиленгликоль и глицерин проявляют и *специфические* химические свойства. Увеличение числа гидроксильных групп в молекуле усиливает кислотные свойства спирта, что проявляется в способности этиленгликоля и глицерина взаимодействовать не только с активными металлами, образуя соли, но и с *гидроксидами тяжелых металлов*. Если к свежеприготовленному гидроксиду меди(II) в присутствии щелочи добавить глицерин, то голубой осадок растворяется, и образуется прозрачный раствор глицерата меди(II) ярко-синего цвета. Это *качественная реакция на многоатомные спирты*:



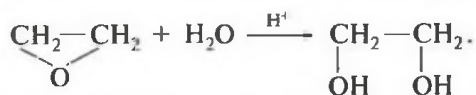
Цвет раствора обусловлен образованием комплексного соединения меди(II), в молекуле которого атом меди образует четыре связи: две ковалентные связи  $\text{Cu}-\text{O}$  возникают при замещении атомов водорода в двух гидроксильных группах; две другие связи образуются по донорно-акцепторному механизму ( $\text{Cu} \leftarrow \text{O}$ ). Для их образования атомы кислорода двух других гидроксильных групп предоставляют неподеленные электронные пары, а атом меди — две орбитали.

**Получение и применение.** Этиленгликоль образуется при окислении этилена раствором перманганата калия (реакция Вагнера). В промышленности его получают гидролизом 1,2-дихлорэтана:





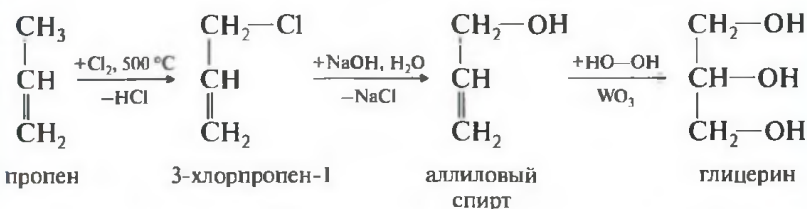
Другой способ — взаимодействие эпоксиэтана с водой:



Этиленгликоль используют главным образом для производства синтетического волокна *лавсана* и для приготовления *антифризов* — незамерзающих жидкостей, используемых в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимних условиях.

Глицерин в промышленности получают гидролизом (расщеплением) жиров и синтетическим способом из пропена.

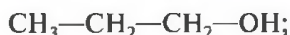
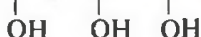
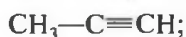
Синтез глицерина из пропена осуществляется по схеме:



На гигроскопичности глицерина основано его использование в парфюмерии и медицине (для изготовления мазей, кремов, смягчающих кожу), в кожевенном производстве (для предохранения кож от высыхания), в текстильной промышленности (для придания тканям мягкости и эластичности), в полиграфии (для предохранения красок от высыхания). Глицерин применяют для получения нитроглицерина и пластмасс, в пищевой промышленности (для изготовления кондитерских изделий, ликеров, прохладительных напитков), а также в других отраслях производства.

## ? Задания

1. Укажите, какие атомы водорода в соединениях, формулы которых приведены ниже, могут быть замещены металлом:



Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

2. Кислотные свойства усиливаются в ряду

а) ацетилен, вода, этанол

б) этиленгликоль, этанол, глицерин

- в) глицерин, вода, этанол  
г) этанол, вода, этиленгликоль

3. В двух пробирках находятся этиловый спирт и этиленгликоль. Укажите, как можно различить эти вещества.

4. В медицине применяют спиртовой раствор тринитроглицерина, массовая доля которого 1%, в качестве сердечного лекарственного средства (при стенокардии). Определите массу тринитроглицерина, необходимого для приготовления 15 кг такого раствора.

5. Осуществите следующие превращения: этанол  $\longrightarrow$  этилен  $\longrightarrow$  этиленгликоль  $\longrightarrow$  этиленгликолят натрия. В уравнениях реакций используйте структурные формулы органических веществ.

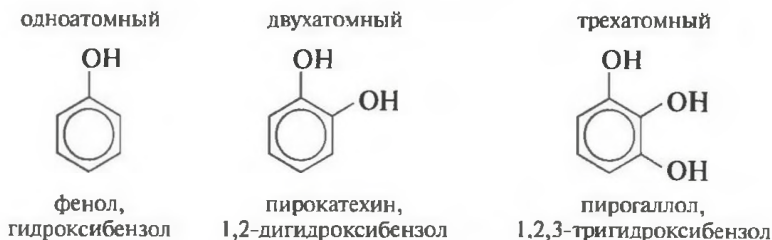
Рассчитайте массу этиленгликоля, которую можно получить из 200 г водного раствора с массовой долей этанола 92%.

## § 42. Фенолы

*Фенолы — производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы непосредственно связаны с бензольным кольцом.*

По числу гидроксильных групп фенолы разделяют на одноатомные, двухатомные и т. д.

Многие фенолы имеют тривиальные названия, например:



Простейшим представителем этого класса органических соединений является *фенол*  $C_6H_5OH$ .

### Электронное строение и физические свойства фенола

В молекуле фенола (рис. 32)  $\pi$ -электронное облако бензольного ядра частично перекрывается с  $p$ -орбиталью атома кислорода, имеющего неподеленную электронную пару. Вследствие этого формируется

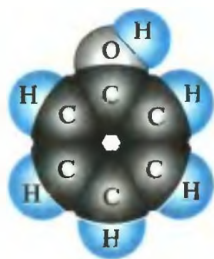
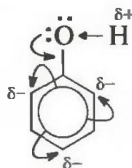


Рис. 32. Модель молекулы фенола

единая  $\pi$ -система, плотность которой смещена в сторону бензольного кольца:



Это приводит к:

- ♦ *повышению* электронной плотности в бензольном кольце, особенно в *орто*- и *пара*-положениях, вследствие чего *фенол более активно, чем бензол*, вступает в реакции замещения;
- ♦ *понижению* электронной плотности на атоме кислорода, который, чтобы компенсировать это, притягивает электронную плотность от атома водорода. Поэтому связь О—Н становится более полярной, а атом водорода — более подвижным, что приводит к *возрастанию кислотных свойств фенола* по сравнению со спиртами.

Фенол — бесцветное кристаллическое легкоплавкое ( $t_{пл} = 43^\circ\text{C}$ ,  $t_{кип} = 182^\circ\text{C}$ ) вещество с характерным запахом. На воздухе он окисляется и становится розовым. При обычной температуре мало растворим в воде, но выше  $66^\circ\text{C}$  смешивается с водой в любых соотношениях.

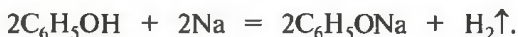
**Фенол — токсичное вещество, вызывает ожоги кожи.**

## Химические свойства

Химические свойства фенола обусловлены наличием в его молекуле гидроксильной группы и бензольного кольца, которые, как вам уже известно, взаимно влияют друг на друга.

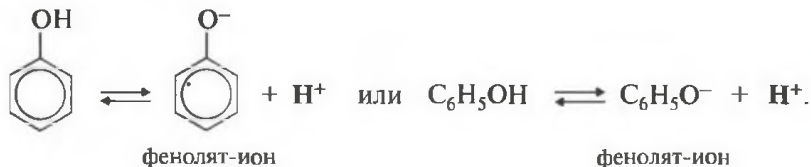
### Реакции с участием гидроксильной группы

**Кислотные свойства.** Фенол, как и спирты, взаимодействует с активными металлами, образуя соли — феноляты:



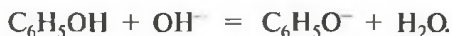
фенолят натрия

Но в отличие от спиртов фенол диссоциирует в водном растворе по кислотному типу:



По этой причине до сих пор сохранилось исторически сложившееся название фенола — *карболовая кислота*.

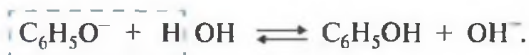
Отличие от спиртов проявляется также во *взаимодействии с растворами щелочей* (реакция нейтрализации):



Однако фенол — очень слабая кислота, поэтому феноляты легко гидролизуются:



анион	катион
слабой	сильного
кислоты	основания
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{NaOH}$



А кислоты, даже такая слабая, как угольная, вытесняют фенол из растворов его солей



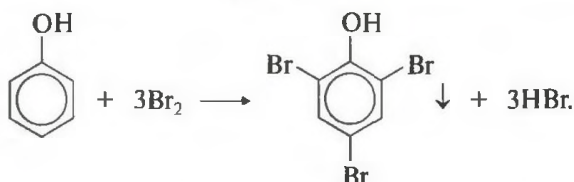
В отличие от спиртов, фенол *не образует сложных эфиров* при действии на него карбоновых кислот и простых эфиров при действии концентрированной серной кислоты, *не реагирует* с галогеноводородами. Это объясняется увеличением прочности связи С—О в молекуле фенола по сравнению со спиртами вследствие перекрывания *p*-орбитали атома кислорода с  $\pi$ -электронным облаком бензольного кольца.

Таким образом, различие кислотных свойств спиртов и фенола обусловлено влиянием радикала на гидроксильную группу. Радикал бензола (фенил —  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) увеличивает подвижность атома водорода гидроксигруппы, а радикалы алканов (метил —  $\text{CH}_3$ , этил —  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) уменьшают ее, поэтому кислотные свойства у фенола выражены сильнее, чем у спиртов.

### Реакции с участием бензольного кольца

*Реакции электрофильного замещения* в бензольном кольце фенола протекают легче, чем у бензола, и в более мягких условиях. Гидроксильная группа направляет заместители в *орто*- и *пара*-положения.

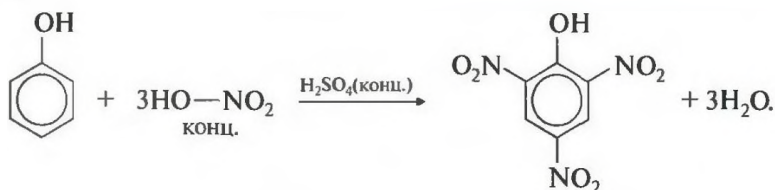
**Галогенирование.** В отличие от бензола фенол реагирует с бромной водой *при комнатной температуре в отсутствие катализатора* с образованием белого осадка *2,4,6-трибромфенола*:



Эта реакция является *качественной* и используется для обнаружения фенола.

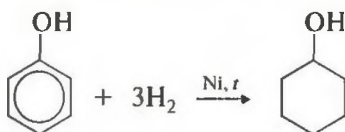
Помимо бромной воды реактивом на фенол служит водный раствор хлорида железа(III), который при взаимодействии с фенолом образует комплексное соединение фиолетового цвета.

**Нитрование.** Взаимодействие фенола с концентрированной азотной кислотой приводит к образованию *2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты)* — кристаллического взрывчатого вещества желтого цвета:



Пикриновая кислота более сильная, чем карболовая. Это обусловлено тем, что нитрогруппы оттягивают в свою сторону электронную плотность от бензольного кольца и тем самым увеличивают полярность связи О—Н в гидроксильной группе. Пикриновая кислота по силе близка к минеральным кислотам, ее константа диссоциации составляет  $4,2 \cdot 10^{-1}$ .

**Гидрирование.** Фенол, в отличие от бензола, *легко гидрируется* в присутствии катализатора (реакция присоединения):

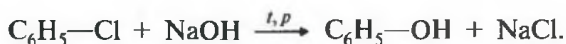


## Получение и применение фенола

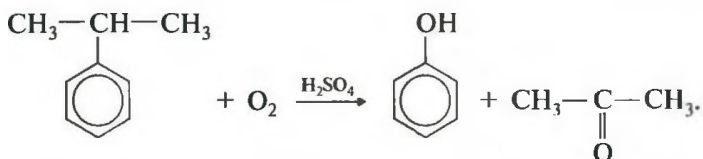
Фенол выделяют из каменноугольной смолы. Но потребность в нем настолько велика, что этот источник стал недостаточным, поэтому

разработаны синтетические методы получения фенола, которые основаны на превращениях бензола.

♦ *Щелочной гидролиз хлорбензола* осуществляют нагреванием его с раствором гидроксида натрия под давлением:



♦ Основной промышленный способ получения фенола называют *кумольным способом*. В качестве исходного сырья используют бензол и пропилен, из которых получают изопропилбензол (кумол) (см. § 26), который подвергают окислению кислородом воздуха:



Достоинство этого способа состоит в том, что помимо фенола получают другой важный промышленный продукт — *ацетон*.

**Фенол и его производные** — *ядовитые вещества*, очень опасные для человека, животных и растений, поэтому на производстве применяют оборудование, препятствующее их проникновению в окружающую среду. Даже очень малое количество фенола, попавшее в водоем, приводит к изменению вкуса употребляемых в пищу рыб. Предельно допустимая концентрация фенола в водоемах — 1 мг/м<sup>3</sup>.

Фенол является одним из важных продуктов нефтехимии. Его используют для получения синтетических волокон и красителей, моющих средств и средств защиты растений, лекарственных препаратов и взрывчатых веществ. Наибольшее количество фенола идет на производство феноло-формальдегидных смол. Раствор с массовой долей фенола 3—5% используют как антисептик в медицине для дезинфекции помещений, хирургических инструментов и т. д. Тринитрофенол применяют при лечении ожогов.

## ? Задания

1. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции, происходящей при пропускании сернистого газа через водный раствор фенолята натрия. Укажите, какое свойство фенола характеризует эта реакция. Сопоставьте эти уравнения с молекулярным и ионно-молекулярным уравнениями реакции между карбонатом натрия и соляной кислотой. Сделайте выводы из этого сопоставления.



2. Осуществите следующие превращения: карбид кальция  $\longrightarrow$  ацетилен  $\longrightarrow$  бензол  $\longrightarrow$  хлорбензол  $\longrightarrow$  фенол  $\longrightarrow$  тринитрофенол. Укажите условия протекания реакций.

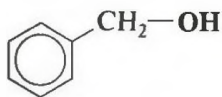
3. В трех пробирках находятся водные растворы этанола, фенола и этиленгликоля. Укажите, с помощью каких реактивов их можно распознать. Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. При действии избытка натрия на смесь этилового спирта и фенола выделилось 6,72 л водорода (н. у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовалось 25 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей гидроксида калия 40% ( $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>). Определите массовые доли этилового спирта и фенола в исходной смеси.

5. Соединение  $X_1$  — белое, хорошо растворимое в воде кристаллическое вещество, окрашивает пламя в фиолетовый цвет. При пропускании газа  $X_2$  водный раствор вещества  $X_1$  мутнеет, что связано с образованием малорастворимого в воде, но хорошо растворимого в щелочах вещества  $X_3$ , обладающего характерным запахом. Приведите формулы веществ  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ . Напишите уравнения всех описанных реакций.

## § 43. Ароматические спирты

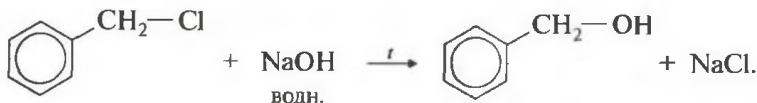
*Ароматические спирты — это производные ароматических углеводородов, содержащие гидроксильную группу в боковой цепи:*



фенилметанол  
(бензиловый спирт)

По способам получения и химическим свойствам ароматические спирты сходны с предельными одноатомными спиртами.

Так, бензиловый спирт получают гидролизом хлорметилбензола:



Ароматические спирты обладают свойствами алифатических спиртов. Так, при взаимодействии с активными металлами они

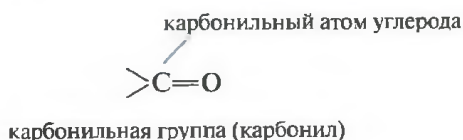
образуют алкоголяты, а с кислотами — сложные эфиры. В отличие от фенола они не реагируют со щелочами.

Ароматические спирты в свободном виде и в виде эфиров широко распространены в растительном мире (эфирные масла). Например, бензиловый спирт содержится в маслах жасмина, гиацинта. Они имеют приятный запах и применяются в парфюмерии.

## Глава 7

# КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

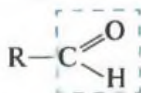
*Карбонильные соединения — это производные углеводородов, содержащие функциональную группу  $>\text{C}=\text{O}$ :*



В зависимости от строения молекулы среди карбонильных соединений различают *альдегиды* и *кетоны*.

## § 44. Номенклатура и изомерия альдегидов

В молекулах альдегидов (рис. 33) атом углерода карбонильной группы связан с атомом водорода и углеводородным радикалом:



Исключение составляет простейший альдегид — формальдегид, в молекуле которого вместо радикала содержится атом водорода:  $\text{H}-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$ .

Группа  $-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$  получила название альдегидной группы, она является функциональной группой этого класса соединений.

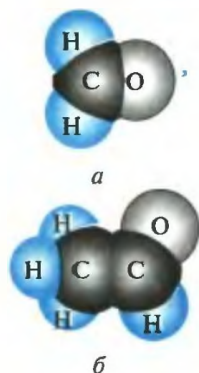
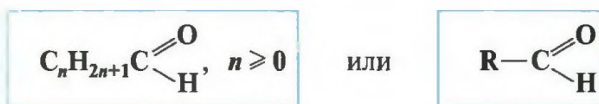


Рис. 33. Модели молекул:  
а — метаналь;  
б — этаналь

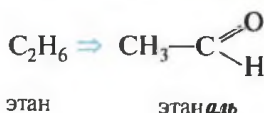
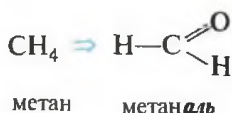
**Альдегиды — органические соединения, молекулы которых содержат альдегидную группу, соединенную с углеводородным радикалом.**

В зависимости от строения углеводородных радикалов альдегиды могут быть предельными и непредельными, циклическими и ароматическими.

Мы рассматриваем предельные альдегиды. Общая формула гомологического ряда предельных альдегидов



Названия альдегидов по *систематической номенклатуре* образуют от названий соответствующих алканов с добавлением суффикса **-аль**:



Широко используют также *тривиальные* названия альдегидов, происходящие от названий кислот, в которые они переходят при окислении:



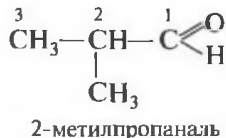
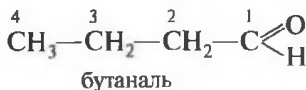
В табл. 15 приведены сведения о наиболее распространенных альдегидах.

Таблица 15

**Названия и температура кипения  
наиболее распространенных альдегидов**

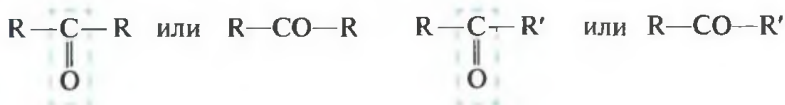
Формула альдегида	Название		$t_{\text{кпл.}}, ^\circ\text{C}$
	систематическое	тривиальное	
$\text{HCHO}$	Метаналь	Муравьиный альдегид, формальдегид	-21
$\text{CH}_3\text{CHO}$	Этаналь	Уксусный альдегид, ацетальдегид	20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	Пропаналь	Пропионовый альдегид	49
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	Бутаналь	Масляный альдегид	75
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	Пентаналь	Валериановый альдегид	103

Альдегидная группа всегда расположена в начале углеродной цепи, поэтому для альдегидов характерна лишь *изомерия углеродного скелета* (начиная с  $C_3H_7CHO$ ). При наличии разветвленного скелета главную цепь выбирают таким образом, чтобы альдегидная группа оказалась в ней; нумерацию начинают с атома углерода функциональной группы:



## § 45. Номенклатура и изомерия кетонов

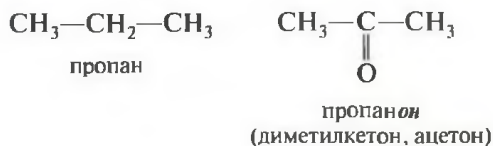
В молекулах кетонов атом углерода карбонильной группы связан с двумя одинаковыми или разными радикалами:



**Кетоны** — органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами.

Названия кетонов по *систематической номенклатуре* образуют от названий соответствующих алканов с добавлением суффикса **-он**. В названии цифрой указывают номер атома углерода, с которым связан карбонильный кислород. Нумерацию начинают от ближайшего к карбонильной группе конца цепи.

Часто кетоны называют по *рациональной номенклатуре*, при этом к наименованиям радикалов, связанных с карбонильной группой, прибавляют слово «кетон»:



Изомерия кетонов, в отличие от альдегидов, определяется не только *строением углеродной цепи*, но и *положением в ней карбо-*

нильной группы. Самым простым кетоном является ацетон (рис. 34). Он не имеет изомеров. Изомерия начинается с кетона, в молекуле которого пять атомов углерода.

♦ Изомерия углеродного скелета

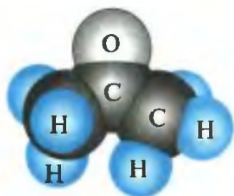
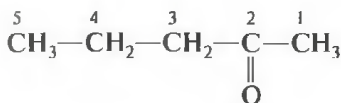
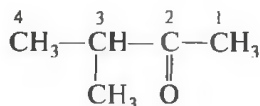


Рис. 34. Модель молекулы ацетона

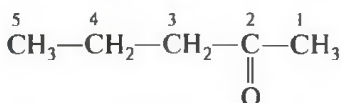


пентанон-2 (метилпропилкетон)

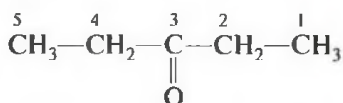


3-метилбутанон-2 (метилизопропилкетон)

♦ Изомерия положения карбонильного кислорода

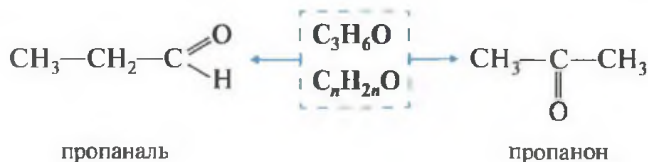


пентанон-2 (метилпропилкетон)



пентанон-3 (диэтилкетон)

♦ Альдегиды и кетоны — структурные изомеры одного класса. Они имеют общую формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ , поэтому альдегиды изомерны кетонам:



## § 46. Электронное строение карбонильной группы

В карбонильной группе атом углерода находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Его гибридные орбитали образуют три  $\sigma$ -связи, которые располагаются в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу. Негибридная  $p$ -орбиталь атома углерода перекрывается с  $p$ -орби-

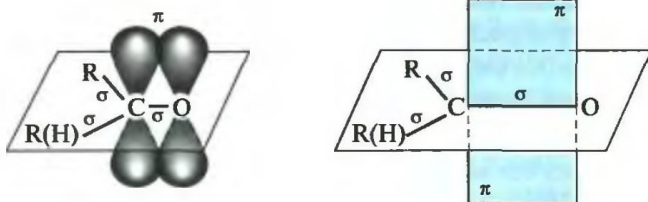


Рис. 35. Образование  $\pi$ -связи в молекуле карбонильного соединения

талию атома кислорода, образуя  $\pi$ -связь  $\text{C}=\text{O}$ , плоскость которой перпендикулярна плоскости  $\sigma$ -связей (рис. 35).

Таким образом, атом углерода в карбонильной группе связан с атомом кислорода двойной связью  $\text{C}=\text{O}$  (одна  $\sigma$ -связь и одна  $\pi$ -связь), которая по своей природе сходна с двойной связью  $\text{C}=\text{C}$ . Ее отличие от двойной связи в этиленовых углеводородах состоит в том, что электронная плотность  $\pi$ -связи в карбонильной группе смещена в сторону более электроотрицательного атома кислорода. В результате на атоме кислорода появляется частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода — частичный положительный заряд:



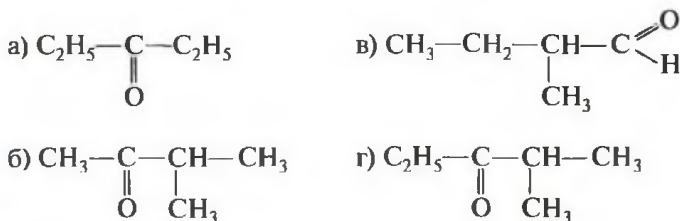
Полярность связи  $\text{C}=\text{O}$  определяет многие физические и химические свойства карбонильных соединений.

## Задания

1. Составьте структурные формулы веществ: а) 3,3-диметилбутаналь; б) 2-метилпропаналь; в) 3-метил-2-этилпентаналь; г) бутаналь; д) 2,2-диметилбутаналь.

Укажите формулы гомологов и изомеров.

2. Названию 2-метилпентанон-3 соответствует формула





3. Электронная плотность в карбонильной группе
- а) равномерно распределена между атомами
  - б) смещена от углерода к кислороду
  - в) смещена к атому углерода
  - г) симметрично расположена между атомами

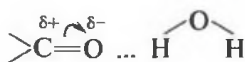
4. Органическое вещество, в котором массовая доля углерода составляет 66,67%, водорода — 11,11%, кислорода — 22,22%, имеет плотность паров по воздуху 36. Выведите молекулярную формулу вещества, составьте структурные формулы возможных его изомеров и назовите их.

## § 47. Физические и химические свойства карбонильных соединений

### Физические свойства

Молекулы карбонильных соединений не ассоциированы (не образуют водородных связей между собой). Вследствие этого температуры кипения и плавления этих веществ значительно ниже, чем для спиртов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Например, температура кипения ацетальдегида 20 °С, тогда как этанола — 78 °С.

Простейший альдегид — муравьиный — при обычных условиях газ, остальные карбонильные соединения — жидкости или твердые вещества. Формальдегид, ацетальдегид и простейший кетон — ацетон — хорошо растворимы в воде, что можно объяснить установлением водородных связей между молекулами этих соединений и воды:



С повышением молекулярной массы растворимость альдегидов и кетонов в воде уменьшается. Все альдегиды и кетоны имеют характерные запахи. *Альдегиды, как правило, раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, вредно влияют на нервную систему.*

### Химические свойства

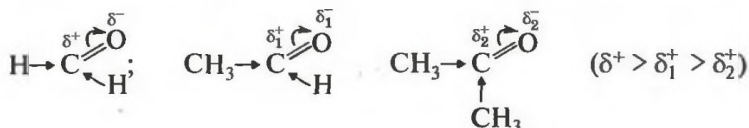
Альдегиды и кетоны — химически активные соединения, что обусловлено наличием в их молекулах карбонильной группы.

Для альдегидов характерны реакции присоединения, окисления, полимеризации и поликонденсации.

## Реакции присоединения

Химическая активность альдегидов и кетонов в реакциях присоединения определяется частичным положительным зарядом на карбонильном атоме углерода. Чем этот заряд больше, тем выше химическая активность карбонильного соединения.

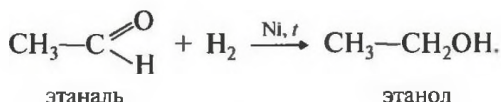
Алкильные радикалы, обладая положительным индуктивным эффектом (+I-эффект), уменьшают этот заряд, поэтому в ряду представленных ниже соединений химическая активность снижается от формальдегида к ацетону:



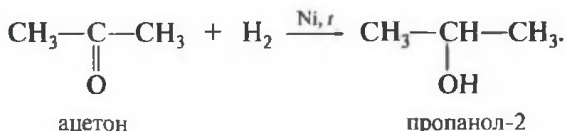
Снижение химической активности

Следовательно, альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны. А самый активный из альдегидов — формальдегид.

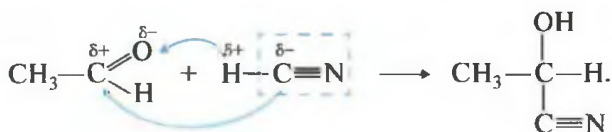
**Гидрирование (восстановление).** При взаимодействии альдегидов с водородом в присутствии катализатора образуются первичные спирты:



Кетоны в аналогичных условиях дают вторичные спирты:



**Присоединение синильной кислоты.** Продуктом присоединения полярной молекулы циановодородной (синильной) кислоты к альдегиду или кетону являются *гидроксинитрилы*:



**Присоединение воды.** Альдегиды в водных растворах существуют в виде *гидратов*, которые образуются в результате присоединения полярной молекулы воды к карбонильной группе:

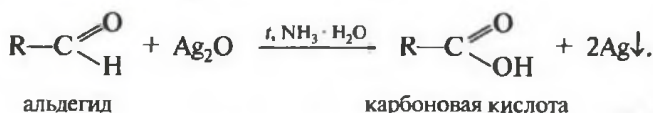


### реакции окисления

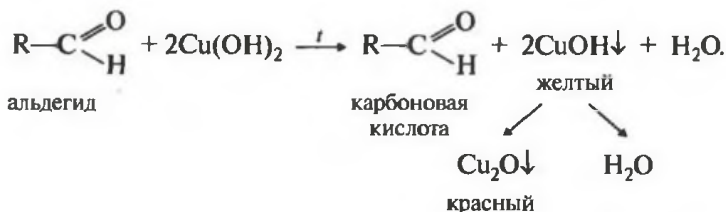
Если к аммиачному раствору оксида серебра прилить раствор муравьиного или уксусного альдегида и смесь осторожно нагреть, то на стенках пробирки осаждается металлическое серебро, образуя зеркальную поверхность. Поэтому данная реакция получила название реакции «серебряного зеркала», она является *качественной реакцией на альдегиды*:



Чаще уравнение этой реакции записывают в упрощенном виде:



Альдегиды окисляются и гидроксидом меди(II). При нагревании свежеприготовленного гидроксида меди(II) с раствором альдегида вначале образуется желтый осадок гидроксида меди(I), который разлагается с образованием оксида меди(I) красного цвета:



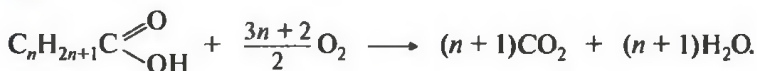
Данная реакция, как и реакция «серебряного зеркала», является *качественной реакцией на альдегиды*.

Кетоны не окисляются аммиачным раствором оксида серебра и гидроксидом меди(II).

**Горение (полное окисление).** На воздухе карбонильные соединения сгорают с образованием оксида углерода(IV) и воды:

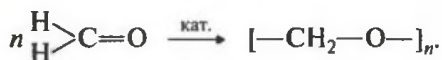


Уравнение реакции горения предельных альдегидов в общем виде:



### Реакции полимеризации

Эти реакции характерны для низших альдегидов. Кетоны в реакции полимеризации не вступают. Важное значение имеет реакция полимеризации формальдегида. В промышленных условиях ее проводят в присутствии катализатора и получают полимер со степенью полимеризации около 1000 — *полиформальдегид*:



Его используют для изготовления волокон, пленок и других изделий.

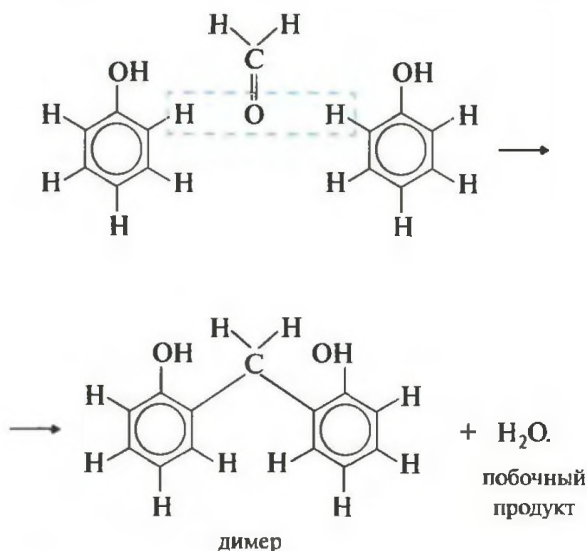
Полимеризация формальдегида (как, например, и этилена) происходит за счет разрыва  $\pi$ -связи.

### Реакции поликонденсации

*Реакции поликонденсации — процессы образования полимеров из низкомолекулярных веществ, сопровождающиеся выделением побочных низкомолекулярных веществ: воды, хлороводорода, аммиака и др.*

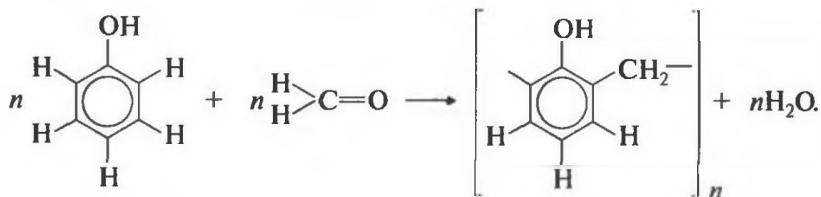
Они протекают ступенчато: сначала соединяются две молекулы мономеров, образуя низкомолекулярное соединение и *димер*, затем к димеру присоединяется еще одна молекула мономера, в результате получается побочное соединение и *тример*, и т. д.

Формальдегид вступает в реакцию поликонденсации с фенолом:



Уравнения двух следующих стадий — образования три- и тетрамера — напишите самостоятельно.

Конечным продуктом является феноло-формальдегидная смола:



## Реакции замещения по $\alpha$ -атому углерода

Рассмотренные выше реакции обусловлены наличием карбонильной группы в молекулах альдегидов и кетонов. Но для карбонильных соединений характерны и реакции по алкильному радикалу. Карбонильная группа, испытывая влияние радикала, в свою очередь активировывает атомы водорода у  $\alpha$ -атома углерода. Например, при пропускании избытка хлора через ацетальдегид получается 2,2,2-трихлорацетальдегид (хлораль):



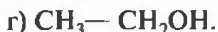
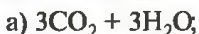
Хлораль широко используют в органическом синтезе — из него получают инсектициды; с водой он образует хлоральгидрат  $\text{CCl}_3-\text{CH}(\text{OH})_2$ , который обладает снотворным действием.

## ? Задания

1. Осуществите следующие превращения: этан  $\longrightarrow$  хлорэтан  $\longrightarrow$  этанол  $\longrightarrow$  ацетальдегид  $\longrightarrow$  уксусная кислота. В уравнениях реакций используйте структурные формулы органических веществ.

Укажите условия протекания реакций.

2. Укажите, какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие продукты:



3. При окислении 0,5 г технического ацетальдегида избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 2,16 г серебра. Вычислите массовую долю ацетальдегида в техническом образце.

4. Предложите один реактив, с помощью которого можно распознать растворы глицерина, ацетальдегида и ацетона. Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Как и в реакции с водой, альдегиды могут присоединять по двойной связи спирты. Составьте уравнение реакции уксусного альдегида с метиловым спиртом и поясните ее на основе электронных представлений.

6. Для сжигания 24,2 г альдегида потребовалось 30,8 л кислорода (н.у.). Выведите молекулярную формулу альдегида и укажите тип гибридизации каждого атома углерода в его молекуле.

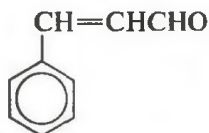


## § 48. Получение и применение карбонильных соединений

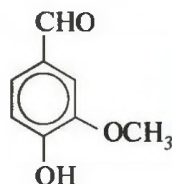
Многие ароматические и непредельные альдегиды и кетоны встречаются в растениях. Они содержатся в фруктах, цветах и придают им характерный запах.



Бензальдегид;  
его производные  
найлены в миндале



3-Фенилпропеналь  
(коричный альдегид)  
содержится в корице



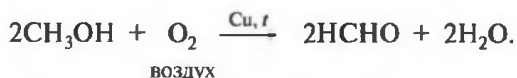
4-Гидрокси-  
3-метоксибензальдегид  
(ванилин) содержится  
в плодах ванили

Альдегиды, содержащие 8—12 атомов углерода, обладают приятным запахом. На этом свойстве основано их применение в пищевой промышленности и парфюмерии.

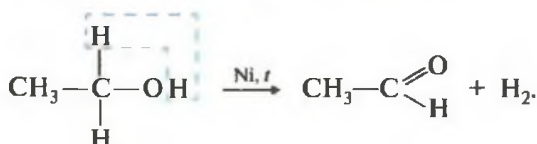
Альдегиды и кетоны получают синтетическими методами.

### Общие методы получения

♦ *Окисление спиртов.* При этом, как уже отмечалось (см. § 39), из первичных спиртов получают альдегиды, а из вторичных — кетоны. Например, формальдегид в промышленности получают, пропуская через реактор с раскаленной сеткой из меди или серебра смесь паров метилового спирта с воздухом:

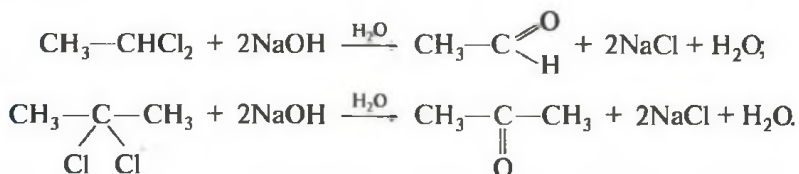


♦ *Каталитическое дегидрирование спиртов.* Процесс осуществляют пропусканием паров спирта над катализатором. Продукт реакции — альдегид или кетон — определяется природой спирта. Так, при дегидрировании первичного спирта получают альдегид:

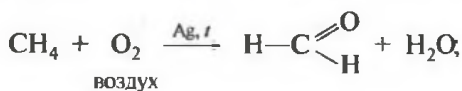


Этот способ получения альдегидов объясняет происхождение названия этого класса — (от лат. alcohol dehydrogenatus означает спирт, от которого отняли водород).

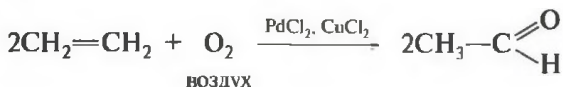
♦ *Щелочной гидролиз дигалогеналканов*, содержащих два атома галогена при одном атоме углерода. Продукт гидролиза зависит от положения атомов галогена в углеродной цепи. Из первичных дигалогенопроизводных получают альдегиды, а из вторичных — кетоны:



♦ *Окисление углеводородов кислородом воздуха в присутствии катализатора*. Это самый современный промышленный способ получения карбонильных соединений. Например, формальдегид можно получить окислением метана в присутствии меди или серебра:



ацетальдегид — окислением этилена в присутствии хлоридов палладия и меди:



## Специфические методы получения

*Ацетальдегид* получают реакцией Кучерова — гидратацией ацетилена в кислотной среде в присутствии солей ртути(II) (см. § 19).

♦ *Ацетон* в промышленности получают известным вам кумольным способом (см. § 42).

## Применение карбонильных соединений

Из карбонильных соединений наибольшее применение находят формальдегид, ацетальдегид и ацетон.

Формальдегид в виде водного раствора — *формалина* используют для хранения (консервирования) анатомических препаратов, в сель-

ском хозяйстве для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, парников и теплиц, для протравливания семян, в кожевенном производстве — для обработки кож. Взаимодействием формальдегида с аммиаком получают уротропин — лекарственный препарат (используют в качестве мочегонного средства, при лечении почечных заболеваний и др.), его применяют и в качестве ингибитора кислотной коррозии металлов.

Однако основное количество формальдегида идет на производство синтетических материалов, таких, как полиформальдегид, феноло-формальдегидные смолы, из которых изготовляют электротехнические изделия, различные детали, предметы быта.

Ацетальдегид находит широкое применение в промышленном органическом синтезе. Он служит сырьем для получения уксусной кислоты и ее производных, этилового и бутилового спиртов, синтетических смол и ряда других соединений.

Ацетон в качестве растворителя применяют в лакокрасочной промышленности, в производствах ацетатного шелка, киноплёнки. Он служит исходным веществом при производстве небьющегося органического стекла.



## Лабораторный опыт.

### Качественные реакции на альдегиды

#### 1. Реакция «серебряного зеркала»

В чистую пробирку налейте 2—3 см<sup>3</sup> 2%-ного раствора нитрата серебра и к нему добавляйте по каплям разбавленный раствор аммиака до растворения образовавшегося вначале осадка. Составьте уравнения протекающих реакций.

К аммиачному раствору оксида серебра добавьте несколько капель раствора формальдегида (формалина). Пробирку поставьте в стакан с горячей водой и, *не встряхивая* смесь, слегка нагрейте стенки пробирки.

Отметьте, какие изменения при этом происходят в пробирке. Составьте уравнение реакции.

Коэффициенты подберите методом электронного баланса, укажите, какое вещество является окислителем, а какое — восстановителем.

#### 2. Окисление формальдегида гидроксидом меди(II)

Налейте в пробирку 2—3 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора щелочи и добавьте 3—4 капли 2%-ного раствора сульфата меди(II). К полученному

свежеприготовленному гидроксиду меди(II) прилейте 1—2 см<sup>3</sup> раствора формальдегида и нагрейте реакционную смесь.

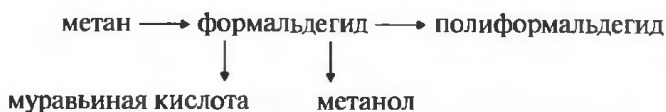
Отметьте все изменения, происходящие в пробирке. Составьте уравнения соответствующих реакций.

Для реакции обмена напишите молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения.

■ Для окислительно-восстановительной реакции составьте электронный баланс. Укажите, какое вещество в этой реакции является восстановителем, а какое — окислителем. Назовите продукты окисления и восстановления.

## ? Задания

1. Осуществите следующие превращения:



В уравнениях реакций используйте структурные формулы органических соединений. Укажите условия протекания реакций.

2. Напишите уравнения реакций получения ацетальдегида исходя из оксида кальция и углерода.

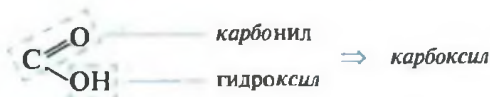
3. Окислили 2 моль метанола, образовавшийся при этом метаналь растворили в 200 г воды. Вычислите массовую долю метанала (%) в полученном растворе.

■ 4. Соединение состава  $C_4H_8Cl_2$  с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди(II) превратилось в соединение состава  $C_4H_8O_2$ . Определите строение исходного соединения и напишите уравнения всех описанных реакций.

# КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

*Карбоновые кислоты — производные углеводородов, содержащие функциональную группу —COOH (карбоксильную группу).*

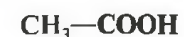
Карбоксильная группа представляет собой сочетание гидроксильной и карбонильной групп:



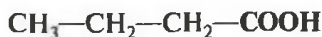
## § 49. Классификация карбоновых кислот

В зависимости от *числа карбоксильных групп* в молекуле карбоновые кислоты подразделяют на:

♦ *одноосновные, или монокарбоновые* (содержат одну группу —COOH)

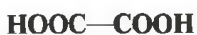


этановая кислота

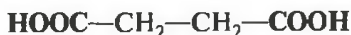


бутановая кислота

♦ *двухосновные, или дикарбоновые* (содержат две группы —COOH)



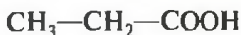
щавелевая кислота



янтарная кислота

В зависимости от *природы углеводородного радикала* различают кислоты:

♦ *предельные* (производные алканов)



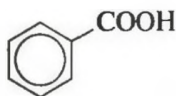
пропановая кислота

♦ *непредельные* (производные алкенов и других ненасыщенных углеводородов)

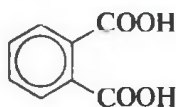


пропеновая кислота

♦ *ароматические* (производные бензола, содержащие одну или несколько карбоксильных групп, непосредственно связанных с атомами углерода бензольного ядра)



бензойная кислота



о-фталевая кислота

По числу атомов углерода в радикале различают кислоты *низшие* (до 10 атомов С) и *высшие*.

## § 50. Номенклатура, изомерия и строение предельных одноосновных карбоновых кислот

*Предельные одноосновные карбоновые кислоты — это производные алканов, в молекулах которых один атом водорода замещен на карбоксильную группу.*

Общая формула веществ этого ряда



или



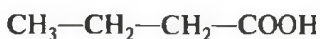
Исключением является муравьиная кислота, в молекуле которой карбоксильная группа связана не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода:  $\text{H}-\text{COOH}$ .

По *систематической номенклатуре* название кислоты образуют от названия соответствующего алкана с добавлением окончания *-овая* и слова «*кислота*». Нумерацию углеводородной цепи начинают с атома углерода карбоксильной группы.

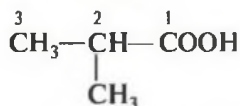
Однако чаще всего пользуются исторически сложившимися (*тривиальными*) названиями, связанными с источниками нахождения кислот в природе (табл. 16).

Для монокарбоновых кислот возможна *структурная изомерия*.

♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ )



бутановая  
(масляная) кислота



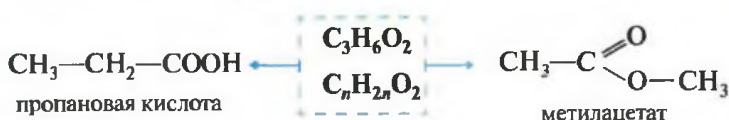
2-метилпропановая  
(изомасляная) кислота



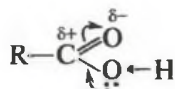
## Наиболее распространенные предельные монокарбоновые кислоты

Формула кислоты	Название		Температура кипения, °С
	систематическое	тривиальное	
$\text{H}-\text{COOH}$	Метановая	Муравьиная	100,7
$\text{CH}_3-\text{COOH}$	Этановая	Уксусная	118,1
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}$	Пропановая	Пропионовая	141,1
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{COOH}$	Бутановая	Масляная	163,9
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{COOH}$	Пентановая	Валериановая	187
$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{COOH}$	Гексановая	Капроновая	205,3
.....	.....	.....	.....
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COOH}$	Гексадекановая	Пальмитиновая	271,5
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	Гептадекановая	Маргариновая	277
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$	Октадекановая	Стеариновая	287

◆ Межклассовая изомерия (одноосновные карбоновые кислоты изомерны сложным эфирам)



Карбонильная ( $\text{>C=O}$ ) и гидроксильная ( $-\text{OH}$ ) группы, входящие в состав карбоксильной группы, оказывают взаимное влияние друг на друга:



Атом углерода карбонильной группы несет частичный положительный заряд и притягивает к себе электроны атома кислорода гидроксильной группы. Вследствие смещения электронной плотности полярность связи  $\text{O}-\text{H}$  увеличивается настолько, что атом водорода

способен отщепляться в виде иона  $\text{H}^+$ . Поэтому карбоновые кислоты — более сильные кислоты, чем спирты:



этанол  
 $K_{\text{д}} = 10^{-18}$



этановая кислота  
 $K_{\text{д}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$

Смещение электронов от гидроксильной группы к карбонильной понижает частичный положительный заряд на атоме углерода, поэтому карбонильная группа в кислотах, в отличие от альдегидов и кетонов, теряет способность к реакциям присоединения. Следовательно, для кислот не характерны реакции присоединения по двойной связи  $\text{C}=\text{O}$ .

## ? Задания

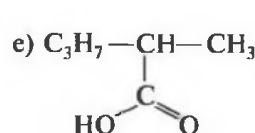
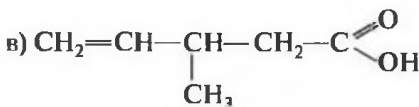
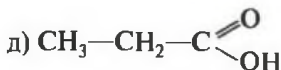
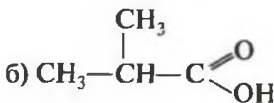
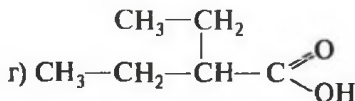
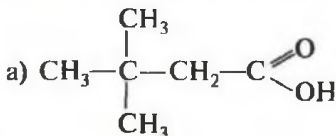
1. Вещество, которое относится к предельным монокарбоновым кислотам, имеет формулу

- а)  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$     б)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$     в)  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$     г)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

2. Составьте электронную формулу уксусной кислоты и поясните, как происходит перекрывание орбиталей и сдвиг электронной плотности при образовании химических связей в карбоксильной группе.

3. Напишите структурные формулы возможных изомерных кислот и сложных эфиров, соответствующих формуле  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Назовите их.

4. Из приведенных ниже формул веществ выпишите формулы гомологов и изомеров; назовите их:



5. На нейтрализацию предельной одноосновной карбоновой кислоты массой 4,8 г потребовалось 16,95 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей гидроксида калия 22,4% ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ). Определите формулу кислоты.

- 6. При действии натрия на 13,8 г смеси этилового спирта и одноосновной органической кислоты выделяется 3,36 л газа (н. у.), а при действии на ту же смесь насыщенного раствора гидрокарбоната натрия — газ объемом 1,12 л (н.у.). Определите строение органической кислоты и состав исходной смеси (в %).

## § 51. Физические и химические свойства карбоновых кислот

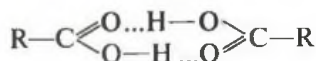
### Физические свойства

Низшие члены гомологического ряда одноосновных предельных кислот — жидкости. Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты обладают резким запахом, смешиваются с водой в любых соотношениях. Последующие кислоты, начиная с масляной, имеют неприятный запах и ограниченно растворяются в воде. Высшие кислоты — твердые вещества, нерастворимые в воде, что обусловлено большим влиянием неполярного радикала по сравнению с влиянием карбоксильной группы. Температуры кипения кислот возрастают с увеличением молекулярной массы (см. табл. 16).

При одинаковом числе атомов углерода кислоты кипят при более высоких температурах, чем спирты:

$C_2H_5OH$	$CH_3COOH$
этанол	этановая кислота
$t_{кип} = 78^\circ C$	$t_{кип} = 118,1^\circ C$

Объясняется это тем, что молекулы кислот ассоциированы. Кислоты обычно состоят из удвоенных молекул — *димеров*, которые удерживаются двумя водородными связями:



Водородные связи настолько прочны, что димерная структура кислот сохраняется и при нагревании. Так, в парах уксусной кислоты содержится смесь отдельных молекул и димеров, а в парах муравьиной кислоты — только димеры.

Образование водородных связей с молекулами воды обуславливает и растворимость в ней низших кислот.

## Химические свойства

Предельные одноосновные кислоты — химически активные соединения, что обусловлено наличием карбоксильной группы. Для них характерны реакции, протекающие с разрывом связей O—H и C—O (замещение группы —OH), а также реакции замещения атома водорода у α-атома углерода.

### Реакции с разрывом связи O—H

Карбоновые кислоты, по сравнению со спиртами, обладают более выраженными кислотными свойствами, что обусловлено повышенной подвижностью атома водорода карбоксильной группы. По свойствам они сходны со слабыми минеральными кислотами.

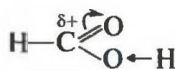
**Диссоциация кислот.** В водном растворе монокарбоновые кислоты *обратимо* диссоциируют с образованием катиона водорода и аниона кислотного остатка:



ацетат-ион

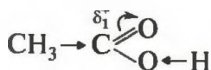
Карбоновые кислоты — слабые электролиты. Равновесие процесса ионизации сильно смещено влево. Но тем не менее они образуют соли, их растворы изменяют окраску индикаторов, имеют кислый вкус, проводят электрический ток.

Сила карбоновых кислот зависит от природы углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой. Алкильные радикалы, обладая положительным индукционным эффектом (+I-эффект), увеличивают электронную плотность на атоме углерода карбоксильной группы и, следовательно, уменьшают его частичный положительный заряд. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению полярности связи O—H и тем в большей степени, чем больше атомов в углеводородном радикале. Поэтому в гомологическом ряду кислот их сила ослабевает с ростом числа атомов углерода:



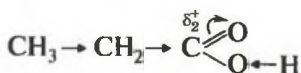
муравьиная кислота

$$K_{\text{д}} = 17,7 \cdot 10^{-5}$$



уксусная кислота

$$K_{\text{д}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$



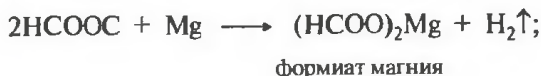
пропионовая кислота

$$K_{\text{д}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$$

Сила кислот ослабевает

**Образование солей.** Карбоновые кислоты, подобно неорганическим кислотам, вступают в реакции:

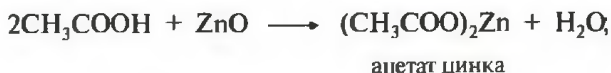
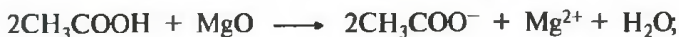
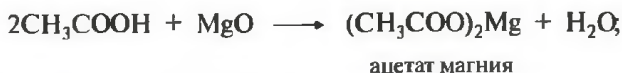
♦ с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода



♦ с основаниями (реакция нейтрализации)



♦ с основными и амфотерными оксидами



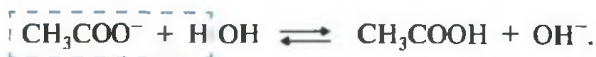
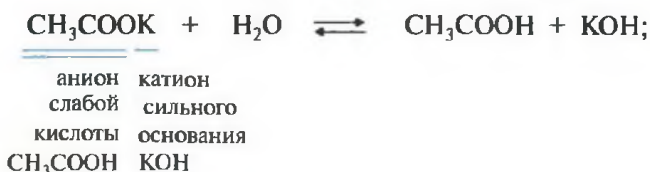
♦ с солями, образованными более слабыми и летучими кислотами, как неорганическими



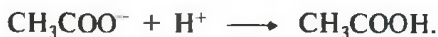
так и органическими



Поскольку карбоновые кислоты слабые, их соли в водном растворе легко гидролизуются:



Сильные неорганические кислоты вытесняют карбоновые кислоты из их солей:

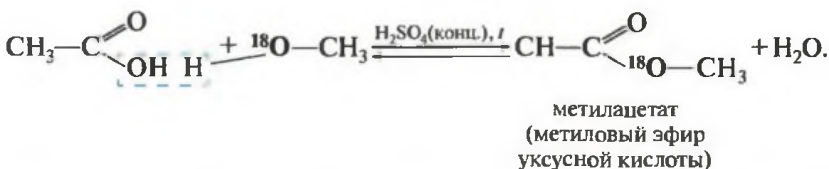


Реакция с сильной кислотой является *качественной реакцией на ацетат-ион*  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Признак ее — появление запаха уксусной кислоты.

### Реакции с разрывом связи C—O

При замещении группы —OH в молекулах карбоновых кислот на другие группы образуются *функциональные производные кислот*.

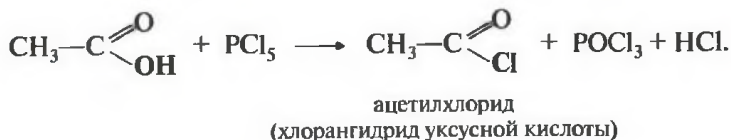
Продукты замещения гидроксильной группы на остаток —OR называются *сложными эфирами*. Они образуются при нагревании органической кислоты со спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты (*реакция этерификации*). Механизм этой реакции был установлен методом меченых атомов. С этой целью использовали спирт, меченный изотопом кислорода  $^{18}\text{O}$ . После реакции изотоп кислорода был обнаружен в молекуле сложного эфира:



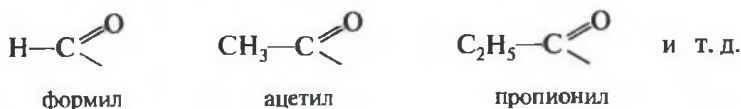
Следовательно, в реакции этерификации кислота отдает группу —OH, а спирт — атом H (образуется вода). Реакция этерификации обратима. Серная кислота в этой реакции играет роль катализатора.



При замещении гидроксильной группы на галоген, чаще всего на хлор, образуются **галогенангидриды кислот**. Хлорангидриды получают действием хлорида фосфора(V) на кислоты:



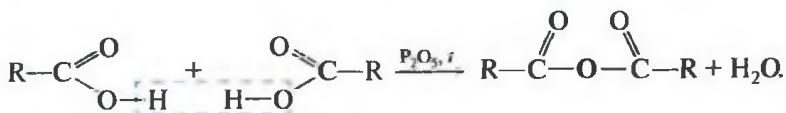
! **Обратите внимание:** при отрыве гидроксила от молекулы кислоты образуется остаток, который называют **ацилом**. Названия ацилов образуют от латинских названий кислот:



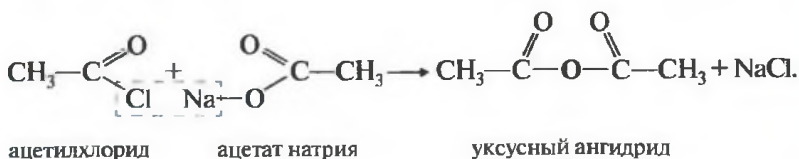
Хлорангидриды легко гидролизуются с образованием кислоты. Во влажном воздухе они дымят, выделяя хлороводород:



Продукты межмолекулярной дегидратации карбоновых кислот, которые представляют собой два остатка (ацила), соединенных через атом кислорода, называют **ангидридами**. Ангидриды можно получить при пропускании паров кислоты над сильным водоотнимающим средством, в качестве которого чаще всего выступает оксид фосфора(V):

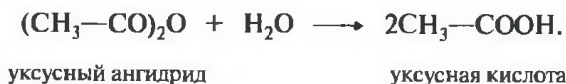


Ангидриды также получают действием хлорангидридов на соли, например:



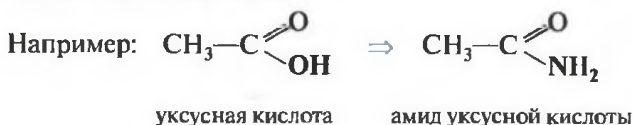
Аналогично можно получить ангидриды, содержащие остатки различных кислот (смешанные ангидриды). Муравьиная кислота не образует ангидрида. Дегидратация ее приводит к образованию оксида углерода(II).

Свойства ангидридов сходны со свойствами хлорангидридов. Как и последние, ангидриды легко гидролизуются с образованием кислоты (кислот):



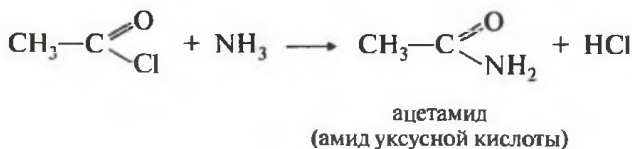
Наиболее широкое применение находит укусный ангидрид. Большие количества его расходуются для синтеза ацетилцеллюлозы, которая идет на изготовление искусственного шелка. Укусный ангидрид используется для получения аспирина.

Продукты замещения гидроксильной группы на аминогруппу —NH<sub>2</sub> называют *амидами*.

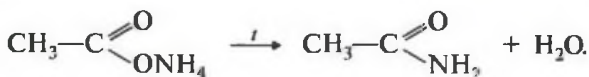


Функциональную группу  $\text{—C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$  называют *амидогруппой*.

Амиды получают действием аммиака на галогенангидриды:



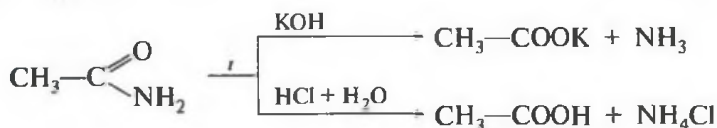
или нагреванием сухой соли аммония соответствующей карбоновой кислоты:



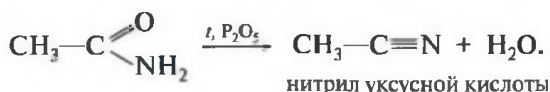
Амиды карбоновых кислот — кристаллические вещества (кроме жидкого амида муравьиной кислоты — формамида). Низшие амиды хорошо растворяются в воде.

Амиды значительно труднее подвергаются гидролизу, чем, например, сложные эфиры или хлорангидриды. При кипячении

с раствором неорганической кислоты или щелочи они гидролизуются с образованием карбоновой кислоты или ее соли:

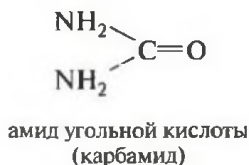
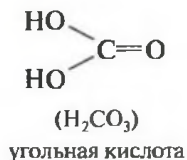
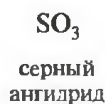
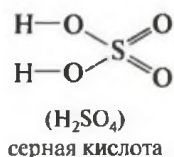
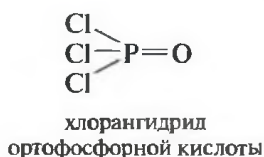
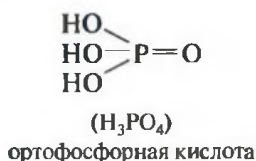


При нагревании с водоотнимающим соединением ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) амиды образуют нитрилы кислот:



Амиды имеют большое значение. Белки — это природные полиамиды.

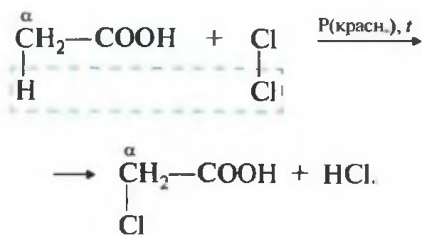
Галогенангидриды, ангидриды и амиды образуют не только карбоновые, но и неорганические кислоты:



## Реакции с участием углеводородного радикала

Атомы водорода при соседнем с карбоксильной группой атоме углерода ( $\alpha$ -атоме) способны замещаться на атомы галогена с образованием  $\alpha$ -галогенкарбоновых кислот. Так, при пропускании хлора через кипящую уксусную кислоту в присутствии красного фосфора

образуется хлоруксусная кислота — кристаллическое вещество с температурой плавления 61 °С (рис. 36):



хлоруксусная кислота

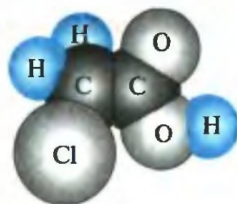
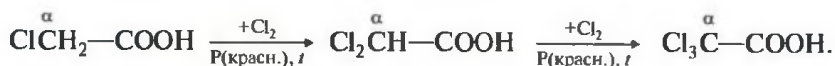
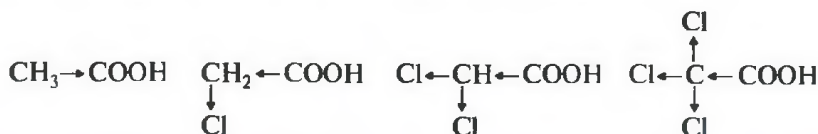


Рис. 36. Модель молекулы хлоруксусной кислоты

Если хлор взят в избытке, то образуются дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты:



Введение в молекулу кислоты атома галогена существенно увеличивает степень диссоциации: хлоруксусная кислота в 80 раз, а трихлоруксусная кислота в 15 000 раз сильнее уксусной:



Сила кислот возрастает

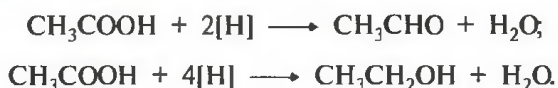
Причина этого в том, что атомы галогена (хлора), обладают отрицательным индуктивным эффектом ( $-I$ -эффект) и оттягивают электронную плотность от карбоксильной группы. В результате химическая связь между атомами водорода и кислорода в гидроксильной группе становится более полярной и менее прочной.

Изучив свойства карбоновых кислот, можно сделать вывод: углеводородный радикал влияет на карбоксильную группу, которая в свою очередь действует на радикал, т. е. их влияние взаимно.

## Реакции с участием двойной связи $\text{C}=\text{O}$

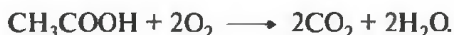
**Восстановление (гидрирование).** Кислоты могут присоединять водород по двойной связи. Однако гидрирование кислот

- осуществить труднее, чем гидрирование альдегидов. Кислоты восстанавливаются до альдегидов или первичных спиртов под действием сильных восстановителей:



### Реакции окисления

В кислороде кислоты сгорают с образованием оксида углерода(IV) и воды:



- Горение предельных односоставных карбоновых кислот выражает уравнение в общем виде:



### Особенности строения и свойств муравьиной кислоты

В молекуле муравьиной кислоты карбоксильная группа связана не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода (рис. 37), поэтому она обладает не только общими свойствами предельных монокарбоновых кислот, но и специфическими. Так, предельные карбоновые кислоты устойчивы к действию концентрированных серной и азотной кислот, а муравьиная при нагревании с концентрированной серной кислотой отщепляет воду и образует оксид углерода(II):



Данную реакцию часто используют в лабораториях для получения чистого оксида углерода(II).

В молекуле муравьиной кислоты наряду с карбоксильной группой имеется и *альдегидная группа*:

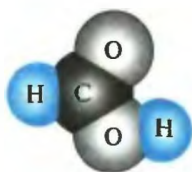
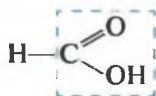
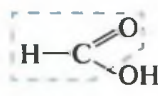


Рис. 37. Модель молекулы муравьиной кислоты

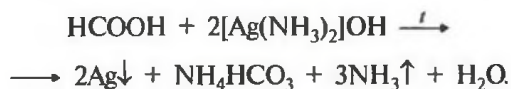
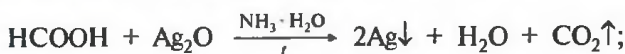


карбоксильная группа

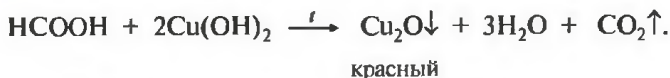


альдегидная группа

Поэтому муравьиная кислота, подобно альдегидам, проявляет сильные восстановительные свойства и легко окисляется до оксида углерода(IV). Она дает реакцию «серебряного зеркала»:



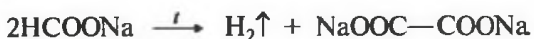
Муравьиная кислота вступает и в реакцию с гидроксидом меди(II):



Муравьиная кислота окисляется и другими окислителями ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  и т. д.):



Формиаты щелочных металлов при сплавлении образуют соли щавелевой кислоты:



## ? Задания

1. Объясните, почему реально измеренная плотность паров муравьиной кислоты по водороду равна 92.

- Ⓙ 2. Самая сильная из приведенных кислот — это
- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| а) муравьиная   | в) фторуксусная |
| б) хлоруксусная | г) пропионовая  |

Ⓙ 3. Уксусная кислота в растворе реагирует с каждым веществом набора

- |  |  |
|--|--|
| а) $\text{NH}_3$ , $\text{FeO}$ , $\text{NaHS}$                      | в) $\text{SiO}_2$ , $\text{KHSO}_4$ , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ |
| б) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $\text{Al}$ | г) $\text{ZnO}$ , $\text{CO}$ , $\text{Fe}$                        |

Составьте молекулярные и краткие ионно-молекулярные уравнения реакций уксусной кислоты с веществами этого набора.

- Ⓙ 4. Способность солей подвергаться гидролизу увеличивается в ряду
- |  |  |
|--|--|
| а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ |  |
| б) $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ |  |
| в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ , $\text{CH}_3\text{COONa}$ |  |
| г) $\text{CH}_3\text{COONa}$ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ |  |

Составьте молекулярные и краткие ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей этого ряда.



5. Как с помощью характерных реакций распознать следующие вещества: муравьиную кислоту, ацетат натрия и уксусную кислоту? Напишите уравнения реакций, соблюдая последовательность распознавания. Для окислительно-восстановительной реакции составьте схему электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

6. Через 200 г раствора с массовой долей уксусной кислоты 30% пропустили 6,72 л аммиака (н. у.). Вычислите массу гидроксида натрия, который может вступить в реакцию с раствором кислоты после пропускания через него аммиака.

7. С аммиачным раствором оксида серебра взаимодействуют все вещества набора

- а) этин, пропаналь, изопропиловый спирт
- б) метановая кислота, пропин-1, метаналь
- в) этилацетат, пропин-1, муравьиный альдегид
- г) муравьиная кислота, бутин-2, формальдегид

Напишите уравнения реакций оксида серебра с веществами этого набора и укажите условия их протекания.

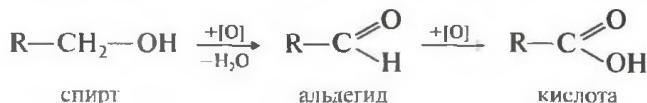
8. При взаимодействии предельной карбоновой кислоты с 3,2 см<sup>3</sup> метанола ( $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$ ) образовалось 8,16 г сложного эфира. Определите молекулярную формулу сложного эфира, составьте структурные формулы его возможных изомеров и назовите их.

## § 52. Получение и применение карбоновых кислот

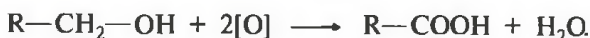
Карбоновые кислоты широко распространены в природе. Муравьиная кислота содержится в листьях крапивы и хвое ели, ее выделяют муравьи. Ожог при соприкосновении с крапивой или медузой — это результат раздражающего действия муравьиной кислоты. Валериановая кислота содержится в корнях валерианы, а пропионовая — в древесной смоле. Несмотря на это, выделение карбоновых кислот из природных источников практического значения не имеет. Основным источником получения карбоновых кислот является органический синтез.

### Общие способы получения кислот

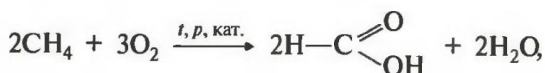
♦ *Окисление первичных спиртов и альдегидов.* В качестве окислителей используют перманганат и дихромат калия, кислород и др.:



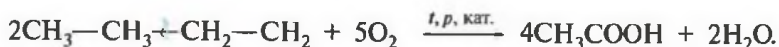
Поскольку альдегиды легко превращаются в кислоты, то кислоты могут быть получены непосредственно окислением спиртов:



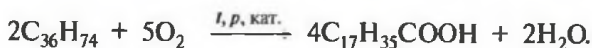
♦ *Окисление алканов.* В промышленности алканы окисляют кислородом воздуха при повышенных давлении и температуре в присутствии катализаторов — соединений марганца. Так, муравьиную кислоту получают окислением метана:



уксусную — окислением *n*-бутана:

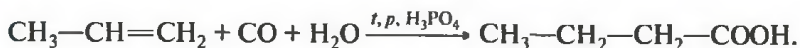


Стеариновую и пальмитиновую кислоты получают продуванием воздуха через расплавленный парафин, в который добавляют катализатор:



стеариновая кислота

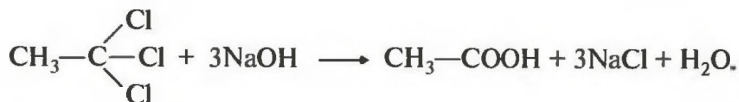
♦ *Карбоксилирование алкенов.* Кислоты, содержащие три атома углерода и больше, получают взаимодействием этиленовых углеводородов с оксидом углерода(II) и водяным паром:



пропен

бутановая кислота

♦ *Гидролиз тригалогензамещенных углеводородов,* в молекулах которых все атомы галогена связаны с первичным атомом углерода:

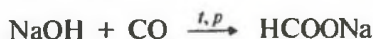


1,1,1-трихлорэтан

♦ *Гидролиз сложных эфиров* (см. § 56, 57).

## Получение и применение отдельных представителей карбоновых кислот

**Муравьиная кислота.** Особый способ получения муравьиной кислоты в промышленности — взаимодействие оксида углерода(II) под давлением с нагретым гидроксидом натрия с последующей обработкой полученного формиата натрия сильной кислотой:



(обратите внимание: данная реакция не является кислотно-основным взаимодействием);



Муравьиная кислота — это бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом, хорошо растворимая в воде. *При попадании на кожу вызывает ожоги. Вдыхание ее паров сильно раздражает дыхательные пути.*

Муравьиную кислоту применяют при крашении тканей, в производстве кожи, консервов, спирта. Она обладает бактерицидными свойствами. Спиртовой раствор с массовой долей муравьиной кислоты 1,25% используют в медицине под названием «муравьиный спирт».

**Уксусная кислота.** Для пищевых целей уксусную кислоту получают ферментативным брожением (окислением) жидкостей, содержащих спирт (вино, пиво):



Кроме того, уксусную кислоту получают оксосинтезом (карбонилированием метанола). Реакцию осуществляют пропусканием оксида углерода(II) под давлением через нагретый метанол:

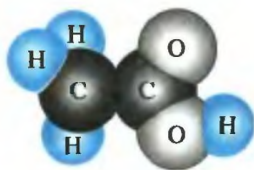
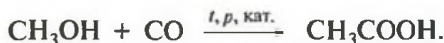
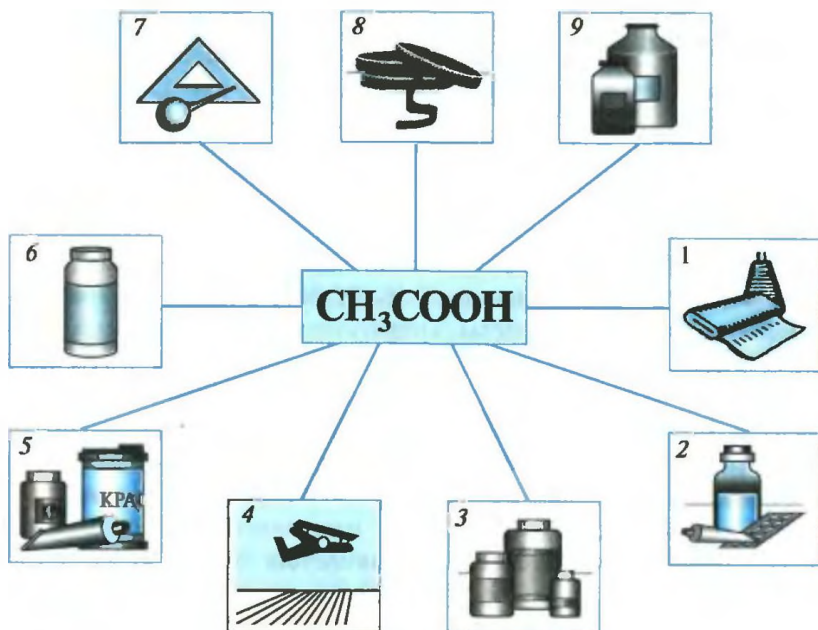


Рис. 38. Модель молекулы уксусной кислоты

Уксусная кислота (рис. 38) представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным резким запахом. Безводная уксусная кислота при температуре +16,6 °С затвердевает в кристаллическую массу, напоминающую лед, поэтому ее называют ледяной уксусной кислотой. С водой уксусная кислота смешивается в любых соотношениях. Водные растворы



**Рис. 39.** Применение уксусной кислоты для получения:

1 — искусственного волокна; 2 — медикаментов; 3 — солей; 4 — гербицидов; 5 — красителей для тканей; 6 — растворителей; 7 — пластмасс; 8 — киноплёнки; 9 — консервов и приправ к пище

поступают в продажу под названиями «Столовый уксус» (3—9%-ный раствор) и «Уксусная эссенция» (70—80%-ный раствор). *Ледяная и концентрированная уксусная кислота при попадании на кожу вызывает ожоги.*

Из всех карбоновых кислот уксусная кислота находит наиболее широкое применение (рис. 39). Кислоту и ее производные (в особенности уксусный ангидрид) широко используют в химической промышленности для получения искусственного волокна, пластических масс, негорючей киноплёнки, красителей, медикаментов и т. д. Солями уксусной кислоты протравливают ткани при крашении, они способствуют закреплению красителей на волокне. Ацетат свинца применяют для изготовления свинцовых белил и свинцовых примочек в медицине. В пищевой промышленности уксусную кислоту применяют для консервирования продуктов и в качестве приправы. Ряд сложных эфиров уксусной кислоты используют в кондитерском производстве.

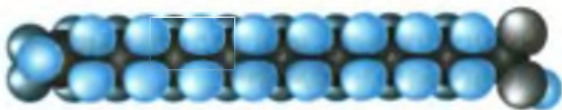


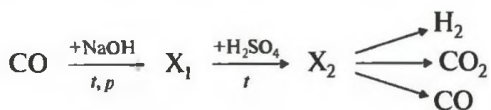
Рис. 40. Модель молекулы стеариновой кислоты

**Высшие карбоновые кислоты.** Эти кислоты содержат в радикале свыше десяти атомов углерода. Из них наибольшее значение имеют *пальмитиновая (гексадекановая)*  $C_{15}H_{31}COOH$  и *стеариновая (октадекановая)*  $C_{17}H_{35}COOH$  кислоты. Углеводородные радикалы в их молекулах содержат неразветвленную цепь из пятнадцати и семнадцати атомов углерода, соединенных  $\sigma$ -связями (рис. 40). Остатки этих кислот входят в состав твердых жиров. Получают эти кислоты каталитическим окислением парафина или гидролизом жиров. В настоящее время пальмитиновую и стеариновую кислоты используют главным образом для производства мыла, изготовления стеарина, который идет на производство стеариновых свечей.

## ? Задания

1. Для борьбы с сорняками в сельском хозяйстве используют 2,2-дихлорпропановую кислоту и натриевую соль трихлоруксусной кислоты. Составьте их структурные формулы.

2. Осуществите следующие превращения:



3. Рассчитайте, какой объем уксусной эссенции ( $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$ ) потребуется для приготовления  $500 \text{ см}^3$  столового уксуса ( $\rho = 1,007 \text{ г/см}^3$ ). Массовая доля уксусной кислоты в эссенции равна 80%, в столовом уксусе — 6%.

4. Окислением 7,2 г пропанола-1 получена пропионовая кислота, на нейтрализацию которой потребовалось  $16,4 \text{ см}^3$  раствора с массовой долей гидроксида натрия 20% ( $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$ ). Рассчитайте выход пропионовой кислоты.

- 5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить уксусную кислоту, имея в своем распоряжении воду, воздух, уголь и известняк.



## § 53. Двухосновные, неперedefельные и ароматические кислоты

*Двухосновные*, или *дикарбоновые*, *кислоты* содержат в молекуле две карбоксильные группы. Общая формула этих кислот



Простейший представитель этого ряда кислот — *щавелевая кислота*  $\text{HOOC}-\text{COOH}$  (рис. 41). Это кристаллическое, хорошо растворимое в воде вещество. Щавелевая кислота и ее соли (*оксалаты*) широко распространены в природе, они содержатся в щавеле, смородине, кислице, апельсинах и других растениях.

Дикарбоновые кислоты более сильные, чем соответствующие им по числу атомов углерода монокарбоновые. Например, щавелевая кислота почти в 200 раз сильнее уксусной. Это объясняется взаимным влиянием карбоксильных групп. Подобно двухосновным неорганическим кислотам, двухосновные органические кислоты диссоциируют ступенчато, а потому образуют кислые и средние соли:

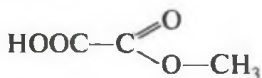


гидрооксалат-ион  
образует кислые соли  
( $\text{HOOC}-\text{COONa}$ )

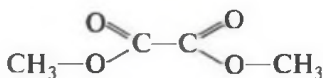


оксалат-ион  
образует средние соли  
( $\text{NaOOC}-\text{COONa}$ )

Двухосновные кислоты вступают в те же реакции, которые характерны для одноосновных кислот, при этом они образуют два ряда производных в зависимости от числа участвующих в реакции карбоксильных групп. Так, они могут образовывать кислые и полные эфиры:



монометилловый (кисловый) эфир  
щавелевой кислоты



диметилловый (полновый) эфир  
щавелевой кислоты

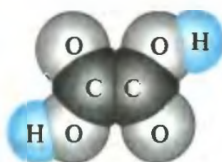
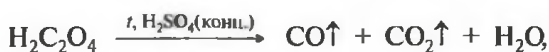


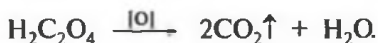
Рис. 41. Модель  
молекулы щавелевой  
кислоты



**Специфические** свойства щавелевой кислоты — разложение при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты:



а также ее восстановительная способность:



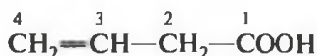
На восстановительных свойствах основано применение щавелевой кислоты для отбеливания древесины, тканей, удаления чернильных пятен, ржавчины, в кожевенном и красильном производстве и т. п.

**Непредельные кислоты** — это производные непредельных углеводородов. Наибольшее значение имеют непредельные кислоты с двойными связями. Общая формула непредельных кислот, содержащих одну двойную связь,

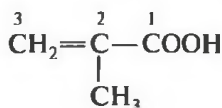


Для них характерны такие же виды изомерии, как и для непредельных углеводородов.

- ♦ **Изомерия углеродного скелета** (начиная с  $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ )

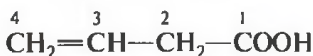


бутен-3-овая  
(винилуксусная) кислота

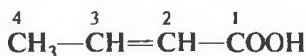


2-метилпропеновая  
(метакриловая) кислота

- ♦ **Изомерия положения двойной связи**

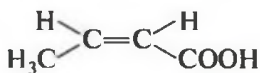


бутен-3-овая кислота

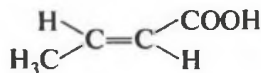


бутен-2-овая  
(кротоновая) кислота

- ♦ **Цис-транс-изомерия**



цис-бутен-2-овая кислота



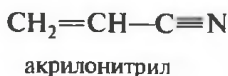
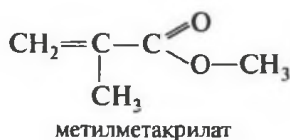
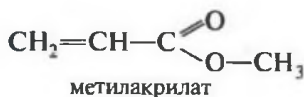
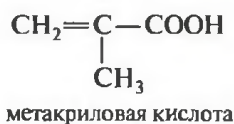
транс-бутен-2-овая кислота

В молекулах непредельных кислот имеются карбоксильная группа и двойная связь, поэтому они обладают свойствами кислот и непредельных углеводородов.

Как *кислоты* они реагируют с основаниями, активными металлами, спиртами и т. д.

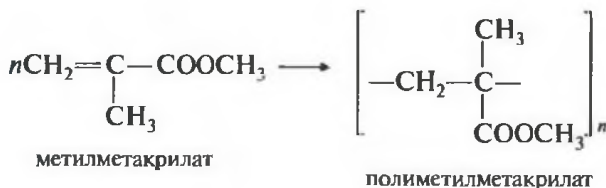
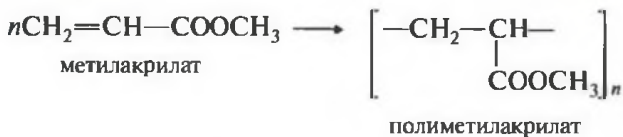
Как *непредельные соединения* они вступают в реакции присоединения, полимеризации и окисления.

Из низших непредельных кислот наибольшее значение имеют *акриловая* (пропеновая) и *метакриловая* (2-метилпропеновая) кислоты и особенно их производные — метиловые эфиры, а также нитрил акриловой кислоты (*акрилонитрил*) — продукт замещения карбоксильной группы  $-\text{COOH}$  в молекуле акриловой кислоты на *нитрильную* группу  $-\text{C}\equiv\text{N}$ :

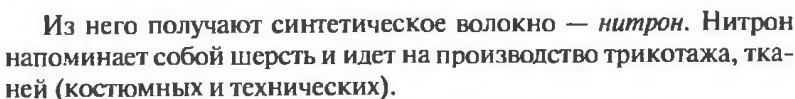


Как и этиленовые углеводороды, акриловая и метакриловая кислоты и их производные легко полимеризуются.

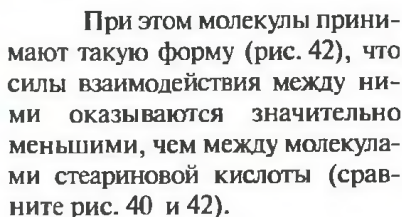
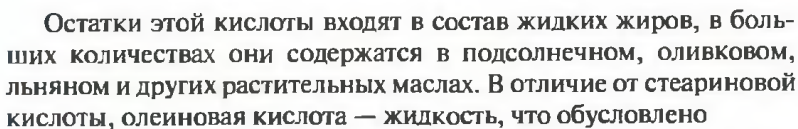
При полимеризации метиловых эфиров этих кислот получают соответственно *полиметилакрилат* и *полиметилметакрилат*:



При полимеризации акрилонитрила образуется *полиакрилонитрил*:



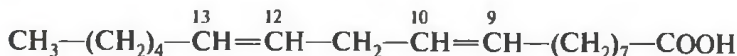
Олеиновая кислота  $C_{17}H_{33}COOH$  содержит одну двойную связь в углеводородном радикале:



210

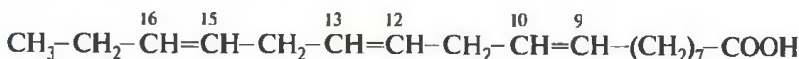
Олеиновую кислоту используют в производстве технических масел, красителей, парфюмерии.

*Линолевая кислота*  $C_{17}H_{31}COOH$  содержит две двойные связи в углеводородном радикале:



Остатки этой кислоты входят в состав льняного, конопляного и макового масел.

*Линоленовая кислота*  $C_{17}H_{29}COOH$  содержит три двойные связи в углеводородном радикале:

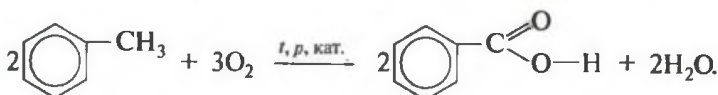


Ее остаток также содержится в льняном масле.

Линолевая и линоленовая кислоты необходимы для жизнедеятельности организмов человека и животных.

