



Е. Н. Френкель

Повышенный
уровень сложности.
Средняя и старшая школа.
Лучшие методики обучения

Органическая ХИМИЯ Самоучитель

*Эффективная методика,
которая поможет
сдать экзамены
и понять химию*



Серия книг Е. Френкель — новое слово в самообразовании. Занимаюсь с учениками с совершенно разной подготовкой по методике автора уже несколько лет. Кому-то нужно было просто подтянуть знания, кому-то подготовиться к поступлению на химический факультет. И во всех случаях эта методика работает! Очень благодарен автору.

*Виталий, репетитор по химии,
Москва*

Пока что не встретила более понятных пособий по химии. Учусь в 11 классе, готовлюсь поступать в вуз. Нравится то, что в книгах очень много заданий и упражнений для самопроверки.

*Мария, школьница,
Воронеж*

Нужно было подтянуть сына по химии, так как этот предмет совсем никак ему не давался. У меня в школе тоже были сложности с освоением этого предмета. Хотелось наконец-то ее понять и помочь сыну. Могу с уверенностью сказать, что, какой бы ни была ваша подготовка, вы сможете понять и полюбить химию благодаря методике автора!

*Екатерина, домохозяйка,
Хабаровск*



Е. Н. Френкель

Органическая **ХИМИЯ** Самоучитель

Эффективная методика,
которая поможет сдать экзамены
и понять химию

Издательство
АСТ
Москва

УДК 54(075.4)
ББК 24я7
Ф86

*Все права защищены. Никакая часть
данной книги не может быть воспроизведена
в какой бы то ни было форме без письменного
разрешения владельцев авторских прав.*

Научный рецензент:

Френкель Ефим Эликович,
кандидат химических наук, профессор
(кафедра химии Вольского военного института
материального обеспечения)

Френкель, Евгения Николаевна.

Ф86 Органическая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию / Е. Н. Френкель. — Москва : Издательство АСТ, 2018. — 413, [1] с. — (Средняя и старшая школа. Лучшие методики обучения).

ISBN 978-5-17-092232-1

Самоучитель основан на методике, которую автор с успехом использует более 20 лет. С помощью этой методики множество школьников смогли поступить на химические факультеты и в медицинские вузы. Самоучитель особенно полезен ученикам 11 класса, которые повторяют органическую химию, а также тем, кто готовится к ЕГЭ по химии и хочет получить отличную оценку на экзаменах.

Встретившись со сложными вопросами, которые вызывают затруднения, вы сразу же получите помощь в виде комментариев, объяснений, примеров. В конце каждой главы приводятся проверочные задания и упражнения для закрепления материала.

Книга в доступной форме позволяет понять этот интересный и сложный предмет, а выпускникам — подготовиться к ЕГЭ.

Книга будет полезна родителям, которые заботятся об образовании детей, репетиторам, студентам и преподавателям и всем, кто хочет понимать химию, и, конечно же, всем школьникам.

ISBN 978-5-17-092232-1

© Френкель Е. Н., 2017
© ООО «Издательство АСТ», 2018

Оглавление

От автора	11
-----------------	----

РАЗДЕЛ 1. УГЛЕВОДОРОДЫ	14
-------------------------------------	-----------

Глава 1. Основные понятия органической химии	14
---	-----------

1.1. Предмет органической химии. Теория строения органических веществ	14
1.2. Особенности строения органических соединений	19
1.3. Классификация органических соединений	22
1.4. Формулы органических соединений	23
1.5. Изомерия	25
1.6. Гомологи	27
1.7. Названия углеводородов. Правила международной номенклатуры	29
Выводы по главе 1	36
Вопросы и упражнения к главе 1	37
Задания ЕГЭ	38

Глава 2. Алканы	39
------------------------------	-----------

2.1. Понятие об алканах	39
2.2. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	39
2.3. Строение молекул	40
2.4. Свойства алканов	42
2.5. Получение и применение алканов	48
2.6. Циклоалканы	50
2.7. Задачи по теме «Количественный состав смесей»	54
2.8. Задачи на установление формулы вещества	59
2.9. Задачи, в которых учитывается «выход» полученного вещества	67
Выводы по главе 2	68

Вопросы и упражнения к главе 2	69
Задания ЕГЭ	70
Глава 3. Алкены	76
3.1. Понятие об алкенах. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	76
3.2. Строение молекул	78
3.3. Свойства алкенов	80
3.4. Составление уравнений окисления органических веществ методом электронно-ионных полуреакций	87
3.5. Получение и применение алкенов	91
Выводы по главе 3	93
Вопросы и упражнения к главе 3	94
Задания ЕГЭ	95
Глава 4. Алкины	100
4.1. Определение. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	100
4.2. Строение молекул	101
4.3. Свойства алкинов	103
4.4. Получение и применение ацетилена	108
Выводы по главе 4	109
Вопросы и упражнения к главе 4	110
Задания ЕГЭ	111
Глава 5. Алкадиены (диены)	117
5.1. Определение. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	117
5.2. Строение молекул	118
5.3. Свойства алкадиенов с сопряжёнными связями	120
5.4. Получение и применение сопряжённых диенов	123
Выводы по главе 5	125
Вопросы и упражнения к главе 5	126
Задания ЕГЭ	127

Глава 6. Ароматические углеводороды. Арены	129
6.1. Понятие об ароматических углеводородах	129
6.2. История открытия бензола. Строение молекулы	129
6.3. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура	134
6.4. Свойства бензола.	137
6.5. Свойства гомологов бензола	140
6.6. Получение бензола и его гомологов.	147
Выводы по главе 6 (6.1–6.6).	150
Вопросы и упражнения к главе 6 (6.1–6.6)	151
Задания ЕГЭ	152
6.7. Типы и механизмы химических реакций в органической химии (на примере углеводородов)	159
Задания ЕГЭ	170
Выводы по разделу	173
 РАЗДЕЛ 2. ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	176
Глава 7. Спирты	178
7.1. Определение.	178
7.2. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия	180
7.3. Строение молекул	182
7.4. Свойства одноатомных спиртов	183
7.5. Получение и применение спиртов (на примере этанола)	189
7.6. Многоатомные спирты.	192
7.7. Свойства фенолов (взаимное влияние атомов в молекуле)	196
Выводы по главе 7	203
Вопросы и упражнения к главе 7	204
Задания ЕГЭ	207
 Глава 8. Альдегиды и кетоны	214
8.1. Определение.	214
8.2. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия	214

8.3. Строение молекул	217
8.4. Свойства альдегидов	218
8.5. Получение и применение альдегидов и кетонов	226
Выводы по главе 8	228
Вопросы и упражнения к главе 8	229
Задания ЕГЭ	231
Глава 9. Карбоновые кислоты.	234
9.1. Определение	234
9.2. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия	236
9.3. Строение молекул	238
9.4. Свойства кислот	240
9.5. Получение и применение кислот	248
Выводы по главе 9	251
Вопросы и упражнения к главе 9	252
Задания ЕГЭ	255
Глава 10. Сложные эфиры. Жиры	260
10.1. Понятие о сложных эфирах	260
10.2. Номенклатура сложных эфиров	263
10.3. Свойства сложных эфиров	265
10.4. Понятие о жирах, их классификация и номенклатура	268
10.5. Свойства жиров	271
Выводы по главе 10	273
Вопросы и упражнения к главе 10	274
Задания ЕГЭ	275
Глава 11. Углеводы.	279
11.1. Понятие об углеводах	279
11.2. Строение молекул, изомерия моносахаридов	281
11.3. Свойства моносахаридов	284
11.4. Дисахариды. Сахароза	287

11.5. Полисахариды. Крахмал и целлюлоза	289
Выводы по главе 11	294
Вопросы и упражнения к главе 11	295
Задания ЕГЭ	296
Глава 12. Азотсодержащие соединения	300
12.1. Амины	300
12.2. Аминокислоты	308
12.3. Структура белков	314
12.4. Свойства белков	319
Выводы по главе 12	322
Вопросы и упражнения к главе 12	323
Задания ЕГЭ	325
Глава 13. Галогенпроизводные органических соединений	333
13.1. Способы получения	333
13.2. Применение галогенпроизводных для синтеза органических соединений	335
Задания ЕГЭ	337
Выводы по разделу	340
РАЗДЕЛ 3. ХИМИЯ В НАШЕЙ ЖИЗНИ...	341
Глава 14. Состав пищевых продуктов	341
14.1. Жиры	342
14.2. Углеводы	347
14.3. Белки	354
14.4. Витамины	357
Выводы по главе 14	361
Глава 15. Пищевые добавки	362
15.1. Консерванты	362
15.2. Антиоксиданты	365
15.3. Эмульгаторы	367
15.4. Красители	368

Глава 16. Высокомолекулярные соединения (ВМС).	
Полимеры.	369
16.1. Понятие о полимерах	369
16.2. Классификация полимеров. Способы получения	370
16.3. Свойства и применение полимеров	374
16.4. Волокна и ткани	386
Выводы по главе 16	394
Вопросы и упражнения к главе 16	396
Задания ЕГЭ	396
Глава 17. Химия стирки	398
17.1. Поверхностно-активные вещества (ПАВы)	398
17.2. Моющие средства	401
Упражнения для повторения	407
Литература	414

ОТ АВТОРА

Уважаемый читатель!

Предлагаемый вашему вниманию Самоучитель — не обычный учебник. В нём не просто излагаются какие-то факты, не просто описываются свойства веществ, как в обычном учебнике. Эта книга **объясняет и учит**, особенно если вы не можете или стесняетесь обратиться за разъяснениями к учителю.

Самоучитель имеет два уровня сложности. Самоучитель первого уровня сложности издан одной книгой: *Химия. Самоучитель. Книга для тех, кто хочет сдать экзамены, а также понять и полюбить химию (Е. Н. Френкель, «Издательство АСТ», 2017)*. В дальнейшем, если у Вас будут возникать затруднения, я буду ссылаться на эту книжку, именуя её «Химия. Самоучитель (1-й уровень)» или «Самоучитель 1». А чтобы таких затруднений не было, желательно вначале ознакомиться именно с ней, а затем изучать аналогичный раздел Самоучителя второго уровня, который объясняет многие правила и алгоритмы, изложенные в Самоучителе 1.

Предлагаемая вам книга — третья часть Самоучителя второго уровня сложности (Самоучитель 2–3). Главы в ней расположены в той же последовательности, что и в Самоучителе 1. Но если в Самоучителе 1 объясняли, как составить формулу, написать уравнение реакции, то в Самоучителе 2 отвечают на вопросы «почему». Кроме того, в нём показана чёткая связь между понятиями:

строение молекулы → свойства вещества

Кроме того, в этой книге появились главы, где показано, как проявляются или применяются на практике эти знания химии, а также глава 6.7 *Типы и механизмы химических реакций в органической химии (на примере углеводов)* и глава 13 *Галогенпроизводные органических соединений*.

Самоучитель рассчитан на *самостоятельную* работу ученика. Главное, чтобы вы *отвечали* по ходу чтения на те *вопросы и задания*, которые встречаются в тексте, в том числе и *задания ЕГЭ*. Если вы не смогли ответить на вопрос, читайте внимательнее ещё раз: все ответы имеются рядом. В тексте пособия есть главы (2.7–2.9), в которых объясняется, как решать задачи повышенной сложности. При решении этих задач, как и в предыдущих книгах Самоучителя, объёмы реагирующих газов являются парциальными и измерены при н. у. Кроме того, особое внимание уделяется анализу заданий ЕГЭ 30, 32, 34 и других, где рассматриваются свойства органических веществ.

По ходу изложения материала и в конце каждой главы имеются упражнения, вопросы и задания, которые проверяют степень усвоения предложенного материала. Если вы смогли, не подглядывая в текст главы, ответить на эти вопросы, сделать все упражнения, — замечательно. В противном случае ещё раз перечитайте главу. Во многих главах пособия рассматриваются способы решения некоторых типов задач и заданий, которые встречаются во второй части ЕГЭ.

В любом случае при подготовке к ЕГЭ, используя соответствующие пособия с выборочными ответами, рекомендуется ответить на поставленный вопрос, выписать номера правильных ответов или сам правильный ответ, а потом только сверить их с правильными ответами, которые даны в пособии. В этом случае

вы будете готовы к ЕГЭ, даже если исчезнут выборочные ответы, как планируют организаторы экзамена.

Самоучитель второго уровня состоит из трёх книг:

- **Общая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию (Самоучитель 2-1);**
- **Неорганическая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию (Самоучитель 2-2);**
- ***Органическая химия. Самоучитель. Эффективная методика, которая поможет сдать экзамены и понять химию (Самоучитель 2-3) — данная книга.***

Желаю успехов!

Раздел 1.

УГЛЕВОДОРОДЫ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Предмет органической химии.

Теория строения органических веществ

Органическая химия изучает строение молекул и свойства соединений углерода, кроме самых простых (угарный газ, угольная и синильная кислоты и их соли).

Органические вещества известны людям с давних пор. Ещё в древности люди использовали уксус, мёд, животные и растительные жиры, красящие и душистые вещества. Все эти вещества выделялись из живых *организмов*. Поэтому такие соединения стали называться *органическими*, а раздел химии, который изучал вещества, образующиеся в результате жизнедеятельности живых организмов, получил название «органическая химия». Это определение было дано шведским учёным Берцелиусом* в 1827 году.

В настоящее время мы используем множество органических соединений, которые никогда не встречались в природе и не входят в состав живых организ-

* **БЕРЦЕЛИУС Йенс Якоб** (20.08.1779–7.08.1848) — выдающийся шведский химик. Ввёл современное обозначение химических элементов (1814) и первые формулы химических соединений (1817–1830), развил представление об изомерии (1830–1835) и аллотропии (1841), ввёл понятие о катализе.

мов. К ним относятся взрывчатые вещества, многие лекарства, красители, искусственные и синтетические полимеры. Что объединяет эти, столь разные по свойствам, вещества? Для того чтобы ответить на этот вопрос, нужно ознакомиться с особенностями строения органических веществ.

Уже первые исследователи органических веществ отмечали особенности этих соединений. *Во-первых, все* вещества, выделенные из живых организмов, при сжигании образовывали углекислый газ, а это означает, что *все* они содержали атомы углерода. *Во-вторых*, эти соединения имели более сложное строение, чем минеральные (неорганические) вещества. *В-третьих*, возникали серьёзные затруднения, связанные со способами получения и очистки этих соединений. Полагали даже, что органические соединения невозможно получить без участия «жизненной силы», которая присуща только живым организмам, то есть органические соединения нельзя, казалось, получить искусственно.

К середине XIX века были получены искусственно мочеви́на (1828, Вёлер*), уксусная кислота (1845, Кольбе**), жиры (1854, Бертло***) и сахаристые вещества

* **ВЁЛЕР Фридрих** (31.07.1800–23.09.1882) — немецкий химик. Первым получил органическое вещество из неорганического, доказав, что органическое вещество можно получить (мочевину) без всякой «жизненной силы».

** **КОЛЬБЕ Адольф Вильгельм Герман** (27.09.1818–25.11.1884) — немецкий химик-органик, ученик Ф. Вёлера. Высказал предположение о четырёхвалентности углерода вместе с Кекуле. Был явным противником теории химического строения (!) и стереохимии.

*** **БЕРТЛО Пьер Эжен Марселен** (25.10.1827–18.03.1907) — выдающийся французский химик и государственный деятель, в 1895-м — министр иностранных дел Франции. Основоположник синтетического направления в органической химии. Доказал, что «органическая химия не нуждается в жизненной силе». Основоположник термохимии, ввёл понятие об экзотермических и эндотермических реакциях.

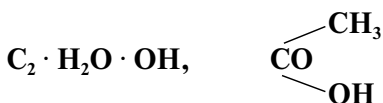
(1861, Бутлеров*). Поэтому теория «жизненной силы» потерпела крах.

При исследовании состава получаемых или синтезированных органических соединений были обнаружены вещества одинакового молекулярного состава, но различные по свойствам. Такое явление для неорганических веществ нехарактерно: если для неорганического вещества известен состав, то известны его свойства.

Вопрос. Какими свойствами обладают H_2SO_4 ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

А химики-органики обнаружили, например, что вещество состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ у одних исследователей является достаточно инертным газом, а у других — жидкостью, активно вступающей в разнообразные реакции. Как это объяснить?

Кроме того, даже для простейших органических соединений предлагалось несколько формул. Так, для уксусной кислоты *Кекуле*** предлагал *восемь* формул, например:



Состояние органической химии этого периода Вёлер в письме Берцелиусу (1835 г.) определил так: «Органическая химия в настоящее время может кого угод-

* **БУТЛЕРОВ Александр Михайлович** (15.09.1828—17.08.1886) — выдающийся русский химик, создатель теории химического строения органических веществ (1861), заложил основы учения о таутомерии (1862).

** **КЕКУЛЕ Фридрих Август** (7.09.1829—13.07.1896) — немецкий химик-органик. Первым высказал мысль о «валентности» (1857), предложил циклическую структурную формулу бензола (1865).

но свести с ума, ... она представляется мне дремучим лесом ... без выхода, без конца».

К середине XIX века было создано немало теорий, авторы которых пытались объяснить эти и другие особенности органических соединений. Одной из таких теорий стала *теория химического строения органических веществ Бутлерова*. Некоторые её положения были изложены автором в 1861 году на конференции в г. Шпейере, другие были сформулированы позже в научных работах А. М. Бутлерова. В целом, *основные положения этой теории* в современном изложении можно сформулировать так.

1. Атомы в молекулах располагаются в определённой последовательности, согласно их валентности. Атом углерода в органических молекулах имеет *постоянную валентность равную четырём*.

2. Порядок соединений атомов в молекуле и характер химических связей между ними называется *химическим строением* данного вещества.

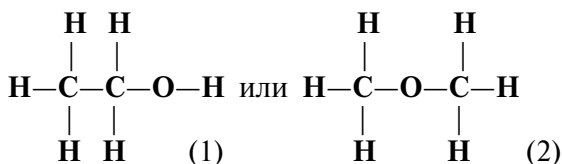
3. *Свойства органических соединений зависят* не только от того, какие атомы и в каких количествах входят в состав молекулы, но, *в первую очередь, от химического строения*:

- вещества *разного* строения имеют *разные* свойства;
- вещества *похожего* строения имеют *похожие* свойства.

4. Изучая свойства органических соединений, можно сделать вывод о строении данного вещества и описать это строение *одной-единственной* химической формулой. Зная строение данного вещества, можно предсказать не только *все* его свойства, но и свойства аналогичных по строению веществ.

5. Атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга.

Сам Бутлеров ключевым положением своей теории считал четвёртый пункт, который говорит о том, *что органические соединения познаваемы*. Рассмотрим это положение на примере вещества состава C_2H_6O . Действительно, согласно первому положению, эти атомы можно расположить двумя способами:



Эксперимент показывает, что одно из этих веществ является достаточно инертным газом, который не реагирует с натрием, а другое — жидкость, активно реагирующая с натрием с выделением водорода.

Вопрос. Какое из этих двух веществ может реагировать с натрием? За счёт разрыва какой связи?

Если предположить, что выделение водорода происходит за счёт разрыва связи $C-H$, то это предположение неверно, т. е. такие связи есть в обеих молекулах. Значит, должна разорваться связь $O-H$, которая имеется только в соединении **(1)**. Сделав это заключение, можно сделать вывод о том, что, возможно, любое органическое вещество, содержащее группу OH , будет реагировать с натрием, выделяя водород.

Таким образом, изучив только одно вещество данного гомологического ряда, можно перенести эти знания на все остальные гомологи, т. е. предположить и предсказать, какими свойствами будут обладать ещё неоткрытые вещества похожего строения. В этом смысле ключевым положением теории Бутлерова является третье положение:

свойства органических соединений зависят в первую очередь от их химического строения.

При изучении органической химии нужно чаще вспоминать это положение и, прежде чем описывать *свойства* какого-либо вещества, следует указать его *строение* при помощи химической формулы, в которой будет показан порядок соединения атомов в молекуле (*графическая формула*). Такие формулы появились в научной литературе в XIX веке*.

Мощным импульсом развития органической химии была созданная Вант-Гоффом** и Ле Бёлем*** в 1874 г. теория пространственного расположения связей, образуемых атомами углерода. На основе этой теории развилась *стереохимия* — наука о трёхмерной ориентации атомов в молекулах и вытекающих из этого следствиях, касающихся свойств соединений.

1.2. Особенности строения органических соединений

В настоящее время известно более **20 миллионов органических соединений**, в то время как **неорганических веществ не более 700 тысяч**.

* Изображение молекул при помощи чёрточек, обозначающих пару электронов, после **Ф. КЕКУЛЕ** предложил американский химик **Гилберт Ньютон ЛЬЮИС** (23.10.1875–23.03.1946), который в 1916 г. дал первое удовлетворительное объяснение электронной природы неполярной химической связи.

** **ВАНТ-ГОФФ Якоб Хендрик** (30.08.1852–1.03.1911) — голландский химик, один из основателей физической химии и стереохимии, установил зависимость скорости химической реакции от температуры. Лауреат Нобелевской премии по химии № 1 (1901).

*** **ЛЕ-БЁЛЬ Жозеф Ашиль** (24.01.1847–6.08.1930) — французский химик. Одновременно с Вант-Гоффом сформулировал (1874) теорию пространственного расположения атомов в молекулах органических соединений.

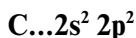
Этот факт кажется странным, поскольку в состав неорганических соединений могут входить *любые* из 114 известных в настоящее время химических элементов, а в состав органических молекул обычно входят атомы 6 химических элементов:

C, H, O, N, P, S.

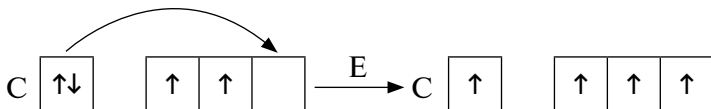
Почему органических веществ так много?

Поскольку в состав любого органического соединения входит атом углерода, попробуем найти ответ на этот вопрос, рассмотрев особенности строения атома углерода.

Углерод — элемент 2-го периода, IV группы периодической системы, следовательно, строение его атома можно изобразить так:



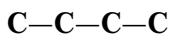
Таким образом, на внешнем уровне атома углерода находится **четыре** электрона. Как было показано ранее, в возбуждённом состоянии атом углерода имеет четыре неспаренных электрона:



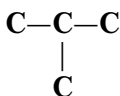
Поэтому атом углерода в органических соединениях всегда **четырёхвалентен**. Кроме того, атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя **цепи** различной длины и строения. В состав углеродных цепочек может входить разное число атомов углерода: от одного до нескольких тысяч. Атомы углерода соединяются друг с другом и с другими атомами при помощи прочной ковалентной связи.

Если предположить, что органические соединения состоят только из атомов углерода и водорода, то и в этом случае цепь могла быть теоретически бесконечно длинной: всегда к цепочке можно присоединить ещё один атом.