*Ароматические кислоты* — производные ароматических углеводородов. Они могут быть, подобно алифатическим кислотам, одноосновными, двухосновными и многоосновными.

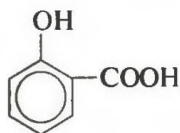
Простейшая одноосновная ароматическая кислота — *бензойная кислота*  $C_6H_5COOH$ . В промышленности ее получают каталитическим окислением толуола кислородом воздуха при повышенных температуре и давлении в присутствии катализатора:



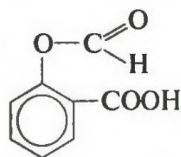
Бензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной и хорошо — в горячей воде. Она более сильная, чем одноосновные карбоновые кислоты алифатического ряда (за исключением муравьиной кислоты). Это объясняется большей поляризацией связи  $O-H$  в карбоксильной группе за счет влияния бензольного кольца. Бензойная кислота вступает в те же реакции, что и алифатические кислоты. Так, с щелочами она образует соли — *бензоаты*, со спиртами — сложные эфиры.

Благодаря сильному антисептическому действию и нетоксичности бензойную кислоту применяют как консервант в пищевой промышленности (добавка к соусам, рассолам, фруктовым сокам, мясному фаршу и др.), антисептик в медицине (главным образом в дерматологии), парфюмерии и косметике. Ее используют в производстве синтетических волокон, красителей, лекарственных веществ. Например, из бензойной кислоты получают *салициловую кислоту*,

а из нее — *ацетилсалициловую кислоту (аспирин)* — болеутоляющее и жаропонижающее средство:



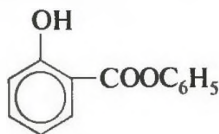
*o*-гидроксibenзойная  
(салициловая) кислота



*o*-ацетоксibenзойная  
(ацетилсалициловая)  
кислота (аспирин)

Болеутоляющее (анальгетическое) действие эфиров салициловой кислоты известно уже несколько столетий. Античные врачи изготавливали жаропонижающие и болеутоляющие лекарства из листьев растений, которые, как теперь установлено, содержат производные салициловой кислоты. Сама салициловая кислота — тоже действенный анальгетик, но она сильно раздражает желудок. Аспирин обладает гораздо меньшим раздражающим действием. В кислотной среде желудка он остается неизменным и подвергается щелочному гидролизу в кишечнике, образуя салицилат натрия, который и всасывается в кровь.

Хорошо известен фениловый эфир салициловой кислоты (салол) — желудочное средство:



фениловый эфир салициловой кислоты (салол)

## ? Задания

1. Составьте структурные формулы одноосновных непредельных кислот, имеющих состав  $C_4H_6O_2$ , и назовите их.

2. Напишите уравнения реакций получения бензоата натрия, исходя из оксида кальция и углерода.

Т 3. Бензойная кислота реагирует с каждым веществом набора

- |   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| а) $C_6H_5ONa$ , $NaHSO_4$ , $C_2H_5OH$ | в) $CH_3OH$ , $NaHS$ , $Mg$       |
| б) $NaOH$ , $NaHCO_3$ , $Cu$            | г) $NaNO_3$ , $C_6H_5ONa$ , $ZnO$ |

Напишите уравнения реакций бензойной кислоты с веществами этого набора.

4. Рассчитайте объем раствора с массовой долей гидроксида натрия 20% ( $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$ ), который необходим для полной нейтрализации 45 г шавелевой кислоты.

5. Монокарбоновая органическая кислота присоединяет 2 г брома с образованием 2,9 г дибромпроизводного. Установите молекулярную и структурную формулы кислоты, назовите ее.

6. Водный раствор кислородсодержащего соединения X изменяет окраску лакмуса в красный цвет. Это вещество реагирует со спиртами с образованием нерастворимых в воде жидкостей и обесцвечивает бромную воду. Приведите простейшую формулу, отвечающую веществу X, и уравнения всех реакций.

## § 54. Сравнительная характеристика органических и неорганических кислот

Свойства карбоновых кислот, обусловленные *функциональной группой*, аналогичны соответствующим свойствам неорганических кислот. Как органические, так и неорганические кислоты образуют соли в реакциях с металлами, основными и амфотерными оксидами и гидроксидами, вытесняют более слабые и более летучие кислоты из их солей, образуют сложные эфиры при взаимодействии со спиртами и ангидриды при отщеплении воды и т. д.

*Эти свойства карбоновых и минеральных кислот свидетельствуют о единстве органических и неорганических веществ.*

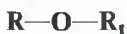
Однако карбоновые кислоты обладают и некоторыми специфическими свойствами, обусловленными наличием в их молекулах *углеводородных радикалов*. Так, органические кислоты горят, образуя оксид углерода(IV) и воду, при действии галогенов на свету или при нагревании они образуют галогензамещенные кислоты.

## Глава 9

### ЭФИРЫ

#### § 55. Простые эфиры

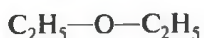
*Простые эфиры — это органические соединения, в молекулах которых два углеводородных радикала связаны атомом кислорода:*



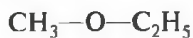
Радикалы могут быть одинаковыми ( $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ ) или разными ( $\text{CH}_3\text{—O—C}_2\text{H}_5$ ).



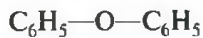
Названия простых эфиров составляют из названий радикалов с добавлением слова «эфир»:



диэтиловый эфир



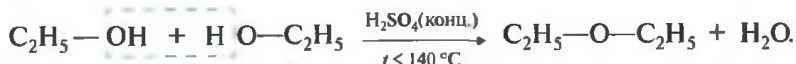
метилэтиловый эфир



дифениловый эфир

Простые эфиры изомерны спиртам.

В природе простые эфиры не встречаются. Один из способов их получения — межмолекулярная дегидратация спиртов:



По химическим свойствам простые эфиры — малоактивные соединения. Металлический натрий не действует на них, они не гидролизуются водой, не взаимодействуют с щелочами и большинством кислот.

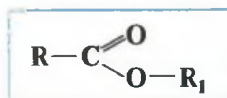
Один из важнейших простых эфиров — диэтиловый эфир, представляющий собой легколетучую жидкость ( $t_{\text{кип}} = 36^\circ\text{C}$ ) со специфическим запахом, очень огнеопасную, малорастворимую в воде.

Диэтиловый эфир — одно из первых наркотических веществ, введенных в хирургическую практику для обезболивания. Впервые применять это вещество для общего наркоза при хирургических операциях начал наш соотечественник Н. И. Пирогов. В настоящее время применяют другие наркотические вещества. Диэтиловый эфир используют в качестве растворителя, в производстве бездымного пороха.

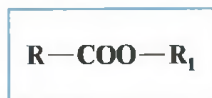
## § 56. Сложные эфиры карбоновых кислот

*Сложные эфиры карбоновых кислот — это соединения, образующиеся при взаимодействии органических кислот со спиртами.*

Сложные эфиры, образованные карбоновыми кислотами и одноатомными спиртами, имеют общую формулу



или



Здесь R и R<sub>1</sub> — углеводородные радикалы, одинаковые или разные.

Исключение составляют эфиры муравьиной кислоты  $\text{H—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O—R}}{\text{C}}}$  (рис. 43).

**Номенклатура.** Названия сложных эфиров производят от названий кислот и спиртов, которые принимают участие в образовании их молекул.

По *систематической номенклатуре* названия сложных эфиров образуют от названия радикала спирта и корня латинского названия кислоты с изменением окончания *-овая* на *-ат*, т. е. по типу названия солей. Вначале указывают название радикала спирта, затем — кислоты, образующей этот эфир. По *рациональной номенклатуре* вначале называют кислоту, затем — прилагательное от названия спирта и добавляют слово «эфир» (табл. 17).

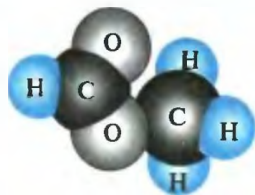


Рис. 43. Модель молекулы метилформиата

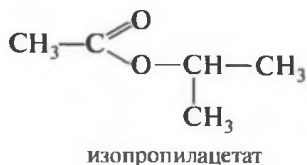
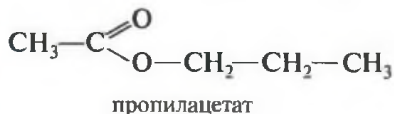
Таблица 17

**Наиболее распространенные сложные эфиры**

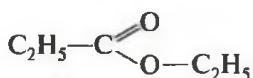
Формула	Название	
	систематическое	рациональное
$\text{HCOOCH}_3$	Метилформиат	Муравьинометиловый эфир, метиловый эфир муравьиной кислоты
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этилацетат	Уксусноэтиловый эфир, этиловый эфир уксусной кислоты
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этилбензоат	Бензойноэтиловый эфир, этиловый эфир бензойной кислоты
$\text{HCOOC}_6\text{H}_5$	Фенилформиат	Фениловый эфир муравьиной кислоты

**Изомерия.** Для сложных эфиров возможны все виды *структурной изомерии*:

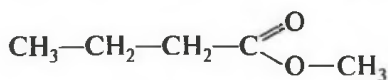
- ♦ изомерия углеродного скелета



- ♦ изомерия положения функциональной группы  $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O—} \end{smallmatrix}$

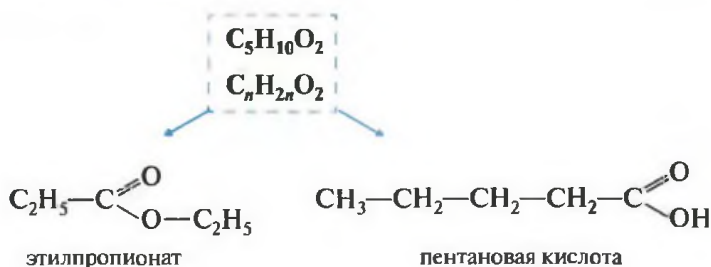


этилпропионат



метилбутират

- ♦ межклассовая изомерия (сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам)



**Нахождение в природе и получение.** Сложные эфиры широко распространены в природе. Аромат цветов, ягод, фруктов обусловлен присутствием в них тех или иных сложных эфиров (табл. 18).

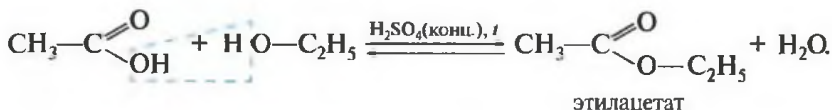
Таблица 18

Запахи сложных эфиров

Эфир	Запах
Этиловый эфир масляной кислоты	Ананас
Изоамиловый эфир уксусной кислоты	Груша
Изобутиловый эфир уксусной кислоты	Банан
Метилловый эфир масляной кислоты	Яблоко

Несмотря на это, сложные эфиры для изготовления фруктовых эссенций получают синтетическим путем: выделение их из фруктов и цветов сложно в технологическом отношении. В лаборатории их получают известной вам реакцией *этерификации*. Например, при легком нагревании смеси уксусной кислоты и этанола в присутствии небольшого количества концентрированной серной кислоты появляется

приятный запах этилацетата — сложного эфира этанола и уксусной кислоты:



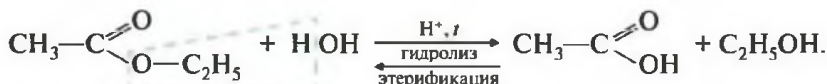
Реакция этерификации обратима. Чтобы сместить равновесие этой реакции в сторону образования сложного эфира, согласно принципу Ле Шателье нужно удалять из реакционной смеси один из продуктов реакции (отгонять эфир или связывать воду водоотнимающими средствами). Серная кислота в этой реакции является катализатором.

**Физические свойства.** Сложные эфиры простейших кислот и спиртов — бесцветные летучие жидкости, малорастворимые в воде, обладают приятным запахом, кипят при более низких температурах, чем соответствующие им кислоты. Это обусловлено отсутствием гидроксильных групп в молекулах сложных эфиров, вследствие чего между ними не образуются водородные связи.

Сложные эфиры высших кислот и одноатомных спиртов — воскообразные вещества, например пчелиный воск.

**Химические свойства.** Характерное свойство сложных эфиров — *гидролиз (взаимодействие с водой)*. Эта реакция обратна реакции этерификации. Процесс может проходить как в кислотной, так и щелочной среде.

Кислотный гидролиз протекает *обратимо*, так как образующиеся при этом кислота и спирт вновь реагируют с образованием сложного эфира:



Щелочной гидролиз (омыление) протекает *необратимо*, поскольку образующаяся кислота нейтрализуется щелочью и превращается в соль, которая не реагирует со спиртом:



**Восстановление (гидрирование)** сложных эфиров водородом в присутствии катализаторов приводит к образованию двух спиртов, из которых один содержит столько же атомов углерода,

сколько их было в исходной кислоте, а второй — сколько их было в исходном спирте:

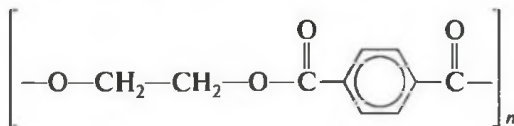


Эфиры легко сгорают (*полное окисление*), образуя оксид углерода(IV) и воду:



**Применение.** Благодаря аромату некоторые сложные эфиры используют для приготовления освежающих напитков и фруктовых вод, кондитерских изделий, духов и одеколонов. Этиловый эфир уксусной кислоты и некоторые другие сложные эфиры применяют в качестве растворителей. Некоторые эфиры используют в медицине (лекарственные вещества — аспирин, салол и др.), производстве пластмасс (полиметилметакрилат и др.).

В настоящее время в народном хозяйстве широко применяют высокомолекулярные сложные эфиры. Их получают путем поликонденсации многоосновных кислот с многоатомными спиртами. Например, при поликонденсации терефталевой кислоты с этиленгликолем образуется высокомолекулярный сложный эфир — *полиэтилентерефталат*:



Полиэтилентерефталат используют для получения синтетического волокна — *лавсана*.



Лабораторный опыт.

### Получение сложного эфира

В пробирку налейте 4—5 см<sup>3</sup> выданной вам смеси этилового спирта, уксусной и серной кислот, для равномерного кипения добавьте немного речного песка. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку-приемник с холодной водой (в воду поместите несколько кусочков льда). Пробирку-приемник закройте ватным тампоном. Смесь *осторожно* нагревайте на слабом пламени в течение нескольких минут.

Что вы наблюдаете? Какое вещество собралось на поверхности воды в пробирке-приемнике?

Закончив нагревание, удалите ватный тампон. Ощущается ли запах эфира?

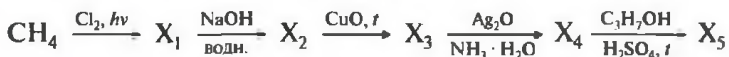
Составьте уравнение реакции этилового спирта с уксусной кислотой. Укажите, как называется эта реакция.

## ? Задания

1. Осуществите следующие превращения: карбид кальция  $\longrightarrow$  ацетилен  $\longrightarrow$  ацетальдегид  $\longrightarrow$  уксусная кислота  $\longrightarrow$  метилацетат. Вычислите массу эфира, полученного из 80 г карбида кальция с массовой долей примесей 20% (выход эфира составляет 80%).

- 1 Т 2. *Неизомерны* между собой вещества следующих классов
- |                                       |                           |
|---------------------------------------|---------------------------|
| а) альдегиды и кетоны                 | в) спирты и простые эфиры |
| б) сложные эфиры и карбоновые кислоты | г) кислоты и соли         |

Т 3. В результате следующих превращений:



образуется конечный продукт ( $\text{X}_5$ )

- |                   |                      |
|-------------------|----------------------|
| а) метилпропионат | в) дипропиловый эфир |
| б) пропилформиат  | г) пропилацетат      |

4. Фенилэтиловый эфир используют в синтезе красителей, лекарственных веществ. Напишите уравнения реакций получения этого вещества, исходя из фенола, этанола и необходимых неорганических реагентов.

5. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. В результате гидролиза этого эфира получают два соединения, при сгорании равных количеств которых образуются одинаковые объемы углекислого газа (при одинаковых условиях). Определите структурную формулу этого эфира.

## § 57. Жиры

**Состав, строение и номенклатура.** Среди сложных эфиров особое место занимают жиры, состав которых установил французский химик Э. Шеврель в 1811 г. При нагревании жиров с водой в присутствии щелочи он выделил глицерин и различные карбоновые кислоты. Его соотечественник М. Бертло в 1854 г. осуществил обратный процесс — синтез жира, нагревая глицерин с высшими карбоновыми кислотами.

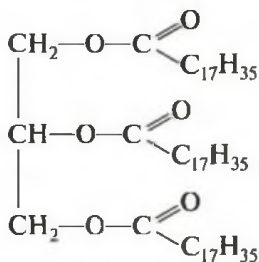


Анализ и синтез жиров позволили сделать вывод, что *жиры — это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот*:



где R, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> — углеводородные радикалы (могут быть разными и одинаковыми), как правило, с большим числом (≥15) атомов углерода. В некоторых жирах встречаются и остатки низших кислот, например в сливочном масле содержатся углеводородные радикалы C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, входящие в состав масляной кислоты C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH (рис. 44).

Поскольку жиры — это сложные эфиры, то они имеют соответствующие названия, например:



тристеарат глицерина (тристеарин)



**Пьер Эжен Марселен Бертло**  
(1827—1907)

Французский химик. Известен своими работами в области органической химии, термохимии, истории химии и др. Синтезировал большое число органических соединений, среди них ацетилен (из простых веществ), бензол (из ацетилена), этиловый спирт (гидратацией этилена), муравьиную кислоту (взаимодействием оксида углерода(II) с гидроксидом калия), жиры (нагреванием глицерина с соответствующими кислотами). Изучил скорость образования сложных эфиров, ввел в химию понятия экзо- и эндотермических реакций.

В зависимости от состава остатков кислот различают *твердые* и *жидкие* жиры. Твердые жиры являются эфирами преимущественно предельных высших кислот, а жидкие жиры — непредельных.

По происхождению жиры подразделяют на растительные и животные.

**Физические свойства.** Большинство животных жиров (говяжий, бараний и др.) — твердые вещества (рыбий жир жидкий). Жидкие жиры встречаются главным образом в растениях, поэтому их называют *растительными маслами* (подсолнечное, кукурузное, хлопковое и др.). Известен и твердый растительный жир — кокосовое масло (схема 4).

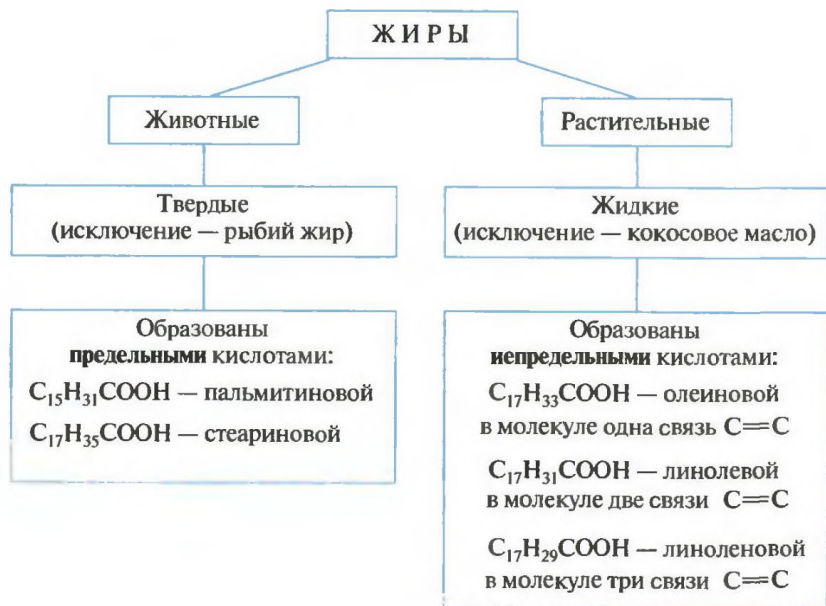
Жиры легче воды и в ней нерастворимы, но хорошо растворяются в органических растворителях, таких, как диэтиловый эфир, бензин, хлороформ и др.



Рис. 44. Модель молекулы глицеринового эфира масляной кислоты

Схема 4

### Состав и свойства жиров



Температура плавления жиров зависит от состава остатков кислот. Чем больше массовая доля остатков непредельных кислот в жире, тем ниже его температура плавления. Различие в температурах плавления связано с тем, что предельные углеводородные цепи могут быть «упакованы» плотнее, чем непредельные, тем более, что остаток непредельных кислот имеет *цис*-конфигурацию, поэтому цепи изогнуты и не могут плотно прилегать друг к другу (см. рис. 40 и 42).

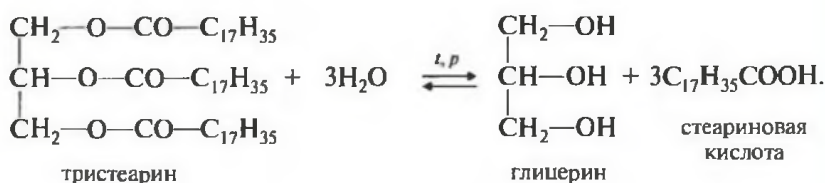
**Химические свойства.** Для жиров, как и для всех других сложных эфиров, характерна реакция гидролиза, а растительные масла, содержащие остатки непредельных карбоновых кислот, вступают и во все реакции ненасыщенных соединений (присоединения, полимеризации, окисления, например раствором перманганата калия).

В зависимости от условий различают гидролиз жиров:

- ♦ *водный* (в отсутствие других реагентов при высоких температуре и давлении);
- ♦ *кислотный* (в присутствии кислот в качестве катализатора);
- ♦ *щелочной* (омыление, под действием щелочей);
- ♦ *ферментативный* (происходит в живых организмах под действием ферментов).

Гидролиз жиров используют в технике для получения глицерина, карбоновых кислот и мыла.

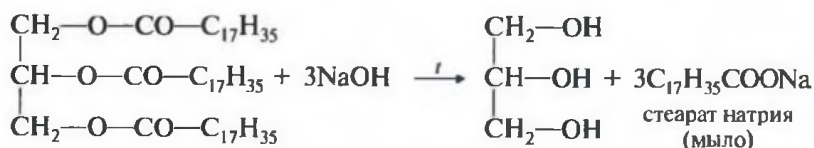
Для получения глицерина и карбоновых кислот жир нагревают с водой (при 170 °С и повышенном давлении) в автоклавах:



При длительном хранении в естественных условиях жиры, например сливочное масло, подвергаются частичному гидролизу. Образовавшаяся, хотя и в небольшом количестве, масляная кислота  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$  придает неприятный вкус и запах сливочному маслу. Этот процесс называют *прогорканием*.

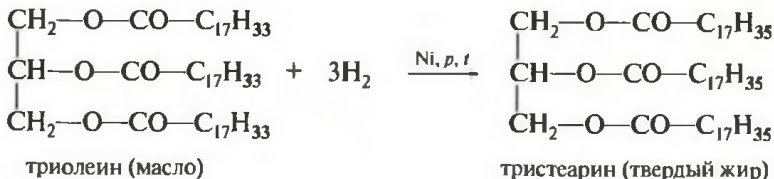
При проведении гидролиза в щелочной среде (в растворе щелочи или карбоната натрия) выделяются натриевые соли карбоновых

кислот, которые являются *мыльми*. Поэтому щелочной гидролиз жиров называют *омылением*:



Этот процесс известен с давних времен, когда для получения мыла животные жиры кипятили с водой и древесной золой, содержащей карбонат калия.

Для получения мыла и других веществ используют преимущественно твердые жиры. Однако они являются ценным продуктом питания. С целью экономии животных жиров растительные масла, в состав которых входят остатки непредельных кислот, превращают в твердые. Для этого проводят их *гидрогенизацию (гидрирование)*. Через нагретую смесь масла с тонко измельченным катализатором (никель) под давлением пропускают водород. Он присоединяется по месту двойных связей ( $\text{—CH=CH—}$ ) в углеводородных радикалах, и жидкое масло превращается в твердый продукт — *саломас*:



Получают жир двух видов: *технический саломас* (для технических целей) и *пищевой саломас* (для получения маргарина).

Растительные масла, в состав которых входят остатки кислот с двумя двойными связями и более, на воздухе окисляются и полимеризуются, образуя прозрачные водонепроницаемые пленки. Подобные масла называют *высыхающими маслами* (льняное, конопляное и др.). Их способность «высыхать» на воздухе используют для производства *олифы* — основы для масляных красок.

**Пищевая ценность жиров и продуктов на их основе.** Жиры — важная составная часть пищи. Они служат одним из *источников энергии* организма. Энергия требуется организму как для поддержания температуры, так и для совершения работы. При окислении жиров выделяется в два раза больше энергии, чем при окислении таких же

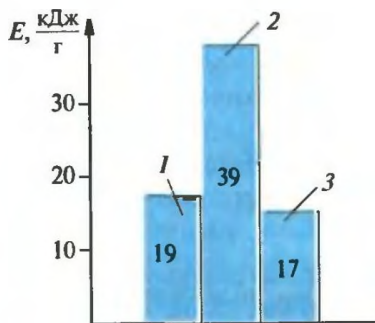


Рис. 45. Сравнительная энергетическая ценность основных компонентов пищи: 1 — белков; 2 — жиров; 3 — углеводов

количеств белков и углеводов (рис. 45). При полном окислении 1 г жира выделяется 38,9 кДж энергии.

Для нормальной жизнедеятельности человеку в день необходимо в среднем 65—70 г жиров. Сюда входят все жиры, включая те, которые содержатся в мясе, рыбе, молоке и молочных продуктах, а также в консервах, хлебобулочных и кондитерских изделиях и т. д.

Жиры в организме служат *резервным питательным* веществом. Попадая в организм, жиры под действием ферментов поджелудочного и кишечного сока гидролизуются с образованием глицерина и карбоновых кислот. Продукты гидролиза всасываются ворсинками кишечника, и из них синтезируются жиры, свойственные данному организму.

Кроме того, жиры накапливаются в подкожных тканях и тканях, окружающих внутренние органы, выполняя *защитную* и *теплоизоляционную* функции.

В последнее время было установлено, что растительные масла усваиваются организмом лучше, чем животные жиры, и снижают уровень холестерина в крови.

Из жиров получают такие продукты питания, как маргарин и майонез.

*Маргарин* — это тонкодисперсная эмульсия, в состав которой входят пищевой саломас, растительное масло, молоко, ароматизаторы, витамины, сахар, соль, пищевые красители. По составу и структуре маргарин приближается к сливочному маслу. Его используют в хлебопекарной, кулинарной и кондитерской промышленности, в сети общественного питания и т. д.

*Майонез* — это также тонкодисперсная эмульсия растительного масла с водой, яичным порошком, сухим молоком, сахаром, уксусом и специями. Его применяют в качестве приправы к разнообразным кулинарным блюдам для повышения их питательности и обогащения вкуса, что способствует возбуждению аппетита и улучшению пищеварения.

При производстве маргариновой продукции и майонеза можно получить широкий ассортимент товаров с заранее заданными свойствами. Это позволит решить проблему направленного и сбалансиро-



ванного питания людей различного возраста, а также проблему диетического питания.



## Лабораторный опыт. Свойства жиров

### 1. Растворимость жиров

В три пробирки налейте по 1 см<sup>3</sup> воды, этилового спирта, бензина и поместите в них примерно одинаковые кусочки твердого жира или по 2—3 капли растительного масла. Наблюдайте, что происходит при встряхивании пробирок. Отметьте, в какой жидкости жиры лучше растворяются. Каким растворителем вы будете пользоваться при выведении жировых пятен с ткани?

### 2. Непредельный характер жидких жиров

В одну пробирку налейте 1—2 см<sup>3</sup> подсолнечного масла, во вторую поместите кусочек твердого животного жира и нагрейте ее до расплавления жира. К содержимому каждой пробирки добавьте немного бромной воды и встряхните смеси. Отметьте, в какой из пробирок бромная вода обесцветилась. О чем это свидетельствует? Составьте уравнение реакции.

## ? Задания

1. Напишите уравнения реакций кислотного и щелочного гидролиза олеостеаринопальмитина.

2. Осуществите следующие превращения: трипальмитин → глицерин → триолеин → тристеарин → стеарат калия.

3. Сравните состав сливочного масла и маргарина и объясните, почему маргарин не прогоркает.

4. Для отличия стеариновой кислоты от олеиновой используют

- |                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| а) бромную воду       | в) карбонат натрия |
| б) гидроксид меди(II) | г) метанол         |

5. Для полного гидролиза 17,8 г твердого жира, образованного одной органической кислотой, потребовалось 15 мл 4 М раствора гидроксида натрия. Установите структурную формулу жира.

## § 58. Мыла и синтетические моющие средства

**Состав и свойства мыла.** Мыла — это натриевые или калиевые соли высших предельных монокарбоновых кислот.

Калиевые соли — это жидкие мыла, а натриевые соли — твердые мыла. Калиевые мыла лучше растворимы в воде, они содержатся



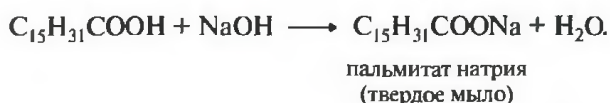
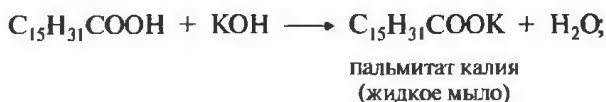


Рис. 46. Жидкое и твердое мыло

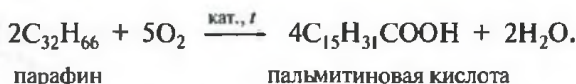
в шампунях и кремах для бритья. Натриевые мыла ограниченно растворимы, их используют для получения хозяйственного и туалетного мыла, которые выпускаются в виде брикетов различной формы (рис. 46). Для получения туалетного мыла в него добавляют душистые и красящие вещества, антисептики.

**Получение.** Еще до недавнего времени для получения мыла использовали жиры. Для этого их подвергали щелочному гидролизу (омылению).

В настоящее время мыла получают нейтрализацией синтетических кислот:



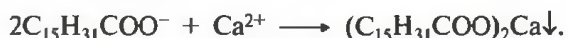
Кислоты, необходимые для производства мыла, преимущественно получают каталитическим окислением высших углеводородов нефти:



**Недостатки мыла.** Растворение мыла как соли сильного основания и слабой кислоты сопровождается гидролизом, при этом создается *щелочная среда*, которая оказывает вредное воздействие на многие ткани, особенно на шерсть, шелк:

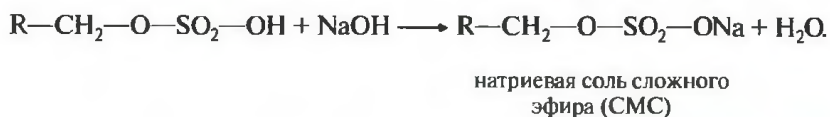
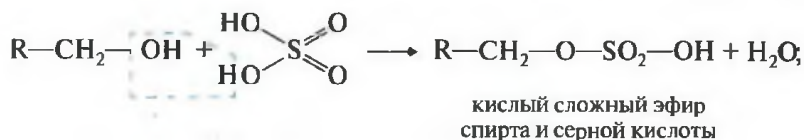


В жесткой и морской воде *моющее действие мыла уменьшается* (оно не «мылится», не пенится) вследствие образования нерастворимых кальциевых или магниевых солей (в виде хлопьев):



Поэтому вместо мыла все чаще используют *синтетические моющие средства*.

**Синтетические моющие средства.** Одну из групп синтетических моющих средств (СМС) составляют *соли моноэфиров серной кислоты с высшими спиртами*  $\text{RO—SO}_2\text{Na}$ , где R — предельный углеводородный радикал, содержащий от 8 до 18 атомов углерода. В качестве катиона в них могут входить не только натрий и калий, но также аммоний, органические основания — амины (см. § 60). Схему получения СМС этой группы в общем виде можно представить так:



В отличие от обычного мыла СМС *не подвергаются гидролизу*, поскольку сульфокислоты являются сильными кислотами. Поэтому *растворы СМС нейтральны*. Они *сохраняют моющее действие* в жесткой и даже морской воде, так как образующиеся при этом кальциевые и магниевые соли растворимы.

СМС входят в состав широко известных стиральных порошков «Миф», «Астра», «Эра» и др. (рис. 47).

**Недостатки СМС.** Синтетические моющие средства устойчивы и с трудом разрушаются, поэтому они способны *накапливаться в окружающей среде и загрязнять ее*. В отличие от карбоновых кислот, сульфокислоты не разлагаются микроорганизмами и накапливаются в водоемах, что ведет к гибели водной флоры и фауны. При создании новых моющих средств необходимо учитывать не только их эффективность, но и способность к биологическому распаду.

**Моющее действие мыла и СМС.** Моющие свойства мыла и других подобных средств обусловлены наличием в их молекулах полярных ( $\text{—COONa}$ ,  $\text{—SO}_3\text{Na}$  и др.) и неполярных (углеводородный радикал) групп. *Полярные группы «растворяются»* в воде; их называют



Рис. 47. Синтетическое моющее средство

гидрофильными, а неполярные — в жирах, это гидрофобные группы. Например, в стеарате натрия:



углеводородный радикал  
(гидрофобная часть молекулы)
полярная группа (гидро-  
фильная часть молекулы)

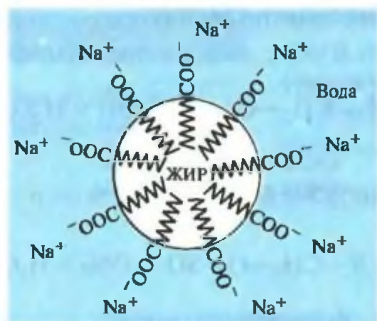


Рис. 48. Капля масла, окруженная молекулами моющего вещества

Грязь удерживается на ткани тонким слоем жиров, которые должны быть удалены в первую очередь. При стирке загрязненной ткани молекулы моющего вещества окружают капли жира, так что неполярные группы (обозначены зигзагами  $\text{M}\text{M}\text{M}$ ) оказываются «растворенными» в жире, а полярные — в воде (рис. 48). В результате капли жира становятся гидрофильными и переходят в раствор. Мыла и моющие средства — хорошие пенообразователи. Загрязняющие частицы, прилипая к пузырькам пены, удаляются вместе с ней из моющего раствора.



## Лабораторный опыт. Свойства моющих средств

### 1. Свойства мыла

В пробирку налейте 4—6 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и растворите при нагревании стружки хозяйственного мыла (1 г). Полученный раствор налейте в четыре пробирки.

В первую пробирку прилейте несколько капель фенолфталеина. Отметьте цвет индикатора и составьте молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения гидролиза мыла.

Во вторую пробирку прилейте соляной кислоты до образования хлопьев. Что собой представляют эти хлопья? Составьте молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения реакции. Проверьте, растворяются ли хлопья при добавлении щелочи. Объясните эти явления. Сохраняет ли мыло моющее действие в кислотных растворах?

В третью пробирку прилейте раствор хлорида кальция. Что наблюдаете? Напишите молекулярное и краткое ионно-молекулярное уравнения реакции. Укажите, какое свойство мыла иллюстрирует данный опыт.

## 2. Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств

Приготовьте 2—3 см<sup>3</sup> раствора одного из синтетических моющих средств в дистиллированной воде.

В две пробирки налейте по 4—5 см<sup>3</sup> жесткой воды (она содержит ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ). В одну из пробирок добавьте по каплям раствор мыла из четвертой пробирки (опыт 1), в другую — раствор синтетического моющего средства. После добавления каждой капли содержимое пробирок встряхивайте.

Отметьте, в каком случае приходится прибавлять больше раствора для образования устойчивой пены, и сделайте вывод о преимуществах синтетических моющих средств. Укажите их недостатки.

## ? Задания

1. Растворы мыла, кальцинированной соды и щелочи можно распознать

- а) соляной кислотой
- б) гидроксидом меди(II)
- в) раствором хлорида кальция
- г) раствором фенолфталеина

2. Вычислите, сколько тонн мыла, содержащего 70% стеарата натрия, можно получить, действуя гидроксидом натрия на 1,5 т жиров, содержащих 80% тристеарина.

- 3. Соединение  $\text{X}_1$ , широко используемое в быту, — белое твердое вещество, окрашивающее пламя в желтый цвет. При обработке водного раствора вещества  $\text{X}_1$  соляной кислотой выпадает осадок  $\text{X}_2$ , а при обработке такого же раствора  $\text{X}_1$  раствором хлорида кальция образуется осадок  $\text{X}_3$ . Определите вещества  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$ ,  $\text{X}_3$  и напишите уравнения всех описанных реакций.

## Глава 10

# АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Известны органические вещества, в состав молекул которых кроме углерода, водорода и кислорода входит еще и азот. Из органических соединений, содержащих азот, в данной главе рассмотрим нитросоединения и амины. Другие азотсодержащие соединения: аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты — будут рассмотрены в следующем разделе.

## § 59. Нитросоединения

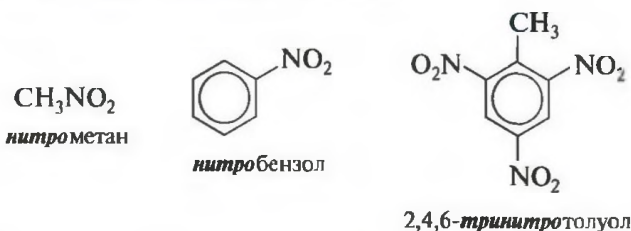
**Нитросоединения** — это производные углеводородов, содержащие функциональную группу —  $\text{NO}_2$  (нитрогруппу), соединенную непосредственно с углеводородным радикалом.

Общая формула нитросоединений



**Состав и номенклатура.** В зависимости от природы радикала нитросоединения могут быть алифатическими (предельными и непредельными), ароматическими и т. д. Наиболее важны предельные и ароматические нитросоединения (вспомните, какие нитросоединения вы уже знаете).

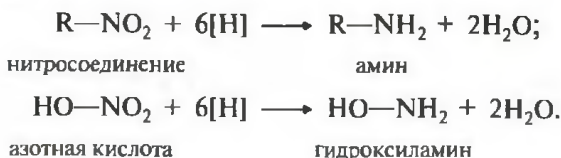
Названия нитросоединений образуют от названий исходных углеводородов с добавлением приставки **нитро-** (одна нитрогруппа), **динитро-** (две нитрогруппы) и т. д.:



Нитросоединения обычно получают действием азотной кислоты на углеводороды. Эту реакцию называют *реакцией нитрования* (см. § 7). Для нитрования ароматических углеводородов используют *нитрующую смесь*, состоящую из концентрированных азотной и серной кислот (см. § 26, 27).

**Физические и химические свойства.** Нитросоединения представляют собой жидкости или твердые кристаллические вещества. Низшие представители гомологического ряда немного растворимы в воде, по мере роста радикала растворимость в воде падает.

Главное химическое свойство нитросоединений — их *окислительная способность*, в этом они проявляют сходство с азотной кислотой:





Нитросоединения используют для получения первичных аминов и других органических соединений.

### ? Задания

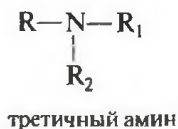
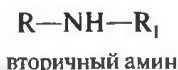
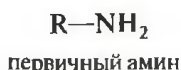
1. Напишите уравнения реакций нитрования пропана, бензола и толуола.

2. При нитровании *м*-ксилола было получено нитросоединение, содержащее 14,3% азота. Установите возможное строение этого вещества.

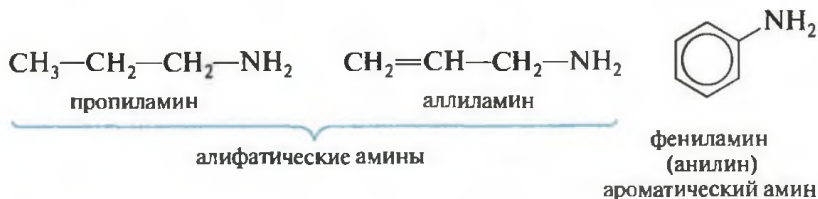
## § 60. Состав и классификация аминов

*Амины — это производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены углеводородными радикалами.*

В зависимости от числа замещенных атомов водорода различают первичные, вторичные и третичные амины:



В зависимости от природы радикала амины могут быть *алифатическими* (предельными и непредельными), *ароматическими* и др.:



## § 61. Предельные алифатические амины

Общая формула аминов



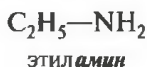
Для первичных аминов ее можно записать так:



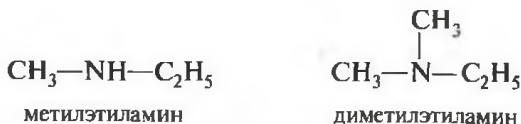


## Номенклатура и изомерия

Амины чаще всего называют по *рациональной номенклатуре*. Названия первичных аминов образуют от названий углеводородных радикалов с добавлением суффикса **-амин**:

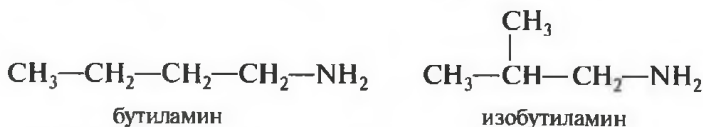


В названиях вторичных и третичных аминов радикалы перечисляют в алфавитном порядке:

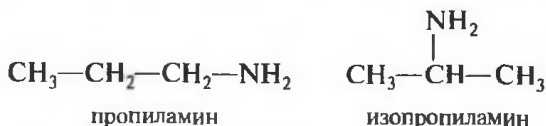


Для предельных аминов характерна *структурная изомерия*.