Таким образом, именно этот факт — в основе любого органического соединения лежит цепочка атомов углерода (углеродный скелет) — уже объясняет многообразие органических соединений. Кроме того, цепочки могут иметь разное строение:



линейное

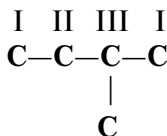


разветвлённое

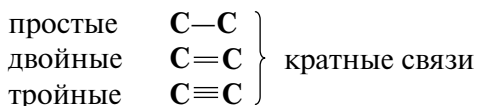


циклическое

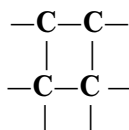
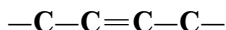
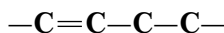
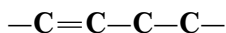
Атомы углерода разветвлённой цепи образуют неравноценные связи с другими (даже одинаковыми) атомами. Так, концевые атомы углерода, имеющие одну С—С связь, называются *первичными* (I); атомы, имеющие две такие связи, — вторичные атомы углерода (II). Третичный атом (III) находится в точке разветвления, где возникают три С—С связи:



Между атомами углерода могут возникать химические связи разного типа:



Поэтому только четыре (!) атома углерода могут образовать более 10 соединений разного строения, даже если в состав таких соединений будут входить только атомы углерода и водорода. Эти соединения будут иметь, например, следующие углеродные «скелеты»:



и другие.

ЗАДАНИЕ 1.1. Попробуйте составить сами 2–3 цепочки, состоящие из 4 атомов углерода, иного строения.

Вывод. Способность атомов углерода образовывать углеродные цепи разного состава и строения — главная причина многообразия органических соединений.

1.3. Классификация органических соединений

Поскольку органических соединений очень много, их можно и нужно классифицировать по разным признакам:

- *по строению углеродной цепи* — линейные, разветвленные, циклические соединения;
- *по составу* — углеводороды, кислородсодержащие соединения, азотсодержащие соединения и другие.

В данном разделе будут рассмотрены углеводороды — вещества, состоящие из атомов только двух химических элементов: *углерода и водорода*. Поэтому в данной главе мы будем рассматривать принципы

номенклатуры (составления названий) только углеводородов. В частности, углеводороды можно разделить на две большие группы:

- *по составу — предельные и непредельные соединения.*

*Предельные углеводороды содержат максимально возможное (предельное) число атомов водорода в молекуле. Состав таких молекул всегда соответствует формуле C_nH_{2n+2} (при $n = 1, 2, 3, \dots$), соответственно, все остальные вещества, содержащие меньшее число атомов водорода в молекуле, являются *непредельными* соединениями.*

Предельные и непредельные соединения различаются *по типу химической связи*: у предельных углеводородов встречаются только *прочные одинарные σ -связи (сигма-связи)*, а у непредельных возможны ещё и как *прочные ароматические* связи, так и *непрочные π -связи (пи-связи)*. Непрочные π -связи входят в состав *кратных связей* (двойных или тройных). Поскольку строение (тип химической связи) определяет свойства, то именно эта классификация является определяющей. Итак,

- *по типу химической связи — углеводороды делят на предельные, непредельные (в том числе и с кратными связями) и ароматические.*

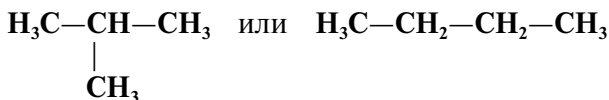
В конце этого раздела будет показано, как тип химической связи определяет тип химической реакции и реакционную способность вещества.

1.4. Формулы органических соединений

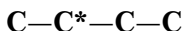
Формулы органических соединений можно изображать по-разному. Состав молекулы отражает *молекулярная (эмпирическая) формула*:



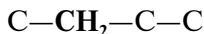
Но эта формула не показывает расположения атомов в молекуле, т. е. строения вещества. А в органической химии это понятие (строение вещества) — самое главное! Последовательность соединения атомов в молекуле показывает *графическая (структурная) формула*. Например, для вещества строения C_4H_{10} можно написать *две* такие формулы:



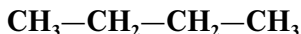
Можно показывать все химические связи (см. Самоучитель 1), но далеко не всегда это нужно. Если вы хотите составить графическую формулу для бутана — ничего сложного нет, нужно только уметь считать до четырёх. Изобразив углеродный «скелет», задать себе вопрос: сколько валентностей (чёрточек) имеет данный атом (*)?



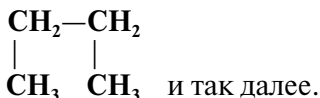
Две. Значит, нужно к нему добавить 2 атома водорода:



Следует помнить, что графические формулы можно записывать по-разному. Например, графическую формулу бутана можно записать так:



или так:



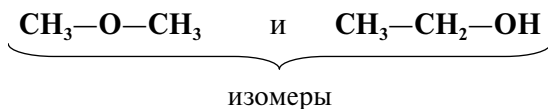
Поскольку последовательность расположения атомов не нарушилась, то это формулы *одного и того же соединения (!)*. Проверить себя можно, составив названия этих соединений (см. гл. 1.7). *Если правильные названия двух веществ совпадают, то это — одинаковые вещества.*

1.5. Изомерия

К середине XIX века, когда было получено и изучено достаточно много органических соединений, химики-органики обнаружили непонятное явление: совершенно *разные* по физическим и химическим свойствам вещества имеют *одинаковую* молекулярную формулу! Почему? Ответ на этот вопрос можно получить при помощи теории строения органических соединений Бутлерова, одно из положений которой утверждает: *химические свойства соединений зависят от строения молекул этих соединений.*

Существование соединений, которые имеют одинаковый состав, но разное строение, а значит и свойства, называется *изомерией*.

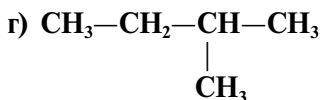
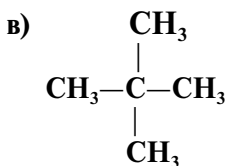
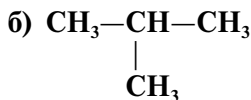
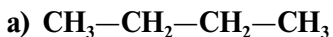
ИЗОМЕРЫ — это соединения, которые имеют одинаковый состав, но *разное* строение, а значит и *разные* свойства.



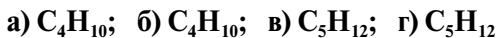
Поэтому молекулы органических соединений следует изображать при помощи графических (структурных) формул, так как в этом случае будет видно *строе-*

ние изучаемого вещества, а значит, будет видно, как и за счёт чего происходит химическая реакция.

Упражнение 1.1. Среди следующих соединений найдите изомеры:



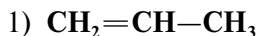
Решение. Поскольку изомеры имеют одинаковый состав, определим состав (молекулярные формулы) всех этих соединений, т. е. пересчитаем число атомов углерода и водорода:

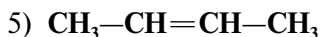
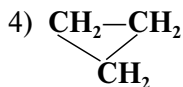
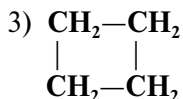


Ответ. Соединения (а) и (б) изомерны друг другу, так как имеют одинаковый состав C_4H_{10} , но различное химическое строение (определили визуально).

Соединения (в) и (г) изомерны друг другу, так как имеют одинаковый состав C_5H_{12} , но различное химическое строение.

ЗАДАНИЕ 1.2. Среди следующих соединений найдите изомеры:

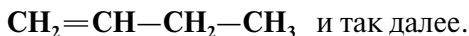
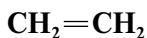




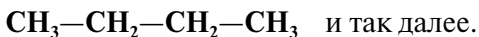
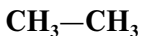
1.6. Гомологи

Из того же положения теории строения органических соединений Бутлерова следует, что вещества, имеющие *похожее* (сходное) строение молекул должны иметь и *похожие* (сходные) свойства.

Органические соединения, которые имеют похожее строение, а значит и похожие свойства, образуют *гомологические ряды*. Например, нециклические углеводороды, в составе молекул которых есть только *одна двойная связь*, образуют гомологический ряд *алкенов*:



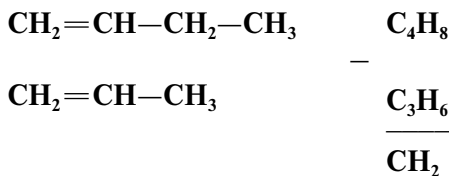
Нециклические углеводороды, в молекулах которых имеются *только простые связи*, образуют гомологический ряд *алканов*:



Члены гомологического ряда называются *гомологами*.

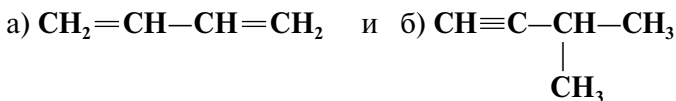
Гомологи — это органические соединения, которые похожи по строению и значит, по свойствам. Гомологи отличаются друг от друга **по составу** на группу CH_2 или $(\text{CH}_2)_n$.

Убедимся в этом на примере гомологического ряда алкенов:



ЗАДАНИЕ 1.3. Сравните состав членов гомологического ряда алканов (гомологов алканов) и убедитесь, что по составу они отличаются на группу CH_2 или $(\text{CH}_2)_n$.

Следует отметить, что в определении понятия «гомологи» главными словами являются слова «похожие по строению». Если только определять молекулярные формулы предполагаемых гомологов, легко сделать ошибку. Например, следует установить, являются ли гомологами вещества:



Определим состав этих соединений: а) C_4H_6 ; б) C_5H_8 . Легко видеть, что этот состав отличается на гомологическую разность CH_2 . Тем не менее это не гомологи, поскольку явно имеют разное строение: у вещества (а) две двойные связи, а в веществе (б) — одна тройная связь. Значит, если нужно найти гомологи, нужно сначала убедиться в сходстве строения и только потом

определить состав. Если он совпадёт — это *изомеры*, а если не совпадёт (отличаются на гомологическую разность) — это *гомологи*.

1.7. Названия углеводородов.

Правила международной номенклатуры

Для того чтобы понимать друг друга, нужен язык. Люди говорят на разных языках и не всегда понимают друг друга. Химики же, для того чтобы понимать друг друга, пользуются одним и тем же международным языком. Основу этого языка составляют названия соединений (номенклатура).

Правила номенклатуры (названий) органических соединений были приняты в 1965 году. Они называются правилами ИЮПАК (IUPAC).

За основу названий органических соединений принимаются названия гомологов-алканов:

CH_4 — МЕТан
 C_2H_6 — ЭТан
 C_3H_8 — ПРОПан
 C_4H_{10} — БУТан*
 C_5H_{12} — ПЕНТан*
 C_6H_{14} — ГЕКСан*

В этих названиях **корни** слов (выделены прописными буквами: МЕТ-, ЭТ-, ПРОП- и так далее) указывают на *число атомов углерода* в главной цепи:

МЕТ — один атом углерода,
ЭТ — два атома углерода,
ПРОП — три атома углерода и так далее.

* — для этих соединений имеется в виду, что они имеют линейное (нормальное) строение.

ЗАДАНИЕ 1.4. Сколько атомов углерода содержит углеродная цепь соединений: **метаналь**; **этиловый спирт**; **пропанон**; **бутановая кислота**?

Суффикс в названии указывает на *характер (тип) связей*. Так суффикс **-ан-** показывает, что *все* связи между атомами углерода **простые**.

ЗАДАНИЕ 1.5. Вспомните, что такое гомологи, и установите, являются ли гомологами алканов вещества:

октан? пропен? 2-метилпропан?

В названиях могут быть и другие суффиксы:

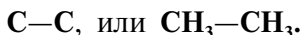
-ен-, если в цепи имеется одна *двойная* связь;

-ин-, если в цепи имеется одна *тройная* связь.

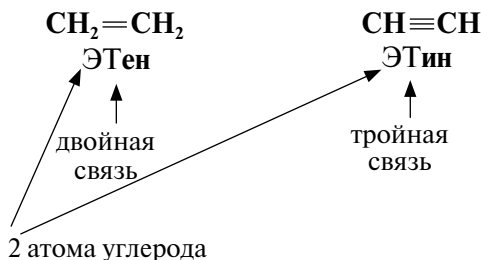
ЗАДАНИЕ 1.6. Попробуйте составить графические формулы **ЭТана**, **ЭТена** и **ЭТина**.

Решение.

Все эти вещества имеют корень **-ЭТ-**, то есть в состав этих веществ входит **два** атома углерода. В первом веществе имеется простая связь, так как суффикс **-ан-**:

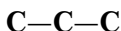


Рассуждая аналогично, вы получите:

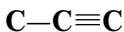


Предположим, нужно изобразить графическую формулу пропина.

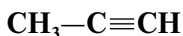
1-й шаг. Корень **проп-** указывает, что в цепи 3 атома углерода:



2-й шаг. Суффикс **-ин** указывает, что имеется одна тройная связь:



3-й шаг. Допишем недостающие атомы водорода, согласно валентности атома углерода, равной четырём:

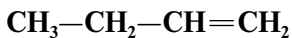
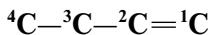


ЗАДАНИЕ 1.7. Составить графическую формулу пропена.

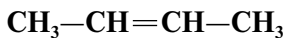
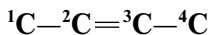
Теперь, предположим, нужно составить графическую формулу *бутена*. Корень **-бут-** означает, что в цепи имеется 4 атома углерода: суффикс **-ен-** указывает, что имеется двойная связь. Но *где* расположена эта связь? Возможны варианты:



Значит, в этом случае необходимо обозначить место двойной связи. Для этого атомы углерода *нумеруют*. Нумерацию начинают с того конца углеродной цепи, к которому *ближе* кратная, в нашем случае двойная, связь:



Бутен-1

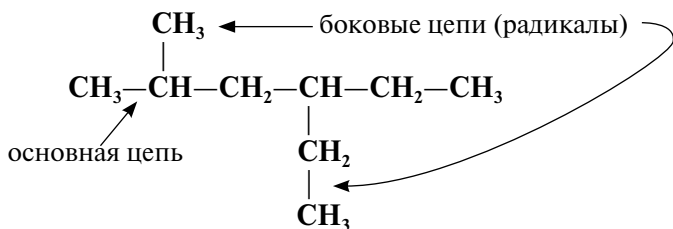


Бутен-2

Хотя двойная связь в каждом случае соединяет два атома углерода, после суффикса **-ен-** записывают **меньший** номер.

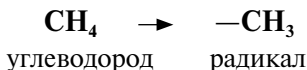
ЗАДАНИЕ 1.8. Составьте графические формулы соединений: **пентен-2**; **бутин-1**.

Ранее было сказано, что углеродные цепи могут быть линейными и разветвлёнными. Мы научились составлять названия линейных углеводородов. Теперь рассмотрим правила составления названий *разветвлённых* углеводородов. Для этого вспомним, что разветвлённые углеводороды имеют ответвления (*боковые цепи, радикалы*) от основной (главной) цепи:

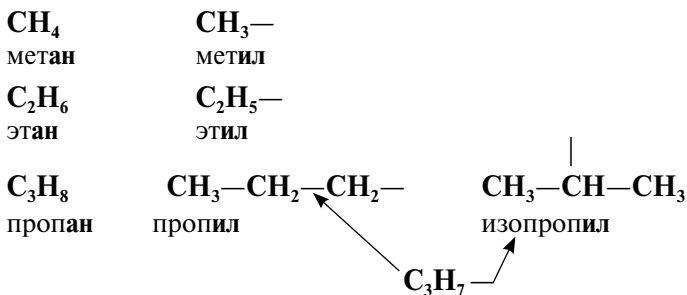


Ответвления от основной (главной) цепи называются радикалами.

Радикалы по составу отличаются от соответствующего углеводорода на один атом водорода:



Названия радикалов предельных углеводородов имеют суффикс **-ил-**:



А теперь объединим всё вышеизложенное в

Правила составления названий углеводородов (элементы номенклатуры IUPAC)

Для того чтобы составить название углеводорода по номенклатуре IUPAC, нужно:

1) выбрать **главную** цепь: она должна быть *самой длинной* и самой разветвлённой (содержать максимальное число радикалов); для непредельных углеводородов эта цепь, по возможности, должна содержать все кратные связи;

2) атомы углерода, которые не вошли в состав главной цепи, образуют боковые цепи (*радикалы*);

3) нумерацию атомов главной (основной) цепи начинают с того конца, от которого *ближе кратная связь*, а для предельных углеводородов — с того конца, к которому ближе радикал. В любом случае сумма номеров, которые появились в названии углеводорода, должна быть *минимальной*;

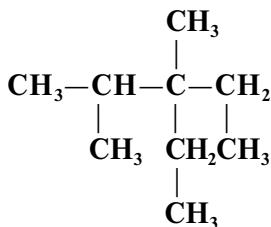
4) перед названием радикала ставят номер атома углерода (адрес), с которым радикал соединён;

5) если одинаковых радикалов несколько, то их число обозначают так:

два радикала **ди-**,
три радикала **три-**,
четыре радикала **тетра-**;

б) затем записывают названия соответствующих радикалов (начиная с самых простых) и в конце названия записывают название углеводорода — основной цепи, указывая тип кратной связи и место положения этой связи.

Упражнение 1.2. Назвать углеводород:



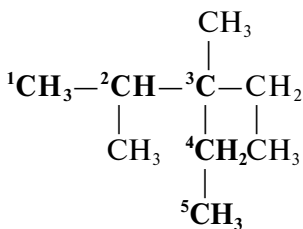
Решение.

1. Выберем самую длинную цепь; в данном случае она содержит 5 атомов углерода → *корень* — **пент.**

2. Все связи **простые** → *суффикс* **-ан-.**

Получили **пентан.**

3. Нумеруем главную цепь слева направо, так как к левому концу ближе первый радикал (это — «метил»):



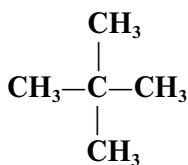
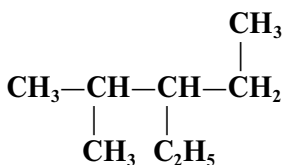
4. У *второго* атома углерода и у *третьего* атома углерода имеется по одному радикалу «метил-», т. е. всего два радикала «**метил-**»; обозначим их «**ди**»; получаем:

2,3-диметил...

5. У *третьего* атома углерода есть ещё один радикал «**ЭТИЛ-**», поэтому получаем:



ЗАДАНИЕ 1.9. Назвать:



Упражнение 1.3. Составить графическую формулу углеводорода:

3,3-диметилбутен-1

Решение.

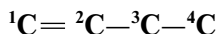
1-й шаг: определим число атомов углерода в основной (главной) цепи:

бут → *четыре* атома углерода.

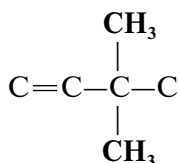
2-й шаг: определим тип химической связи в основной цепи:

ен-1 → *двойная связь*, которая находится после *первого* атома углерода.

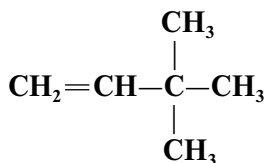
3-й шаг: составляем углеродный «скелет»:



4-й шаг: у *третьего* атома углерода имеется *два (ди)* радикала «метил», т. е. каждый радикал имеет *один* атом углерода:



5-й шаг: допишем атомы водорода согласно валентности атома углерода:



ЗАДАНИЕ 1.10. Составьте структурные (графические) формулы веществ:

- а) 3-метилбутин-1;
- б) 2,2-диметилбутан;
- в) 3-этилпентан.

В Ы В О Д Ы по главе 1

Углеводородная цепь — это основа всех органических соединений, молекулы которых обычно содержат атомы

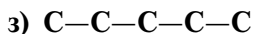
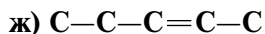
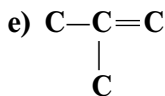
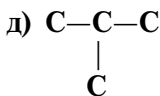
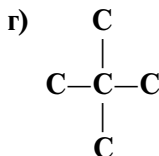
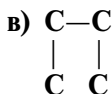
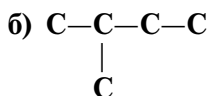
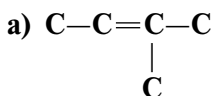


Органические соединения делят на гомологические ряды, члены которых (гомологи) имеют похожие свойства.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ

к главе 1

1. Что изучает органическая химия?
2. Какие элементы чаще всего входят в состав органических соединений?
3. Какую валентность имеет атом углерода в органических соединениях? Почему?
4. Какое строение могут иметь углеродные цепи?
5. Какие связи могут возникать между атомами углерода?
6. Какие связи называются кратными?
7. Почему органических соединений так много?
8. Какие соединения называются изомерами?
9. Допишите атомы водорода и найдите среди следующих соединений изомеры:



10. Что такое гомологи? Как они отличаются
- по строению;
 - по составу?
11. Напишите формулы и назовите известные вам гомологи-алканы. Что означает в этих названиях суффикс **-ан-** ? На что указывает корень слова?
12. Напишите формулы соединений:
- а) пентадиен-1,3;
 - б) пентен-1;
 - в) 3-метилбутин-1;
 - г) 2-метилбутен-2;
 - д) 2,2,3-триметилбутан;
 - е) 3,3-диметилбутин-1.
- Указать, есть ли среди этих соединений:
- гомологи;
 - изомеры?
- Укажите те и другие; выбор обоснуйте.
13. Назовите соединения упражнения 9. Есть ли среди этих соединений:
- одинаковые вещества;
 - гомологи?
- Укажите их; выбор обоснуйте.

Задания ЕГЭ

14. 2-метилпентан и 2-метилгексан по отношению друг к другу являются:
- 1) аналогами;
 - 2) гомологами;
 - 3) изомерами;
 - 4) радикалами.
15. Гомологами являются:
- 1) CH_4 и CH_3OH
 - 2) CH_3-CH_3 и C_3H_8
 - 3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и C_2H_6
 - 4) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Глава 2. АЛКАНЫ

2.1. Понятие об алканах

Алканы — это нециклические углеводороды, в молекулах которых атомы углерода соединены только простыми связями.

Состав таких углеводородов соответствует формуле C_nH_{2n+2} . Поскольку алканы содержат *максимально возможное (предельное)* число атомов водорода в молекуле, то их называют *предельными углеводородами*. Остальные углеводороды являются *непредельными*.

2.2. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура

Алканы образуют гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} , где n — число атомов углерода в молекуле.

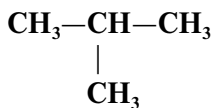
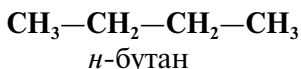
Если $n = 1$ получаем CH_4 — метан;

$n = 2$ получаем C_2H_6 — этан;

$n = 3$ получаем C_3H_8 , или $CH_3-CH_2-CH_3$

Вопрос. Как называется этот алкан? (См. гл. 1.7.)

Начиная с $n = 4$ для алканов возможна *структурная* изомерия, т. е. для веществ состава C_4H_{10} существуют *два* соединения различного строения, а значит, различные по свойствам:



2-метилпропан

Следующий гомолог с $n = 5$ имеет уже *три* изомера. Далее число изомеров возрастает так, что у алкана состава $C_{10}H_{22}$ может быть 78 изомеров.

ЗАДАНИЕ 2.1. Составьте графические формулы всех изомеров гептана. Назовите эти изомеры.

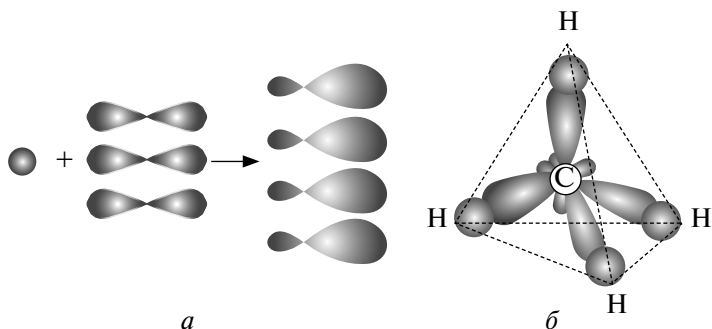
Практический совет: составьте сначала цепочку из семи атомов углерода. Затем составьте цепочку из шести атомов углерода. Разместите в ней «лишний» атом углерода так, чтобы этот атом не соединялся с первым или последним атомом углерода данной цепи. В противном случае атом станет продолжением цепи. Затем составьте цепочку из пяти атомов углерода и разместите в ней «лишние» атомы углерода (их два). И так далее. Назовите *все* полученные углеводороды: там, где названия совпадут, вы ошиблись: написали 2 одинаковых углеводорода. И не забудьте дописать атомы водорода согласно валентности.