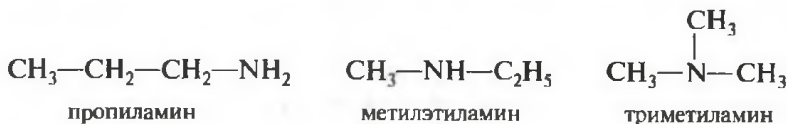
- ♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ )



- ♦ Изомерия положения аминогруппы (начиная с  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ )

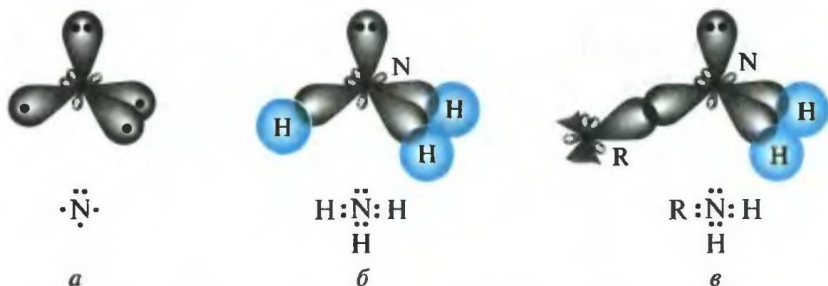


- ♦ Первичные, вторичные и третичные амины, содержащие одинаковое число атомов углерода, изомерны между собой:



## Строение и физические свойства аминов

Строение молекул аминов аналогично строению молекулы аммиака (рис. 49). Атом азота в молекулах аминов, как и в молекулах аммиака, находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. На трех  $sp^3$ -гибридных орбиталях находятся по одному электрону, эти орбитали участвуют в образовании  $\sigma$ -связей N—C и N—H. На четвертой орби-

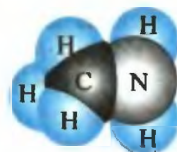


**Рис. 49.** Образование химических связей в молекулах аммиака и амина: *a* — четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали атома азота; *б* — молекула аммиака  $\text{NH}_3$ ; *в* — молекула первичного амина  $\text{R}-\text{NH}_2$

тали находится неподеленная электронная пара, которая определяет *основные свойства как аммиака, так и аминов.*

Следовательно, *амины являются органическими основаниями — органическими аналогами аммиака.*

Низшие амины — метиламин (рис. 50), диметиламин и триметиламин — газообразные вещества с запахом аммиака, хорошо растворимы в воде, так как их молекулы образуют водородные связи с молекулами воды. Далее идут жидкости со слабым запахом тухлой рыбы, с постепенно повышающейся температурой кипения. Высшие амины (начиная с  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{N}$ ) — твердые нерастворимые вещества, не имеющие запаха.



**Рис. 50.** Модель молекулы метиламина

## Химические свойства

Химические свойства аминов обусловлены наличием в их молекулах аминогруппы, и поэтому сходны с химическими свойствами аммиака. Свободная электронная пара атома азота способна взаимодействовать с вакантной орбиталью иона водорода (протона) по донорно-акцепторному механизму, поэтому амины, подобно аммиаку, проявляют основные свойства: образуют гидроксиды, соли.

**Взаимодействие с водой.** Подобно аммиаку, амины при растворении в воде присоединяют ион водорода из молекулы воды. В результате в растворе накапливаются гидроксид-ионы, и он становится щелочным (лакмус приобретает синий цвет, фенолфталеин — малиновый):

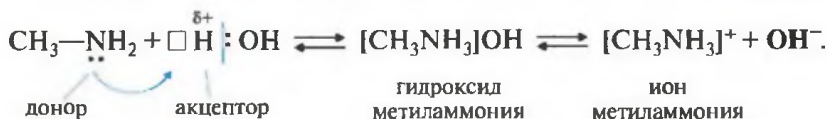




Рис. 51. Модель молекулы триметиламина

В водных растворах амины являются более сильными основаниями, чем аммиак. Это объясняется различием состава их молекул. Если в молекуле аммиака к атому азота смещаются электроны от трех атомов водорода, то в молекуле амина к атому азота как более электроотрицательному смещаются еще и электроны углеводородного радикала (радикал обладает  $+I$ -эффектом). В результате электронная плотность на атоме азота увеличивается, поэтому он сильнее притягивает протон из воды. А это ведет к смещению равновесия вправо и, следовательно, проявлению раствором более сильных щелочных свойств. Вторичные амины (диметиламин) — более сильные основания, чем первичные (метиламин), поскольку два радикала создают на атоме азота большую электронную плотность, чем один. Для третичных аминов кроме того важную роль играет пространственный фактор. Три радикала заслоняют электронную пару атома азота и затрудняют ее взаимодействие с другими молекулами (рис. 51). Вследствие этого третичные амины — более слабые основания, чем вторичные. Они занимают промежуточное положение между аммиаком и первичными аминами:



$$K_d \quad 1,8 \cdot 10^{-5} \quad 6,31 \cdot 10^{-5} \quad 4,25 \cdot 10^{-4} \quad 5,99 \cdot 10^{-4}$$

Основные свойства возрастают

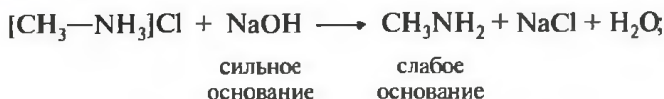
**Взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации).** Как основания амины реагируют с кислотами, образуя соли:



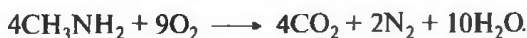
Соли аминов (как и соли аммония) — кристаллические вещества *немолекулярного* строения, хорошо растворимы в воде. В водных растворах они диссоциируют как сильные электролиты:



Щелочи как более сильные основания вытесняют амины (как и аммиак) из их солей:



**Горение.** Амины, *в отличие от аммиака*, горят на воздухе. При этом образуются оксид углерода(IV), азот и вода:



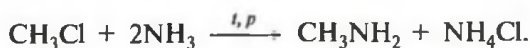
Горение предельных алифатических аминов выражает уравнение в общем виде:



## Получение и применение

Известно много способов получения аминов, но основные из них два — алкилирование аммиака и восстановление нитросоединений.

♦ *Алкилирование аммиака* осуществляют нагреванием галогеноалканов с аммиаком под давлением:



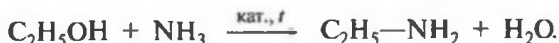
При избытке аммиака идет дальнейшее замещение атомов водорода в полученном первичном амине и образуются вторичный и далее третичный амин.

♦ Первичные амины можно получить *восстановлением нитросоединений*.

В качестве восстановителя используют атомарный водород, который образуется при взаимодействии цинка или железа с кислотой:



♦ Амин можно получить и пропусканием паров спирта и аммиака при 300 °С над катализатором:



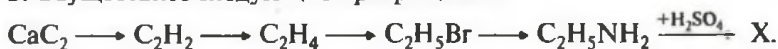
Простейшие амины используют для получения лекарственных веществ, ускорителей вулканизации каучука. Гексаметилендиамин  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$  — исходное вещество для синтеза нейлона. Высшие амины применяют в качестве ингибиторов коррозии металлов.

## ? Задания

1. Составьте электронную и структурную формулы диметилэтиламина. Укажите валентность и степени окисления атомов углерода.

2. Напишите структурные формулы возможных изомеров состава  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$  и назовите их.

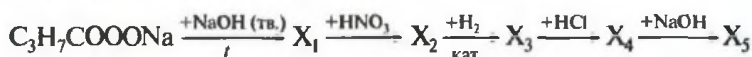
3. Осуществите следующие превращения:



Укажите условия протекания реакций и назовите все вещества.

4. Для нейтрализации 20 г водного раствора метиламина потребовалось 12,3 см<sup>3</sup> 0,1 М соляной кислоты. Вычислите массовую долю (%) метиламина в растворе.

Ⓟ 5. В результате следующих превращений:



образуется конечный продукт ( $\text{X}_5$ )

а) метилэтиламин

в) триметиламин

б) пропиламин

г) изопропиламин

## § 62. Анилин

В ароматических аминах аминогруппа  $-\text{NH}_2$  непосредственно связана с атомом углерода бензольного кольца. Простейший представитель ароматических аминов — анилин (рис. 52):

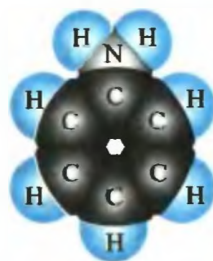
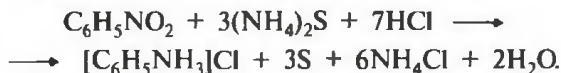


Рис. 52. Модель молекулы анилина

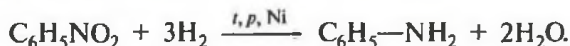
## Получение и физические свойства

Анилин получают восстановлением нитробензола. Впервые этим способом анилин получил профессор Казанского университета

Н. Н. Зинин в 1842 г., используя в качестве восстановителя сульфид аммония. Эту реакцию называют **реакцией Зинина**:



В настоящее время в лаборатории в качестве восстановителя используют атомарный водород (см. § 61), в промышленности — водород в присутствии гидрирующего катализатора:



Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость со слабым характерным запахом, малорастворимую в воде, но хорошо растворимую в спирте, эфире, бензоле. **Анилин — сильный яд, действует на кровь.**

## Химические свойства

Химические свойства анилина обусловлены наличием в его молекуле аминогруппы  $\text{—NH}_2$  и бензольного ядра, которые оказывают взаимное влияние друг на друга.

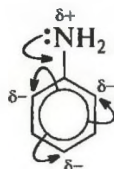
### Реакции с участием аминогруппы

В молекуле анилина неподеленная электронная пара азота притягивается  $\pi$ -электронной системой бензольного ядра (рис. 53).

Электронная плотность на атоме азота уменьшается, и он слабее связывает ион водорода, поэтому анилин более слабое основание, чем предельные амины и аммиак:



Основные свойства уменьшаются



**Рис. 53.** Распределение электронной плотности в молекуле анилина

Водный раствор анилина не изменяет окраску индикаторов. Со слабыми кислотами и водой анилин практически не взаимодействует.

Анилин образует соли *только* с сильными кислотами:



хлорид фениламмония

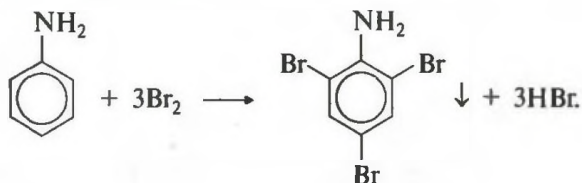
Соли фениламмония растворимы в воде. Щелочи вытесняют из них анилин:





## Реакции с участием бензольного кольца

Аминогруппа увеличивает электронную плотность в бензольном кольце, особенно в *орто*- и *пара*-положениях, поэтому анилин активнее бензола в реакциях электрофильного замещения. Так, анилин при обычных условиях и без катализатора реагирует с бромной водой, образуя белый осадок 2,4,6-триброманилина. Эта реакция является *качественной реакцией на анилин*:



2,4,6-триброманилин  
(белый осадок)

Аминогруппа понижает устойчивость бензольного кольца и к действию окислителей. Даже на воздухе анилин быстро бурет вследствие окисления.

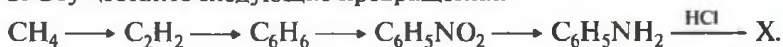
## Применение

Основная масса анилина используется для производства красителей: анилинового черного, метилового зеленого, анилинового красного и многих других. Кроме того, на его основе получают полимеры, взрывчатые вещества, сульфаниламидные лекарственные препараты (этазол, сульфадимезин, норсульфазол, сульфадиметоксин и др.).

## ? Задания

1. Анилин в отличие от фенола
- |                         |                               |
|-------------------------|-------------------------------|
| а) малорастворим в воде | в) реагирует с бромом         |
| б) горит                | г) реагирует с хлороводородом |
2. Основные свойства веществ увеличиваются в ряду
- |                                   |
|-----------------------------------|
| а) этиламин, аммиак, анилин       |
| б) диметиламин, анилин, метиламин |
| в) аммиак, анилин, метиламин      |
| г) анилин, аммиак, метиламин      |

3. Осуществите следующие превращения:



Укажите условия протекания реакций и назовите все вещества.

4. Рассчитайте массу анилина, который можно получить из 9,75 г бензола, содержащего 20% инертных примесей, если потери на каждой стадии составляют 5%.

5. Через 50 г смеси фенола и анилина с бензолом пропустили газообразный хлороводород, при этом выпало 12,95 г осадка. С такой же смесью полностью прореагировал раствор, содержащий 8,4 г гидроксида калия. Вычислите массовые доли (%) веществ в исходной смеси.

## § 63. Сравнительная характеристика органических и неорганических оснований

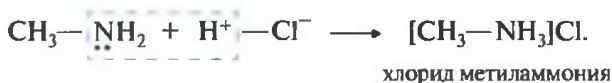
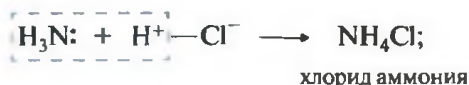
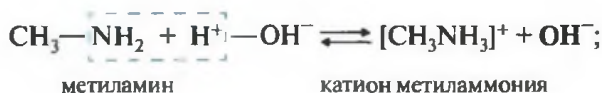
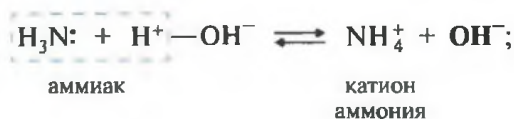
Согласно протолитической теории основания в ходе реакций присоединяют протоны. Рассмотрим с позиций этой теории реакции нейтрализации неорганических и органических оснований (табл. 19).

Таблица 19

Сравнение химических свойств  
неорганических и органических оснований

Неорганические основания		Органические основания — амины
основные гидроксиды	аммиак	
<p>Гидроксильная группа —ОН — носитель основных свойств</p> <p>Гидроксильная группа присоединяет протон за счет неподеленной пары электронов атома кислорода по донорно-акцепторному механизму</p> $\text{H}-\ddot{\text{O}}: + \square\text{H}^+ \rightarrow$ <p style="text-align: center;">осн-е    к-та</p> $\rightarrow \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ <p>Реакция протекает практически мгновенно, так как взаимодействуют разноименно заряженные ионы</p>	<p>Молекула аммиака NH<sub>3</sub> — носитель основных свойств</p> <p>Аммиак присоединяет протон за счет неподеленной пары электронов атома азота по донорно-акцепторному механизму</p> $\ddot{\text{N}}\text{H}_3 + \square\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ <p style="text-align: center;">осн-е    к-та</p> <p>Реакции протекают медленнее, поскольку взаимодействуют нейтральные молекулы и ионы</p>	<p>Аминогруппа —NH<sub>2</sub> — носитель основных свойств</p> <p>Аминогруппа присоединяет протон за счет неподеленной пары электронов атома азота по донорно-акцепторному механизму</p> $\text{CH}_3\ddot{\text{N}}\text{H}_2 + \square\text{H}^+ \rightarrow$ <p style="text-align: center;">осн-е    к-та</p> $\rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+$

На основании сравнительного анализа можно сделать вывод: *свойства органических оснований аналогичны соответствующим свойствам неорганических оснований, что свидетельствует об их единстве.* В подтверждение этого вывода рассмотрим известные вам реакции аммиака и метиламина с водой и соляной кислотой:

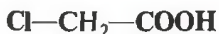


# БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Вы познакомились с различными производными углеводов, которые содержат одну или несколько *одинаковых* функциональных групп. Но в состав молекул органических веществ могут входить и несколько *разных* функциональных групп.

*Органические соединения, содержащие две различные функциональные группы, называют бифункциональными, или соединениями со смешанными функциями.*

С некоторыми бифункциональными соединениями вы уже знакомы. Примером может служить хлоруксусная кислота, в молекуле которой наряду с карбоксильной группой —COOH имеется атом хлора:



Химические свойства такого соединения обусловлены функциональными группами, входящими в состав его молекулы. В то же время появляются и новые свойства, возникающие как результат взаимного влияния и расположения этих групп.

Среди соединений со смешанными функциями большое значение имеют производные органических кислот. Особое место занимают *аминокислоты*, являющиеся структурными компонентами белков.

## § 64. Аминокислоты

### Состав, строение и физические свойства

*Аминокислоты — это органические соединения, содержащие две функциональные группы: аминогруппу —NH<sub>2</sub> и карбоксильную группу —COOH.*

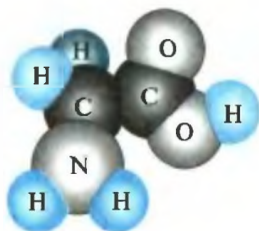
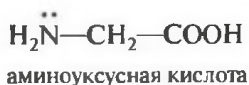
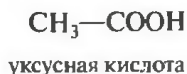


Рис. 54. Модель молекулы  
аминоуксусной кислоты

Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, в радикалах которых атомы водорода замещены на аминогруппу (рис. 54). Сравните:



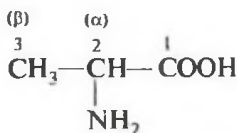
Число функциональных групп, которые могут входить в состав аминокислот, различно. Простейшими являются одноосновные моноаминокислоты, состав которых выражают общей формулой



Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и малорастворимые в органических растворителях. Многие кислоты имеют сладкий вкус.

## Номенклатура

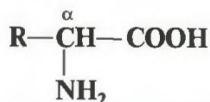
Названия аминокислот образуют от названий соответствующих карбоновых кислот с добавлением приставки **амино-** и указанием места расположения аминогруппы. По *систематической номенклатуре* углеродную цепь нумеруют, начиная с *атома углерода карбоксильной группы*. По *рациональной номенклатуре* атом углерода, связанный с карбоксильной группой, обозначают буквой  $\alpha$ , следующие — буквами  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ . Многие аминокислоты имеют тривиальные названия. Например:



2-аминопропановая кислота,  
( $\alpha$ -аминопропионовая кислота,  
аланин)

На практике чаще используют *тривиальную номенклатуру* аминокислот.


Наибольшее значение имеют  $\alpha$ -аминокислоты, так как они участвуют в построении белковых молекул. Состав  $\alpha$ -аминокислот можно выразить общей формулой



В табл. 20 приведены некоторые из 20  $\alpha$ -аминокислот, входящих в состав белков.

Таблица 20

**Формулы и названия некоторых  $\alpha$ -аминокислот**

Формула аминокислоты	Название по номенклатуре		
	систематической	рациональной	тривиальной
<b>Моноаминокислоты</b>			
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Аминоэтановая кислота	Аминокислота	Глицин (гликокол)
$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Аминопропановая кислота	$\alpha$ -Аминопропионовая кислота	Аланин
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Амино-3-метилбутановая кислота	$\alpha$ -Аминоизовалериановая кислота	Валин
 $\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Амино-3-фенилпропановая кислота	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -фенилпропионовая кислота	Фенилаланин
<b>Моноаминодикарбоновые кислоты</b>			
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	Аминобутандиовая кислота	Амионитратная кислота	Аспарагиновая кислота
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Аминопентандиовая кислота	$\alpha$ -Аминоглутаровая кислота	Глутаминовая кислота

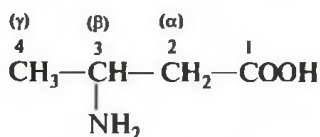


Диаминоноякарбоновые кислоты			
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	2,6-Диамино-гексановая кислота	$\alpha,\epsilon$ -Диаминокапроновая кислота	Лизин
Оксиаминокислота			
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	2-Аmino-3-гидроксипропановая кислота	$\alpha$ -Аmino- $\beta$ -гидроксипропионовая кислота	Серин
Меркаптоаминокислота			
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad   \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	2-Аmino-3-меркаптопропановая кислота	$\alpha$ -Аmino- $\beta$ -меркаптопропионовая кислота	Цистеин

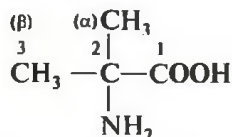
## Изомерия

Для аминокислот характерны все виды *структурной изомерии*.

♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с аминобутановой кислоты)

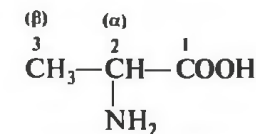


3-аминобутановая  
( $\beta$ -аминомасляная)  
кислота

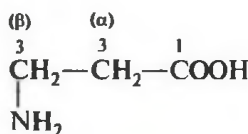


2-амино-2-метилпропановая  
( $\alpha$ -амино- $\alpha$ -метилпропионовая)  
кислота

♦ Изомерия положения аминогруппы (начиная с аминопропановой кислоты)



2-аминопропановая  
( $\alpha$ -аминопропионовая)  
кислота



3-аминопропановая  
( $\beta$ -аминопропионовая)  
кислота

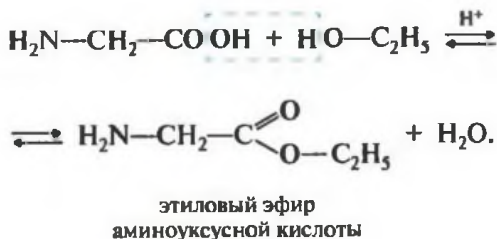
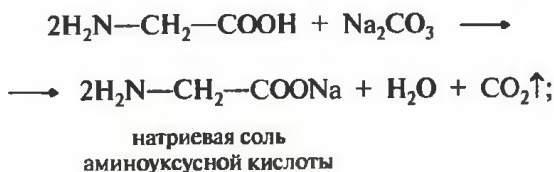
$$\text{CH}_3-\overset{2}{\text{CH}}\text{NH}_2-\overset{1}{\text{COOH}} \rightleftharpoons \boxed{\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2} \rightleftharpoons \overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\text{NO}_2$$

2-аминопропановая кислота                      1-нитропропан

Молекулы аминокислот содержат в своем составе две функциональные группы противоположного характера. Аминогруппа обуславливает основные свойства аминокислот, а карбоксильная группа — кислотные. Следовательно, по аналогии с неорганическими веществами (гидроксиды алюминия, цинка) аминокислоты можно назвать *органическими амфотерными соединениями*:

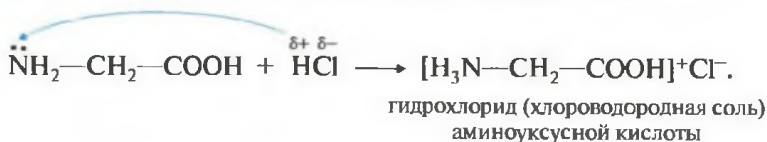


Проявляя свойства *кислот*, аминокислоты взаимодействуют с активными металлами, оксидами и гидроксидами металлов, солями слабых или летучих кислот, а также со спиртами (реакция этерификации). Например:



## Реакции с участием аминогруппы

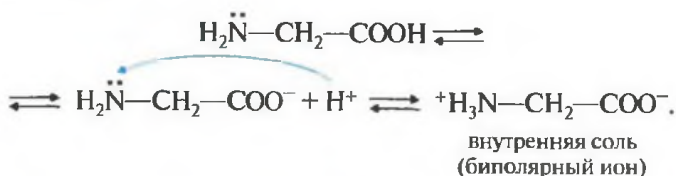
Как *основания* аминокислоты реагируют с кислотами:



## Особые свойства аминокислот

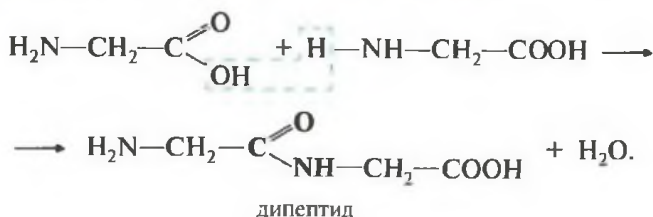
Наличие в молекуле аминокислоты двух функциональных групп приводит к появлению новых свойств.

**Внутримолекулярная нейтрализация.** При растворении в воде карбоксильная группа аминокислот отщепляет ион водорода, который присоединяется к аминогруппе (кислота + основание). Это приводит к образованию *внутренней соли*, которая представляет собой *биполярный ион*:



Отсюда следует, что водные растворы аминокислот могут иметь нейтральную, щелочную или кислотную среду в зависимости от того, сколько они содержат амино- и карбоксильных групп. Растворы моноаминомонокарбоновых кислот нейтральны (одна группа —COOH и одна группа —NH<sub>2</sub>). Глутаминовая кислота (см. табл. 20) образует кислотный раствор, так как содержит две группы —COOH и одну группу —NH<sub>2</sub>, а лизин — щелочной (в его составе одна группа —COOH и две группы —NH<sub>2</sub>).

**Взаимодействие аминокислот друг с другом.** Молекулы аминокислот могут реагировать друг с другом (реакция конденсации). При этом происходит взаимодействие карбоксильной группы одной молекулы и аминогруппы другой молекулы. Реакция сопровождается отщеплением молекулы воды и образованием *пептида*. При взаимодействии двух молекул аминокислот образуется дипептид:



Образовавшийся дипептид имеет в своем составе amino- и карбоксильную группы, поэтому он может взаимодействовать с третьей молекулой, образуя *трипептид*, и т. д. В итоге образуется *полипептид*.

Группу атомов  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}}{\text{C}}}\text{—}$  называют *пептидной*, или *амидной, группой*, а связь между атомами углерода и азота в ней — *пептидной (амидной) связью*.

**Пептиды** — это органические соединения, состоящие из остатков  $\alpha$ -аминокислот, соединенных между собой пептидными (амидными) связями  $\text{—CO—NH—}$ , и имеющие невысокие значения относительных молекулярных масс (до 10 000).

Например, природный пептид окситоцин (стимулирует выделение молока молочными железами) имеет относительную молекулярную массу 1007.

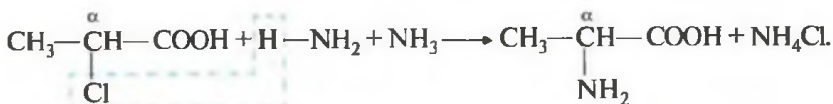
Пептиды являются продуктами частичного гидролиза белков, т. е. это простейшие полипептиды. В кислотной или щелочной среде, а также под действием ферментов они подвергаются дальнейшему гидролизу с образованием пептидов с меньшей относительной молекулярной массой или  $\alpha$ -аминокислот.

Пептиды, как и белки, играют важную роль в процессах жизнедеятельности. Пептидами являются многие гормоны, некоторые антибиотики и токсины, ферменты. Многие пептиды применяют в медицине и сельском хозяйстве.

## Получение аминокислот

Биологически важные (природные)  $\alpha$ -аминокислоты получают гидролизом белков (см. § 65).

Один из синтетических способов получения  $\alpha$ -аминокислот — замещение атома галогена в соответствующих галогенозамещенных карбоновых кислотах на аминогруппу. Выделяющийся при замещении галогеноводород связывается избытком аммиака:



$\alpha$ -аминопропионовая  
кислота (аланин)

## Значение аминокислот

Биологическое значение  $\alpha$ -аминокислот определяется тем, что они являются структурными единицами («кирпичиками»), из которых строятся все растительные и животные белки. Поступая вместе

с пищей в организм, белки расщепляются на  $\alpha$ -аминокислоты, которые организм использует для синтеза собственных белков.

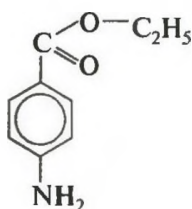
В связи с этим аминокислоты делят на заменимые и незаменимые. *Заменимые аминокислоты синтезируются в организме.* К ним относятся глицин, аланин, глутаминовая кислота, серин, аспарагиновая кислота и др. *Незаменимые аминокислоты не синтезируются в организме и поступают только с пищей.* Это лизин, валин, фенилаланин, триптофан, лейцин и др. Их недостаток в пище приводит к нарушению многих функций организма и, несмотря на достаточную калорийность питания, может быть причиной прекращения роста организма, истощения.

Например, белок кукурузы зеин не содержит лизина. Животные, которые не получали с пищей один только этот белок, несмотря на обильное кормление, теряли в весе. Отсутствие в пище триптофана может быть причиной тяжелого заболевания глаз — катаракты.

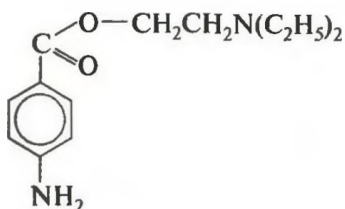
Недостающие аминокислоты нужно добавлять в пищу человеку и в корм животным. Организм может усваивать их в свободном виде. Даже малые их дозы позволяют ускорить рост животных и снизить расход кормов.

## Применение аминокислот

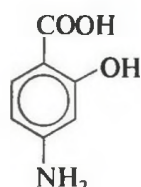
Некоторые аминокислоты применяют в качестве лечебных средств, например глутаминовую кислоту — при нервных заболеваниях, гистидин — при язве желудка. Лекарственные препараты имеются и среди производных *п*-аминобензойной кислоты:



анестезин



новокаин

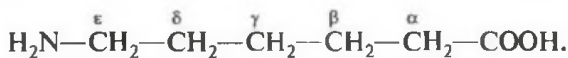


*п*-аминосалициловая  
кислота

Анестезин и новокаин обладают обезболивающим действием, *п*-аминосалициловую кислоту применяют как противотуберкулезный препарат.

Аминокислоты находят применение и в пищевой промышленности. Например, глутаминовую кислоту добавляют в консервы и пищевые концентраты для улучшения вкуса.

Аминокислоты неразветвленного строения с функциональными группами на концах молекул используют в производстве синтетических волокон. Так, поликонденсацией  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты получают *капрон*:



$\epsilon$ -аминокапроновая кислота

Напишите уравнение реакции поликонденсации этой кислоты.

В таких полимерах в отличие от белков (полипептидов) *цепь образована не  $\alpha$ -аминокислотами*.

## ? Задания

1. Составьте структурные формулы изомерных аминокислот состава  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$  и назовите их.

2. Докажите амфотерность  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты (напишите не менее трех уравнений).

3. Напишите структурные формулы дипептидов, образующихся при нагревании смеси глицина и аланина. Укажите, сколько дипептидов может образоваться.

④ 4. Синтетический способ получения аминокислоты глицина осуществляется по схеме

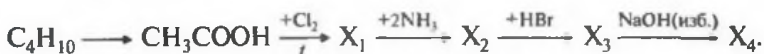


где вещества X и Y соответственно

а)  $\text{O}_2$  и  $\text{NH}_3$       б)  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$       в)  $\text{N}_2$  и  $\text{Cl}_2$       г)  $\text{Cl}_2$  и  $\text{NH}_3$

Напишите уравнения этих реакций.

■ 5. Осуществите следующие превращения и назовите вещества  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$ ,  $\text{X}_3$ ,  $\text{X}_4$ :

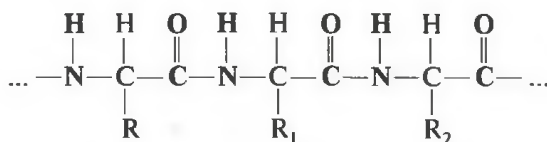


■ 6. Для полной нейтрализации смеси уксусной и аминоксусной кислот требуется 150 мл 2 М раствора гидроксида натрия. Исходная смесь может прореагировать с 73 г 10%-ной соляной кислоты. Определите массовые доли (%) веществ в исходной смеси.



## § 65. Белки

*Белки — это природные высокомолекулярные соединения, построенные из остатков  $\alpha$ -аминокислот, соединенных между собой пептидными (амидными) связями, и имеющие высокие значения относительных молекулярных масс (более 10 000):*



R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — радикалы  $\alpha$ -аминокислот

Белки имеют очень высокую относительную молекулярную массу: от нескольких десятков тысяч (альбумин сыворотки крови человека — 61 500) до сотен тысяч ( $\gamma$ -глобулин сыворотки крови — 153 000) и даже нескольких миллионов (гемоцианин улитки — 6 660 000, белок вируса желтухи шелковичного червя — 916 000 000). Белки построены более сложно, чем простейшие полипептиды. Это обуславливает и различие их свойств. Так, белки подвергаются денатурации (см. ниже), а полипептиды — нет.

### Состав и строение

Все природные белки содержат *пять* химических элементов: *углерод, водород, кислород, азот и серу*. Из других элементов встречается *фосфор*, реже — *железо*. По химическому составу белки делят на две группы:

- ♦ *протеины (простые)* — белки, при гидролизе которых образуются только  $\alpha$ -аминокислоты;
- ♦ *протеиды (сложные)* — белки, при гидролизе которых помимо аминокислот образуются и другие компоненты (остатки полисахаридов, ортофосфорной кислоты, катионы металлов и др.).

Каждый белок имеет свое индивидуальное и постоянное строение. Различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры белковой молекулы.

*Первичная структура* — определенная последовательность чередования аминокислотных остатков в линейной полипептидной цепи (рис. 55).

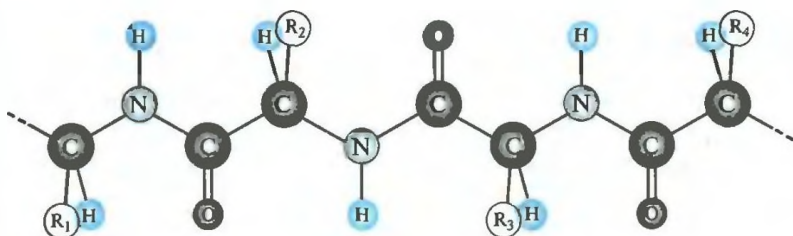


Рис. 55. Первичная структура белка

Нарушение последовательности чередования остатков аминокислот в цепи резко изменяет свойства белка. Например, если в молекуле гемоглобина, состоящей из 574 остатков аминокислот, изменится взаимное расположение хотя бы только глутаминовой кислоты и валина, то человек окажется тяжелобольным.

Для каждого организма характерны свои (индивидуальные) белки. Последовательность чередования различных аминокислотных звеньев может быть любой, поэтому и возможности образования разных первичных структур практически не ограничены. Например, для белка, содержащего только 10 остатков разных аминокислот, возможно существование 3 628 800 изомеров. И это очень короткие молекулы.

А один из простейших белков — гормон инсулин — содержит 51 аминокислотный остаток и образован двадцатью разными аминокислотами. Представьте, сколько миллиардов изомеров он может образовать. Поэтому-то и возможны для каждого организма индивидуальные белки.

**Вторичная структура** — форма полипептидной цепи в пространстве. Один из ее вариантов —  $\alpha$ -спираль, которую можно представить в виде ленты, обвивающей поверхность цилиндра (рис. 56). Устойчивость  $\alpha$ -спирали обеспечивается за счет об-

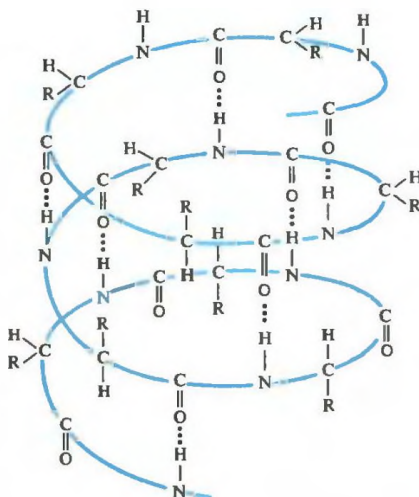


Рис. 56. Вторичная (спиралевидная) структура белка

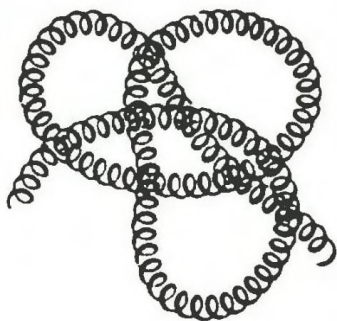


Рис. 57. Третичная структура белка

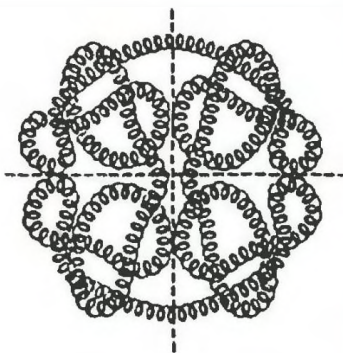


Рис. 58. Четвертичная структура белка

разования водородных связей между атомами водорода —NH-групп и кислорода —CO-групп основной цепи.

*Третичная структура* — это конфигурация, которую принимает в пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь. Спиралеобразная цепь способна сворачиваться в клубок (рис. 57). Образование третичной структуры белков обусловлено взаимодействием функциональных групп. Например, между карбоксильной и гидроксильной группами образуется сложноэфирный мостик, между атомами серы — дисульфидный мостик. Образуются и водородные связи. Вследствие этого происходит стабилизация третичной структуры белка.

*Четвертичная структура* — это соединенные друг с другом макромолекулы белков. Они образуют комплекс (рис. 58). Например, гемоглобин представляет собой комплекс из четырех макромолекул. Только при такой структуре гемоглобин способен присоединять и транспортировать кислород. *Четвертичную структуру имеют не все белки.*

*Третичная (и, если существует, четвертичная) структура белка определяет его специфические свойства, физиологическую активность.* Нарушение этой структуры приводит к утрате белком особых свойств — например, пропадает каталитическая активность ферментов.

Третичная структура белка может подвергаться обратимым нарушениям, например при химической завивке волос. Белки, из которых состоят волосы, содержат цистин и имеют дисульфидные мостики между полипептидными цепями. При химической завивке волосы обрабатывают мягким восстановителем, который раз-

- рушает связи —S—S—. Волосы укладывают локонами, а затем
- обрабатывают окислителем. Дисульфидные мостики возникают
- вновь, закрепляя новую форму волос.

## Физические свойства

По агрегатному состоянию различают твердые, жидкие или полужидкие (студнеобразные) белки. По растворимости в воде белки подразделяют на глобулярные и фибриллярные.

**Глобулярные белки**, например белок куриного яйца (альбумин), растворимы в воде либо образуют в ней коллоидные растворы. Они имеют сложную трехмерную структуру.

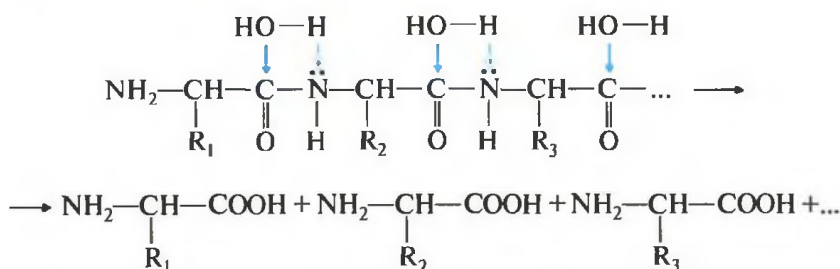
**Фибриллярные белки** нерастворимы в воде. Они имеют линейное строение, т. е. их молекулы образуют длинные волокна. К ним относятся, например, кератин, из которого состоят волосы, ногти, перья, роговые ткани.

## Химические свойства

Белки содержат всевозможные функциональные группы, поэтому их нельзя отнести к определенному классу соединений. Это полифункциональные вещества. *Белки — это высшая форма существования органических веществ.*

Молекулы белков содержат аминогруппы и карбоксильные группы, следовательно, они подобно аминокислотам обладают *амфотерными свойствами* и образуют соли как с кислотами, так и с основаниями.

**Гидролиз.** При нагревании белков с растворами кислот или щелочей происходит *гидролиз (разрушение первичной структуры)* по месту пептидных связей. Конечным продуктом гидролиза являются  $\alpha$ -аминокислоты:



В организме человека и животных гидролиз белков протекает в более мягких условиях — под влиянием ферментов (пепсина, три-

псина и др.). Ферментативный гидролиз протекает *селективно*, т. е. ферменты расщепляют строго определенные участки цепи. Поэтому изучением продуктов гидролиза белков устанавливают их качественный и количественный состав, а также последовательность соединения остатков аминокислот в макромолекуле.

**Денатурация.** Денатурация — разрушение вторичной и третичной структуры белка с сохранением первичной структуры (рис. 59). Она происходит под действием физических или химических факторов (нагревания до 60—100 °С, радиация, действие солей тяжелых металлов, кислот, щелочей и т. д.). Денатурация протекает, например, при варке мяса и яиц.

При сильном нагревании белки *разлагаются* с выделением летучих продуктов, обладающих *запахом жженных перьев*. На этом свойстве основано обнаружение белков, установление белкового происхождения волокон (шерсть, натуральный шелк).

**Качественные реакции.** Качественные (цветные) реакции на белки делят на две группы: универсальные и специфические.

К первой группе относится *биуретовая реакция* — это качественная реакция на пептидную группу —NH—CO—. В щелочной среде раствор белка в присутствии солей меди(II) приобретает сине-фиолетовую окраску:

раствор белка + NaOH + CuSO<sub>4</sub> → фиолетовое окрашивание.

*Специфические* реакции позволяют доказать наличие определенных фрагментов в белковых молекулах. Так, *ксантопротеиновая реакция* —

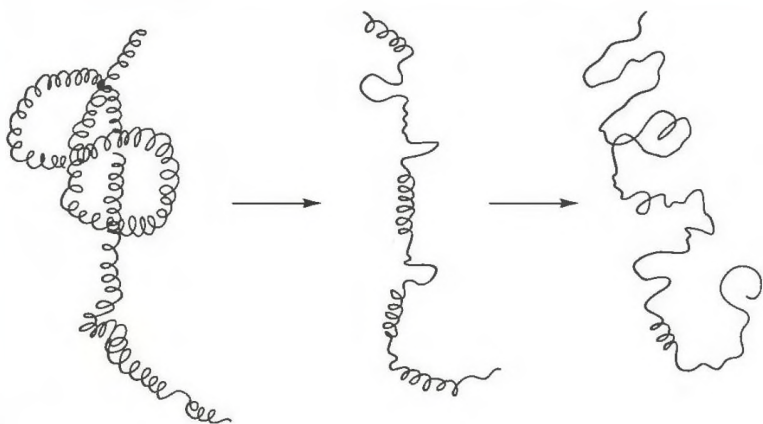


Рис. 59. Схема процесса денатурации белка



это реакция на белки, содержащие остатки *ароматических* аминокислот, например фенилаланина. Такой белок при действии концентрированной азотной кислоты дает желтое окрашивание (продукт нитрования бензольных колец). Эту реакцию можно наблюдать на коже рук при неосторожном обращении с азотной кислотой:

раствор белка +  $\text{HNO}_3$  (конц.)  $\longrightarrow$  желтое окрашивание.

Содержание серы в белках также можно доказать с помощью специфической реакции. При нагревании раствора белка со щелочью происходит гидролиз с последующим образованием сульфид-ионов  $\text{S}^{2-}$ , которые с катионом свинца дают черный осадок  $\text{PbS}$ :

раствор белка +  $\text{NaOH}$  +  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \xrightarrow{t}$  черный осадок.

## Синтез белков

Растения способны синтезировать аминокислоты и белки из неорганических соединений, человек и животные получают белки с пищей.

Большое практическое значение имеет химический синтез белков. Это очень сложная задача, включающая в себя несколько стадий. Сначала необходимо установить аминокислотный состав белка, затем определить его химическое строение, т. е. расшифровать первичную структуру. Первый, сравнительно несложный белок, первичную структуру которого удалось расшифровать в 1954 г., — это *инсулин*. На выполнение этой работы английскому ученому Ф. Сенджеру потребовалось почти 10 лет. Он установил, что молекула инсулина состоит из двух полипептидных цепей (21 и 30 аминокислотных остатков), соединенных мостиками из атомов серы.

Вслед за инсулином было определено строение фермента рибонуклеазы, состоящей из 124 аминокислотных остатков. Число белков, химическое строение которых полностью расшифровано, растет с каждым годом. Сегодня известны первичные структуры более двух тысяч белков.