2.3. Строение молекул

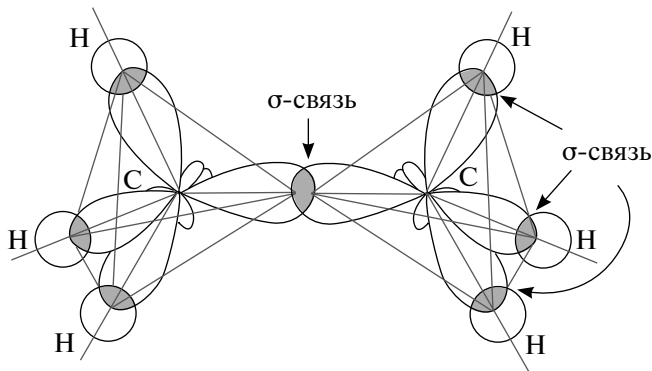
Все атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии **sp^3 -гибридизации**.

Гибридизация — этот процесс выравнивания формы и энергии электронных облаков.

При **sp^3 -гибридизации** в процессе участвуют 1 (одно) **s**-облако и 3 (три) **p**-облака (рис. 1, а). В результате гибридизации образуются *одинаковые* гибридные **sp^3 -облака**, электронная плотность которых смещена в одну сторону, но число электронных облаков не меняется. Поэтому в результате **sp^3 -гибридизации** образуются 4 одинаковых гибридных облака (рис. 1, б):

Рис. 1. sp^3 -Гибридизация атома углерода

Поскольку за счёт гибридных облаков образуются *только* σ -связи (сигма-связи), *все* атомы углерода в молекулах алканов соединены *только простыми* σ -связями (рис. 2):

Рис. 2. σ -Связи в молекуле этана

Это ковалентные неполярные связи.

Поскольку σ -связи *очень прочные*, метан и его гомологи с трудом вступают в химические реакции (на разрыв σ -связей нужно затратить много энергии). Поэтому алканы называют ещё и «парафинами»*.

* Парафин — от слов “parum affinus”, что означает «мало сродства».

Все химические реакции алканов идут в особых условиях (нагревание, присутствие катализатора, освещение и др.), т. е. при обычных условиях (н. у.) они невозможны.

2.4. Свойства алканов

Поскольку все связи в молекулах алканов слабо полярны, то на атомах в молекулах отсутствуют какие-либо значительные заряды. Поэтому молекулы алканов слабо взаимодействуют друг с другом. В результате — это газы, или летучие жидкости, или твёрдые, легкоплавкие вещества (см. табл. 1).

Таблица 1

Физические свойства алканов

Алкан		Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Агрегатное состояние
Название	Формула			
Метан	CH_4	– 161		Газ
н-Бутан	C_4H_{10}	– 0,5		Газ
н-Пентан	C_5H_{12}	+ 36,1	– 138,3	Жидкость
н-Гептан	C_7H_{16}	+ 98,4	– 90,6	Жидкость
н-Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	+ 342,7	+ 36,8	Твёрдый

Смесь газообразных алканов называется *природный газ*, если образуется в природе. Такая смесь содержит в основном метан. Неполярные углеводороды практически нерастворимы в полярном растворителе, например в воде, но прекрасно растворяются в неполярных растворителях, т. е. друг в друге. Поэтому смесь жидких алканов (уайт-спирит, бензин, керосин) является неполярным растворителем.

Начиная с $n=16$, алканы являются твёрдыми веществами. Очищенные твёрдые предельные углеводороды называют *парафином*.

Природный раствор твёрдых и газообразных углеводородов в жидких углеводородах называется *нефтью*. В основном нефть состоит из алканов. При переработке (*перегонке*) нефти сначала получают смесь газообразных алканов, которая называется *попутный газ*. С этой целью нефть помещают в ректификационную колонну и нагревают. Сначала отделяются газы, затем, при более высокой температуре, образуются смеси жидких алканов (*бензиновая фракция*, *керосиновая фракция*), потом смесь твёрдых алканов (асфальт, парафин) и другие нефтепродукты. После перегонки остаётся густая тёмная жидкость — *мазут*. Из него выделяют твёрдые углеводороды (*парафин*), получают гудрон и асфальт для строительства дорог.

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Получения бензина из высококипящих фракций нефти осуществляют в процессе:

- 1) пиролиза;
- 2) крекинга;
- 3) перегонки;
- 4) риформинга.

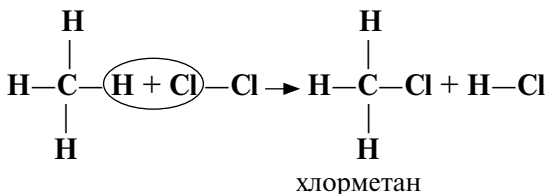
ЗАДАНИЕ 2.2. Бензин представляет собой смесь алканов с числом атомов углерода от 5 до 9. Составьте их молекулярные формулы.

Алканы, в принципе, *не способны к реакциям присоединения*, так как имеют максимально возможное число атомов водорода. Поэтому их называют *насыщенными углеводородами*.

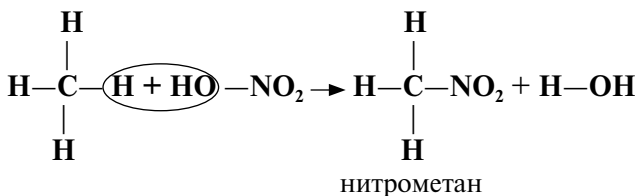
Наиболее характерна для алканов реакция *замещения*. В результате такой реакции происходит замещение *одного* атома водорода алкана на новую группу или атом (на каждой стадии). Характер химической

связи при этом не изменяется. К таким реакциям относятся:

- реакция *хлорирования*, которая происходит под действием солнечного света:

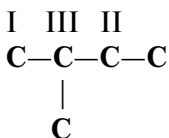


- реакция *нитрования*, которая происходит при нагревании:



Обратите внимание: молекулу азотной кислоты в органических реакциях рекомендуется записывать так: **HO — NO₂**, так как в результате реакций с ней в молекуле исходного вещества появляется нитрогруппа **—NO₂**.

Процессы замещения атома водорода практически не направлены, но теоретически существует различие между процессами замещения атома водорода у первичного (I), вторичного (II) или третичного (III) атомов углерода:



Не объясняя причин (они изложены в гл. 6.7), укажем, что преимущественно замещаются атомы водорода у третичного, затем вторичного и наконец — первичного атомов углерода.

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. В результате хлорирования метилпропана преимущественно образуется:

- 1) 2-метил-1-хлорпропан;
- 2) 2-метил-2-хлорпропан;
- 3) 1,2-дихлорпропан;
- 4) 1,3-дихлорпропан.

Подсказка. Составьте уравнение этой реакции с учётом теоретических представлений, изложенных выше. И вы увидите ответ.

В реакциях замещения, при прочих равных условиях, в первую очередь замещаются атомы водорода у третичного атома углерода. Это явление объясняется тем, что реакции замещения происходят *по свободно-радикальному механизму* (рис. 3):

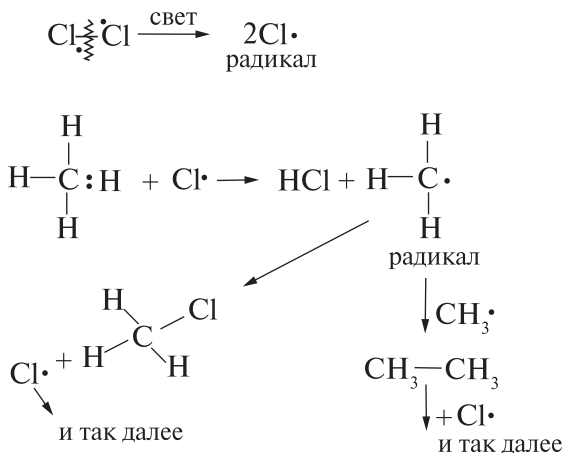


Рис. 3. Схема радикального замещения у алканов

В этом случае под действием УФ-света ($h\nu$) разрушается молекула галогена и образуется активная частица — *радикал* (атом хлора $\text{Cl}\cdot$). Такая частица, как правило, обладает неспаренным электроном. Радикал хлора атакует молекулу метана и разрушает одну *сигма-связь* $\text{C} - \text{H}$. В результате образуется хлороводород HCl и новый радикал — метил. $\text{CH}_3\cdot$. Эти радикалы могут реагировать друг с другом, поэтому при хлорировании метана, кроме галогенпроизводных метана, получают галогенпроизводные этана и высших алканов. Но для получения именно галогенпроизводных *метана* (а не этана), следует брать хлор в большом *избытке*, чтобы вероятность встречи радикала метана с радикалом хлора была выше, чем радикалов метана друг с другом. В *избытке* хлора получают следующие галогенпроизводные метана:

CH_3Cl — хлорметан (растворитель);

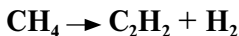
CH_2Cl_2 — дихлорметан (растворитель);

CHCl_3 — хлороформ (средство для наркоза);

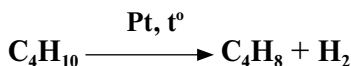
CCl_4 — четырёххлористый углерод (растворитель, не горит).

Все эти вещества **ядовиты**.

При нагревании до очень высоких температур, в отсутствии кислорода и присутствии катализатора происходит разрушение молекулы углеводорода. Происходит разрушение связи $\text{C}-\text{C}$ (*крекинг*) и связи $\text{C}-\text{H}$ (*дегидрирование*):

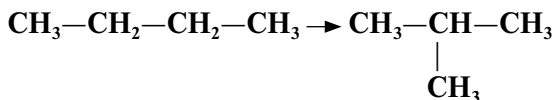


При этом образуются *непредельные* углеводороды. Непредельные углеводороды образуются и при *дегидрировании* (отщеплении водорода) алканов:



Процесс дегидрирования происходит при нагревании в присутствии катализатора платины.

Процессы крекинга происходят при очень высокой температуре. Например, крекинг (*пиролиз**) метана происходит при температуре выше 1000 °С. В присутствии катализаторов AlCl_3 возможны и процессы *изомеризации*:

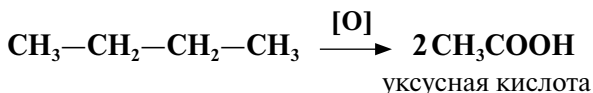


Поэтому в ходе *каталитического крекинга* образуются разветвлённые углеводороды. Такие углеводороды (изооктан) составляют основу качественного высокооктанового автомобильного топлива (бензина).

ЗАДАНИЕ 2.3. Составьте формулу изооктана (2,2,4-триметилпентана).

Процессы перегонки и крекинга используют при переработке нефти.

Для алканов возможны реакции *окисления*. В *растворе* они *не* происходят, поэтому алканы *не* *обесцвечивают розовый раствор перманганата калия KMnO_4* . Но в присутствии катализаторов алканы окисляются до кислот:

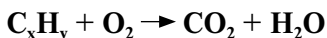


Обратите внимание: знак $[\text{O}]$ означает, что происходит *неполное* (мягкое) окисление. Окислителями

* *Пиролиз* — это разложение (*лиз*) при высокой температуре (*пиро*).

могут быть разные вещества, не только кислород, например KMnO_4 — перманганат калия.