Определение химического строения белков позволило решить и вопрос об их синтезе. Спустя 10 лет после установления структуры инсулина обе его полипептидные цепи были синтезированы. Затем был осуществлен синтез рибонуклеазы. Для ее получения было проведено более десяти тысяч отдельных операций.

В настоящее время белки преимущественно получают *биосинтезом*. Так, некоторые микроорганизмы производят белки, характерные для человеческого организма, например инсулин. Другие способны в соответствующих условиях усваивать углеводороды, на-



чина с метана, и превращать их в белок. По аминокислотному составу такие белки не уступают белкам животного происхождения. Они идут на корм для скота.

## Биологическая роль

*Белок — носитель жизни.* В осуществлении важных для организмов процессов участвуют и другие вещества, но ни одно из них не может сравниться с белками по разнообразию своих функций. Главная из них — *каталитическая функция белков*. Практически все реакции в организме с участием других веществ (жиры, углеводы и т. д.) протекают под действием ферментов, которые по своей природе являются белками. Ферменты обладают исключительной специфичностью — для каждой реакции существует свой единственный фермент.

Следовательно, *белки невозможно заменить углеводами или жирами, как последние заменяют друг друга.*

Белки служат также:

- ♦ *строительным материалом* клеток (из них построены опорные, мышечные, покровные ткани);
- ♦ *транспортным средством* (например, белок крови гемоглобин доставляет к тканям кислород, а из тканей выносит углекислый газ);
- ♦ *защитой от инфекций* (некоторые специфические белки — *анти-тела* — способны обезвреживать вирусы, бактерии, чужие клетки);
- ♦ *источником энергии* (при окислении 1 г белка выделяется 17,6 кДж энергии, в этом белки значительно уступают углеводам и жирам).

Белки *регулируют* обменные процессы (например, инсулин регулирует обмен глюкозы), выполняют *двигательную* функцию, к которой способны клетки и организмы (например, миозин — белок мышц), а белки-рецепторы воспринимают и *передают сигналы*, поступающие от соседних клеток или из окружающей среды (например, действие света на сетчатку глаза воспринимает фоторецептор родопсин).

Следовательно, благодаря белкам организм имеет возможность двигаться, расти, усваивать пищу, размножаться, реагировать на внешние воздействия и т. п. Поэтому белки жизненно необходимы любому организму и являются важнейшим компонентом пищевых продуктов. Ежедневная норма для здорового человека — не менее 100 г белка. Главными поставщиками белков служат мясо, рыба, яйца, творог и зернобобовые культуры. Недостаток белков в пище может вызвать заболевание, а длительное белковое голодание приводит к полному истощению и смерти.



## Лабораторный опыт.

### Качественные реакции на белки

**1. Биуретовая реакция.** Налейте в пробирку 2—3 см<sup>3</sup> раствора белка куриного яйца и столько же 10%-ного раствора гидроксида натрия, хорошо взболтайте, а затем добавьте несколько капель раствора сульфата меди(II). Отметьте, в какой цвет окрашивается белок.

**2. Ксантопротеиновая реакция.** В пробирку налейте 2—3 см<sup>3</sup> раствора белка и прибавьте осторожно несколько капель азотной кислоты, затем смесь нагрейте. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Укажите, содержание каких остатков аминокислот можно обнаружить в белках этой реакцией.

**3. Реакция с ацетатом свинца(II).** В пробирку налейте 2—3 см<sup>3</sup> раствора белка и по каплям при встряхивании добавьте насыщенный раствор ацетата свинца. Отметьте цвет образовавшегося осадка и укажите, какие группы можно обнаружить в белках этой реакцией.



### Задания

**1.** Объясните, какую роль играют водородные связи в строении белковой молекулы. Приведите примеры зависимости свойств веществ от наличия водородных связей между их молекулами.

**① 2.** Для всех белков характерны свойства

- а) растворимость и свертывание
- б) амфотерность и денатурация
- в) гидролиз и растворимость в солях
- г) летучесть и горение

**3.** Составьте уравнение реакции гидролиза какого-либо дипептида. Радикалы выберите в табл. 20 на с. 23—240.

**4.** Объясните, почему белковую пищу нельзя заменять на продолжительное время пищей, содержащей только жиры и углеводы.

**5.** Объясните, почему кожа желтеет при попадании на нее концентрированной азотной кислоты.

**6.** Предложите способ доказательства наличия белков в продуктах питания, шерстяных и шелковых тканях.

## § 66. Углеводы

Следующий класс бифункциональных органических соединений, с которым вы познакомитесь, — *углеводы*. Они широко распространены в живой природе, особенно в растительном мире, и составляют

основную массу органических веществ нашей планеты. Так, на долю углеводов приходится до 80% сухой массы растений. К углеводам относятся различные сахаристые вещества (глюкоза, фруктоза, сахароза), крахмал, клетчатка. Название «углеводы» историческое, оно сохранилось еще с тех времен, когда строение этих соединений было неизвестно, но был установлен их состав, отвечающий общей формуле  $C_n(H_2O)_m$ , где  $n, m > 3$ . В этой формуле углеводы предстают как соединения углерода с водой — «угле-воды». Состав большинства углеводов отвечает этой формуле.

В зависимости от строения углеводы подразделяют на *моносахариды*, *дисахариды* (*олигосахариды*) и *полисахариды*.

## § 67. Моносахариды

*Моносахариды — это углеводы, которые не гидролизуются с образованием более простых углеводов.*

В молекулах моносахаридов может содержаться от четырех до десяти атомов углерода. По числу атомов углерода в молекуле моносахариды делят на отдельные группы. Их названия образуют от соответствующих греческих числительных с добавлением окончания *-оза*: *тетрозы*, *пентозы*, *гексозы* и т. д. Наибольшее значение имеют гексозы  $C_6H_{12}O_6$  и пентозы  $C_5H_{10}O_5$ .

Среди моносахаридов наиболее важны *глюкоза* и *фруктоза*.

### Состав и строение молекулы глюкозы

Глюкоза — это бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус (от греч. *glykys* — сладкий). Она содержится в соке винограда, поэтому ее называют виноградным сахаром, а также в спелых фруктах и ягодах, в меле.

Состав глюкозы установил Й. Берцелиус:  $C_6H_{12}O_6$ , ее строение доказано экспериментально.

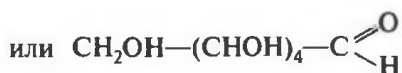
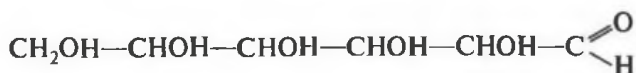
При восстановлении глюкозы образуется гексан. Это свидетельствует о том, что в основе скелета молекулы находится *неразветвленная углеродная цепь*.

Водный раствор глюкозы нейтральный (не изменяет окраску индикаторов), она не образует солей. Следовательно, глюкоза *не содержит карбоксильную группу*.

Глюкоза дает реакцию «серебряного зеркала», что говорит о *наличии альдегидной группы* в ее молекуле.

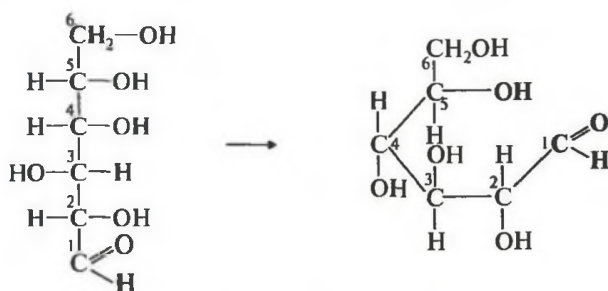
Получен сложный эфир глюкозы, в молекуле которого содержатся пять остатков уксусной кислоты, что доказывает присутствие в ее молекуле *пяти гидроксильных групп*.

На основании этих данных химическое строение глюкозы выражают формулой:



Таким образом, глюкоза — это *альдегидоспирт (альдоза)*.

Дальнейшие исследования показали, что глюкоза может существовать не только в линейной, но и в циклической форме. Линейные молекулы глюкозы, как и других органических веществ (см. рис. 6 на с. 34), вследствие вращения групп атомов вокруг простых связей С—С могут быть изогнуты в пространстве таким образом, что гидроксильная группа при пятом атоме углерода сблизится с атомом кислорода альдегидной группы, находящейся на противоположном конце молекулы:



линейная (открытая) форма  
молекулы глюкозы

изогнутая (открытая) форма  
молекулы глюкозы

Функциональные группы — спиртовая (—ОН) и карбонильная ( $>\text{C}=\text{O}$ ) — взаимодействуют между собой: атом водорода ОН-группы присоединяется к кислороду карбонила, а между первым атомом углерода и атомом кислорода образуется связь. Возникает новая форма молекулы — *шестичленный кислородсодержащий цикл, в котором альдегидная группа отсутствует*. Образовавшуюся гидроксильную группу, связанную с атомом  $\text{C}_1$ , называют *гликозидным гидроксилом*. Он может по-разному располагаться в пространстве. Это приводит к образованию двух циклических

форм глюкозы (в циклической формуле гликозидный гидроксил обозначен пунктирной рамкой):



В  $\alpha$ -форме глюкозы гликозидный гидроксил и группа  $\text{CH}_2\text{OH}$  при пятом атоме углерода находятся по разные стороны от плоскости кольца; в  $\beta$ -форме глюкозы эти группы находятся по одну сторону от плоскости кольца.

В кристаллической глюкозе молекулы находятся в одной из двух циклических форм. В водных растворах они существуют в трех формах, при этом содержание альдегидной формы незначительно — сотые доли процента. Этим объясняется тот факт, что глюкоза не вступает в некоторые реакции, свойственные альдегидам. Из двух циклических форм в растворе преобладает  $\beta$ -форма (~65%). Альдегидная и циклические формы находятся в равновесии друг с другом. Превращение  $\alpha$ -формы в  $\beta$ -форму и обратно осуществляется через альдегидную форму.

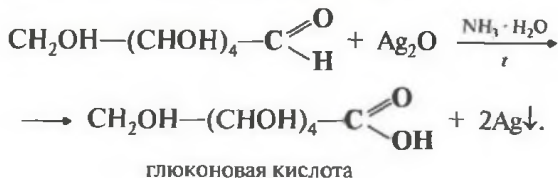
## Химические свойства глюкозы

Глюкоза — бифункциональное соединение, для которого характерны свойства альдегидов и многоатомных спиртов, а также ряд специфических свойств.

### Реакции с участием альдегидной группы

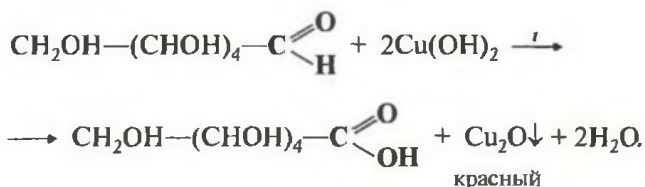
В эти реакции вступает альдегидная форма глюкозы.

**Реакции окисления (качественные реакции).** Глюкоза как альдегид обладает восстановительными свойствами и реагирует с аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»), окисляясь при этом в глюконовую кислоту:

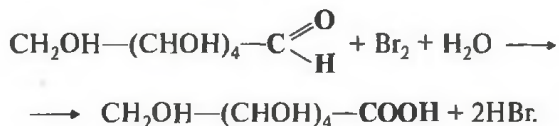




Аналогично протекает окисление глюкозы свежеприготовленным гидроксидом меди(II) при нагревании:

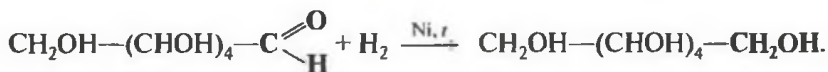


Глюкоза окисляется и бромной водой:



Лекарственный препарат *глюконат кальция* — соль глюконовой кислоты.

**Реакции восстановления.** Под действием водорода в присутствии катализатора альдегидная группа глюкозы восстанавливается в спиртовую группу, образуется шестиатомный спирт — *сорбит*:



Сорбит — исходное вещество для промышленного синтеза витамина С, он служит заменителем сахара для больных сахарным диабетом.

**! Обратите внимание:** в растворах все формы глюкозы находятся в динамическом равновесии друг с другом, поэтому в зависимости от условий реакции и природы реагентов в реакцию может вступать либо линейная, либо циклическая форма. При этом число молекул, находящихся в данной форме, уменьшается, и равновесие смещается в сторону их образования. В итоге вся глюкоза перейдет в производное той формы, которая взаимодействует с данным реактивом. Например, в реакции «серебряного зеркала» участвует альдегидная форма. И хотя ее в растворе содержится очень мало, окисляется вся глюкоза, так как по мере протекания реакции циклические формы переходят в альдегидную.

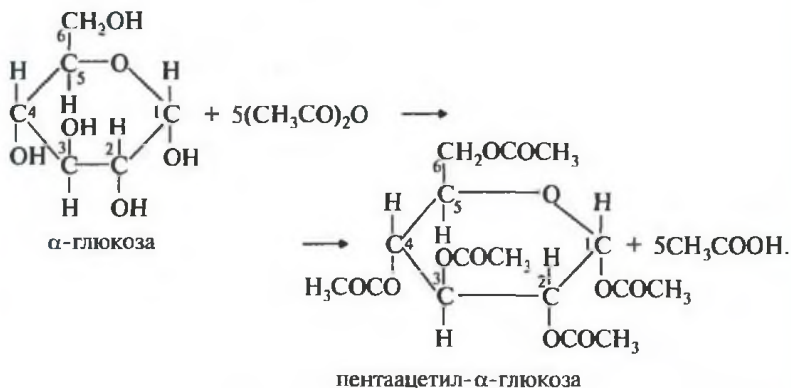
### Реакции с участием гидроксильных групп

Свойства многоатомного спирта характерны для циклической формы глюкозы.

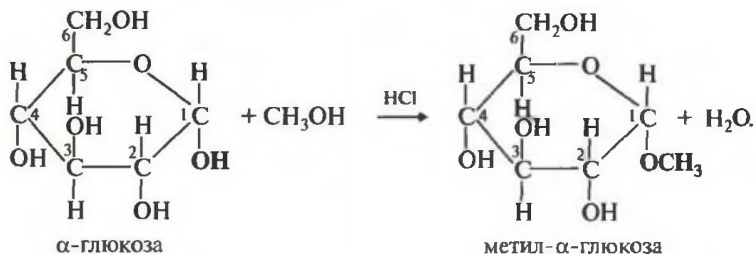


**Взаимодействие с гидроксидом меди(II).** Глюкоза как многоатомный спирт реагирует со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) без нагревания (на холоду), образуя комплексное соединение ярко-синего цвета. Эту реакцию используют для обнаружения сахара в моче. Она является *качественной реакцией на глюкозу*.

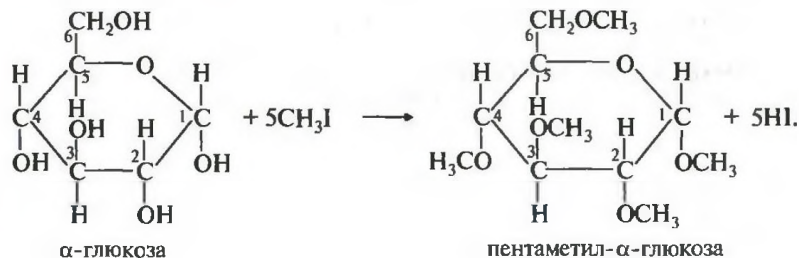
**Реакция этерификации.** При взаимодействии глюкозы с уксусным ангидридом или хлорангидридом уксусной кислоты получают сложный эфир — пентаацетилглюкозу:



**Образование простых эфиров.** Эти реакции особенно легко протекают за счет гликозидного гидроксила. Он отличается от остальных гидроксильных групп своей реакционной способностью. Это объясняется тем, что связанный с ним атом углерода имеет наибольший положительный заряд, поскольку он соединен с двумя атомами кислорода, в то время как остальные — лишь с одним. Так, при действии на глюкозу метилового спирта в присутствии каталитических количеств хлороводорода в реакцию вступает только гликозидный гидроксил, и образуется простой эфир глюкозы и метанола (*глюкозид*):

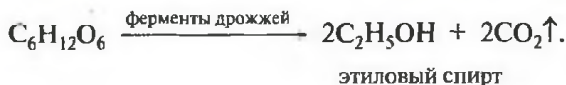


В остальных гидроксильных группах водород можно заменить на  $\text{CH}_3$ -группу лишь при действии более энергичных реагентов, например иодметана:

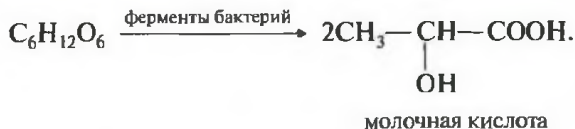


## Специфические свойства глюкозы

Под действием биологических катализаторов — ферментов, вырабатываемых микроорганизмами, молекулы глюкозы подвергаются расщеплению. Эту реакцию называют *брожением*. В зависимости от природы фермента различают спиртовое, молочнокислое, маслянокислое брожение и т. д. Название процесса определяется конечным продуктом реакции. Так, под влиянием ферментов дрожжей происходит *спиртовое брожение*, используемое в виноделии, пивоварении:

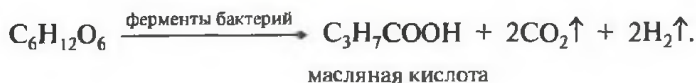


*Молочнокислое брожение* протекает под действием ферментов, которые вырабатывают молочнокислые бактерии:



Эта реакция лежит в основе производства молочнокислых продуктов (простокваша, сметана, творог, сыр). Молочная кислота образуется также при квашении капусты и огурцов, силосовании зеленых кормов для скота. Она выполняет при этом роль консерванта, препятствуя развитию процессов гниения.

Возможно и *маслянокислое брожение*:



## Биологическая роль и применение глюкозы

В природе глюкоза образуется в процессе фотосинтеза, протекающего под действием энергии солнца в зеленых растениях:



В ходе этой реакции глюкоза *аккумулирует энергию солнца*, которая становится доступной живым организмам. Ежегодно в результате фотосинтеза образуется приблизительно по 20 т органического вещества на каждого жителя Земли, при этом усваивается около 200 млрд. тонн углекислого газа и выделяется в атмосферу около 145 млрд. тонн свободного кислорода.

В живых организмах большая часть глюкозы (примерно 70%) подвергается окислению кислородом воздуха (реакция обратна процессу фотосинтеза):



При этом выделяется то же количество энергии, которое было поглощено при образовании глюкозы. Эта энергия используется для обеспечения процессов жизнедеятельности организма (сокращение мышц, синтез веществ и т. д.).

Глюкоза — не только источник энергии, но и *исходное вещество для синтеза многих других необходимых живому организму соединений* (гликоген, жиры, аминокислоты).

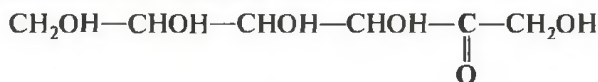
Глюкоза является необходимым компонентом крови, уровень ее содержания находится в пределах 0,08—0,11%. При некоторых заболеваниях, например сахарном диабете, количество глюкозы в крови повышается и избыток ее выводится с мочой. Содержание глюкозы в моче может возрасти до 12% против обычного 0,1%.

Глюкозу применяют в медицине как средство усиленного питания и лекарственное вещество, в кондитерском производстве (изготовление карамели, мармелада, пряников и т. д.), она входит в состав напитков. Глюкозу используют для изготовления зеркал, елочных украшений (серебрение), а также в текстильной промышленности при крашении.

В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала и целлюлозы.

### Фруктоза

Фруктоза (фруктовый сахар) имеет такую же, как и глюкоза, молекулярную формулу  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , но отличается строением:



Фруктоза — *кетонспирт (кетоза)*, она является структурным изомером глюкозы.

Подобно глюкозе, фруктоза может существовать в линейной и циклических формах ( $\alpha$ - или  $\beta$ -), но, в отличие от глюкозы, ее цикл является *пятичленным*. В водных растворах разные формы фруктозы находятся в равновесии друг с другом.

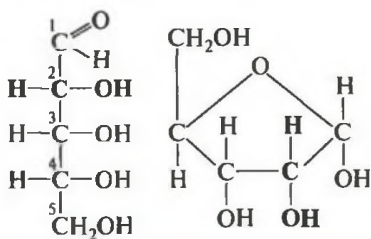
Фруктоза — кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, в три раза слабее глюкозы. В свободном виде содержится в ягодах и фруктах. Пчелиный мед представляет собой смесь глюкозы и фруктозы.

Фруктоза обладает химическими свойствами многоатомных спиртов и кетонов. Как многоатомный спирт фруктоза дает ярко-синее окрашивание с гидроксидом меди(II) без нагревания, образует простые и сложные эфиры. А при восстановлении карбонильной группы образуется шестиатомный спирт.

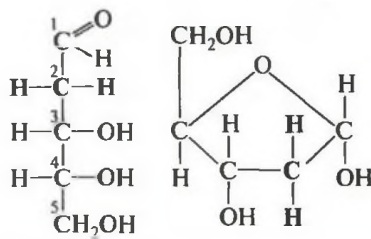
В отличие от глюкозы *фруктоза не окисляется аммиачным раствором оксида серебра (не дает реакции «серебряного зеркала») и бромной водой.*

## Рибоза и дезоксирибоза

Из *пентоз* важны также рибоза и дезоксирибоза, поскольку они входят в состав нуклеиновых кислот (РНК и ДНК), осуществляющих биосинтез белка и передачу наследственной информации. Различие между ними заключается в том, что в молекуле дезоксирибозы у второго атома углерода отсутствует гидроксогруппа. Как и глюкоза, рибоза и дезоксирибоза в растворе существуют в линейной и циклической формах:



рибоза



дезоксирибоза

Состав дезоксирибозы  $C_5H_{10}O_4$  отличается от состава рибозы  $C_5H_{10}O_5$  и не соответствует общей формуле углеводов  $C_n(H_2O)_m$ . Однако она, как и рибоза, содержит два вида функциональных групп — карбонильную и гидроксильные, поэтому по свойствам относится к углеводам.

## ? Задания

1. Типы гибридизации атомов углерода в молекуле глюкозы линейной формы

- а)  $sp^3$  и  $sp$     б)  $sp$  и  $sp^2$     в)  $sp^3$  и  $sp^2$     г)  $s^2p$  и  $sp^2$

2. Объясните, как можно одним реактивом доказать, что в молекуле глюкозы имеются разные функциональные группы. Составьте план опыта и уравнения реакций для линейной формы молекулы.

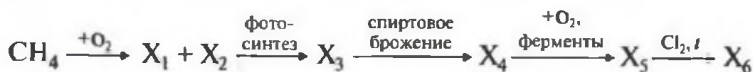
3. Объясните, как можно одним реактивом распознать уксусную кислоту, глицерин, уксусный альдегид, глюкозу. Напишите уравнения реакций.

4. При молочнокислом брожении 200 г глюкозы получили 160 г молочной кислоты. Выход продукта (в %) равен

- а) 80    б) 50    в) 70    г) 90

5. Напишите уравнения реакций гидрирования глюкозы и фруктозы. Укажите, к какому классу органических веществ относятся продукты восстановления.

6. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт ( $\text{X}_6$ )

- а) молочная кислота    в) этанол  
б) хлоруксусная кислота    г) уксусная кислота

7. Соединение  $\text{X}_1$  — бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. Под действием фермента дрожжей из  $\text{X}_1$  образуется жидкость  $\text{X}_2$  и газ. Вещество  $\text{X}_2$  реагирует с калием, выделяя газ  $\text{X}_3$ . Определите вещества  $\text{X}_1$ ,  $\text{X}_2$  и  $\text{X}_3$  и напишите уравнения всех описанных реакций.

8. Из винограда отжали 100 г сока с массовой долей глюкозы 16%. В процессе сбраживания выделилось 2,24 л (н. у.) углекислого газа. Вычислите массовые доли (%) спирта и глюкозы в образовавшемся вине.

## § 68. Дисахариды

*Дисахариды — углеводы, которые гидролизуются с образованием двух молекул моносахаридов.*

Они широко распространены в природе: содержатся во многих фруктах и овощах. Наиболее важными дисахаридами являются *сахараза, мальтоза и лактоза*. Общая формула дисахаридов  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ .



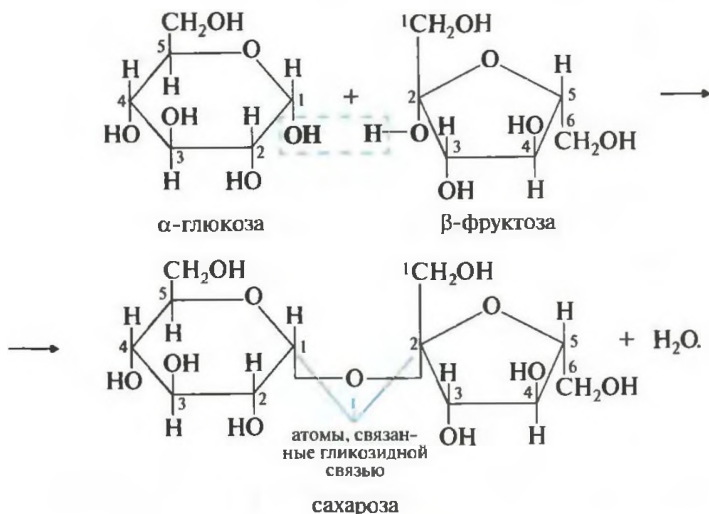
Процесс образования молекул этих углеводов можно представить как конденсацию двух циклических молекул моносахаридов, подобную образованию простых эфиров из спиртов с отщеплением молекулы воды от двух гидроксильных групп:



## Сахароза

**Строение.** Сахароза представляет собой дисахарид, молекула которого состоит из остатков молекул двух моносахаридов —  $\alpha$ -глюкозы и  $\beta$ -фруктозы, соединенных между собой атомом кислорода.

Молекулы глюкозы и фруктозы соединяются за счет двух *гликозидных гидроксильных*, при этом образуется *гликозидная связь* C—O—C:



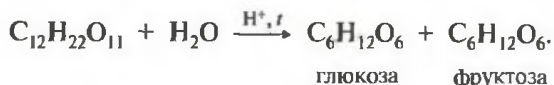
Поскольку в образовавшейся молекуле сахарозы отсутствует гликозидный гидроксил, то она не может переходить в альдегидную форму и давать реакции, характерные для альдегидов.

**Физические и химические свойства.** Сахароза представляет собой кристаллическое вещество сладкого вкуса (более сладкое, чем глюкоза), хорошо растворимое в воде (в холодной — медленно, в горячей — быстро). При нагревании она буреет, разлагаясь с выделением воды и превращаясь в смесь аморфных веществ — *карамель*.



Сахароза не содержит альдегидной группы, поэтому не вступает в реакцию «серебряного зеркала» и не восстанавливает гидроксид меди(II). Она проявляет свойства многоатомных спиртов. Так, при взаимодействии с гидроксидом меди(II) без нагревания образуется ярко-синий раствор.

Для сахарозы, как и для других дисахаридов, характерна *реакция гидролиза*. При нагревании в присутствии минеральной кислоты связь между двумя циклами разрывается и образуются глюкоза и фруктоза:



Эту реакцию называют *инверсией* сахарозы, а полученную смесь — *инвертным сахаром* (искусственным медом); он слаще сахарозы, легче усваивается организмом.

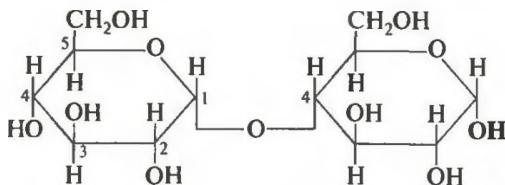
Образовавшуюся в процессе гидролиза глюкозу можно обнаружить одной из качественных реакций на альдегидную группу. Например, если полученный раствор нейтрализовать, а затем нагреть со свежеприготовленным гидроксидом меди(II), то образуется красный осадок оксида меди(I).

В живых организмах гидролиз сахарозы протекает под действием ферментов. Такой процесс идет в организмах пчел, которые перерабатывают цветочный нектар (раствор сахарозы) в мед.

**Получение и применение.** Сахароза — самый распространенный из всех сахаров. Она содержится во всех частях зеленых растений. Наиболее богаты сахарозой сахарная свекла (16—20%) и сахарный тростник (14—26%). Из этих растений и получают сахарозу, называя ее соответственно *свекловичным* или *тростниковым сахаром*. Применяют ее главным образом в пищевой промышленности. Сахароза — один из основных источников углеводов в пище человека.

## Мальтоза и лактоза

**Мальтоза** — изомер сахарозы. Ее молекула образуется за счет взаимодействия гликозидного гидроксила одной молекулы глюкозы и спиртового гидроксила, находящегося у четвертого атома углерода другой молекулы:





## § 69. Полисахариды. Крахмал

*Полисахариды — это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых содержат сотни и тысячи остатков моносахаридов.*

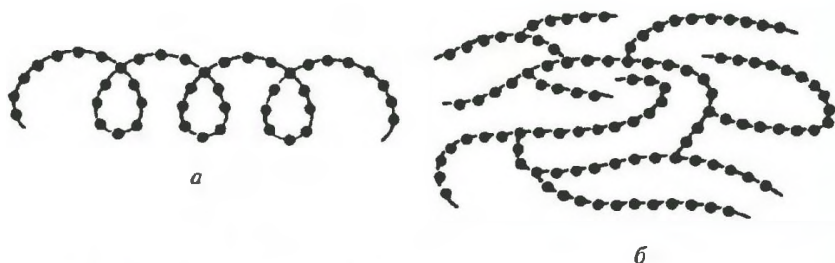
- Полисахариды можно рассматривать как продукты поликонденсации моносахаридов. Сходство в их строении заключается в том, что остатки моносахаридов связаны за счет гликозидного гидроксила одной молекулы и спиртового гидроксила другой.
- Каждый остаток моносахарида связан с соседними остатками гликозидными связями.

Наибольшее значение из полисахаридов имеют *крахмал*, *гликоген* (животный крахмал), *клетчатка* (*целлюлоза*). Все эти полисахариды состоят из остатков циклических молекул глюкозы, различным образом соединенных друг с другом. Их состав выражается общей формулой



В отличие от моно- и дисахаридов, полисахариды не обладают сладким вкусом, нерастворимы в воде.

**Строение крахмала.** Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов, различающихся *числом* структурных звеньев и *строением* макромолекул: *амилозы*, макромолекулы которой имеют линейное строение (рис. 60, *а*), и состоят примерно из 200 структурных звеньев, и *амилопектина*, который имеет разветвленное строение (рис. 60, *б*),



**Рис. 60.** Структура макромолекул крахмала (точками показаны остатки  $\alpha$ -глюкозы):

*а* — линейная (амилоза); *б* — разветвленная (амилопектин)

а число структурных звеньев в его макромолекулах равно нескольким тысячам.

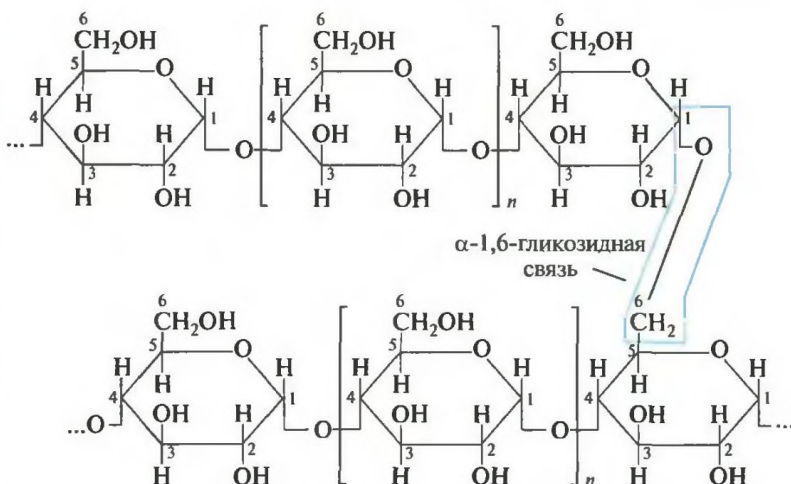
Соотношение между количествами амилозы и амилопектина в крахмалах зависит от вида растений. В среднем содержание амилозы составляет 15—25%, амилопектина — 75—85%.

Макромолекула амилозы состоит из остатков  $\alpha$ -глюкозы, соединенных между собой  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями:



Точно такая же связь соединяет два остатка глюкозы в молекуле мальтозы, поэтому ее получают гидролизом крахмала.

Амилопектин имеет более сложное строение, чем амилоза. Разветвления его молекул образуются за счет присоединения фрагментов структуры амилозы через *первый и шестой* атомы углерода гликозидной связью:



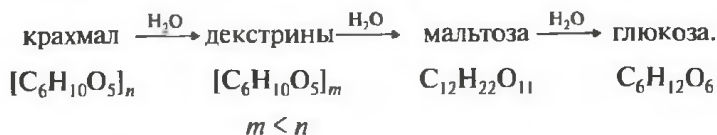
**Физические и химические свойства.** Крахмал представляет собой аморфный порошок белого цвета, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде он набухает, образуя коллоидный раствор — клейстер.

Крахмал, подобно сахарозе, не дает реакции «серебряного зеркала» и не восстанавливает гидроксид меди(II).

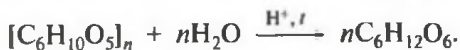
Поскольку крахмал является *высокомолекулярным многоатомным спиртом*, он может образовывать простые и сложные эфиры, которые, правда, не имеют практического значения.

С раствором иода крахмал образует комплексное соединение синего цвета — это *качественная реакция на крахмал*.

Крахмал сравнительно легко подвергается *гидролизу*, который протекает *ступенчато*. Сначала образуются обрывки цепей меньшей длины — *декстрины*, затем изомер сахарозы — *мальтоза* и далее конечный продукт — *глюкоза*:



Суммарное уравнение гидролиза крахмала:



Реакцию гидролиза крахмала при каталитическом действии серной кислоты (ионов  $\text{H}^+$ ) открыл в 1811 г. русский ученый К. С. Кирхгоф. Она до сих пор применяется для получения глюкозы в промышленности.

**Нахождение в природе.** Крахмал широко распространен в природе. Он является одним из продуктов *фотосинтеза*. Часть глюкозы, образующейся в зеленых растениях при фотосинтезе, превращается в крахмал:



или в общем виде:





В качестве резервного питательного вещества крахмал накапливается в клубнях, плодах, семенах растений. Так, клубни картофеля содержат до 24% крахмала, зерна пшеницы — до 64%, риса — 75%, кукурузы — 70%.

**Получение и применение.** Получают крахмал из клубней картофеля или из кукурузы и риса. Применяют его в пищевой промышленности в качестве загустителя и желирующего средства.

В кондитерском производстве крахмал перерабатывают в патоку (смесь декстринов и глюкозы), которую используют для приготовления джемов, мармелада, конфет и т. д. Глюкоза, полученная гидролизом крахмала, идет на производство этанола, молочной кислоты и других ценных продуктов. Крахмал используется в медицине в качестве наполнителей (для мазей и присыпок), как клеящее средство.

Крахмал применяют для накрахмаливания белья. Под горячим утюгом он частично гидролизуеться и превращается в декстрины, которые образуют на ткани плотную пленку, что придает блеск ткани и предохраняет ее от загрязнения.

**Биологическая роль крахмала. Гликоген.** Крахмал — ценный питательный продукт. Это основной источник углеводов в организме человека наряду с сахарозой. Он входит в состав хлеба и картофеля, круп, макаронных и кондитерских изделий. Непосредственно крахмал не усваивается организмом, сначала он подвергается гидролизу под влиянием ферментов. Этот процесс начинается уже при пережевывании пищи в полости рта под действием фермента слюны — птиалина. При этом ощущается сладкий вкус, обусловленный наличием декстринов, которые, в отличие от крахмала, растворимы в воде. В пищеварительном тракте продолжается гидролиз крахмала до глюкозы. Часть образующейся глюкозы усваивается сразу, а остальная часть (избыток) превращается в гликоген (животный крахмал).

*Гликоген — полисахарид, по строению аналогичен амилопектину крахмала, но его молекулы более разветвленные и имеют большую относительную молекулярную массу (от 1 до 15 млн.). Гликоген накапливается в печени и мышцах. В организмах человека и животных он служит резервным питательным веществом и по мере необходимости гидролизуеться до глюкозы.*

## ? Задания

1. Объясните, почему мороженный картофель обладает сладким вкусом, а вареный — клейкими свойствами.

2. Объясните, почему продукты, содержащие крахмал, подвергают действию высокой температуры (картофель варят, хлеб пекут).



3. Предложите способ распознавания растворов глюкозы, сахарозы и крахмала. Составьте план опыта и уравнения реакций.

4. Осуществите следующие превращения:

крахмал  $\xrightarrow{1}$  глюкоза  $\xrightarrow{2}$  этанол  $\xrightarrow{3}$  оксид углерода(IV)  $\xrightarrow{4}$  глюкоза.

Вычислите количество вещества оксида углерода(IV), образующегося на третьей стадии, если было взято 243 г крахмала.

5. Составьте схемы реакций, которые нужно провести для получения глюконата кальция из крахмала.

6. Из одной тонны картофеля, содержащего 20% крахмала, получили 100 л этанола ( $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$ ). Рассчитайте выход продукта реакции.

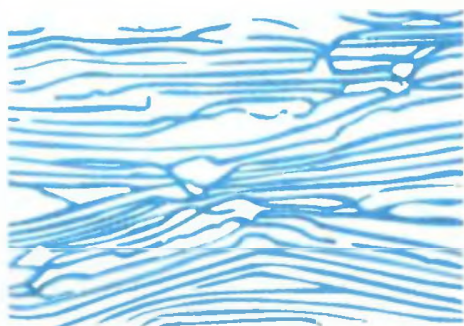
## § 70. Полисахариды. Целлюлоза

**Строение.** Целлюлоза (клетчатка), как и крахмал, является природным полимером, полисахаридом, состоящим из остатков циклических молекул глюкозы. Эти вещества имеют одинаковую молекулярную формулу  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$ . Однако макромолекулы целлюлозы в отличие от макромолекул крахмала:

- ♦ *содержат большее число структурных звеньев* (остатков глюкозы) — до 40 тысяч; относительная молекулярная масса целлюлозы достигает нескольких миллионов;

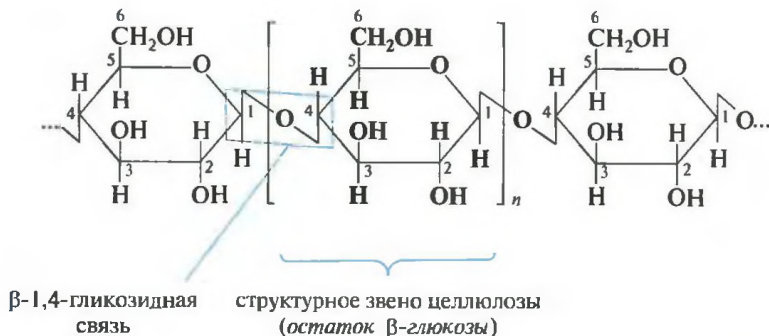
- ♦ *имеют только линейную структуру* (вид нитей) (рис. 61);

- ♦ *соединены между собой водородными связями*, в образовании которых участвуют гидроксильные группы остатков глюкозы, что обеспечивает высокую механическую прочность целлюлозы;



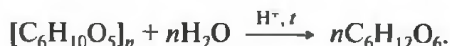
**Рис. 61.** Ориентация макромолекул целлюлозы в природных волокнах

♦ построены из остатков β-глюкозы, которые соединены между собой через первый и четвертый атомы углерода гликозидными связями:



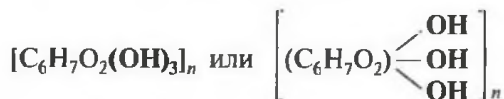
**Физические и химические свойства.** Различие в строении макромолекул крахмала и целлюлозы обуславливает некоторое различие их физических и химических свойств. Целлюлоза — твердое волокнистое вещество белого или серого цвета, нерастворимое в воде и обычных органических растворителях.

**Гидролиз.** В отличие от крахмала, гидролиз целлюлозы протекает при более жестких условиях (длительное нагревание с концентрированной серной кислотой). Конечным продуктом гидролиза является глюкоза:



Эту реакцию используют в промышленности; полученную глюкозу далее сбраживают в спирт.

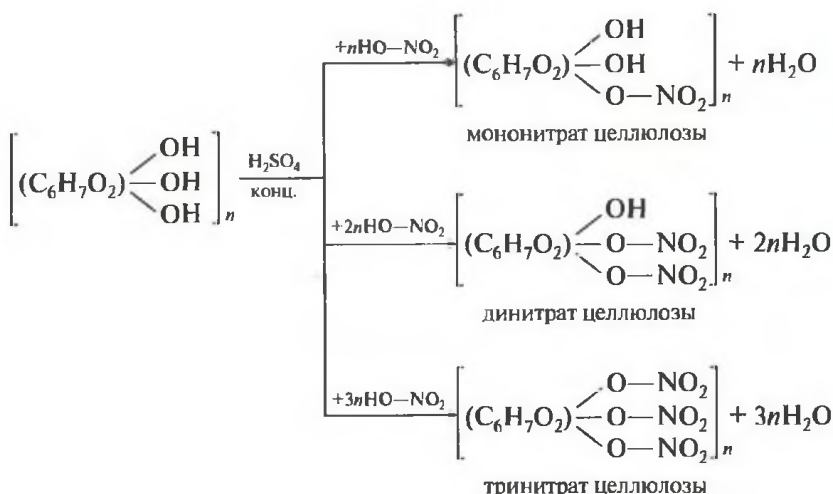
**Этерификация.** В макромолекуле целлюлозы каждое элементарное звено  $C_6H_{10}O_5$  содержит три гидроксильные группы:



Поэтому как многоатомный спирт целлюлоза образует сложные эфиры. Из сложных эфиров большое практическое значение имеют *нитраты* и *ацетаты* целлюлозы.

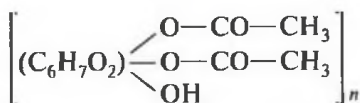
При взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты в зависимости от условий

в реакцию этерификации может вступать одна, две или три гидроксильные группы каждого звена молекулы целлюлозы:

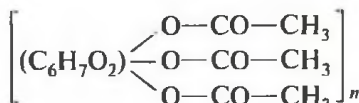


Все нитраты целлюлозы обладают очень высокой горючестью (огнеопасны), а тринитрат целлюлозы (*пироксилин*) — взрывчатое вещество. На его основе готовят бездымный порох. Из других нитратов получают лаки.