При *полном* окислении (**горении**) *любой* алкан превращается в углекислый газ и воду:



При этом выделяется много теплоты, поэтому алканы применяются в качестве *топлива*: природный газ, бензин, керосин, мазут и т. д. Газообразные алканы горят *бесцветным* пламенем, а это означает, что они сгорают *полностью*. В этом можно убедиться, зайдя в солнечный день на кухню (если у вас газовая плита): пламени практически не видно.

ЗАДАНИЕ 2.4. Напишите уравнения реакций:

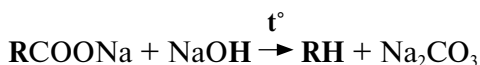
- а) хлорирования этана;
- б) нитрования пропана;
- в) горения пентана.

2.5. Получение и применение алканов

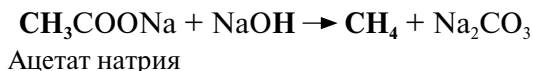
Алканы широко распространены в природе. Простейший алкан — метан — образуется в результате разложения без доступа воздуха останков растительных и животных организмов, этот газ выделяется на болотах, поэтому он так и называется «болотный газ». Метан накапливается в шахтах, где добывают каменный уголь, из-за этого на шахтах бывают взрывы, так как смесь метана с воздухом *взрывоопасна*. Это следует учитывать и в быту, так как природный газ является источником тепла в газовых плитах. Метан составляет до 95–97 % природного газа.

Алканы — ценное сырьё для получения смазочных масел, пластмасс, красок, стиральных порошков и т. д. Смеси алканов — бензин, керосин — топливо для автомобилей, тракторов, ракет, самолётов. Поэтому их получают в больших количествах в основном при переработке нефти и газа.

В лаборатории в небольших количествах алканы можно получить нагреванием соли карбоновой кислоты со щёлочью:



Внимание! Здесь и далее буквой R обозначается любой углеводородный радикал. Так, метан получают нагреванием ацетата натрия в присутствии щёлочи:



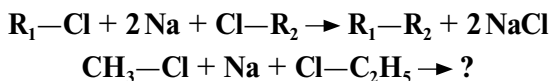
ЗАДАНИЕ ЕГЭ. В схеме превращений



веществом Y является:

- 1) ацетат натрия; 2) метан; 3) этан; 4) пропан.

Основным лабораторным способом получения алканов является *синтез Вюрца*. Он основан на том, что галогенпроизводные алканов взаимодействуют с натрием, который отщепляет атом галогена, превращая алкан в радикал. Радикалы объединяются, образуя алкан с большей длиной цепи:

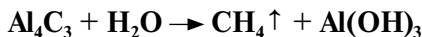


ЗАДАНИЕ 2.5. Закончить последнее уравнение реакции. Какие *три* углеводорода можно получить в данном случае?

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Сколько органических веществ образуется при нагревании бромметана и бромэтана с натрием:

- 1) 1 2) 2 3) 3 4) 4

Кроме того, метан образуется при обработке карбида алюминия водой или раствором кислоты:



ЗАДАНИЕ 2.6. Составить аналогичное уравнение реакции карбида алюминия с кислотой. Расставить коэффициенты в этих уравнениях.

Получить алканы можно *синтезом Кольбе*, подвергая электролизу соли карбоновых кислот. В этом случае *на аноде* окисляется анион этой соли:



Таким способом можно получить любые алканы с *чётным* числом атомов углерода в молекуле.

ЗАДАНИЕ 2.7. Составить уравнение реакции электролиза раствора ацетата натрия.

2.6. Циклоалканы

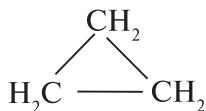
Циклоалканы (циклопарафины) — это углеводороды замкнутого (циклического) строения, в молекулах которых атомы углерода соединены только простыми связями.

Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} , поэтому эти углеводороды нельзя отнести к предельным углеводородам. Атомы углерода, образующие цикл, соединены между собой простыми σ -связями, как в алканах. В зависимости от величины цикла, т. е. числа сторон в этом углеродном многоугольнике, различают циклоалканы:

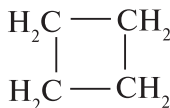
- трёхчленные (правильные треугольники);
- четырёхчленные (правильные четырёхугольники);
- пятичленные (правильные пятиугольники) и т. д.

По номенклатуре ИЮПАК названия циклопарафинов образуют, прибавляя приставку **цикло-** к названию алкана.

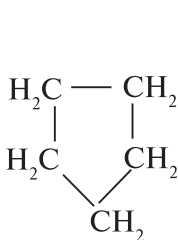
Например:



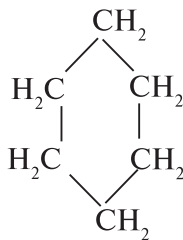
циклопропан



циклобутан



циклопентан



циклогексан

Первые два представителя — циклопропан и циклобутан (при н. у.) — газы, следующие три — жидкости, высшие — твёрдые вещества.

Поскольку все атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, наиболее устойчивым валентным углом является угол $109^\circ 28'$. Вспомнив

геометрию, легко понять, что *наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные циклы*. Именно циклопентан.

Молекула циклогексана не является плоской (рис. 4):

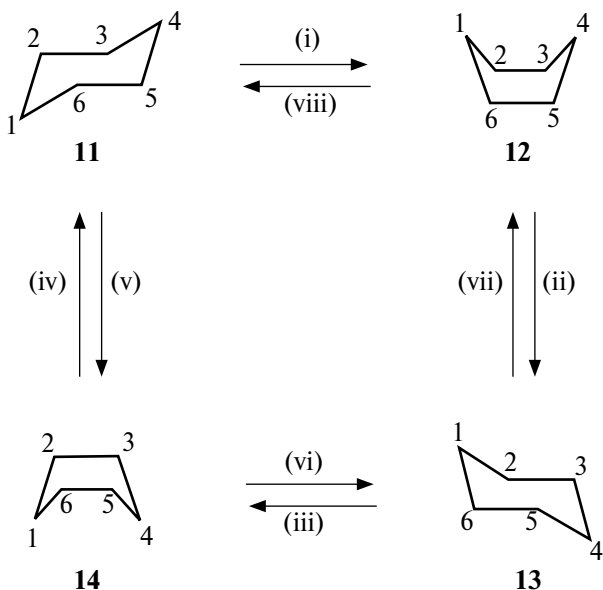
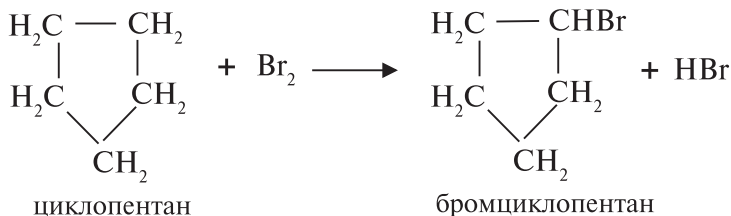
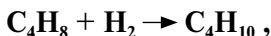


Рис. 4. Конформации молекулы циклогексана

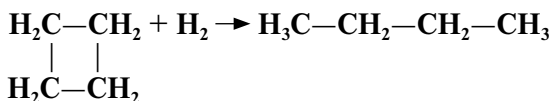
Его конформации «кресла» (11, 13) и «ванны» (12, 14) легко переходят друг в друга, при этом «заявленный» валентный угол 120° уменьшается. В результате циклопентан, циклогексан и их гомологи — наиболее устойчивые циклоалканы и с трудом вступают в реакции гидрирования, галогенирования и т. д. Если реакция галогенирования происходит, то это реакция *замещения*, цикл при этом не разрушается:



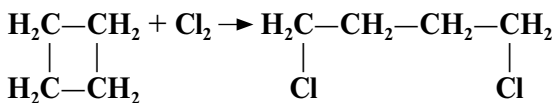
Трёхчленные и четырёхчленные циклы, имея менее устойчивый цикл, способны присоединять одну молекулу водорода, превращаясь в предельный углеводород:



ИЛИ



При этом происходит размыкание цикла. Галогенирование циклобутана идёт так же, как и его гидрирование:



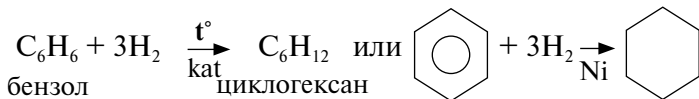
Обратите внимание: атомы хлора становятся в 1,4-положение: по концам разорванной цепи. Это реакции *присоединения*.

Поэтому их нельзя отнести и к насыщенным углеводородам. С большим трудом вступают в реакции присоединения и устойчивые *пяти-* и *шестичленные* циклоалканы.

Циклопарафины входят в состав нефти, составляя до 25–75 % её. Поэтому их называют *нафтенами*.

Циклоалканы получают:

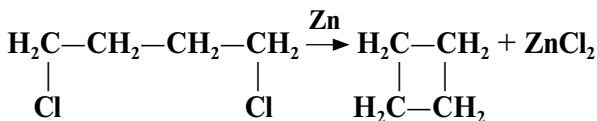
- из нефти;
- гидрированием ароматических углеводородов:



- дегидрированием алканов:



- отщеплением атомов галогена от дигалогенпроизводных под действием цинковой пыли:



2.7. Задачи по теме

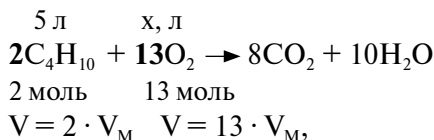
«Количественный состав смесей»

ЗАДАЧА 1. Какой объём кислорода потребуется для сгорания 5 литров бутана C_4H_{10} ? Какой объём жидкой воды можно при этом получить?

Решение. В случае, когда нужно определить объёмы реагирующих газов, можно воспользоваться *следствием* из закона Авогадро:

Объёмы реагирующих газов относятся как их коэффициенты в уравнении реакции.

Составим уравнение реакции:



отсюда

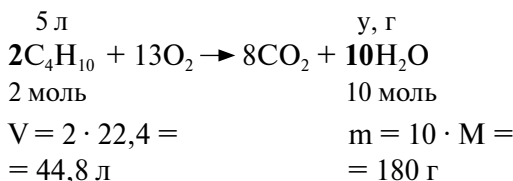
$$V(\text{O}_2) = x = \frac{5 \cdot 13 \cdot V_M}{2 \cdot V_M}$$

Поскольку молярный объем газов при данных условиях одинаков, получается соотношение, которое изложено выше. Действительно:

$$\frac{V(\text{O}_2)}{V(\text{C}_4\text{H}_{10})} = \frac{13}{2} \quad \begin{array}{l} \text{— коэффициент при } \text{O}_2 \\ \text{— коэффициент при } \text{C}_4\text{H}_{10} \end{array}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{5 \cdot 13}{2} = 32,5 \text{ л кислорода.}$$

Теперь рассчитаем объём *жидкой* воды. Но на жидкости ни закон Авогадро, ни следствие из него не распространяются! По уравнению реакции объёмы жидких и твёрдых тел найти нельзя! Только массу:



отсюда

$$m(\text{H}_2\text{O}) = y = \frac{5 \cdot 180}{44,8} = 20 \text{ г}$$

А теперь вспомним, чему равна плотность воды:

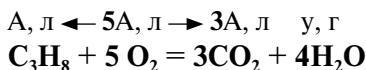
$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл, значит } V(\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ мл}$$

Ответ: требуется 32,5 л кислорода и можно получить 20 мл воды.

ЗАДАЧА 2. 30 л смеси пропана и кислорода взорвали и привели к н. у. В результате объём смеси составил

18 л. Определить состав исходной смеси, если пропан был взят в избытке.