При обработке целлюлозы уксусной кислотой или уксусным ангидридом (это более сильное этерифицирующее средство, чем уксусная кислота) в присутствии серной кислоты получают диацетат и триацетат целлюлозы:



диацетат целлюлозы



триацетат целлюлозы

Они менее горючи, чем нитраты, поэтому их применяют для изготовления негорючей фото- и киноплёнки, лаков и других материалов. Ацетаты целлюлозы используют также для получения искусственного ацетатного волокна.

**Окисление.** Целлюлоза *горит* с образованием оксида углерода(IV) и воды:



**Разложение.** При нагревании древесины без доступа воздуха происходит *термическое разложение целлюлозы* с образованием *древесного угля, метана, метанола, уксусной кислоты, ацетона, воды* и других веществ.

Целлюлоза, как и крахмал, *не вступает* в реакцию «серебряного зеркала».

**Нахождение в природе, биологическая роль, получение и применение целлюлозы.** Целлюлоза еще более распространена в природе, чем крахмал. Она является строительным материалом растений, образуя в них оболочки клеток. Волокна хлопка, льна, конопли состоят, главным образом, из целлюлозы. В древесине ее содержится примерно 50%, в траве и зеленых листьях — до 25%. Целлюлоза так же, как и крахмал, образуется в зеленых растениях в процессе фотосинтеза.

В промышленности целлюлозу выделяют из древесины. Получение целлюлозы сводится к отделению ее от других соединений, присутствующих в древесине. Образцами почти чистой целлюлозы являются вата, полученная из очищенного хлопка, и фильтровальная бумага.

В организмах многих животных и человека нет фермента, способного гидролизовать целлюлозу, поэтому она, в отличие от крахмала и гликогена, не усваивается и не может служить продуктом питания. Но такой фермент вырабатывается некоторыми микроорганизмами, живущими в желудках жвачных животных (коровы, овцы), пищеварительном тракте некоторых насекомых (например, термитов), а также в почве. Поэтому жвачные животные и насекомые могут питаться целлюлозой.

Целлюлозу используют в строительном и столярном деле и как топливо (древесина). В виде волокнистых материалов (лен, конопля, хлопок) она идет на изготовление тканей — хлопчатобумажных и льняных. Целлюлоза служит сырьем для получения бумаги и картона, искусственного шелка и корма для скота. Целлюлоза имеет большое значение как сырье для получения глюкозы и этилового спирта.

## ? Задания

1. Укажите: а) что общего в строении макромолекул крахмала и целлюлозы; б) чем различаются по строению макромолекулы целлюлозы и крахмала.

2. Рассчитайте, сколько звеньев  $C_6H_{10}O_5$  содержится в молекуле целлюлозы льняного волокна ( $M_r = 5\,900\,000$ ).

3. Укажите, какое общее химическое свойство характерно для сахарозы, крахмала и целлюлозы. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

4. Объясните, каким образом из древесных отходов можно получить искусственный каучук. Приведите уравнения реакций.

■ Т 5. В элементарном звене продукта нитрования целлюлозы, имеющем в своем составе 11,1% азота как элемента, содержится нитрогрупп

■ а) две      б) одна      в) пять      г) три

## § 71. Искусственные и синтетические волокна

Волокна широко используют в промышленности и в быту. Из них производят одежду, канаты, предметы домашнего обихода и т. д.

Волокна делят на *природные (натуральные)* и *химические* (схема 5). Макромолекулы полимера в волокне ориентированы почти параллельно друг другу.

Схема 5

### Классификация волокон



*Природные (натуральные) волокна* могут быть растительного или животного происхождения. Вам известны хлопковые, льняные, шелковые и шерстяные волокна. Одни из них — растительного происхождения — состоят из целлюлозы, другие — животного происхождения — из белка. В природных волокнах (таких, как хлопковое, льняное) ориентация макромолекул полимера вдоль оси волокна осуществляется во время их роста.

С увеличением численности населения и развитием техники потребности в волокнах постоянно растут, поэтому возникла необходимость получения химических волокон.



**Химические волокна** получают химическими методами. Их производят из доступного сырья (древесина, сельскохозяйственные отходы, нефть и природный газ). Затраты на получение десятков и сотен тысяч тонн химических волокон в год во много раз меньше, чем при производстве натуральных волокон.

В химических волокнах необходимая ориентация макромолекул полимера достигается в процессе получения (формования) волокна из расплава или раствора.

В зависимости от используемого сырья химические волокна подразделяют на *искусственные* и *синтетические*.

**Искусственные волокна** получают из природных полимеров (обычно целлюлозы) посредством химической обработки. Наибольшее значение среди искусственных волокон имеют ацетатное и вискозное, получаемые из древесной целлюлозы.

Для получения волокна нужно все макромолекулы целлюлозы сориентировать параллельно друг другу. При производстве *ацетатного волокна* для того чтобы сделать молекулы подвижными, целлюлозу превращают в ацетаты, которые растворяют в смеси дихлорметана и этанола. Следовательно, *ацетатное волокно представляет собой сложный эфир целлюлозы*. Образовавшийся вязкий раствор продавливают через фильеры — металлические колпачки с многочисленными отверстиями (рис. 62). Вытекающие из фильеры тонкие струйки рас-



**Рис. 62.** Схема формования ацетатного волокна:

1 — прядильная головка;  
2 — фильера; 3 — шахта;  
4 — пучок образующихся волокон



твора обрабатывают нагретым воздухом. По мере испарения растворителя формируются тонкие длинные волокна. Так же получают и другие химические волокна. Упорядоченное расположение макромолекул приводит к повышению прочности волоконца и образуемых ими нитей.

Ацетатное волокно не сминается, на него не действуют бактерии и плесень, оно обладает приятным блеском, поэтому его используют в текстильном производстве для изготовления трикотажных изделий, тканей (платьевых, подкладочных, декоративных, мебельных). Недостаток ацетатного волокна — низкая прочность к истиранию, кроме того, оно хуже впитывает влагу, чем хлопковое волокно. Прочность ацетатного волокна, смоченного водой, снижается.

Для получения *вискозного волокна* целлюлозу обрабатывают смесью сероуглерода со щелочью, при этом образуется растворимый в воде *ксантогенат целлюлозы*. Его вязкий раствор — *вискозу*, — продавливают через отверстия фильеры в ванну с раствором серной кислоты. Под действием кислоты ксантогенат разрушается и регенерируется целлюлоза, но уже с ориентированными макромолекулами.

Следовательно, *вискозное волокно представляет собой химически обработанную целлюлозу*.

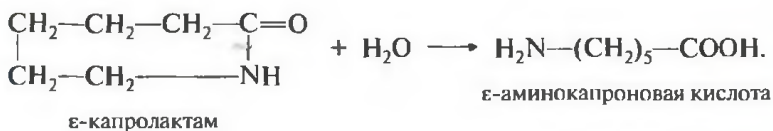
Из вискозного волокна получают искусственный шелк, который нашел применение для производства тонких тканей и трикотажных изделий, и кордную ткань, служащую каркасом в покрышках авто- и авиашин.

Искусственные волокна используют не только в виде длинных нитей (шелка), но и в виде *штапеля* — коротко нарезанных волоконца длиной в несколько сантиметров. Штапель применяют для совместного прядения с другими волокнами, например с шерстью. Так изготавливают различные штапельные ткани.

*Синтетические волокна получают из синтетических полимеров*. Из большого числа синтетических волокон рассмотрим капрон и лавсан.

*Капрон* — полимер, который образуется из  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты.

Эту кислоту получают из  $\epsilon$ -капролактама:

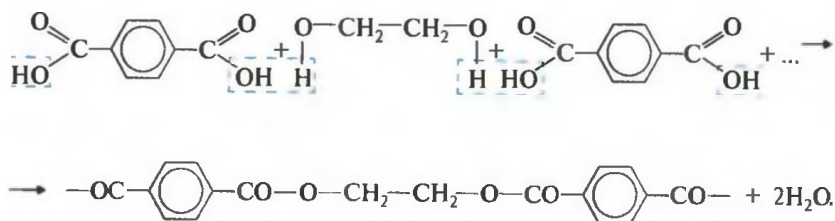




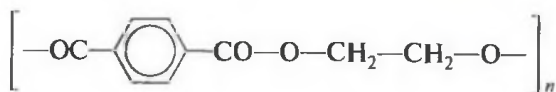
прочность его снижается, а при 215 °С происходит плавление), поэтому нельзя гладить вещи из капрона горячим утюгом.

Капроновое волокно идет на производство особо прочного автомобильного и авиационного корда, парашютных тканей, канатов, конвейерных лент и т. д. Это волокно используют для изготовления тканей, ковров, искусственного меха и т. д. Капроновую смолу применяют для изготовления прочных износостойчивых деталей машин и механизмов — зубчатых колес, втулок, подшипников и т. д.

*Лавсан* получают реакцией поликонденсации двухосновной ароматической терефталевой (*п*-фталевой) кислоты и двухатомного спирта этиленгликоля:



Структурное звено линейной макромолекулы полимера (полиэфира) включает остатки молекул кислоты и спирта:



Из расплава полимера формуют, подобно капроновому волокну, *полиэфирное* волокно — лавсан. Оно обладает высокой прочностью, износостойкостью, несминаемостью, свето- и термостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, устойчиво к действию кислот и щелочей средней концентрации, температура плавления его 255—265 °С.

На основе лавсана изготавливают различные ткани и трикотаж для верхней одежды, ковры, обивочные материалы, тюль и т. д. Поскольку лавсан негигроскопичен, то при производстве тканей его используют в смеси с другими волокнами; при этом лавсан обеспечивает прочность, износостойкость изделия, а другие волокна — его гигиеничность. Ткани из лавсана (или с лавсаном) почти не мнутся. Техническую нить из лавсана используют в производстве шинного корда, рыболовных сетей, канатов, парусных тканей и т. д.

## ? Задания

1. Перечислите волокна, которые получают из целлюлозы, и объясните, чем они отличаются друг от друга.

2. Объясните, чем отличаются искусственные волокна от синтетических. Приведите примеры.

3. Укажите, как отличить: а) шерстяную ткань от хлопчатобумажной; б) природные волокна от химических; в) натуральный шелк от капрона.

4. Средняя молекулярная масса лавсана 19 000. Вычислите, чему равна степень полимеризации.

5. Волокно нитрон по внешнему виду более других похоже на шерсть, достаточно прочно, хорошо сохраняет тепло, отличается большой прочностью, эластичностью, высокой термической стойкостью. Нитрон получают полимеризацией нитрила акриловой кислоты  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Составьте уравнение реакции и выделите структурное звено полученного полимера.

6. Полиамидное волокно энант, отличающееся от капрона большей стойкостью к действию кислот и щелочей, получают реакцией поликонденсации аминоксантовой кислоты  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ . Составьте уравнение реакции и выделите структурное звено полученного полимера.

# АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Гетероциклические соединения (гетероциклы) — это органические вещества, молекулы которых содержат циклы, включающие атомы не только углерода, но и других элементов.* Они получили название *гетероатомы* (от греч. heteros — другой). Наиболее часто встречаются в составе гетероциклов атомы азота, кислорода, серы. С некоторыми гетероциклическими соединениями, содержащими атомы кислорода, вы уже знакомы: это глюкоза, фруктоза, рибоза, дезоксирибоза, эпоксиэтан.

Гетероциклы широко распространены в природе: входят в состав витаминов, алкалоидов (никотин, кофеин, морфин, кокаин и др.), пигментов (гемоглобин, хлорофилл), антибиотиков; в виде структурных фрагментов они входят в состав нуклеиновых кислот. В связи с этим гетероциклы играют важную роль в биологии, медицине, сельском хозяйстве.

Гетероциклические соединения классифицируют:

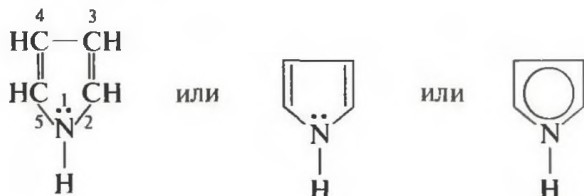
- ♦ *по природе гетероатома*, входящего в состав цикла (азотсодержащие, кислородсодержащие и т. д. гетероциклические соединения);
- ♦ *по числу гетероатомов в цикле*;
- ♦ *по числу циклов* (моноциклические, бициклические, циклические соединения, состоящие из нескольких конденсированных циклов);
- ♦ *по числу атомов в цикле* (трех-, четырех-, пяти-, шестичленные и т. д. гетероциклические соединения); наиболее устойчивы пяти- и шестичленные гетероциклы.

Для гетероциклов обычно используют тривиальные названия.

Среди гетероциклических соединений наиболее распространенными и имеющими важное биологическое значение являются азотсодержащие гетероциклы.

## § 72. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

К данной группе относится ароматическое гетероциклическое соединение *пиррол*  $C_4H_5N$  или  $C_4H_4NH$ :

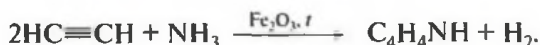


### Строение пиррола

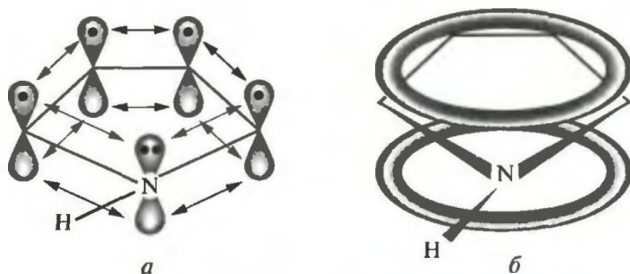
В молекуле пиррола атомы углерода и азота находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Четыре электрона, расположенные на негибридных орбиталях четырех атомов углерода, и два электрона на негибридной орбитали атома азота образуют шестизлектронную  $\pi$ -ароматическую систему (рис. 63).

### Получение и физические свойства

Пиррол выделяют из смеси веществ, образующихся при пиролизе обезжиренных костей животных. Его получают и синтетическим путем — конденсацией ацетилена с аммиаком:



Пиррол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом хлороформа, он малорастворим в воде, но хорошо растворя-



**Рис. 63.** Схема образования единого  $\pi$ -электронного облака в молекуле пиррола: *а* — боковое перекрывание  $p$ -орбиталей; *б* — положение  $\pi$ -электронного облака в пространстве



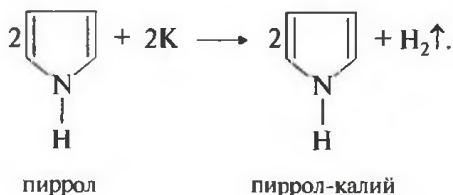
ется в органических растворителях. На воздухе пиррол быстро окисляется и темнеет.

## Химические свойства

### Реакции с участием аминогруппы

В молекуле пиррола неподеленная пара электронов атома азота входит в состав ароматической  $\pi$ -электронной системы, поэтому пиррол практически *утрачивает основные свойства*. Он не образует солей с кислотами. Кроме этого, в сильноокислотных средах пиррол полимеризуется.

**Кислотные свойства.** Пиррол проявляет свойства очень слабой кислоты. Атом водорода, связанный с атомом азота, способен, замещаться на щелочной металл с образованием солеобразного соединения. Так, пиррол реагирует с калием, образуя пиррол-калий:



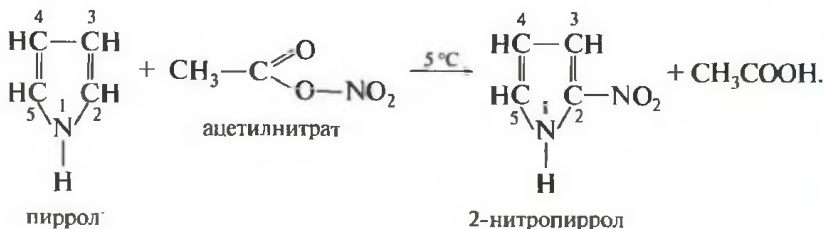
### Реакции с участием ароматического кольца

**Реакции замещения.** Подобно бензолу, пиррол вступает в реакции электрофильного замещения (пиррол более реакционноспособен, чем бензол). При этом:

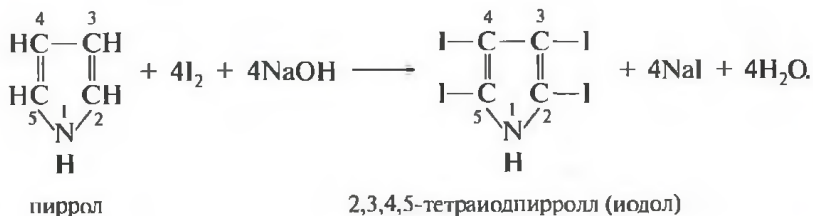
преимущественно замещается водород, находящийся в соседнем положении с гетероатомом (2-е положение);

необходимы реагенты, не содержащие протонов, поскольку в сильноокислотных средах пиррол полимеризуется.

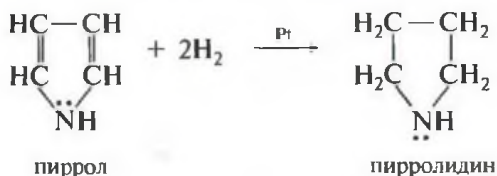
Например, для *нитрования* пиррола используют ацетилнитрат (ангидрид уксусной и азотной кислот):



**Галогенирование** (бромирование и иодирование) осуществляют действием галогена в щелочной среде. При этом происходит замещение четырех атомов водорода:



**Реакции присоединения (гидрирования).** При гидрировании пиррола образуется пирролидин — насыщенный циклический вторичный амин, проявляющий основные свойства:



**Реакции окисления.** Пиррол, в отличие от бензола, легко окисляется азотной кислотой, перманганатом калия и другими окислителями.

Для обнаружения пиррола используют его способность окрашивать сосновую палочку, смоченную в соляной кислоте, в красный цвет.

Пиррол применяют для синтеза различных органических соединений, в том числе и лекарственных средств. Производные пиррола входят в состав гемоглобина и хлорофилла, роль которых вам известна из курса биологии.

## ? Задания

1. Составьте структурные формулы веществ:

а) 3-этилпиррола;

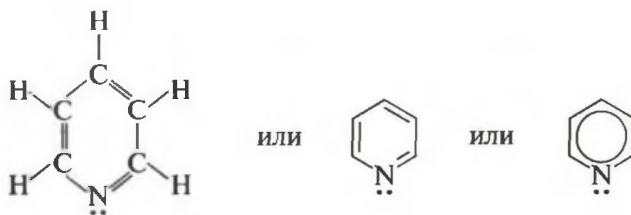
б) 2,3-диметилпиррола.

2. Объясните, почему пиррол не проявляет основных свойств, а продукт его восстановления (гидрирования) — достаточно сильное основание. Составьте уравнение реакции продукта восстановления пиррола с соляной кислотой.

3. При взаимодействии 115 г бензольного раствора пиррола с калием выделилось 1,12 л газа (н. у.). Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

## § 73. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Представителем данной группы гетероциклических соединений является **пиридин**  $C_5H_5N$ . Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа  $CH$  заменена на атом азота:



### Строение пиридина

Пиридин имеет много общего с бензолом и по электронному строению. Атомы углерода и азота находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. В молекуле пиридина, как и в молекуле бензола, имеется общее  $\pi$ -электронное облако, образованное шестью электронами, пять из которых представляют атомы углерода (электроны, находящиеся на негибридных  $p$ -орбиталях), а шестой дает атом азота (электрон, находящийся на негибридной  $p$ -орбитали). Из трех гибридных орбиталей атома азота две образуют  $\sigma$ -связи  $C-N$ , а третья содержит неподеленную пару электронов (рис. 64).



Рис. 64. Схема образования шестиелектронного  $\pi$ -облака в молекуле пиридина

### Получение и физические свойства

Пиридин выделяют из каменноугольной смолы, а также из костного масла, полученного при пиролизе костей.

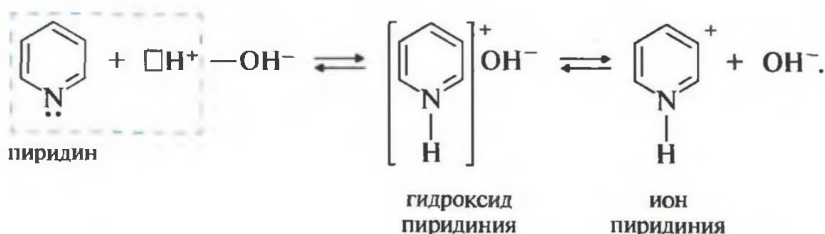
Пиридин представляет собой бесцветную жидкость с характерным очень неприятным запахом. Его добавляют к этиловому спирту при приготовлении денатурата. С водой смешивается в любых соотношениях, отличаясь этим от бензола. **Пиридин ядовит, вызывает резкие головные боли и общие отравления.**

## Химические свойства

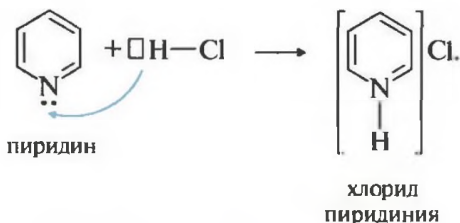
Химические свойства пиридина определяются наличием ароматической системы и атома азота с неподеленной электронной парой.

### Основные свойства

Неподеленная электронная пара атома азота в молекуле пиридина не участвует в образовании  $\pi$ -электронной системы, поэтому пиридин, в отличие от пиррола, проявляет основные свойства. *Пиридин — азотистое ароматическое основание*. Его водный раствор изменяет окраску индикаторов:



При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются *соли пиридиния*:



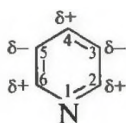
За счет проявления основных свойств пиридин и его гомологи получили название *пиридиновые основания*.

По сравнению с алифатическими аминами пиридин является более слабым основанием.

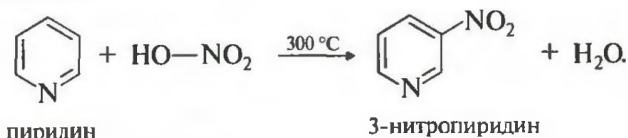
### Реакции с участием кольца

**Реакции замещения.** Пиридин как ароматическое соединение вступает в реакции *электрофильного замещения*, но его активность в этих реакциях ниже, чем бензола, что связано с влиянием более электроотрицательного атома азота. Азот оттягивает электронную плотность и уменьшает ее в положениях 2,4,6 (*орто*- и *пара*-), поэто-

му электрофильное замещение происходит в положении 3 (мета-) и реакция протекает в жестких условиях:

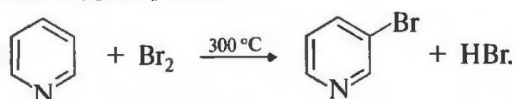


**Нитрование:**

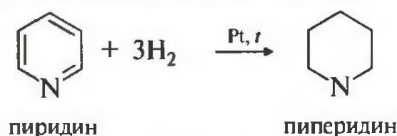


Выход продукта очень низкий.

**Галогенирование (бромирование):**



**Реакции присоединения (гидрирования).** При гидрировании пиридина ароматическая система разрушается, и образуется *пиперидин*, который представляет собой циклический вторичный амин и является более сильным основанием, чем пиридин:



**Реакции окисления.** Пиридин, как и бензол, устойчив по отношению к окислителям (даже при нагревании не обесцвечивает раствор перманганата калия).

## Применение

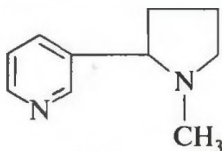
На основе пиридина получены ингибиторы для защиты металлов от коррозии. Пиридин и его производные используют в синтезе лекарств, красителей, пестицидов и т. д.

Пиридиновым алкалоидом является *никотин*  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ .

**Алкалоиды** — это азотсодержащие органические соединения растительного происхождения.

Никотин — бесцветная маслянистая жидкость, хорошо растворимая в воде и органических растворителях, содержится в листьях табака. **Никотин — сильный яд, действующий на центральную и периферическую нервную систему.** Смертельная доза — около 0,04 г. В небольших дозах оказывает возбуждающее действие и повышает кровяное давление.

ние. При острых отравлениях наблюдаются тошнота, рвота, судороги и угнетение дыхания, вплоть до его остановки.



Никотин

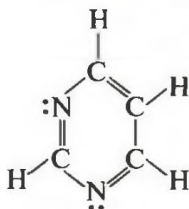
Водные экстракты, включающие никотин, применяют для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

## ? Задания

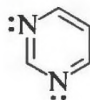
1. Число изомерных метилпиридинов равно  
а) 5 б) 2 в) 1 г) 3
2. Напишите структурные формулы пиридина и пиррола и объясните:  
а) почему неподеленную пару электронов атома азота в этих формулах обозначают по-разному;  
б) почему пиридин хорошо растворяется в воде, а пиррол — плохо.
3. Укажите, в чем сходство и в чем различие химических свойств:  
а) аммиака и пиридина; б) пиридина и бензола; в) пиридина и пиррола. Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.
4. Укажите, какое вещество — пиррол, пиридин или бензол — легко окисляется раствором перманганата калия.
5. Смесь анилина, фенола и пиридина может полностью прореагировать: а) с 0,09 моль брома в растворе тетрахлоруглерода; б) с 0,04 моль бромоводорода; в) с 0,02 моль гидроксида калия. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

## § 74. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами

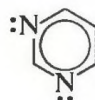
Шестичленным гетероциклом с двумя атомами азота является *пиримидин*  $C_4H_4N_2$ . Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором две группы  $CH$  заменены на атомы азота:



или

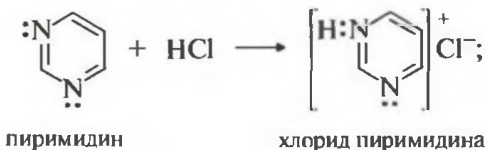


или





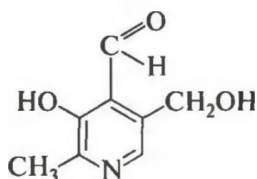
По своему строению и свойствам пиримидин сходен с пиридином, но из-за наличия в кольце двух атомов азота он еще менее активен в реакциях электрофильного замещения, чем пиридин. Пиримидин также является ароматическим основанием, но более слабым, чем пиридин. Он взаимодействует с кислотами, образуя соли:



Значение пиримидина состоит в том, что он является родоначальником класса *пиримидиновых оснований*, входящих в состав природных высокомолекулярных веществ — нуклеиновых кислот (см. § 76).

## Задания

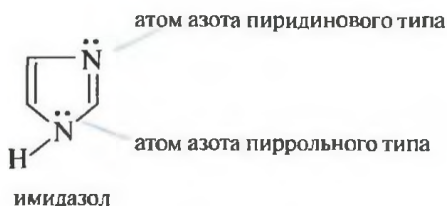
1. Способность присоединять протон  $H^+$  уменьшается в ряду
- а) пиррол, анилин, пиридин, пиримидин
  - б) анилин, пиридин, пиримидин, пиррол
  - в) пиррол, пиримидин, пиридин, анилин
  - г) пиридин, анилин, пиррол, пиримидин
2. Витамин В<sub>6</sub> (предотвращает заболевания кожи) имеет строение:



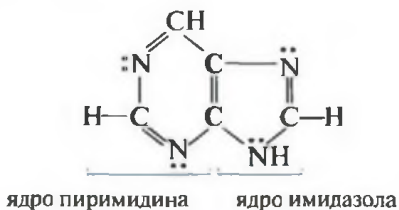
Опишите физические свойства этого вещества и укажите, в какие химические реакции оно может вступать.

## § 75. Конденсированные гетероциклические соединения

Молекулы конденсированных (полиядерных) гетероциклических соединений состоят из двух и более ядер. Представитель таких гетероциклов — *пурин*  $C_5N_4H_4$  — бициклическое вещество, молекула которого состоит из пиридинового и имидазольного циклов. Имидазол представляет собой пятичленный гетероцикл с двумя атомами азота, один из которых пиридинового типа, а второй — пиррольного:

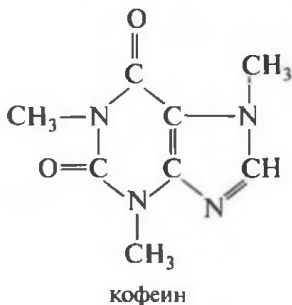


В пурине ядра пиримина и имидазола сконденсированы так, что два атома углерода у них общие:



Пурин, как и пиримин, является родоначальником класса *пуриновых оснований*, входящих в состав нуклеиновых кислот (см. § 76).

Пуриновым алкалоидом является *кофеин*  $C_8H_{10}N_4O_2$ :

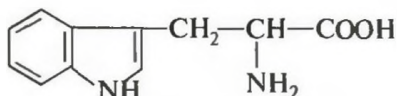


Это кристаллическое вещество без цвета и запаха, хорошо растворимое в горячей воде, а в холодной воде и этаноле — плохо. Кофеин содержится в кофе, напитках «Кола». Он сильно возбуждает центральную нервную систему, усиливает сердечную деятельность, повышает работоспособность. Применяется при инфекционных и других заболеваниях, сопровождающихся угнетением функций центральной нервной и сердечно-сосудистой систем, при отравлениях наркотиками и другими ядами, при спазмах головного мозга. Кофеин получают из отходов кофейных бобов, а также синтетическим способом. В растениях осуществляется биосинтез кофеина.

## ? Задания

1. Объясните, какой из двух атомов азота, входящих в кольцо имидазола, имеет более выраженные основные свойства и почему.

2. Аминокислота *триптофан* имеет строение:



Опишите физические свойства этого соединения и укажите, в какие химические реакции оно может вступать.

## § 76. Нуклеиновые кислоты

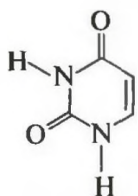
Нуклеиновые кислоты, как полисахариды и белки, являются биополимерами. Они содержатся во всех живых клетках и играют определяющую роль в биосинтезе белков, а также в передаче наследственной информации. Относительная молекулярная масса нуклеиновых кислот от 200 тысяч до нескольких миллионов.

Нуклеиновые кислоты (от лат. *nucleus* — ядро) были обнаружены и выделены из клеточных ядер швейцарским химиком Ф. Мишером в 1869 г.

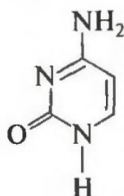
При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь *пиримидиновых и пуриновых оснований*, *моносахарид — пентоза (рибоза или дезоксирибоза)* и *фосфорная кислота*. Следовательно, в образовании нуклеиновых кислот принимают участие вещества:



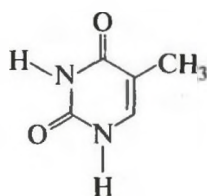
♦ *пиримидиновые основания* (для обозначения оснований используют однобуквенные сокращения)



урацил (У)

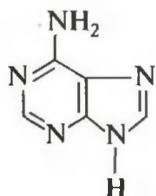


цитозин (Ц)

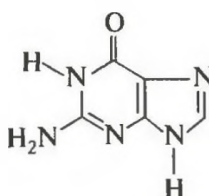


тимин (Т)

♦ *пуриновые основания*

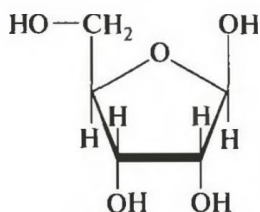


аденин (А)

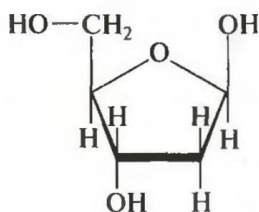


гуанин (Г)

♦ *пентозы* — β-рибоза C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> или β-дезоксирибоза C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>



β-рибоза



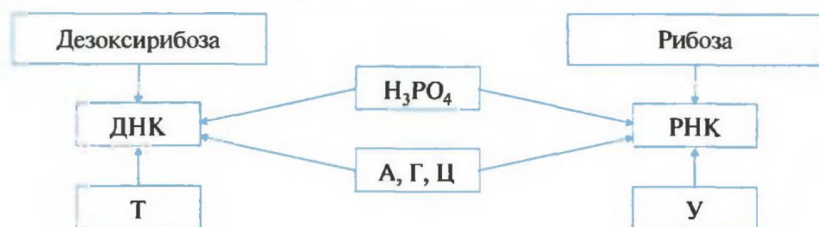
β-дезоксирибоза

Нуклеиновые кислоты, при гидролизе которых образуется *рибоза*, получили название **рибонуклеиновых (РНК)**. В состав этих кислот входят остатки пуриновых оснований аденина и гуанина и пиримидиновых оснований *урацила* и *цитозина*.

Нуклеиновые кислоты, при гидролизе которых образуется *дезоксирибоза*, получили название **дезоксирибонуклеиновых (ДНК)**. Они содержат те же основания, что и РНК, за исключением урацила, вместо которого в их состав входит *тимин*.

Таким образом, нуклеиновые кислоты **РНК** и **ДНК** отличаются друг от друга природой углеводов и одного из азотистых оснований (схема 6).

## Состав ДНК и РНК

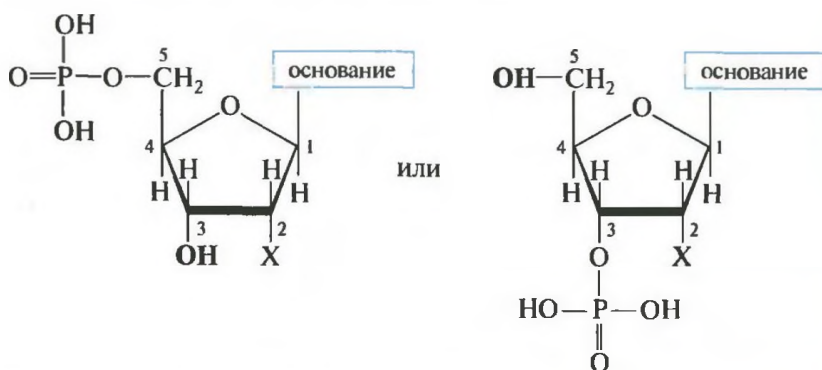


При более мягком (частичном) гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь веществ, называемых **нуклеотидами**. Нуклеотид построен из остатков трех молекул: фосфорной кислоты, пентозы (рибозы или дезоксирибозы) и пиримидинового или пуринового основания (схема 7).

## Строение нуклеотида



В молекуле нуклеотида остаток фосфорной кислоты связан с третьим или пятым атомом углерода пентозы, а остаток основания — с первым атомом углерода пентозы:



Здесь буквой X обозначены гидроксильные группы для рибонуклеотидов, построенных на основе рибозы, и атомы водорода для дезоксирибонуклеотидов, построенных на основе дезоксирибозы.

Остатки нуклеотидов — структурные единицы (звенья) нуклеиновых кислот. Макромолекулы ДНК или РНК получаются при поликонденсации нуклеотидов, в ходе которой образуются сложноэфирные связи между остатками фосфорной кислоты и гидроксильными группами при третьем и пятом атомах углерода рибозы или дезоксирибозы. Приведем строение фрагмента макромолекулы ДНК с остатками цитозина (Ц), гуанина (Г), тимина (Т) и аденина (А) (рис. 65).

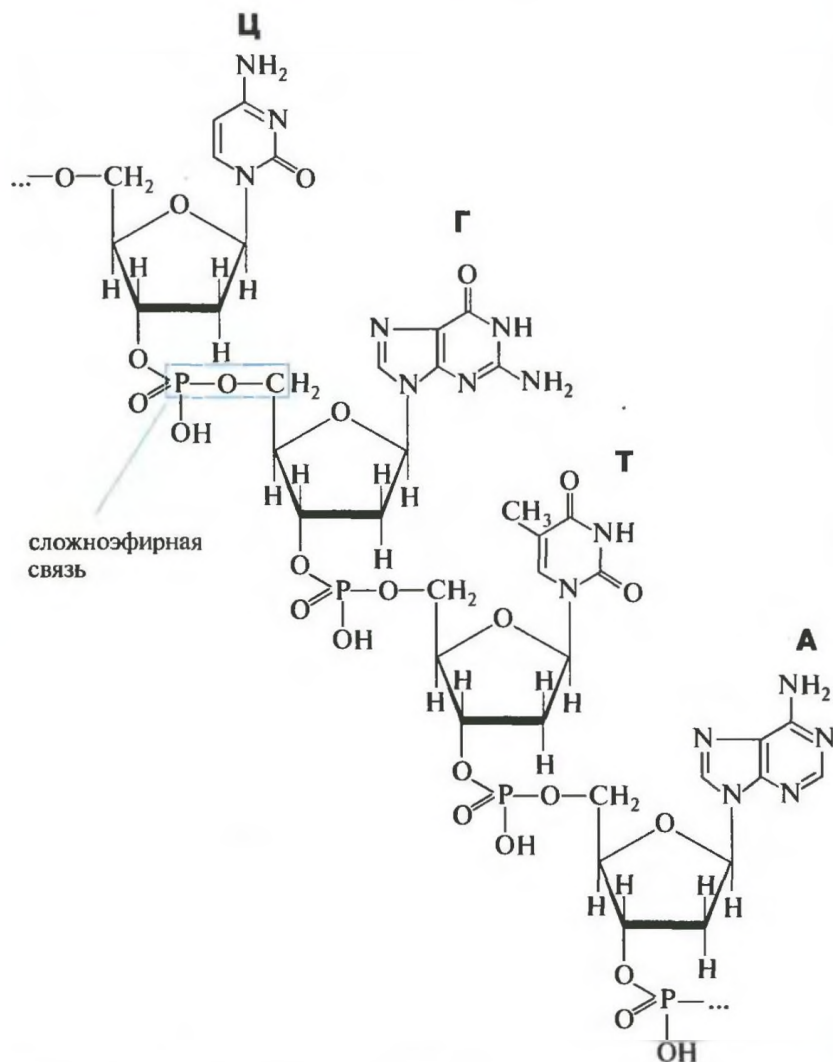


Рис. 65. Фрагмент макромолекулы ДНК





Рис. 66. Фотография макромолекулы ДНК (увеличение в 20 000 раз)

Таким образом, *нуклеиновые кислоты являются высокомолекулярными эфирами фосфорной кислоты*. Молекула РНК может содержать 3—5 тыс. нуклеотидных звеньев, а молекула ДНК — 30 тыс. и более (рис. 66).

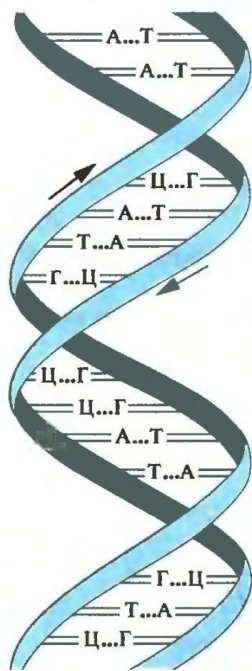


Рис. 67. Вторичная (спиралевидная) структура ДНК (буквами обозначены азотистые основания, точками показаны водородные связи)

В макромолекуле нуклеиновой кислоты все нуклеотиды связаны в строго определенной последовательности, как и аминокислоты в макромолекуле белка. Последовательность нуклеотидов характеризует *первичную структуру* нуклеиновой кислоты.

Макромолекула ДНК представляет собой двойную спираль, которая состоит из двух параллельно идущих полинуклеотидных цепей, закрученных вокруг общей оси. Это *вторичная структура ДНК* (рис. 67).

Пуриновые и пиримидиновые основания расположены внутри спирали, а остатки фосфорной кислоты и дезоксирибозы — снаружи. Обе спиральные цепи связаны *водородными связями*, возникающими между атомами водорода групп  $-\text{NH}_2$  и  $>\text{NH}$  гетероциклического основания одной цепи и атомами кислорода и азота другой цепи.

Основания, образующие пары, связанные водородными связями, называют *комплементарными*, т. е. взаимодополняющими друг друга. В каждой паре одно из оснований — пуриновое, а другое — пиримидиновое. Причем, *тимин образует водородные связи только с аденином, а цитозин — только*

с гуанином (рис. 68). Благодаря такому взаимодействию оснований обеспечивается достаточная прочность двойной спирали ДНК.

Двухспиральная структура ДНК установлена в 1953 г. исследователями Ф. Криком (Великобритания) и Дж. Уотсоном (США). Это открытие — самое крупное достижение биохимии XX в. В 1962 г. Крику и Уотсону была присуждена Нобелевская премия.

В отличие от ДНК, молекулы РНК состоят из *одной* полинуклеотидной цепи, которая не имеет строго определенной пространственной структуры.

В табл. 21 приведены сходные признаки белков и нуклеиновых кислот и различия между ними.

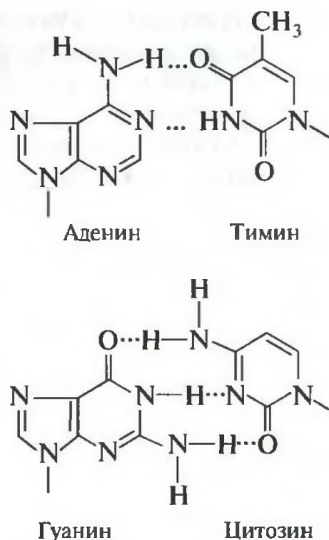


Рис. 68. Комплементарные основания

Таблица 21

### Сравнительная характеристика белков и нуклеиновых кислот

Признаки сравнения	Белки	Нуклеиновые кислоты
Происхождение	Природные биополимеры	Природные биополимеры
Мономеры	$\alpha$ -Аминокислоты	Нуклеотиды
Структура	Первичная, вторичная, третичная, четвертичная	Первичная, вторичная, третичная
Продукты частичного гидролиза	Пептиды	Нуклеотиды
Продукты полного гидролиза	$\alpha$ -Аминокислоты	Фосфорная кислота, пентоза (рибоза или дезоксирибоза) и азотистые основания
Кислотно-основные свойства	Амфотерные (содержат карбоксильные группы и аминогруппы)	Амфотерные (содержат гидроксильные группы ортофосфорной кислоты и аминогруппы)

Биологическая функция ДНК в живой клетке связана с *регулированием состава белка* при его синтезе и *передачей наследственных признаков*. Сама молекула ДНК не принимает участия в синтезе белка. Она передает необходимую для этого информацию через молекулы РНК, которые *непосредственно участвуют в синтезе* белков всех живых организмов. Более подробно функции нуклеиновых кислот в организме рассматриваются в курсе общей биологии.

## ? Задания

1. Напишите структурную формулу какого-либо нуклеотида с полным обозначением атомов всех элементов.

2. Укажите, в чем сходство и различие химического состава и строения ДНК и РНК.

3. Объясните, каковы особенности вторичной структуры ДНК. Что определяет ее устойчивость?