Решение. Воспользуемся известным **приёмом**: предположим, что мы знаем ответ задачи, и обозначаем его буквой А. Получаем: пусть в реакцию вступило А л пропана, тогда, исходя из уравнения реакции, с ним прореагировало 5А л кислорода и образовалось 3А л углекислого газа:



Таким образом, изменение объёма составило:

$\Delta V = (\text{А} + 5\text{А}) - 3\text{А} = 3\text{А}$, что по условию задачи составляет $(30 - 18) = 12$ л, отсюда:

$V(\text{пропана}) = \text{А л} = 12 : 3 = 4$ л (вступило в реакцию)

$V(\text{кислорода}) = 5\text{А} = 20$ л (вступило в реакцию)

Поскольку пропан был в избытке, в исходной смеси его было:

$V(\text{пропана}) = 30 - 20 = 10$ л

Ответ: в исходной смеси было **20 л** кислорода O_2 и **10 л** пропана C_3H_8 .

ЗАДАЧА 3. 50 л газа, полученного при сгорании смеси метана и бутана с плотностью по водороду равной **20**, пропустили через **1,6 л 20 %**-ного раствора гидроксида калия ($\rho = 1,25$ г/мл). Определить массовые доли веществ в полученном растворе.

Решение. Сначала определим состав смеси, используя формулу

$$M(\text{смеси газов}) = M_1 \cdot \varphi_1 + M_2 \cdot \varphi_2$$

Определим $M(\text{смеси газов})$:

$M = D_{\text{H}_2} \cdot M(\text{H}_2)$, где D_{H_2} — плотность по водороду

$$M(\text{смеси газов}) = 20 \cdot 2 \text{ г/моль} = 40 \text{ г/моль}$$

Поскольку смесь состоит из двух газов, будем считать $\varphi(\text{метана}) = x$, а $\varphi(\text{бутана}) = 1 - x$, где φ — объёмная доля газа.

Тогда наша формула примет вид:

$$40 = 16x + 58(1 - x).$$

Решая полученное уравнение, имеем:

$$18 = 42x$$

$$x = \varphi(\text{метана}) = 0,428,$$

$$\text{отсюда } V(\text{CH}_4) = \varphi \cdot V(\text{смеси})$$

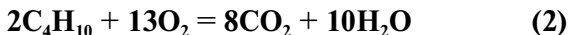
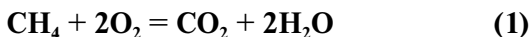
$$V(\text{CH}_4) = 0,428 \cdot 50$$

$$V(\text{CH}_4) = 21,4 \text{ л}$$

$$V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 28,6 \text{ л}$$

(см. также Самоучитель 2-1, гл. 3.5 задача 3.3).

Теперь составим уравнения реакций горения компонентов данной смеси:



и применим *следствие* из закона Авогадро (см. задачу 1):

Получаем из уравнения (1): $V(\text{CO}_2) = V(\text{CH}_4) = 21,4 \text{ л}$
из уравнения (2):

$$\frac{V(\text{CO}_2)}{V(\text{C}_4\text{H}_{10})} = \frac{8}{2} \quad \text{— коэффициент при } \text{CO}_2$$

$$\text{— коэффициент при } \text{C}_4\text{H}_{10}$$

$$V(\text{CO}_2) = 4V(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$V(\text{CO}_2) = 4 \cdot 28,6 = 114,4 \text{ л}$$

$$V(\text{CO}_{2, \text{ суммарный}}) = 21,4 + 114,4 = 135,8 \text{ л}$$

Теперь составим уравнения возможных реакций, считая, что реакция идёт в 2 стадии:



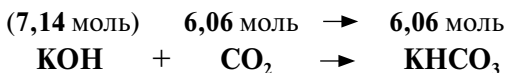
и определим количества реагирующих веществ:

$$\begin{aligned} m(\text{KOH}) &= \rho(\text{KOH},_{\text{раствор}}) \cdot V(\text{KOH},_{\text{раствор}}) \cdot \omega(\text{KOH}) = \\ &= 1,25 \text{ г/мл} \cdot 1600 \text{ мл} \cdot 0,2 = 400 \text{ г} \end{aligned}$$

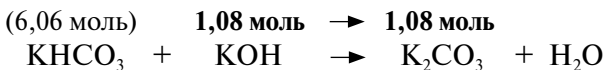
$$\nu(\text{KOH}) = 400 \text{ г} : 56 \text{ г/моль} = 7,14 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{CO}_2) = 135,8 \text{ л} : 22,4 \text{ л/моль} = 6,06 \text{ моль}$$

Подставим полученные данные в уравнение (3):



Здесь остаётся в избытке $7,14 - 6,06 = 1,08$ моль KOH, который вступает в следующую стадию процесса (4):



В результате остаётся $6,06 - 1,08 = 4,98$ моль KHSO_3 и образуется $1,08$ моль K_2CO_3 .

Теперь нужно найти массу полученного раствора:

$$m(\text{смеси газов}) = 50 \text{ л} \cdot 40 \text{ г/моль} : 22,4 \text{ л/моль} = 89,28 \text{ г}$$

$$m(\text{раствора исходного}) = 1600 \text{ мл} \cdot 1,25 \text{ г/мл} = 2000 \text{ г}$$

$$\begin{aligned} m(\text{раствора полученного в итоге}) &= 2000 \text{ г} + 89,28 \text{ г} = \\ &= 2089,28 \text{ г} \end{aligned}$$

Массы полученных солей и их массовые доли в полученном растворе определите сами (см. также Самоучитель 2-2, гл. 2 задача 6).

2.8. Задачи на установление формулы вещества

При установлении формулы неизвестного вещества обычно нужно или установить молярное соотношение элементов в нём, или определить его *молярную массу*.

ЗАДАЧА 4. Установить формулу углеводорода, если он содержит 12,19 % водорода, а плотность по водороду равна 41.

Решение. Сначала составим общую формулу углеводорода C_xH_y и рассчитаем массовую долю химического элемента в нём:

$$\omega(\text{элемента}) = \frac{n \cdot M(\text{элемента})}{M(\text{вещества})},$$

где n — число атомов данного химического элемента.

Сначала по данным задачи рассчитаем массовую долю углерода:

$$\omega\%(C) = 100\% - 12,19\% = 87,81\%$$

и молярную массу вещества:

$$M(C_xH_y) = M(H_2) \cdot D(H_2) = 2 \text{ г/моль} \cdot 41 = 82 \text{ г/моль}$$

Подставив эти данные в формулу, получаем:

$$\omega(C) = \frac{x \cdot 12}{82} = 0,8781$$

Решив полученное уравнение, получаем $n = 6$ (атомов углерода).

Аналогично найдём массу атомов водорода:

$$\omega(\text{H}) = \frac{y \cdot 1}{82} = 0,1219; \quad y = 10$$

или так:

$$82 - 72 = 10; \quad y = 10$$

Поэтому формула углеводорода C_6H_{10}

Такой способ решения задачи оптимален, если молярная масса дана и задана в задаче через плотность или иначе. Но, если она неизвестна, но известен гомологический ряд углеводорода, решение будет проще.

ЗАДАЧА 5. Установить формулу алкина, если он содержит **12,19%** водорода.

Решение. Сначала составим *общую формулу алкина** $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и рассчитаем массовую долю H в нём:

$$\omega(\text{элемента}) = \frac{M(\text{элемента}) \cdot n}{M(\text{вещества})}$$

$$\omega(\text{H}) = \frac{1 \cdot n}{12n + 2n - 2} = 0,1219$$

Решив полученное уравнение, получаем $n = 6$ (атомов углерода). Поэтому химическая формула алкина C_6H_{10} .

ЗАДАЧА 6. Установить формулу алкена, если **11,2 г** его при взаимодействии с бромоводородом образует

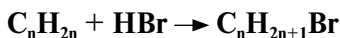
* В случае затруднений — см. Самоучитель 1 (1-го уровня).

27,4 г бромиды с положением брома у третичного атома углерода.

Решение. Сначала рассчитаем массу бромоводорода, согласно закону сохранения массы (это реакция присоединения, и никаких других продуктов не образуется):

$$\begin{aligned} m(\text{HBr}) &= m(\text{полученного вещества}) - m(\text{алкена}) = \\ &= 27,4 - 11,2 = 16,2 \text{ г} \end{aligned}$$

и составим уравнение реакции, используя *общую формулу алкенов*:



откуда найдём *количество вещества* алкена:

$$\begin{aligned} \nu(\text{C}_n\text{H}_{2n}) &= \nu(\text{HBr}) = m(\text{HBr}) : M(\text{HBr}) \\ 16,2 \text{ г} : 81 \text{ г/моль} &= \mathbf{0,2 \text{ моль}} \end{aligned}$$

Теперь легко определить **молярную массу неизвестного вещества**:

$$M(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = m : \nu = 11,2 \text{ г} : 0,2 \text{ моль} = \mathbf{56 \text{ г/моль}}$$

Определим **молярную массу неизвестного вещества** через **n**:

$$\begin{aligned} M(\text{C}_n\text{H}_{2n}) &= 12n + 2n = \mathbf{14n}, \text{ отсюда:} \\ \mathbf{14n} &= \mathbf{56}; \\ n &= \mathbf{4} \text{ (атома углерода)} \end{aligned}$$

Ответ: состав искомого алкена **C₄H₈**; это 2-метилпропен CH₂=C(CH₃)—CH₃, или просто метилпропен.

Многие задания **ЕГЭ-34** начинаются так:

ЗАДАЧА 7. При полном сгорании **4,6 г** органического вещества получили **8,8 г** углекислого газа

и 5,4 г воды. Найти молекулярную формулу вещества. (А далее, по свойствам этого вещества требуется определить его строение, название и т. д.; см. гл. 7, № 43 и 44, с. 208–209)

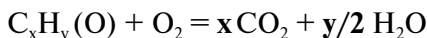
Решение. Определим количества и массы веществ, полученных при сгорании:

$$\nu(\text{CO}_2) = 0,2 \text{ моль}; \nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,3 \text{ моль}$$

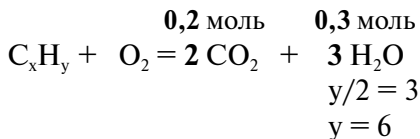
$$\nu(\text{CO}_2) = 0,2 \text{ моль} \rightarrow \nu(\text{C}) = 0,2 \text{ моль}, m(\text{C}) = 2,4 \text{ г}$$

$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,3 \text{ моль} \rightarrow \nu(\text{H}) = 0,6 \text{ моль}$, поскольку 1 молекула воды (1 моль) содержит два атома (2 моль) этого элемента, поэтому $m(\text{H}) = 0,6 \text{ г}$. Суммарная масса этих элементов — $2,4 + 0,6 = 3,0 \text{ г}$. Но сгорело 4,6 г вещества, значит, оно содержит кислород (и масса кислорода в исходном веществе $4,6 - 3,0 = 1,6 \text{ г}$); $\nu(\text{O}) = 0,1 \text{ моль}$.

Составим уравнение реакции горения и подставим полученные данные в уравнение реакции:



Получаем молярные соотношения продуктов реакции:



Теперь определим соотношение атомов элементов в исходном веществе, которое равно молярному соотношению элементов в этом веществе:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 0,2 : 0,6 : 0,1 = 2 : 6 : 1$$

Молекулярная формула вещества $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

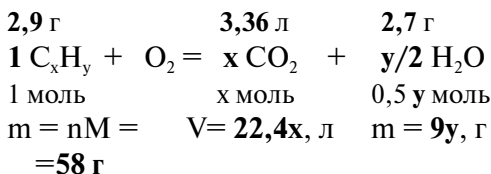
Этот способ определения молекулярной формулы оптимален, когда неизвестна молекулярная масса вещества, поскольку, если молярная масса дана и задана в задаче через плотность или иначе, то задача решается «в лоб» — по уравнению химической реакции. Например:

ЗАДАЧА 8. При полном сгорании **2,9 г** углеводорода получили **3,36 л** углекислого газа и **2,7 г** воды. Плотность по водороду равна **29**. Установить формулу углеводорода.