4. Укажите, какие вещества образуются: а) при частичном гидролизе нуклеиновых кислот; б) при их полном гидролизе.

Ⓣ 5. В макромолекуле ДНК аденину комплементарен  
а) тимин      б) гуанин      в) аденин      г) цитозин

# БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

## § 77. Ферменты

*Ферменты (энзимы) — это белки, выполняющие роль биологических катализаторов.*

Практически все биохимические реакции, происходящие в живых организмах, являются каталитическими. Организмы получают в качестве источников энергии и строительного материала относительно устойчивые в химическом отношении вещества, поэтому в клетках осуществляются два хорошо сбалансированных процесса:

- ♦ *расщепление пищевых белков, углеводов и жиров;*
- ♦ *синтез из образующегося строительного материала соединений, необходимых данному организму.*

Оба процесса невозможны один без другого.

Как расщепление, так и синтез органических веществ в клетке протекают в мягких условиях: невысокая температура, нормальное давление, разбавленные растворы, среда, близкая к нейтральной, и т. п. Чтобы биохимические реакции происходили при этих условиях с необходимой (часто очень большой) скоростью, требуются катализаторы, в качестве которых и выступают *ферменты*.

Ферменты, как и другие катализаторы, подчиняются общим закономерностям катализа:

- ♦ не изменяют направления реакций;
- ♦ не смещают равновесие, но ускоряют его достижение;
- ♦ не расходуются в ходе химического превращения;
- ♦ снижают энергию активации реакции.

От небиологических катализаторов ферменты отличаются *более высокой каталитической активностью и специфичностью действия*. Фермент катализирует определенную реакцию или группу определенных реакций.

Для ферментов характерна высокая чувствительность к изменению внешних условий: температуры, pH, состава среды и т. п. Они

обычно действуют при температуре организма. При более низкой температуре их активность ослабевает. При сильном нагревании ферменты как белковые вещества свертываются (денатурируются) и теряют активность. Каталитическое действие они проявляют при определенном значении pH. Например, пепсин, содержащийся в желудочном соке, активен в сильноокислотной среде ( $\text{pH} = 1,7$ ), а фермент слюны птйалин — в среде, близкой к нейтральной ( $\text{pH} = 6,8$ ).

В зависимости от характера катализируемых реакций ферменты делят на шесть классов:

- ♦ *оксидоредуктазы* (катализируют окислительно-восстановительные реакции);
- ♦ *трансферазы* (катализируют перенос атомов или групп атомов от одной молекулы к другой);
- ♦ *гидролазы* (катализируют реакции гидролиза);
- ♦ *лиазы* (катализируют расщепление связей  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{S}$ ,  $\text{C}-\text{F}$ );
- ♦ *изомеразы* (катализируют реакции изомеризации);
- ♦ *лигазы* (катализируют присоединение молекул друг к другу).

Ферментативные процессы издавна применяют в пищевой и легкой промышленности (изготовление сыров, чая, табака, обработка кож и др.), в виноделии, пивоварении и других отраслях производства. Ферменты регулируют также процессы, протекающие в тесте при выпечке хлеба. Они используются в медицине для лечения некоторых заболеваний, например фермент плазмин — для лечения тромбозов сосудов, пепсин — при желудочных заболеваниях, рибонуклеаза — для борьбы с некоторыми вирусными инфекциями. В аналитической химии используют ферментативные методы анализа. Очистку сточных вод также осуществляют микробиологическим путем.

---

## § 78. Витамины

Известно, что потребности организма не ограничиваются белками, жирами, углеводами и солями. Организму необходимы еще микроскопические количества так называемых *витаминов*.

Еще в 1880 г. русский исследователь Н. И. Лунин провел опыт. Он рассадил мышей в две клетки и одних кормил натуральным молоком, других же — искусственным молоком, приготовленным из очищенных веществ, входящих в состав натурального молока, — казеина, жира, молочного сахара и солей. В первой клетке мыши чувствовали себя прекрасно, во второй — гибли одна за другой. Из опыта следовало,



что в натуральном молоке присутствуют в ничтожном количестве какие-то неизвестные вещества, крайне необходимые для жизни. Эти данные были подтверждены многими учеными. В 1912 г. польский ученый К. Функ назвал такие вещества витаминами (от лат. *vita* — жизнь), а заболевания, вызванные отсутствием витаминов — *авитаминозами*.

**Витамины** — низкомолекулярные органические соединения различной химической природы, необходимые для осуществления жизненно важных биохимических и физиологических процессов в живых организмах.

Витамины требуются организму в небольших количествах по сравнению с основными питательными веществами. Суточная потребность человека в том или ином витамине выражается миллиграммами или даже долями миллиграмма. Однако при их отсутствии развиваются тяжелые заболевания, вызванные авитаминозами: цинга, пеллагра, рахит, куриная слепота, полиневрит и др.

Более распространенный характер имеет витаминная недостаточность — *гиповитаминоз*. Если вы заболели ангиной, постоянно устаете, у вас плохое настроение, понижена работоспособность, ослаб иммунитет, то налицо дефицит витаминов.

Поскольку организм человека и животных некоторые витамины не синтезирует вообще, а другие синтезирует в недостаточном количестве, то они *обязательно* должны поступать в готовом виде с пищей. Первоисточником витаминов являются растения. Человек получает витамины или непосредственно с растительной пищей, или косвенно — через продукты животного происхождения, в которых витамины были накоплены из растительных материалов во время жизни животных.

Как правило, витамины не токсичны, но прием их в дозах, превышающих рекомендуемые нормы в несколько раз, вызывает расстройства (отравления), называемые *гипервитаминозами*. Особенно опасны в этом отношении витамины А и D.

Обычно витамины обозначают буквами латинского алфавита: А, В, С и т. д. — или присваивают им наименование, указывающее на их биологическую роль. Так, витамин Е называют токоферолом (от греч. *токос* — деторождение, *феро* — несущий). Каждый витамин стимулирует деятельность ферментов, катализирующих строго определенные химические превращения в организмах.

Витамины делят на два класса: *растворимые в воде и растворимые в жирах* (табл. 22).

Для человеческого организма важны все витамины, но особое место по своей значимости для здоровья миллионов людей занимает *витамин С (аскорбиновая кислота)*. Прежде всего этот витамин явля-



**Важнейшие витамины и их биологическое действие**

<b>Витамин</b>	<b>Биологическое действие</b>
<i><b>Водорастворимые витамины</b></i>	
Аскорбиновая кислота, витамин С	Антиоксидант. Стимулирует действие ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные процессы в живой клетке. Недостаток этого витамина вызывает заболевание цингой
Пиридоксин, витамин В <sub>6</sub>	Участвует в синтезе аминокислот, жирных кислот и обмене жиров
Биотин, витамин Н	Входит в состав ферментов, способствующих клеточному делению. Недостаток этого витамина вызывает замедление роста, поражение кожных покровов, выпадение волос
Фолиевая кислота, витамин В <sub>12</sub>	Участвует в синтезе пуриновых и пиримидиновых оснований, нуклеиновых кислот. Недостаток его вызывает нарушение роста, анемию
Тиамин, витамин В <sub>1</sub>	Необходим для нормальной деятельности нервной системы. Недостаток витамина вызывает полиневрит
<i><b>Жирорастворимые витамины</b></i>	
Ретинол, витамин А	Необходим для роста и развития организма, участвует в зрительном процессе. Недостаток этого витамина ведет к слепоте, похуданию
Кальциферол, витамин D <sub>2</sub>	Влияет на активность ферментов, регулирующих обмен фосфора и кальция в растущем организме. Недостаток его вызывает заболевание рахитом
Токоферол, витамин Е	Природный антиоксидант. Препятствует окислению ненасыщенных веществ, таких, как ненасыщенные жирные кислоты. Недостаток его вызывает нарушения в функции размножения

ется *антиоксидантом* и в сочетании с другими антиоксидантами, например витаминами Е и А, защищает наш организм от оксидантов — соединений, разрушающих клетки. Этим свойством витамина С объясняется его положительное действие при многих заболеваниях.

Недостаток витамина С вызывает цингу. В прошлом это заболевание начиналось в любых условиях, когда люди не могли полноценно питаться, т. е. включать в рацион свежие фрукты, овощи, зелень. Цинга была непременным «спутником» морских путешественников, обычным явлением во время войн и в армиях, и среди мирных жителей. Витамин С необходим для синтеза *коллагена* — белка, который образует соединительную ткань в нашем организме. Эта ткань удерживает зубы в деснах, связывает друг с другом органы, укрепляет кровеносные сосуды. Если перестать употреблять продукты, содержащие витамин С, то очень скоро зубы начнут расшатываться, десны распухнут и будут кровоточить, кожа станет неприятно сухой, на ней появятся кровоизлияния.

Ежедневный прием 200—250 мг витамина С в период эпидемии гриппа снижает вероятность заболевания. Кроме того, люди, дополнительно принимающие витамин С, меньше подвержены риску возникновения сердечных и онкологических заболеваний, гипертонической болезни.

Организм человека не синтезирует витамин С, поэтому на вашем столе постоянно должны быть свежие овощи, фрукты, зелень — единственный источник витамина С.

Содержание витаминов в ряде продуктов (овощи, фрукты, молоко и др.) подвержено резким сезонным колебаниям, а в некоторых продуктах (белый хлеб, макароны) их очень мало или они совсем отсутствуют (маргарин, сахар). В связи с этим зимой и ранней весной необходимы витаминизация пищевых продуктов и употребление витаминов. Витамины применяют и в животноводстве для повышения продуктивности скота. В промышленности одни витамины (А, В, С, РР и др.) получают синтетическим путем, другие — выделяют из природных источников: D<sub>2</sub> и А — из рыбьих жиров, Е — из растительных жиров, С — из плодов шиповника.

## ? Задания

1. Сравните ферменты и витамины.
2. Охарактеризуйте понятия: гиповитаминоз, авитаминоз и гипervитаминоз.

## § 79. Гормоны

*Гормоны — органические вещества, вырабатываемые железами внутренней секреции и являющиеся регуляторами важнейших функций организма человека и животных: обмена веществ, роста, полового развития, размножения и т. д.*

Подобно витаминам и ферментам гормоны в очень небольших концентрациях проявляют чрезвычайно высокую физиологическую активность. Недостаток и избыток гормонов вызывают тяжелые заболевания.

В отличие от витаминов гормоны не поступают в организм извне, поэтому потребность в том или другом гормоне у человека и животного может возникнуть лишь в случае нарушения нормальной деятельности соответствующей железы.

Гормоны широко используют в современной медицине как лекарственные препараты, многие из них для этих целей получают синтетически.

По химической природе гормоны классифицируют на три группы.

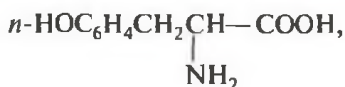
**Стероидные гормоны (стероиды)** — производные тетрациклической структуры (т. е. содержат циклы из четырех атомов углерода). Они вырабатываются корой надпочечников и половыми железами. Стероидные гормоны регулируют рост организма и процессы его старения, влияют на функции размножения и многие другие стороны жизнедеятельности. Например, кортизон — один из 20 гормонов, вырабатываемых корой надпочечников. Он регулирует обмен углеводов, применяется при лечении многих тяжелых болезней (ревматизм, бронхиальная астма, воспалительные процессы, аллергические заболевания).

**Пептидные и белковые гормоны** вырабатываются поджелудочной железой (инсулин, глюкагон) и гипофизом (соматотропин — гормон роста, окситоцин, вазопрессин, тиреотропин).

Инсулин построен, как вам известно, из 51 остатка аминокислот, регулирует обмен углеводов (содержание сахара в крови). Глюкагон построен из 29 остатков аминокислот, повышает концентрацию сахара в крови.

Пептидные и белковые гормоны применяют при диабете (инсулин), заболеваниях щитовидной железы (тиреотропин), для усиления лактации (пролактин) и стимуляции родовой деятельности (окситоцин).

*Гормоны, производные аминокислоты тирозина*



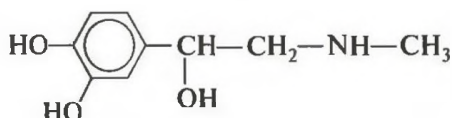
вырабатываются щитовидной железой (тироксин) и мозговым веществом надпочечников (адреналин и норадреналин). Тироксин усиливает все виды обмена веществ. Адреналин повышает кровяное давление, учащает ритм сердечных сокращений.

Производные тирозина применяют при шоке, внезапной остановке сердца, падении кровяного давления.

Одни гормоны осуществляют срочную регуляцию обмена веществ (адреналин, окситоцин), другие действуют медленно (соматотропин, половые гормоны). Гормональная регуляция находится под контролем центральной нервной системы.

## ? Задания

1. Сравните гормоны и витамины.
2. Адреналин имеет строение:



Опишите его физические свойства. Укажите, в какие химические реакции может вступать это соединение.

## § 80. Лекарственные препараты

*Лекарственные вещества (препараты) — соединения, применяемые для лечения или предупреждения заболеваний.*

Лекарства бывают разные. С некоторыми из них вы уже знакомы: нитроглицерин (см. § 41), аспирин, салол (см. § 53), глутаминовая кислота, гистидин, анестезин, новокаин, *л*-аминосалициловая кислота (см. § 64). Часто бывает так, что одно и то же заболевание лечат многими лекарствами.

Лекарственные средства начали применять еще в глубокой древности. В ту пору люди использовали для лечения болезней растения в разных видах (настойки, отвары и др.), высушенных насекомых, органы животных. С развитием научных знаний из природных источников были получены индивидуальные, достаточно чистые вещества, отличающиеся постоянством действия, поддающиеся определенной дозировке и удобные для употребления. Так были получены широко применяемые *алкалоиды, гормоны, витамины* и др. В совре-

менной медицине, наряду с природными соединениями, широко применяют и синтетические лекарственные препараты.

Первые синтетические лекарственные вещества появились в последней четверти XIX в. Например, в 1887 г. было получено жаропонижающее средство фенацетин, в 1896 г. — пирамидон, в начале XX в. — веронал и т. д. Химики-органики в содружестве с медиками, микробиологами и фармацевтами получали целые группы новых синтетических препаратов, которые не имеют себе подобных среди природных веществ.

Сегодня медицина располагает огромным количеством разнообразных лекарственных средств (свыше 12 тыс.).

Лекарственные средства обычно классифицируют по характеру действия, оказываемому на организм. Одни лекарственные препараты обладают противомикробным действием (например, сульфаниламидные препараты: белый стрептоцид, норсульфазол, фталазол, сульфадимезин) и излечивают ангины, воспаление легких, скарлатину и другие инфекционные заболевания. Другие помогают снять боль (аспирин, парацетамол, анальгин). Существуют лекарства, которые воздействуют на сердце и кровеносные сосуды (нитроглицерин, анаприлин, дибазол). Получены антигистаминные (для лечения аллергических заболеваний), противоопухолевые (для лечения злокачественных новообразований) и психофармакологические (влияющие на психическое состояние человека) препараты.

Лекарственные препараты делят также на *причинные* и *симптоматические*. Первые действуют непосредственно на причину болезни и устраняют ее, например акрихин, поражающий возбудителя малярии, или сердечные препараты, возвращающие больной сердечной мышце нормальную силу. Препараты второй группы, не устраняя причины заболевания, уничтожают лишь вызванные им отклонения от нормы. Это, например, аспирин, снижающий температуру, или пирамидон, устраняющий невралгическую боль, и т. п.

В связи с тем, что лекарственные препараты независимо от характера их действия *чужды и токсичны для организма*, очень важна их правильная дозировка.

Число лекарственных средств огромно, мы остановимся на часто применяемых в медицинской практике различных сульфамидных препаратах.

Выбор препарата зависит от его фармакологических особенностей, а также от природы возбудителя болезни и течения заболевания. Существенное значение имеют данные о распределении препаратов по органам и тканям, всасываемости из желудочно-кишечного тракта, путях и скорости выведения из организма.

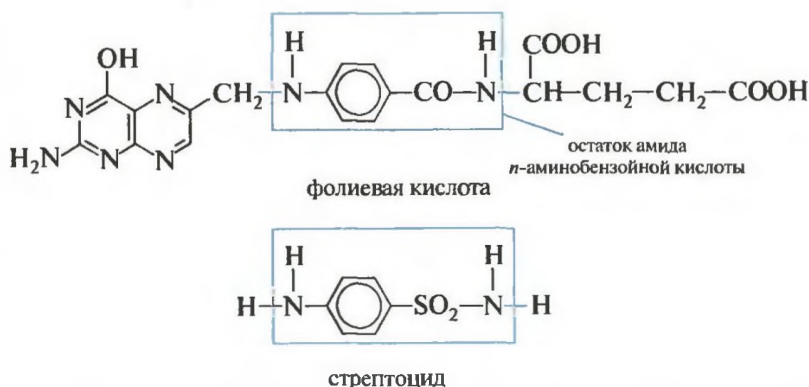


Так, установлено, что стрептоцид, норсульфазол, сульфадимезин, этазол и сульфадиметоксин относительно легко всасываются и быстро накапливаются в нужных для проявления бактериостатического действия концентрациях в крови и органах. Поэтому данные препараты применяют при лечении различных инфекционных заболеваний. Другие препараты, такие, как фталазол, фтазин трудно всасываются, относительно долго находятся в кишечнике в высоких концентрациях, поэтому они применяются главным образом при инфекционных заболеваниях желудочно-кишечного тракта.

Всасывание и скорость выведения из организма в значительной мере определяют дозу и частоту приема лекарств. Так, сульфамидные препараты, задерживающиеся в организме в течение длительного периода времени, например сульфадиметоксин достаточно применять лишь один раз в день. От химических свойств действующего вещества зависит и время приема лекарственного препарата: до или после еды.

В настоящее время экспериментально изучен механизм действия молекул сульфаниламидных лекарств (например, белого стрептоцида) на бактерию. Оказывается, бактерии и другие микроорганизмы, как и люди, нуждаются в витаминах. Таким витамином для них служит фолиевая кислота, содержащая остаток *п*-аминобензойной кислоты. Без фолиевой кислоты бактерии размножаться не могут.

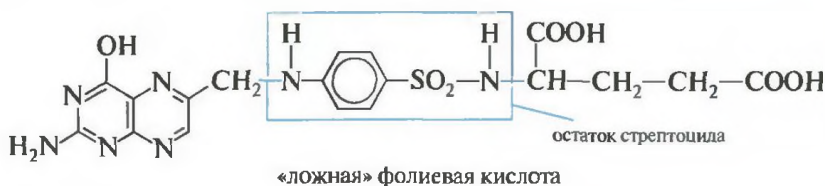
Теперь сравните строение молекул фолиевой кислоты и белого стрептоцида:



Обратите внимание, как похожи выделенные фрагменты этих молекул по химическому строению. Но только похожи! При приеме лекарства — белого стрептоцида — его молекула вытесняет из фолиевой кислоты *п*-аминобензойную кислоту и *подменяет* ее. В результате



вместо фолиевой кислоты образуется «ложная» разновидность, которая для бактерий уже не является фактором размножения:

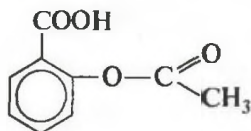


Развитие бактерий в организме прекращается.

В практике лечения различных заболеваний обнаружилось явление *привыкания* (приспособления) микроорганизмов к тому или иному препарату. Постепенно появляются новые поколения микроорганизмов, на которые привычное лекарство уже не действует, и болезнь все труднее поддается лечению. Поэтому одним из направлений развития химико-фармацевтической промышленности является обновление лекарственных препаратов.

## ? Задание

В состав растворимых таблеток Upsarin upsa входят гидрокарбонат натрия и аспирин (ацетилсалициловая кислота):



В холодной воде эти таблетки растворяются очень медленно, а в горячей наблюдается бурное «вскипание». Какие реакции происходят при растворении Upsarin upsa в холодной и горячей воде? Объясните различия в скорости образования углекислого газа.

# ОБОБЩЕНИЕ ЗНАНИЙ ПО КУРСУ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### § 81. Влияние строения молекул на свойства веществ. Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце

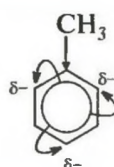
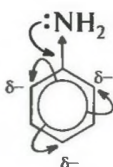
Изучая свойства бензола, его гомологов и других ароматических соединений, вы узнали, что при введении в бензольное кольцо какого-либо заместителя нарушается равномерное распределение  $\pi$ -электронной плотности в молекуле, в кольце появляются положения с повышенной и пониженной электронной плотностью. Вследствие этого изменяются скорость реакций электрофильного замещения и характер образующихся продуктов. Место вступления в бензольное кольцо второго заместителя определяется природой первого заместителя.

На основании экспериментальных данных были установлены *правила ориентации* — закономерности, определяющие преимущественное направление вхождения второго заместителя в бензольное кольцо. Их можно объяснить перераспределением  $\pi$ -электронной плотности в бензольном кольце под влиянием заместителей.

По своему ориентирующему действию заместители делят на две группы.

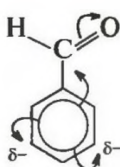
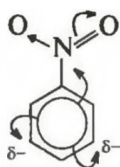
- **Ориентанты (заместители) первого рода** обладают *электроннодонорными* свойствами. Они смешивают электронную плотность в сторону бензольного кольца и увеличивают ее преимущественно в положениях 2, 4, 6 (*орто*- и *пара*-) и, следовательно, направляют второй заместитель в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца. К ориентантам первого рода относятся гидроксил ( $-\text{OH}$ ), аминогруппа ( $-\text{NH}_2$ ), алкильные радикалы ( $-\text{CH}_3$  и др.), галоген-

ны. У этих заместителей преобладает положительный мезомерный (+*M*) или положительный индуктивный (+*I*) эффекты:



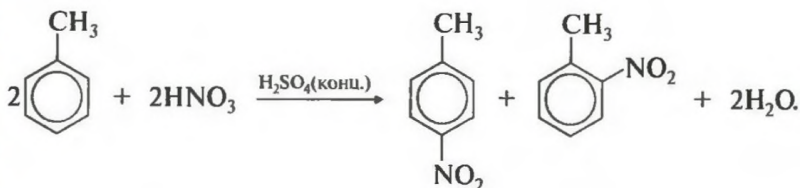
Ориентанты первого рода, как правило, *активируют* бензольное кольцо, облегчают вступление второго заместителя. *Исключения составляют галогены*. Они, являясь ориентантами первого рода, затрудняют вступление второго заместителя.

♦ **Ориентанты (заместители) второго рода** обладают *электроноакцепторными* свойствами. Они оттягивают электронную плотность от бензольного ядра в свою сторону и уменьшают ее преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях. Поэтому второй заместитель направляется в *мета*-положение. Ориентантами второго рода являются нитрогруппа ( $-\text{NO}_2$ ), альдегидная ( $-\text{CHO}$ ) и карбоксильная ( $-\text{COOH}$ ) группы, у них преобладает отрицательный мезомерный ( $-M$ ) и отрицательный индуктивный ( $-I$ ) эффекты:

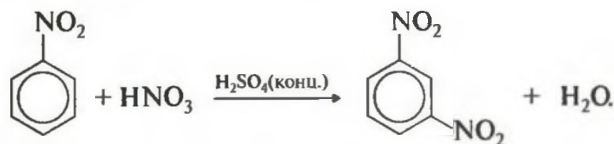


Эти заместители, в отличие от заместителей первого рода, *дезактивируют* бензольное кольцо, затрудняя вхождение второго заместителя.

Правила ориентации в бензольном кольце имеют большое практическое значение, так как они позволяют определить преимущественное направление реакции. Например, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется в *орто*- и *пара*-положения:



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется в *мета*-положение:



Как вам известно, и бензольное кольцо влияет на функциональные группы, например усиливает кислотные свойства гидроксильной группы в феноле и ослабляет основные свойства аминогруппы в анилине.

Взаимное влияние углеводородного радикала и функциональной группы можно проследить и на примерах органических соединений других классов: галогенопроизводных и спиртов, альдегидов и карбоновых кислот, аминов. В карбоновых кислотах, например, углеводородный радикал увеличивает электронную плотность на атоме углерода карбоксильной группы, а в самом радикале в результате воздействия карбоксильной группы происходит замещение водорода галогенами.

Таким образом, свойства вещества зависят от состава, химического, пространственного и электронного строения молекул.

## ? Задания

1. Напишите уравнения химических реакций получения:

а) 1-нитро-2-хлорбензола; б) 1-нитро-3-хлорбензола.

Укажите условия их протекания.

① 2. Из приведенных кислот более сильной является

а)  $\text{CH}_3\text{—COOH}$

в)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$

б)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ | \\ \text{F} \end{array}$

г)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$

## § 82. Высокомолекулярные соединения (полимеры)

**Высокомолекулярные соединения (полимеры)** — это вещества, макромолекулы которых состоят из повторяющихся звеньев. Относительная молекулярная масса полимеров может изменяться от нескольких тысяч до многих миллионов.

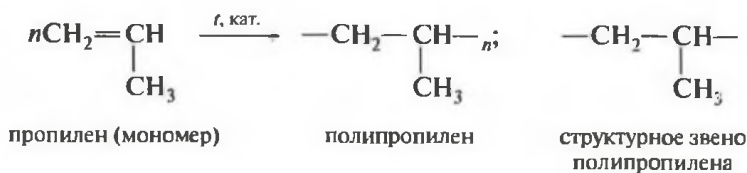
По происхождению и составу полимеры делят на две группы — неорганические и органические.

**Неорганические полимеры** широко распространены в природе — это графит, алмаз, кварц и другие силикаты.

**Органические полимеры** подразделяют на природные (крахмал, натуральный каучук, целлюлоза, белки) и синтетические (полиэтилен, капрон, синтетические каучуки).

Химической обработкой природных высокомолекулярных соединений получают искусственные полимеры — вискозу, ацетилцеллюлозу, нитроцеллюлозу и др.

**Состав синтетических полимеров.** Вам известно, что одно из свойств непредельных углеводородов — способность вступать в реакцию полимеризации:



Продуктом этой реакции является высокомолекулярное соединение — полимер (от греч. *polymērēs* — состоящий из многих частей).

Низкомолекулярное вещество, из которого получают полимер, называют *мономером*, а многократно повторяющиеся в макромолекуле группы атомов — *структурными (элементарными) звеньями*.

Число *n* в формуле полимера показывает, сколько молекул мономера соединяется в макромолекулу, его называют *степенью полимеризации*.

В процессе полимеризации образуются макромолекулы разной длины, поэтому степень полимеризации *n* — величина непостоянная. Обычно указывают некоторое среднее значение. Вследствие этого относительная молекулярная масса полимера также является его *средней молекулярной массой*:

$$M_r(\text{полимера}) = M_r(\text{структурного звена}) \cdot n.$$

**Структура полимеров.** По строению макромолекул различают *линейные, разветвленные и пространственные (сетчатые)* полимеры (рис. 69).

В линейных полимерах структурные звенья соединены в длинные цепи последовательно одно за другим (целлюлоза, полиэтилен, полипропилен, полистирол и др.).

Макромолекулы разветвленных полимеров содержат ответвления от главной цепи (амилопектин в крахмале).

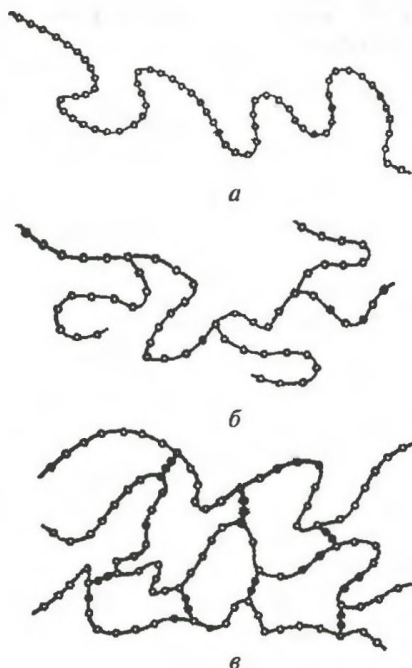
У пространственных полимеров линейные молекулы соединены («сшиты») друг с другом химическими связями (фенолформальдегидные смолы, вулканизированный каучук — резина).

Полимеры могут иметь *кристаллическое* (упорядоченное) и *аморфное* (неупорядоченное) строение. Но поскольку макромолекулы велики, то в структуре кристаллических полимеров имеются участки аморфного строения.

**Свойства полимеров.** Свойства полимеров зависят от молекулярной массы, состава и структуры макромолекул.

Высокая молекулярная масса обуславливает нелетучесть полимеров, их механическую прочность, определяет температурные пределы плавления. С повышением степени полимеризации уменьшается растворимость, изменяется агрегатное состояние полимера. Например, при  $n < 20$  полиэтилен представляет собой жидкость, а при  $n > 5000$  — твердое вещество, пригодное для получения литых изделий, труб и т. д. Введение в молекулы полимера атомов галогена (фтор, хлор) придает ему устойчивость к действию кислот и щелочей, негорючесть (например, политетрафторэтилен).

Такие свойства, как растворимость, отношение к нагреванию и охлаждению, клеящая способность, зависят главным образом от структуры макромолекул. Так, линейные полимеры эластичны, они



**Рис. 69.** Строение полимера:  
а — линейного;  
б — разветвленного;  
в — пространственного



растворяются в органических растворителях, образуя вязкие растворы, обладают термопластичными свойствами.

*Термопластичные полимеры* при нагревании размягчаются, не претерпевая никаких химических изменений, и вновь затвердевают при охлаждении. Этот процесс обратим и может повторяться многократно.

Разветвленные полимеры менее эластичны, некоторые из них обладают терморезактивными свойствами.

*Терморезактивные полимеры* при нагревании сначала размягчаются, но вследствие возникновения межмолекулярных химических связей необратимо становятся неплавкими и нерастворимыми — образуются пространственные полимеры.

Пространственные полимеры с большим числом межмолекулярных связей характеризуются высокой твердостью, даже хрупкостью, механической прочностью, нерастворимостью, при нагревании они не размягчаются и не плавятся (эбонит, феноло-формальдегидные смолы).

При низкой температуре (ниже  $-50^{\circ}\text{C}$ ) большинство полимеров становятся хрупкими.

Под действием кислорода, сильного нагревания, солнечных лучей полимеры разрушаются. Этот процесс называют *деструкцией*.

**Синтез полимеров.** Высокомолекулярные соединения получают двумя способами — полимеризацией (см. § 12) и поликонденсацией (см. § 47) низкомолекулярных веществ.

При полимеризации соединяются молекулы не только одного вещества, но и двух, и более. В этом случае полученный полимер называют *сополимером* (например, бутадиен-стирольный каучук, см. § 28), а реакцию — *сополимеризацией*. В процессе полимеризации не образуются побочные продукты, поэтому молекула мономера и структурное звено макромолекулы одинаковы по составу. Но поскольку в процессе полимеризации происходит разрыв кратных связей в молекулах мономеров и возникновение химических связей между структурными звеньями, то они различны по строению. Например, в молекуле этилена имеется двойная связь между атомами углерода, в структурном звене полиэтилена она отсутствует. Вследствие этого полиэтилен не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия даже при нагревании.

В процессе поликонденсации наряду с высокомолекулярными образуются побочные низкомолекулярные продукты, вследствие этого состав молекулы мономера и структурного звена не совпадает. Этим поликонденсация отличается от полимеризации.

**Применение полимеров.** Синтетические полимеры имеют определенные преимущества перед другими материалами: они устойчивы

к действию химических реагентов, обладают диэлектрическими свойствами, механической прочностью, характеризуются плохой растворимостью, малой плотностью и т. д. Все это обусловило их широкое практическое использование. На основе полимеров получают пленки, лаки, клен, резину, пластические массы (пластмассы).

**Пластмассы** — это материалы, полученные на основе высокомолекулярных соединений и обладающие пластичностью. Они способны при нагревании принимать любую заданную форму и сохранять ее после охлаждения.

Если пластмасса состоит только из полимера, то понятия полимера и пластмассы совпадают (полиэтилен, полихлорвинил, полистирол). Однако большинство пластмасс представляют собой смеси, содержащие следующие основные компоненты:

- ♦ **полимер** (связующее вещество, главная составная часть пластмассы);
- ♦ **наполнители** (древесная мука, бумага, ткань, асбест, стеклянное волокно, графит, порошки металлов и др.; применение наполнителей позволяет снизить расход полимера и, следовательно, стоимость продукции, и улучшить физико-механические свойства пластмасс);
- ♦ **пластификаторы** (например, высококипящие сложные эфиры; они облегчают переработку пластмасс, устраняя их хрупкость и повышая пластичность);
- ♦ **стабилизаторы**, или антиоксиданты (повышают стойкость пластмасс, замедляют их деструкцию);
- ♦ **красители** (придают материалу требуемую окраску, улучшая декоративный вид изделий из пластмасс).

Широкое внедрение полимеров в различные области хозяйственной деятельности человека породило проблему охраны природы от загрязнения отслужившими свой срок изделиями из пластмасс. Синтетические полимеры весьма устойчивы, они крайне медленно разрушаются в естественных условиях и загрязняют окружающую среду. А при их ликвидации на мусоросжигательных заводах могут образоваться токсичные вещества. Поэтому необходим синтез таких полимеров, которые способны к биологическому распаду в естественных условиях; кроме этого необходимо помнить о недопустимости загрязнения окружающей среды использованными пластмассовыми изделиями.

## ? Задания

1. Осуществите следующие превращения:

а) карбид кальция  $\longrightarrow$  ацетилен  $\longrightarrow$  бензол  $\longrightarrow$  хлорбензол  $\longrightarrow$  фенол  $\longrightarrow$  феноло-формальдегидная смола;

б) метан  $\longrightarrow$  ацетилен  $\longrightarrow$  бензол  $\longrightarrow$  этилбензол  $\longrightarrow$  винилбензол (стирол)  $\longrightarrow$  полистирол.

В уравнениях реакций используйте структурные формулы органических веществ; укажите условия протекания реакций.

2. Напишите уравнения реакций получения поливинилхлорида. Используйте лишь карбид кальция, воду, хлорид натрия и серную кислоту.

3. Напишите уравнение реакции сополимеризации бутадиена-1,3 и метакриловой кислоты  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ .

4. Полиэтилен, полученный при высоком давлении, имеет относительную молекулярную массу 45 000, а при низком давлении — 300 000. Определите степень полимеризации различных видов полиэтилена.

5. Водород при соответствующих условиях присоединяется к

а) полиэтилену

в) полипропилену

б) дивиниловому каучуку

г) поливинилхлориду

## § 83. Классификация органических соединений

Органические вещества, как и неорганические, делят на классы (схема 8). В основу классификации органических соединений положено строение *углеродного скелета* и наличие *функциональных групп*. В зависимости от строения углеродного скелета органические соединения разделяют на ациклические и циклические.

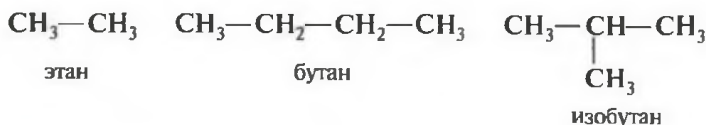
Схема 8

Классификация органических соединений

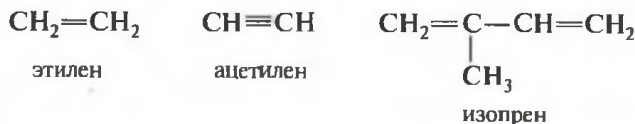


**Ациклические (алифатические) вещества** — соединения с открытой цепью. В зависимости от кратности связей между атомами углерода среди них различают две группы:

♦ **предельные**



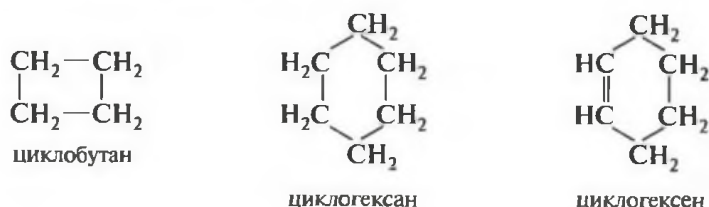
♦ **непредельные**



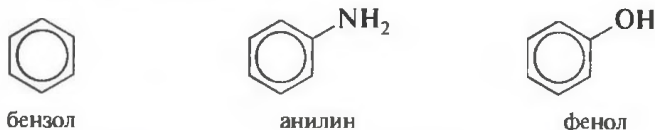
**Циклические соединения** — это соединения с замкнутой цепью. Они, в свою очередь, подразделяются на две группы:

♦ **карбоциклические соединения** (их молекулы содержат циклы только из атомов углерода; к ним относят алициклические и ароматические соединения)

*алициклические соединения*



*ароматические соединения*



♦ **гетероциклические соединения** (содержат в цикле кроме атомов углерода атомы другого элемента — азота, кислорода, серы и др.)

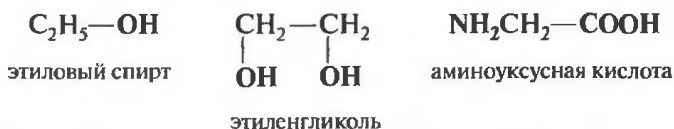


Соединения каждого приведенного ряда подразделяются на классы. Простейшими ациклическими и карбоциклическими соединениями являются *углеводороды*.

Химические свойства углеводов определяются в основном характером связей между атомами углерода (кратностью). С классификацией углеводов вы уже знакомы (см. § 30).

Все остальные органические соединения рассматривают как *производные углеводов*. Они образуются, как вам известно, при замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов (функциональные группы).

В состав молекул органических соединений может входить не только одна функциональная группа, но две одинаковые или различные функциональные группы и более, например:



Функциональные группы обуславливают общие химические свойства веществ, принадлежащих к одному и тому же классу производных углеводов.

На первом форзаце учебника приведены функциональные группы и их названия, а также общие формулы и названия классов органических соединений.

## ? Задания

1. Межклассовыми изомерами являются

*Вариант I*

- а) спирты и фенолы
- б) спирты и альдегиды
- в) углеводороды и углеводы
- г) аминокислоты и нитросоединения

*Вариант II*

- а) простые эфиры и спирты
- б) простые эфиры и сложные эфиры
- в) нитросоединения и амины
- г) арены и гетероциклические соединения

2. При сжигании 3,4 г азотсодержащего органического вещества получили 4,7 г воды и 6,6 г оксида углерода(IV). Относительная плот-

ность паров этого вещества по водороду равна 22,5. Выведите молекулярную формулу вещества и укажите, к какому классу органических соединений оно относится.

3. Два различных вещества имеют одинаковый состав (массовая доля С — 0,522; Н — 0,130; О — 0,348) и одинаковую относительную плотность паров по воздуху, равную 1,586. Какие это могут быть вещества? Составьте структурные формулы этих веществ и укажите, к какому классу органических соединений относится каждое из них.

## § 84. Генетическая связь между классами органических соединений

Несмотря на различия в свойствах веществ (как неорганических, так и органических), принадлежащих к различным классам, между ними существует генетическая связь. Из веществ одного класса непосредственно или путем последовательных превращений можно получить соединения других классов. При этом от простых, менее сложных форм веществ, например углеводов, можно перейти ко все более сложным — спиртам, альдегидам, кислотам, сложным эфирам и т. д. (см. второй форзац учебника).

**! Обратите внимание:** функциональные группы, участвующие в реакции, *не переходят* из молекулы в молекулу без изменений, подобно кислотным остаткам и гидроксид-ионам в реакциях обмена между неорганическими веществами. Они преобразуются в процессе реакции, поэтому путь от углеводорода, например, к сложному эфиру лежит через ряд последовательных стадий. В связи с этим, вы, по-видимому, обратили внимание на то, что в органической химии не используют термин «реакция обмена».

Простейшие органические соединения — углеводороды — в свою очередь могут быть синтезированы из углерода, водорода, карбида кальция и т. д. Следовательно, органические вещества генетически связаны с неорганическими.

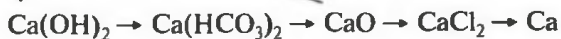
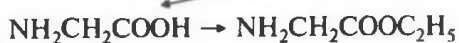
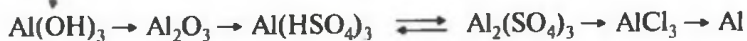
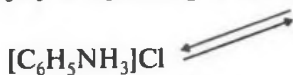
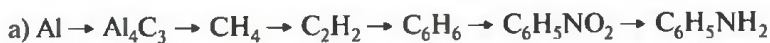
Теперь можно дать определение органической химии, которое более точно отражает специфику данной науки.

**Органическая химия — это химия углеводов и их производных.**



## ? Задание

Осуществите следующие превращения:



Укажите условия протекания реакций, назовите все вещества.

## ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

При проведении предлагаемых практических работ по органической химии необходимо выполнять все правила техники безопасности, которые вы изучили ранее (обязательно повторите их). Кроме того нужно иметь в виду, что практически *все органические соединения горючи*, а их *пары взрывоопасны*. Большинство органических веществ *обладают запахом*. Дурнопахнущие и слезоточивые вещества надо сливать в специально отведенную стеклянную посуду, снабженную пробками. *Выливать токсичные и дурнопахнущие вещества в канализацию категорически запрещается*. Все работы, при проведении которых может произойти загрязнение воздуха, должны выполняться только в вытяжном шкафу.

Запомните: экспериментальная работа с органическими веществами сопряжена с опасностью получения термических и химических ожогов.

*Термические ожоги* обычно являются следствием неумелого или неосторожного обращения с легковоспламеняющимися веществами или нагретыми до высокой температуры предметами. (Повторите правила работы с нагревательными приборами и горячей посудой.) К особенно тяжелым последствиям может привести воспламенение органических веществ, так как при этом ожог может сопровождаться отравлением воспламенившимся веществом, а возникший пожар — принести значительный материальный ущерб. Поэтому каждый работающий должен знать, какие из используемых веществ являются легковоспламеняющимися и какие меры надо принимать, чтобы избежать их воспламенения. Наиболее распространенные легковоспламеняющиеся вещества, с которыми вы можете столкнуться не только в лаборатории, но и в повседневной жизни, это *диэтиловый эфир, гексан, бензол, метиловый и этиловый спирты, ацетон*.

Посуда, в которой находится легковоспламеняющаяся жидкость, должна быть обязательно закрыта (не слишком плотно) корковой пробкой и находиться вдали от зажженных газовых горелок и спиртовки. *Категорически запрещается выливать легковоспламеняющиеся жидкости в раковины, ведра, мусорные ящики и урны*. Вблизи открытой

посуды с легковоспламеняющимися жидкостями запрещается подключать электроприборы к клеммам, находящимся под током, так как от электрической искры может возникнуть пожар.

## Работа 1. Определение качественного состава органических веществ

### Опыт 1. Качественное определение углерода и водорода

Наличие углерода и водорода в органическом соединении можно установить по продуктам его окисления или разложения.

1. Зажгите спиртовку или парафиновую свечу. Подержите 2—3 с над пламенем сухой стакан в перевернутом положении. Почему запотел стакан?

Смочите стакан раствором гидроксида кальция (известковой водой) и снова в таком же положении подержите над пламенем. Объясните причину появления белых пятен на стенках стакана.

На основании обнаружения воды и оксида углерода(IV) сделайте вывод о качественном составе сгоревшего вещества. Составьте уравнение реакции горения парафина, приняв, что в его составе есть алкан, содержащий 18 атомов углерода.

2. В сухую пробирку поместите 0,5—1 г оксида меди(II) и пропитайте его 5—6 каплями вазелинового масла или керосина. Если для опыта взят парафин (0,1 г), тогда пробирку нагрейте до плавления парафина и затем встряхните, чтобы вещества хорошо перемешались. Пробирку со смесью закрепите в штативе в горизонтальном положении и закройте ее пробкой с газоотводной трубкой (рис. 70). Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с известковой водой. Пробирку со смесью *осторожно* нагрейте. Через несколько секунд через известковую воду начнут пробуживать пузырьки газа.

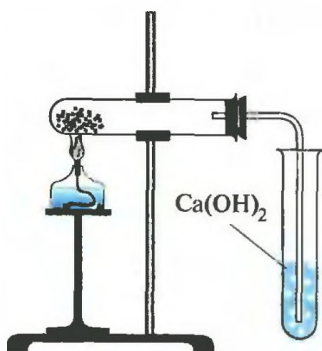


Рис. 70. Прибор для качественного определения углерода и водорода в углеводороде

и закройте ее пробкой с газоотводной трубкой (рис. 70). Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с известковой водой. Пробирку со смесью *осторожно* нагрейте. Через несколько секунд через известковую воду начнут пробуживать пузырьки газа.

Отметьте, какие изменения при этом происходят с известковой водой (напишите уравнение реакции) и с оксидом меди(II), что выделяется на стенках нагреваемой пробирки.

После изменения окраски оксида меди(II) выньте конец газоотводной трубки из пробирки с раствором

(почему это надо сделать?) и прекратите нагревание. Дождитесь, пока пробирка остынет, затем извлеките продукт реакции. Во что превратился оксид меди(II) при окислении углеводов?

На основании проведенного опыта сделайте вывод о качественном составе взятых для исследования углеводов. Составьте уравнение реакции полного окисления оксидом меди(II) алкана, в состав молекулы которого входят 10 атомов углерода.

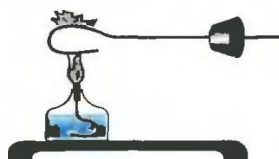
- Коэффициенты подберите методом электронного баланса,
- укажите, какое вещество является окислителем, а какое — восстановителем.

Концентрированная серная кислота вызывает обугливание некоторых органических веществ. Укажите, какие это могут быть вещества. Какие химические элементы в их составе можно обнаружить этим способом? Приведите примеры обугливания веществ в повседневной жизни.

### **Опыт 2. Качественное определение хлора**

Определение наличия хлора в органическом соединении основано на окрашивании пламени в зеленый цвет хлоридами меди, которые образуются при взаимодействии оксида меди(II) с продуктами разрушения и сгорания органического вещества, содержащего хлор.

1. Для проведения опыта один конец медной проволоки загните кольцом, а другой вставьте в пробку (рис. 71). Держась за пробку, прокалите проволоку в пламени до прекращения его окрашивания. Остывшую проволоку опустите в небольшую порцию исследуемого вещества, например тетрахлорметана или другого органического соединения, содержащего хлор. Затем вновь внесите кольцо в пламя спиртовки. Отметьте зеленое окрашивание пламени.



**Рис. 71.** Качественное определение хлора в органическом веществе

2. Получите у учителя три пробирки с неизвестными органическими веществами. Определите, в какой из них содержится хлорсодержащее органическое вещество.

## **Работа 2. Спирты**

### **Опыт 1. Окисление спиртов оксидом меди(II)**

В пробирку налейте около 1 см<sup>3</sup> этилового спирта. Хорошо очищенную медную проволоку сверните кольцом, другой конец

проволоки вставьте в пробку. Держась за пробку, прокалите кольцо в пламени спиртовки. Раскаленную проволоку, покрытую оксидом меди(II) (черного цвета), опустите в пробирку с этанолом. Что вы наблюдаете? Отметьте запах образовавшегося продукта и составьте уравнение реакции.

### **Опыт 2. Свойства глицерина**

1. Налейте в пробирку 1 см<sup>3</sup> глицерина, добавьте столько же воды и перемешайте содержимое пробирки. Сделайте вывод о растворимости глицерина в воде.

2. На лист фильтровальной бумаги нанесите 2—3 капли глицерина и отдельно 2—3 капли этанола. Наблюдайте время от времени, какая жидкость быстрее испарится. Объясните результаты опыта.

3. В пробирку налейте 1—2 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия и добавьте несколько капель раствора сульфата меди(II). Напишите молекулярное и сокращенное ионно-молекулярное уравнения этой реакции.

К образовавшемуся осадку добавьте немного глицерина и перемешайте смесь стеклянной палочкой. Отметьте, какие изменения произошли. Сделайте вывод. Напишите уравнение реакции глицерина с гидроксидом меди(II).

4. Определите, в какой из выданных вам двух пробирок находится этанол, а в какой — глицерин. Напишите уравнения реакций.

## **Работа 3. Свойства предельных монокарбоновых кислот**

### **Опыт 1. Свойства уксусной кислоты**

Разбавленную уксусную кислоту налейте в четыре пробирки. В первую пробирку внесите 1—2 капли лакмуса (отметьте цвет индикатора), затем нейтрализуйте кислоту раствором щелочи. Во вторую добавьте немного порошка магния, в третью — оксида меди(II), а в четвертую — карбоната натрия.

Составьте полные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения проведенных реакций. Сделайте вывод.

### **Опыт 2. Гидролиз ацетата натрия**

В пробирку налейте 1—2 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 1—2 капли раствора фенолфталеина, затем добавьте 1—2 кристаллика ацетата натрия. Раствор встряхните для ускорения растворения соли.

По изменению окраски фенолфталеина сделайте вывод о реакции среды в растворе ацетата натрия. Напишите сокращенное ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этой соли. Сделайте вывод о силе уксусной кислоты.

### **Опыт 3. Качественная реакция на ацетат-ион $\text{CH}_3\text{COO}^-$**

Налейте в пробирку 1—2 см<sup>3</sup> раствора ацетата натрия и добавьте 2—3 капли раствора хлорида железа(III). Отметьте цвет образовавшегося продукта реакции.

Укажите, какие свойства уксусной кислоты аналогичны соответствующим свойствам минеральных кислот.

### **Опыт 4. Качественная реакция на муравьиную кислоту**

Проверьте, окисляется ли муравьиная кислота аммиачным раствором оксида серебра (реакция «серебряного зеркала») или гидроксидом меди(II).

Составьте уравнение реакции.

### **Опыт 5. Распознавание веществ**

Одним реактивом определите, в какой из выданных вам трех пробирок находятся глицерин, уксусная кислота, муравьиная кислота.

## **Работа 4. Решение экспериментальных задач**

**Задание 1.** Выданы пробирки с: а) растительным маслом; б) веретенным маслом (нефтепродукт).

Проведите исследование по плану: а) изучение физических свойств (цвет, запах, растворимость в воде и органических растворителях); б) доказательство принадлежности вещества к органическим соединениям; в) установление класса соединений (алкан, жир).

**Задание 2.** Исходя из этанола, получите одно из следующих веществ: а) простой эфир; б) сложный эфир; в) этилен; г) ацетальдегид. Составьте уравнения химических реакций, укажите условия их протекания. Отметьте, как вы установили наличие полученных веществ.

**Задание 3.** Выданы пробирки с: а) этиловым спиртом; б) раствором этиленгликоля; в) раствором уксусной кислоты; г) раствором ацетата натрия. Определите химическим способом каждое из указанных веществ.



## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГЛЮКОЗЫ

### *Опыт 1. Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди(II)*

1. Налейте в пробирку  $2\text{ см}^3$  раствора гидроксида натрия и прибавьте не более трех капель раствора сульфата меди(II). К свежеприготовленному гидроксиду меди(II) добавьте  $1\text{ см}^3$  раствора глюкозы. Встряхните смесь. Что вы наблюдаете? Что доказывает данный опыт? Какие соединения вступают в аналогичную реакцию?

2. Нагрейте содержимое пробирки. Какие изменения вы наблюдаете? О чем они свидетельствуют? Какие вещества при нагревании с гидроксидом меди(II) ведут себя аналогичным образом? Составьте уравнение реакции глюкозы с гидроксидом меди(II) при нагревании. Сделайте вывод о строении глюкозы.

### *Опыт 2. Реакция «серебряного зеркала»*

В чистую пробирку налейте  $0,5\text{—}1\text{ см}^3$  аммиачного раствора оксида серебра, прилейте  $0,5\text{—}1\text{ см}^3$  раствора глюкозы и нагрейте смесь на слабом пламени или кипящей водяной бане. Как только заметите «зеркало», прекратите нагревание. Составьте уравнение реакции.

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ САХАРОЗЫ

### *Опыт 3. Взаимодействие сахарозы с гидроксидом меди(II)*

Проведите опыт, аналогичный опыту 1, взяв вместо глюкозы раствор сахарозы (сахара). Какие изменения раствора происходят? Наблюдается ли выделение красного осадка при нагревании смеси? Что доказывает данный опыт?

### *Опыт 4. Гидролиз сахарозы*

В пробирку, содержащую  $1\text{—}2\text{ см}^3$  раствора сахарозы, добавьте  $1\text{—}2\text{ см}^3$  раствора серной кислоты и кипятите смесь несколько минут.

После охлаждения добавьте к содержимому пробирки  $0,5\text{—}1\text{ см}^3$  раствора сульфата меди(II) и приливайте избыток раствора гидроксида натрия до появления интенсивного синего окрашивания. После этого нагрейте содержимое пробирки до появления красного осадка.

Объясните результаты опыта, ответив на вопросы:

1. Что происходит с сахарозой под влиянием раствора кислоты?

2. Наличие каких функциональных групп вы обнаружили при проведении опыта?

Объяснения подтвердите, составив уравнения реакций.

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КРАХМАЛА

### Опыт 5. Приготовление крахмального клейстера

Насыпьте в пробирку немного крахмала, прилейте воды и хорошо взболтайте. Что можно сказать о растворимости крахмала в воде при комнатной температуре?

Вылейте смесь *медленно при помешивании* в заранее подготовленную в стаканчике горячую воду и прокипятите ее. Полученный коллоидный раствор — крахмальный клейстер используйте для проведения следующих опытов.

### Опыт 6. Качественная реакция на крахмал

1. К 0,5—1 см<sup>3</sup> крахмального клейстера в пробирке добавьте каплю спиртового раствора иода. Что вы наблюдаете?

2. Нагрейте полученную смесь крахмального клейстера с иодом. Какие изменения происходят? Восстанавливается ли прежняя окраска при охлаждении?

Объясните наблюдаемое явление.

3. Нанесите несколько капель спиртового раствора иода на кусочек хлеба и на срез клубня картофеля. Что вы наблюдаете?

### Опыт 7. Гидролиз крахмала

1. Нагрейте в пробирке крахмальный клейстер со свежеприготовленным гидроксидом меди(II). Восстанавливается ли гидроксид меди(II) крахмалом?

2. К 2—3 см<sup>3</sup> крахмального клейстера добавьте 0,5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты и кипятите смесь 2—3 мин, взбалтывая при этом жидкость. Остудите содержимое пробирки и разделите его на две части.

К одной части добавьте 2—3 капли раствора иода. Появляется ли синяя окраска?

Вторую порцию используйте для доказательства наличия полученной в результате гидролиза глюкозы.

Объясните наблюдаемые явления и составьте уравнения химических реакций.

## Работа 6. Решение экспериментальных задач

**Задание 1.** Докажите опытным путем, что в спелых фруктах содержится глюкоза.

**Задание 2.** Докажите опытным путем, что сырой картофель, хлеб (белый), крупы (рис, манка) содержат крахмал.

**Задание 3.** Докажите опытным путем, что в состав глюкозы входят углерод и водород.

**Задание 4.** В состав меда входят глюкоза и фруктоза. Докажите наличие глюкозы в растворе меда.

**Задание 5.** В четырех пробирках находятся растворы крахмала, сахарозы, глюкозы и глицерина. Определите каждое вещество с помощью качественных реакций.

**Задание 6.** К  $1\text{ см}^3$  молока прилейте  $2,5\text{ см}^3$  дистиллированной воды и  $0,5\text{ см}^3$  раствора уксусной кислоты (1 : 1). Смесь взболтайте и дайте ей постоять. Образовавшийся осадок выделите фильтрованием. Докажите, что на фильтре белок казеин.

**Задание 7.** В двух пробирках находятся растворы белка и глюкозы, в третьей — растительное масло. Определите химическим способом каждое из указанных веществ.

## Работа 7. Волокна

### Опыт 1. Изучение свойств синтетического волокна

1. Тигельными щипцами внесите образец капронового волокна (изделия из капрона) в пламя спиртовки, затем поднесите влажную красную лакмусовую бумажку к выделяющимся газам. Отметьте цвет лакмусовой бумажки.

2. Поместите немного капронового волокна в фарфоровую чашку и нагрейте ее. Когда волокно расплавится, прикоснитесь к нему стеклянной палочкой и, отведя ее в сторону, вытяните тонкую капроновую нить. Опыт повторите несколько раз. Какое свойство полимера проявилось в этом опыте?

3. В четыре пробирки поместите кусочки капронового волокна. В первую пробирку прилейте раствор азотной кислоты, во вторую — серной кислоты, в третью — гидроксида натрия, а в четвертую — ацетон. Осторожно встряхните содержимое пробирок. Что вы наблюдаете? Сделайте вывод об отношении капрона к различным веществам.

4. Проведите аналогичные опыты с лавсаном. Как можно отличить лавсан от капрона? Как на практике вы отличите капроновые ткани от тканей из лавсана?

### **Опыт 2. Распознавание волокон**

Вам выданы пакетики (под номерами), в которых содержатся образцы волокон. Пользуясь приведенными в табл. 23 (см. приложения) сведениями о волокнах, определите содержимое каждого пакета.

## **ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИЗА ВОЛОКОН**

1. Распознавание волокон начните с их сжигания, которое проведите несколько раз. При этом проследите:

- а) с какой скоростью происходит горение;
- б) каков запах продуктов горения;
- в) какой характер имеет остаток после сгорания.

Этим опытом вы установите принадлежность волокна к определенной группе: целлюлозным, белковым, синтетическим.

2. Отметьте действие продуктов горения или разложения на индикатор.

3. Проверьте действие на волокна кислот, щелочей и ацетона.

## **Работа 8. Полимеры**

### **Опыт 1. Свойства полиэтилена**

1. Исследуйте физические свойства полиэтилена (кусочек полиэтиленовой пробки, крышки и т. д.): а) внешний вид; б) плотность (легче или тяжелее воды); в) действие органических растворителей; г) отношение к нагреванию. Установите, можно ли из расплава вытянуть нить.

2. Исследуйте химические свойства полиэтилена: а) поведение в пламени спиртовки (горючесть, цвет пламени, образуется ли копоть при горении, продолжает ли гореть вне пламени, обладают ли продукты горения запахом); б) стойкость по отношению к растворам кислот и щелочей.

Сделайте вывод о физических и химических свойствах полиэтилена на основе проведенных опытов.

### **Опыт 2. Определение хлора в поливинилхлориде**

1. Внесите кусочек поливинилхлорида в пламя, обратите внимание на запах продуктов горения и цвет пламени.

2. Поместите несколько кусочков поливинилхлорида в пробирку, закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, которую опустите в другую пробирку с 1 см<sup>3</sup> раствора нитрата серебра. Конец газоотводной трубки держите на расстоянии 0,5—1,0 см

от поверхности раствора. Содержимое первой пробирки сильно нагрейте.

Как можно отличить поливинилхлорид от полиэтилена по характеру горения? Почему образовался белый осадок при пропускании продуктов разложения поливинилхлорида через раствор нитрата серебра?

### ***Опыт 3. Распознавание полимеров***

В разных пакетиках под номерами содержатся образцы полимеров. Пользуясь приведенными в табл. 24 (см. приложения) данными, определите содержимое каждого пакетика.

Таблица 23

## Распознавание волокон

Волокно, состав	Характер горения	Действие продуктов разложения или горения на индикаторы и другие вещества	Действие кислот и щелочей при обычных условиях		
			$\text{HNO}_3$ ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ )	$\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ )	$\text{NaOH}$ (10%)
1	2	3	4	5	6
<b>Природные (натуральные) волокна</b>					
<i>Хлопковое</i> (хлопчатобумажная ткань) $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$	Горит быстро с запахом жженой бумаги. Остается серый пепел	Окрашивают лаковую бумажку в красный цвет	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется	Набухает, не растворяясь
<i>Шерстяное, шелковое</i> Состоят из белка — остатков аминокислот, соединенных пептидными связями —CO—NH—	Горят медленно с запахом жженных перьев, образуя хрупкий шарик черного цвета, растирающийся в порошок	Окрашивают лаковую бумажку в синий цвет	Набухают и окрашиваются в желтый цвет	Разрушаются	Разрушаются



1	2	3	4	5	6
<b>Искусственные волокна</b>					
<b>Вискозное</b> $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$	Горит быстро с запахом жженой бумаги. Остаются следы золы	Окрашивают лакмусовую бумажку в красный цвет	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется, образуя красно-коричневый раствор	Сильно набухает и растворяется
<b>Ацетатное</b> $\left[ (\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2) \begin{array}{l} \diagup \text{OSOCCH}_3 \\ \diagdown \text{OSOCCH}_3 \end{array} \right]_n$ $\left[ (\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2) \begin{array}{l} \diagup \text{OSOCCH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \right]_n$	Горит быстро, образуя нехрупкий шарик темно-бурого цвета. Вне пламени не горит	Окрашивают лакмусовую бумажку в красный цвет	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется	Омыляется, принимая желтоватый оттенок, и растворяется
<b>Синтетические волокна</b>					
<b>Капрон</b> $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}- \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	Плавится, образуя твердый блестящий шарик темного цвета; при горении распространяется неприятный запах	Окрашивают лакмусовую бумажку в синий цвет	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Не растворяется

Окончание табл. 23

1	2	3	4	5	6
<b>Лавсан</b> $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{O}- \end{array} \right]_n$	Плавится, затем горит коптящим пламенем с образованием твердого блестящего шарика темного цвета	Не изменяют цвет лакмуса, на стенках пробирки, в которой происходит разложение, образуется желтое кольцо	Не растворяется	Растворяется	Не растворяется
<b>Нитрон</b> $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$	Горит, образуя темный рыхлый неблестящий шарик	Окрашивают лакмусовую бумажку в синий цвет	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется, при кипячении краснеет
<b>Хлорин</b> $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Горит небольшим коптящим пламенем, образуя черный хрупкий шарик. Вне пламени не горит. При горении распространяет острый запах	Окрашивают лакмусовую бумажку в красный цвет, дают осадок с $\text{AgNO}_3$	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется

## Распознавание полимеров

Полимер, состав	Внешние признаки	Отношение к нагреванию	Характер горения	Действие продуктов разложения или горения на индикаторы и другие вещества
1	2	3	4	6
<b>Полиэтилен</b> $[-CH_2-CH_2-]_n$	Полупрозрачный, эластичный, на ощупь жирный	Размягчается, из расплава можно вытянуть нить	Горит синеватым пламенем, распространяя запах горящей свечи; продолжает гореть вне пламени	Не обесцвечивают растворы бромной воды и перманганата калия
<b>Поливинилхлорид</b> $[-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{CH}}-]_n$	Относительно мягкий, при понижении температуры становится твердым и хрупким, цвет различный	Быстро размягчается	Горит коптящим пламенем, выделяя хлороводород; вне пламени не горит	Окрашивают лакмусовую бумажку в красный цвет; с раствором $AgNO_3$ образуют белый осадок
<b>Полистирол</b> $[-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{ }{CH}}-]_n$	Может быть прозрачным и непрозрачным, твердый, хрупкий	Размягчается, из расплава можно легко вытянуть нить	Горит коптящим пламенем, распространяя специфический запах; продолжает гореть вне пламени	Обесцвечивают растворы бромной воды и перманганата калия

Окончание табл. 24

1	2	3	4	6
<b>Феноло-формальдегидная смола</b> $[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CH}_2-]_n$	Твердая, хрупкая, окрашена в темные цвета от коричневого до черного	При сильном нагревании разлагается	Трудно загорается, распространяя запах фенола; вне пламени постепенно гаснет	Продукты разложения не исследуются
<b>Полиметилметакрилат</b> $[-\underset{COOCH_3}{\underset{ }{C}}(\text{CH}_3)-CH_2-]_n$	Твердый, прозрачный, может быть окрашен в разные цвета	Размягчается, но нити из расплава не вытягиваются	Горит желтоватым пламенем с синей каймой и характерным потрескиванием, распространяя эфирный запах	Обесцвечивают растворы бромной воды и перманганата калия

## Качественные реакции на органические вещества\*

Вещества	Реагенты	Наблюдаемые признаки
1	2	3
Алкены, алкадиены и алкины	$\text{Br}_2$ (p-p) $\text{KMnO}_4$ (p-p)	Обесцвечивание Обесцвечивание
Алкины $\text{CH}\equiv\text{CH}$ или $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{Ag}_2\text{O}$ ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) $\text{CuCl}$ ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	Бледно-желтый осадок $\text{Ag}_2\text{C}_2$ Красный осадок $\text{Cu}_2\text{C}_2$
Толуол	$\text{KMnO}_4$ (p-p) (кислотная среда)	Обесцвечивание (при нагревании)
Спирты: одноатомные	$\text{CuO}$ (раскаленная медная проволока, покрытая $\text{CuO}$ )	Медный блеск ( $\text{Cu}$ ) и запах альдегида
многоатомные	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (свеже- приготовленный)	Ярко-синий раствор
Фенол	$\text{Br}_2$ (p-p)  $\text{FeCl}_3$ (p-p)	Бледно-желтый осадок 2,4,6-трибромфенола  Раствор фиолетового цвета
Альдегиды	$\text{Ag}_2\text{O}$ ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	Реакция «серебряного зеркала» (при нагревании)
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (свежепри- готовленный)	Красный осадок $\text{Cu}_2\text{O}$ (при нагревании)
Карбоновые кислоты	индикатор (лакмус)	Розовый (красный) раствор
уксусная	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (p-p) $\text{FeCl}_3$ (p-p) —	Выделение газа $\text{CO}_2$  Красный раствор Характерный запах уксуса
муравьиная	$\text{Ag}_2\text{O}$ ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	Реакция «серебряного зеркала» (при нагревании)
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (свеже- приготовленный)	Красный осадок $\text{Cu}_2\text{O}$ (при нагревании)
олеиновая кислота	$\text{Br}_2$ (p-p) $\text{KMnO}_4$ (p-p)	Обесцвечивание Обесцвечивание

\* Уравнения реакций смотрите в соответствующих разделах учебника.

1	2	3
Раствор мыла	Раствор кислоты	Белые хлопья жирных кислот
Углеводы: глюкоза	$\text{Ag}_2\text{O} (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (свеже- приготовленный)	Реакция «серебряного зеркала» (при нагревании)  а) на холоду ярко-синий раствор глюконата меди(II) б) при нагревании красный осадок $\text{Cu}_2\text{O}$
фруктоза	$\text{Ag}_2\text{O} (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (свеже- приготовленный)	Не реагирует  Ярко-синий раствор, не изме- няющийся при нагревании
сахароза	$\text{Ag}_2\text{O} (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ Раствор кислоты (при нагревании)	Не реагирует. Образовавшаяся в результате гидролиза глюкоза дает реак- цию «серебряного зеркала» (при нагревании)
крахмал	$\text{I}_2$ (p-p)	Синее окрашивание
Анилин	$\text{Br}_2$ (p-p)	Белый осадок 2,4,6-триброманилина
Белок	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде $\text{HNO}_3$ (конц.) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (p-p)	Фиолетовый раствор  Желтое окрашивание  Черный осадок

## Названия и формулы некоторых органических соединений и радикалов

Названия		Формула
тривиальные	международные	
1	2	3
Аланин	2-Аминопропановая ( $\alpha$ -аминопропионо- вая) кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Аллен	Пропадиен	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$
Аллил	Пропенил	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$
Альдегид: муравьиный (фор- мальдегид)	Метаналь	$\text{H} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$
— уксусный (ацетальдегид)	Этаналь	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$
Амил	Пентил	$\text{C}_5\text{H}_{11} -$
Анилин	Фениламин	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$
Ацетон	Пропанон (диметилкетон)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$
Болотный (руднич- ный) газ, метан	Метан	$\text{CH}_4$
Валин	2-Аmino-3-метилбу- тановая ( $\alpha$ -амино- изовалериановая) кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Винил	Этенил	$\text{CH}_2 = \text{CH} -$
Глицерин	Пропантриол-1,2,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$



1	2	3
Глицин (гликокол)	Аминоэтановая (аминоуксусная) кислота	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Глутаминовая кислота	2-Аминопентандио- вая ( $\alpha$ -аминоглутаро- вая) кислота	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Дивинил	Бутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Изопрен	2-Метилбутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Кислота: — акриловая	Пропеновая кислота	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
— валериановая	Пентановая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$
— масляная	Бутановая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
— метакриловая	2-Метилпропеновая кислота	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOH}$
— муравьиная	Метановая кислота	$\text{HCOOH}$
— пальмитиновая	Гексадекановая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
— пикриновая	2,4,6-Тринитрофенол	
— пропионовая	Пропановая кислота	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$



1	2	3
— стеариновая	Октадекановая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
— уксусная	Этановая кислота	$\text{CH}_3-\text{COOH}$
— карболовая	Фенол (гидроксibenзол)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
Ксилол	Диметилбензол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$
Кумол	Изопропилбензол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Лизин	2,6-Диаминогексановая ( $\alpha$ , $\epsilon$ -диаминокапроновая) кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{COOH} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$
Спирт: — амиловый	Пентанол	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{OH}$
— бензиловый	Фенилметанол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$
— винный (этиловый)	Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$
— древесный (метиловый)	Метанол	$\text{CH}_3-\text{OH}$
Стирол	Винилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$
Толуол	Метилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$

1	2	3
Уксусная соль	Ацетат кальция	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Хлоропрен	2-Хлорбутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$
Хлороформ	Трихлорметан	$\text{CHCl}_3$
Четыреххлористый углерод	Тетрахлорметан	$\text{CCl}_4$
Этиленгликоль	Этандиол-1,2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Этиленоксид	Эпоксизтан	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$

- Артеменко А. И. Органическая химия и человек (теоретические основы, углубленный курс). — М.: Просвещение, 2000.
- Габриелян О. С., Маскаев Ф. Н. и др. Учебник по химии для 10 класса. — М.: Дрофа, 2000.
- Голубева Р. М., Алферова Е. А., Раткевич Е. Ю. и др. Открой для себя мир химии. — Т. 2. — М.: Экомир, 2002.
- Егоров А. С., Дионисьев В. Д. и др. Химия (пособие-репетитор). — Ростов-на-Дону: Феникс, 1996.
- Еремин В. В. Органическая химия (пособие для учащихся 10—11 классов). — М.: Экзамен, 1998.
- Гузей Л. С., Суровцева Р. П., Лысова Г. Г. Учебник по химии для 11 класса. — М.: Дрофа, 1999.
- Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т. 1, 2. — М.: Мир, 1978.
- Потапов В. М., Хомченко Г. Н. Химия (учебник для учащихся техникумов нехимических специальностей). — М.: Высшая школа, 1982.
- Оганесян Э. Т. Руководство по химии поступающим в вузы. — М.: Высшая школа, 1994.
- Пузаков С. А., Попков В. А. Пособие для поступающих в вузы. — М.: Высшая школа, 1999.
- Рэмсден Э. Н. Начала современной химии. — М.: Химия, 1989.
- Рудзитис Г. Е., Фельдман Ф. Г. Учебники по химии для 10, 11 классов. — М.: Просвещение, 1990—2000.
- Терней А. Современная органическая химия. — Т. 1, 2. — М.: Мир, 1981.
- Потапов В. М., Чертков И. Н. Строение и свойство органических веществ (учебное пособие для учащихся). — М.: Просвещение, 1984.
- Химия. Справочные материалы / Под ред. Ю. Д. Третьякова. — М.: Просвещение, 1984.
- Хомченко Г. П. Химия для поступающих в вузы. — М.: Высшая школа, 1993.
- Цветков Л. А. Учебник по органической химии. — М.: Просвещение, 1988.
- Чертков И. Н. Методика формирования у учащихся основных понятий органической химии. — М.: Просвещение, 1991.
- Чертков И. Н., Иванова Р. Г. Учебник по химии для 11 класса. — М.: Просвещение, 2002.

# Предметный указатель

## А

Азеотропная смесь 155  
Аланин 243  
Алкадиены 79  
Алкалоиды 290  
Алканы 21, 27  
Алкены 60, 62  
Алкилирование 115  
Алкины 88, 90  
Альдегиды 173  
Амиды карбоновых кислот 197  
Амилоза 271  
Амилопектин 271  
Аминокислоты 241  
Амины 229  
Ангидриды карбоновых кислот 196  
Анилин 236  
Арены 107  
Аспирин 212  
Ацетальдегид 174  
Ацетаты целлюлозы 275  
Ацетилен 88  
Ацетилениды 96  
Ацетон 176

## Б

Белки 250  
    глобулярные 253  
    фибриллярные 253  
Бензил 111  
Бензол 108  
Бифункциональные соединения 241

Брожение 263  
Бутадиен-1,3 81

## В

Винил 66  
Винилбензол 125  
Витамины 302  
Волокна 278  
    ацетатные 279  
    натуральные 279  
    природные 279  
    синтетические 279  
    химические 279  
Вулканизация 86

## Г

Газойль 135  
Галогенангидриды карбоновых кислот 196  
Галогенирование 40, 72  
Галогенопроизводные 40  
Гетероциклические соединения 284  
Гидрирование 51  
Гидрогалогенирование 67  
Гидрогенизация 51  
Гликоген 273  
Гликозидная связь 267  
Гликозидный гидроксил 260  
Гликокол 243  
Гликоли 149  
Глицерин 164

Глюкоза 258  
Гомологи 26  
Гомологическая разность 27  
Гомологический ряд 27  
Гормоны 306  
Группы  
    альдегидная 173  
    гидроксильная 148  
    карбоксильная 188  
    карбонильная 173

## Д

Дегалогенирование 78  
Дегидратация 77, 157  
Дегидрирование 48  
Дезоксирибонуклеиновые кислоты 295  
Декарбоксилирование 52  
Декстрины 272  
Денатурация белков 254  
Дивинил 82  
Диеновые углеводороды 80  
Диметилкетон 175  
Дисахариды 258, 266

## Ж

Жиры 6, 219

## И

Изомерия 14, 64  
Изомеры 14  
    поворотные 34

пространственные 82  
структурные 31  
Изопрен 82  
Изопропилбензол  
115, 171  
Индуктивный эффект  
41  
Инсулин 251

## К

Каменноугольная  
смола 140  
Карбамид 6, 198  
Карбкатион 69  
Карбоновые кислоты  
188  
Каучуки 85  
бутадиен-стироль-  
ный 122  
натуральный 85  
синтетический 87  
Кетоны 175  
Кислота(ы)  
акриловая 209  
аминоуксусная 245  
аскорбиновая 303  
бензойная 119, 211  
бутановая 190  
дикарбоновые 207  
карболовая 169  
линолевая 211  
линоленовая 211  
масляная 192, 220  
метакриловая 209  
метановая 190  
молочная 263  
муравьиная 189  
нуклеиновые 292  
олеиновая 210  
пикриновая 170  
пропенная 209  
салициловая 211  
уксусная 6, 189  
щавелевая 207  
этановая 191  
Клетчатка 270

Коксование 139  
Коксовый газ 140  
Коллаген 305  
Комплементарные  
основания 298  
Конформации 34  
Крахмал 270  
Крекинг 48, 76, 136  
Ксилол 111  
Кумол 115, 171

## Л

Лактоза 266, 268  
Лекарственные препа-  
раты 307  
Лигроин 135

## М

Майонез 224  
Макромолекула 73  
Мальтоза 266  
Маргарин 224  
Мезомерный эффект  
145  
Метан 21  
Метаналь 174  
Метанол 150  
Метилбензол 111  
Механизм реакции 19  
Мономер 73, 314  
Моносахариды 258  
Мочевина 6  
Мыла 223, 225

## Н

Насыщенные углево-  
дороды 39  
Нераздельнокипящие  
смеси 155  
Нефтепродукты 134  
Нефть 13  
Нитробензол 113  
Нитрование 44  
Нуклеотид 296  
Нуклеофилы 69

## О

Октановое число 136  
Олифы 223  
Омыление 217, 222  
*Орто-, мета-, пара-*  
положения 111

## П

Пептиды 246  
Перегонка 134  
Пиридин 288  
Пиридиновые основа-  
ния 289  
Пиримидин 291  
Пиримидиновые ос-  
нования 292, 294  
Пиролиз 47  
Пиррол 285  
Поливинилхлорид  
(ПВХ) 94, 331  
Поликонденсация 182  
Полимеризация 73  
Полимеры 314  
Полимеры 314  
Полисахариды 270  
Полихлорвинил 94,  
147  
Полиэтилен 73, 314  
Правило  
Зайцева 77  
Марковникова 69  
ориентации 311  
Предельные одно-  
атомные спирты 147  
Предельные углеводо-  
роды 21  
Пурин 293

## Р

Радикалы 19  
свободные 19  
Растительные масла  
223  
Реакции(я)  
биуретовая 254  
брожения 263

Вагнера 74  
Вюрца 51  
дегидратации 155  
Дюма 52  
замещения 39  
Зинина 237  
изомеризации 48  
ионные 19  
конденсации 246  
Коновалова 45  
ксантопротеиновая 254  
Кучерова 94  
Лебедева 82  
отщепления 20, 76  
поликонденсации 182  
полимеризации 73  
радикальные 19  
«серебряного зеркала» 180  
Фриделя — Крафтса 115  
элиминирования 20, 76  
этерификации 156  
Резина 88  
Ректификация 135  
Риформинг 137

## С

Сахароза 266  
Сложные эфиры 214  
Сопряжения 81  
Сополимеризация 122, 316  
Спирт(ы) 148  
аллиловый 148  
бензиловый 172  
винный 162  
вторичные 149  
древесный 161  
метиловый 150

многоатомные 149, 163  
первичные 149  
предельные одноатомные 150  
третичные 149  
этиловый 150  
Степень сополимеризации 72, 314  
Стирол 120

## Т

Тиофен 319  
Толуол 111  
Трихлорметан 44

## У

Углеродородный радикал 29  
Углеводороды 21  
ароматические 100, 107  
ацетиленовые 60, 88  
диеновые 60, 80  
насыщенные 39  
ненасыщенные 60  
непредельные 21, 60  
предельные 19  
этиленовые 60  
Углеводы 257  
Укусный альдегид 94, 174

## Ф

Фенил 110  
Фениламин 231  
Фенол 167  
Феноло-формальдегидные смолы 171, 182  
Ферменты 301  
Формалин 185  
Формальдегид 174

Фреоны 147  
Фруктоза 258, 264  
Функциональная группа 142  
Фуран 319

## Х

Хлорангидриды карбоновых кислот 196  
Хлороформ 44

## Ц

Целлюлоза 274  
Циклоалканы 100  
Циклопарафины 100  
Цис-транс-изомерия 64

## Э

Электрофилы 69  
Элементарное звено 73, 314  
Элиминирование 20, 76  
Энзимы 301  
Эпоксизтан 75  
Эпоксизтан 75  
Этаналь 174  
Этандиол 164  
Этанол 150  
Этерификация 156  
Этиленгликоль 164  
Этиленоксид 343  
Этин 91  
Эфиры 213  
диэтиловый 214  
простые 213  
сложные 214  
Эффект  
индуктивный 41  
мезомерный 145  
пероксидный 71  
сопряжения 145



# Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ .....	5
§ 1. Предмет органической химии .....	5
§ 2. Особенности органических веществ .....	8
§ 3. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова .....	10
§ 4. Классификация реакций в органической химии .....	18

## **Раздел I**

### УГЛЕВОДОРОДЫ

<b>Глава 1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ</b> .....	21
§ 5. Электронное и пространственное строение алканов .....	21
§ 6. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия алканов .....	26
§ 7. Физические и химические свойства алканов .....	38
§ 8. Получение и применение предельных углеводородов .....	50
§ 9. Вывод химических формул .....	55
<b>Глава 2. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ</b> .....	60
§ 10. Алкены. Электронное и пространственное строение .....	60
§ 11. Гомологический ряд, изомерия и номенклатура алкенов .....	63
§ 12. Физические и химические свойства алкенов .....	67
§ 13. Получение и применение этиленовых углеводородов .....	76
§ 14. Алкадиены .....	79
§ 15. Отдельные представители алкадиенов .....	82
§ 16. Натуральный и синтетический каучуки .....	85
§ 17. Алкины. Электронное и пространственное строение ацетилена ....	88
§ 18. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия алкинов .....	91
§ 19. Физические и химические свойства алкинов .....	92
§ 20. Получение и применение алкинов .....	97
<b>Глава 3. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ</b> .....	100
§ 21. Циклоалканы .....	100
§ 22. Получение, свойства и применение циклоалканов .....	104

§ 23. Ароматические углеводороды (арены) .....	107
§ 24. Электронное и пространственное строение бензола .....	108
§ 25. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия аренов .....	110
§ 26. Физические и химические свойства бензола .....	112
§ 27. Химические свойства гомологов бензола .....	117
§ 28. Стирол .....	120
§ 29. Получение и применение бензола и его гомологов .....	123
§ 30. Сравнительная характеристика углеводородов и других водородных соединений неметаллов .....	126
§ 31. Связь строения углеводородов с их свойствами .....	130

## **Глава 4. ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ .....**

§ 32. Природный и попутный нефтяной газы .....	133
§ 33. Нефть и ее переработка .....	133
§ 34. Коксохимическое производство .....	139

## **Раздел II**

## **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ**

### **Глава 5. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ .....**

§ 35. Строение галогенопроизводных углеводородов .....	143
§ 36. Химические свойства, получение и применение алогенопроизводных .....	144

### **Глава 6. ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ .....**

§ 37. Классификация спиртов .....	148
§ 38. Номенклатура, изомерия и строение предельных одноатомных спиртов .....	150
§ 39. Физические и химические свойства спиртов .....	153
§ 40. Получение и применение спиртов .....	160
§ 41. Многоатомные спирты .....	163
§ 42. Фенолы .....	167
§ 43. Ароматические спирты .....	172

### **Глава 7. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ .....**

§ 44. Номенклатура и изомерия альдегидов .....	173
§ 45. Номенклатура и изомерия кетонов .....	175
§ 46. Электронное строение карбонильной группы .....	176
§ 47. Физические и химические свойства карбонильных соединений .....	178
§ 48. Получение и применение карбонильных соединений .....	184

<b>Глава 8. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ</b>	188
§ 49. Классификация карбоновых кислот	188
§ 50. Номенклатура, изомерия и строение предельных одноосновных карбоновых кислот	189
§ 51. Физические и химические свойства карбоновых кислот	192
§ 52. Получение и применение карбоновых кислот	202
§ 53. Двухосновные, непредельные и ароматические кислоты	207
§ 54. Сравнительная характеристика органических и неорганических кислот	213
<b>Глава 9. ЭФИРЫ</b>	213
§ 55. Простые эфиры	213
§ 56. Сложные эфиры карбоновых кислот	214
§ 57. Жиры	219
§ 58. Мыла и синтетические моющие средства	225
<b>Глава 10. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ</b>	225
§ 59. Нитросоединения	229
§ 60. Состав и классификация аминов	230
§ 61. Предельные алифатические амины	231
§ 62. Анилин	236
§ 63. Сравнительная характеристика органических и неорганических оснований	239

### **Раздел III**

## **БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

§ 64. Аминокислоты	241
§ 65. Белки	250
§ 66. Углеводы	257
§ 67. Моносахариды	258
§ 68. Дисахариды	266
§ 69. Полисахариды. Крахмал	270
§ 70. Полисахариды. Целлюлоза	274
§ 71. Искусственные и синтетические волокна	278

### **Раздел IV**

## **АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

§ 72. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом	285
§ 73. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом	288
§ 74. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами	291

§ 75. Конденсированные гетероциклические соединения .....	293
§ 76. Нуклеиновые кислоты .....	294

## **Раздел V**

### **БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА**

§ 77. Ферменты .....	301
§ 78. Витамины .....	302
§ 79. Гормоны .....	306
§ 80. Лекарственные препараты .....	307

## **Раздел VI**

### **ОБОБЩЕНИЕ ЗНАНИЙ ПО КУРСУ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

§ 81. Влияние строения молекул на свойства веществ. Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце .....	311
§ 82. Высокомолекулярные соединения (полимеры) .....	314
§ 83. Классификация органических соединений. ....	318
§ 84. Генетическая связь между классами органических соединений ...	321
 ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ .....	323
Приложения .....	333
Литература .....	344
Предметный указатель .....	345

Учебное издание

Новошинский Иван Иванович  
Новошинская Нина Степановна

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

11 класс

Учебник  
для общеобразовательных учреждений

Профильный уровень

2-е издание

Ответственный редактор *И. А. Костенчук*  
Технический редактор *Л. Б. Борисова*  
Корректор *Л. А. Буданцева*  
Компьютерное оформление *О. И. Колотова*

Санитарно-эпидемиологическое заключение  
№ 77.99.60.953.Д.001130.02.08  
от 13.02.08 выдано Федеральной службой по надзору  
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

Подписано в печать 09.06.08. Формат 60х90/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 22.  
Тираж 5000 экз. Заказ 10359

ООО «Торгово-издательский дом «Русское слово — РС».  
125009, Москва, ул. Тверская, д. 9/17, стр. 5.  
Тел.: (495) 969-24-54, 345-76-70.

Отпечатано в ОАО «Московские учебники и Картолитография».

ISBN 978-5-9932-0076-7 125252, Москва, ул. Зорге, 15.