Решение. Сначала рассчитаем молярную массу газа:

$$M(\text{газа}) = M(\text{H}_2) \cdot D(\text{H}_2) = 2 \cdot 29 = 58 \text{ г/моль}$$

Теперь составим схему реакции горения, обозначив формулу исходного вещества C_xH_y



Из выделенных параметров составим пропорции, сначала для CO_2 :

$$2,9 \text{ г} : 58 \text{ г} = 3,36 \text{ л} : 22,4x, \text{ л}$$

а затем для воды:

$$2,9 \text{ г} : 58 \text{ г} = 2,7 \text{ г} : 9y$$

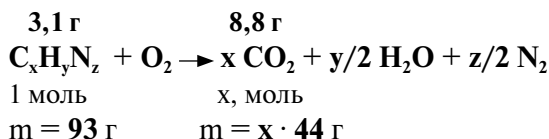
Решив обе пропорции, получаем: $x = 3$, $y = 6$, т. е. искомая формула C_3H_6

ЗАДАЧА 9. При полном сгорании **3,1** г органического вещества образовалось **8,8** г CO_2 , **2,1** г воды и **0,47** г азота. Найти молекулярную формулу вещества, если **1** л его имеет массу **4,15** г.

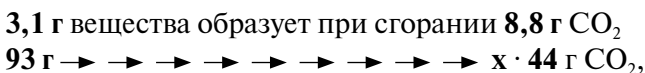
Решение. Сначала рассчитаем молярную массу газа:

$$M = \frac{m \cdot V_M}{V} = 4,15 \cdot 22,4 : 1 = \mathbf{93 \text{ г/моль}}$$

Судя по продуктам реакции, исходное вещество содержит атомы С, Н, N. Теперь составим схему реакции, обозначив формулу исходного вещества $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$:



Составим пропорцию:



где x — число атомов углерода, откуда

$$\mathbf{x = 6}$$

Аналогично находим число атомов водорода (y) и азота (z). В результате получается формула

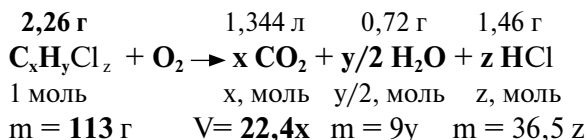


ЗАДАЧА 10. При сжигании **2,26** г органического соединения получили **1,344** л CO_2 , **0,72** г H_2O , **1,46** г хлороводорода. Плотность исходного вещества по азоту **4,036**. Это вещество, реагируя с водой, образует соединение, которое вступает в *реакцию серебряного зеркала*.

Решение. Сначала рассчитаем молярную массу газа:

$$M(\text{газа}) = M(\text{N}_2) \cdot D(\text{N}_2) = 28 \cdot 4,036 = 113 \text{ г/моль}$$

Судя по продуктам реакции, исходное вещество содержит атомы С, Н, Cl. Теперь составим схему реакции, обозначив формулу исходного вещества $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$:



Составим пропорцию для CO_2 :

2,26 г вещества образует при сгорании 1,344 л CO_2
 $113 \text{ г} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow x \cdot 22,4 \text{ л CO}_2$,
 где x — число атомов углерода, откуда

$$x = 3$$

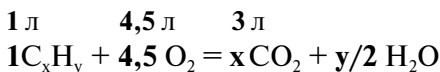
Аналогично находим число атомов водорода (y) и хлора (z). В результате получается формула



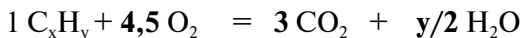
Затем, *изучив главу 8*, выясняем, какие вещества дают *реакцию серебряного зеркала*, и составляем его формулу. Это вещество пропаналь. Составьте уравнения реакций получения этого вещества из $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ и уравнение *реакции серебряного зеркала*.

ЗАДАЧА 11. При полном сгорании 1 л газообразного углеводорода образовалось 3 л CO_2 и расходуются 4,5 л кислорода. Найти молекулярную формулу вещества.

Решение. Составим уравнение реакции горения и, используя следствие из закона Авогадро, расставим коэффициенты:



Очевидно, что $x = 3$, т. е. углеводород содержит 3 атома углерода. А теперь, зная закон сохранения массы, пересчитаем число атомов кислорода:



$$9 \text{ атомов} = 6 \text{ атомов} + 0,5y \text{ атомов},$$

откуда $y = 6$.

Ответ: формула углеводорода C_3H_6

ЗАДАЧА 12. Установить молекулярную формулу вещества, если оно содержит **54,4 %C, 36,4 %O и 9,1 %H**;
 $D(\text{H}_2) = 44$

Соотношение числа атомов n химических элементов в любом веществе равно:

$$n_1 : n_2 : \dots = \frac{\omega(\Theta_1)}{M(\Theta_1)} : \frac{\omega(\Theta_2)}{M(\Theta_2)} : \dots$$

Подставим данные задачи в эту формулу:

$$\begin{aligned} n(\text{C}) : n(\text{O}) : n(\text{H}) &= \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{O})}{M(\text{O})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} = \\ &= \frac{54,4}{12} : \frac{36,4}{16} : \frac{9,1}{1} = 4,53 : 2,275 : 9,1 \end{aligned}$$

Полученные величины (они должны содержать **2 значащие цифры** после запятой) разделим на *наименьшее* число (2,275):

$$n_1 : n_2 : n_3 = 2 : 1 : 4$$

Получаем простейший состав: C_2H_4O . $M(C_2H_4O) = 44$ г/моль, а реальная — 88 г/моль, значит все индексы следует удвоить.

Таким образом, молекулярная формула вещества $C_4H_8O_2$. Это может быть или одноосновная предельная кислота, или её эфир.

2.9. Задачи, в которых учитывается «выход» полученного вещества

Выход (η) в химической реакции равен:

$$\eta = \frac{\text{практически полученная величина}}{\text{теоретически рассчитанный результат}} = \frac{П}{Т}$$

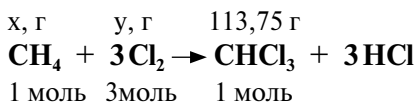
Выход продукта выражается в долях единицы или в процентах.

ЗАДАЧА 13. Рассчитать массы исходных веществ, необходимых для получения **91 г хлороформа**, что составляет **80 %** теоретически возможного.

Следует помнить, что в уравнение химической реакции можно подставлять *только данные теоретического выхода*. Поэтому рассчитаем его (Т):

$$\eta = П/Т \rightarrow Т = П/\eta = 91 : 0,8 = 113,75 \text{ г}$$

Подставим полученную величину в уравнение реакции и найдём искомые величины:



Задание. Остальной расчёт сделайте самостоятельно. Решите также задания 12, 13 и 40 в конце главы.

В ы в о д ы по главе 2

Алканы — это предельные углеводороды, содержащие только одинарную (простую) связь. Алканы не могут вступать в реакцию присоединения и называются насыщенными углеводородами. Для них характерна реакция замещения. Алканы и циклоалканы входят в состав нефти и используются в качестве топлива.

ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ

к главе 2

1. Что такое алканы? Как ещё называют эти вещества? Поясните смысл (происхождение) этих названий.
2. Какой тип химических реакций характерен для алканов? Почему? Приведите пример.
3. Опишите строение молекулы и свойства бутана по плану, предлагаемому в этой главе.
4. Закончить уравнения реакций:
 - а) 2-метилбутан + бром (при освещении) →
 - б) 2,2-диметилпропан + азотная кислота →
 - в) крекинг пентана;
 - г) горение пентана;
 - д) получение пропана из соли соответствующей кислоты синтезом Вюрца;
 - е) получение бутана из соли соответствующей кислоты синтезом Кольбе.
5. Углеводород с плотностью по гелию **28,5** содержит **15,8 %** водорода. Установить его формулу. Составить формулы возможных изомеров этого вещества.
6. На сгорание **1** л алкана потребовалось **25** л воздуха. Установить формулу алкана.
7. При сгорании **2,24** л углеводорода получили **8,96** л CO_2 и **7,2** мл жидкой воды. Определить формулу углеводорода.
8. При хлорировании метана получено **17** г соединения с плотностью по воздуху **2,93**. Рассчитать, какая масса диоксида марганца потребуется для получения хлора, если этот газ взят в двенадцатикратном избытке.

9. **11,2** л этана сожгли, а выделившийся при сгорании газ пропустили через **200** г **20** %-ного раствора едкого натра. Определить массовую долю соли в полученном растворе.
10. Определить массу и состав соли, полученной при пропускании через **115,2** мл **25** %-ного раствора гидроксида натрия (с плотностью **1,25** г/мл) газа, полученного при сгорании **6,72** л углеводорода, плотность по водороду которого равна **21**. Углеводород содержит **14,3** % водорода.
11. В **300** г **15** %-ного раствора серной кислоты растворили карбид алюминия. При этом выделилось **2,24** л газа. Рассчитать массовую долю кислоты в полученном растворе.
12. При нагревании **2,84** г иодметана с **0,69** г натрия получено **179,2** мл углеводорода. Определить выход в % от теоретически возможного.
13. При прокаливании **41** г смеси ацетата натрия со щёлочью получили газ, который на свету прореагировал с хлором. Было получено **11,95** г хлороформа, что составило **60** % выхода от теоретически возможного. Найти состав исходной смеси (в масс. %).

Задания ЕГЭ

14. Число сигма-связей в молекуле этана равно:
1) 3 2) 4 3) 5 4) 7
15. Для вещества состава C_3H_8 характерно:
1) существование структурных изомеров;
2) одинарная связь между атомами углерода;

- 3) sp^2 -гибридизация орбиталей атомов углерода;
4) наличие π -связи между атомами углерода.
- 16.** 2-Метилпентан и 2-метилгексан по отношению друг к другу являются:
1) гомологами; 2) аналогами;
3) изомерами; 4) радикалами.
- 17.** Гомологами **не являются**:
1) циклопропан и пропан;
2) гептен и пропен;
3) циклопентан и циклооктан;
4) бутан и пентан.
- 18.** Гомологом циклопентана является:
1) циклопентен; 2) пентан;
3) этилциклопентан; 4) гексан.
- 19.** Межклассовых изомеров не имеют:
1) алканы; 2) циклоалканы;
3) алкены; 4) алкины.
- 20.** Какие два утверждения верны:
1) циклоалканы изомерны аренам;
2) алкины изомерны диенам;
3) циклоалканы изомерны алкенам;
4) алкины изомерны аренам;
5) спирты изомерны сложным эфирам.
- 21.** В отличие от бутана, циклобутан вступает в реакцию:
1) дегидрирования; 2) горения в кислороде;
3) гидрирования; 4) этерификации.
- 22.** Верны ли следующие суждения об углеводородах:
А) в результате дегидрирования пропана последовательно образуется пропилен, пропин, циклопропан;
Б) при гидрировании циклопропана образуется пропен.

23. При нагревании н-бутана в присутствии хлорида алюминия образуется:
- 1) 2-метилпропан;
 - 2) метан и пропан;
 - 3) этин и этен;
 - 4) бутен и водород.
24. Взаимодействие метана с хлором является реакцией:
- 1) замещения, обратимой;
 - 2) обмена, необратимой;
 - 3) замещения, необратимой;
 - 4) обмена, обратимой.
25. В результате бромирования 2-метилпропана преимущественно образуется:
- 1) 2-метил-1-бромпропан;
 - 2) 2-метил-2-бромпропан;
 - 3) 1,2-дибромпропан;
 - 4) 2-метил-3-бромпропан.
26. Этан может вступать в реакции:
- 1) замещения;
 - 2) изомеризации;
 - 3) разложения;
 - 4) присоединения;
 - 5) полимеризации;
 - 6) горения.
27. Для циклогексана справедливы следующие утверждения:
- 1) при нагревании в присутствии катализатора образуется метилбензол;
 - 2) реакция гидрирования протекает легко;
 - 3) он взаимодействует с бромом;
 - 4) все атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации;
 - 5) он является изомером гексана;
 - 6) его молекула не является плоской.
28. Взаимодействие 2-метилпропана и брома при комнатной температуре на свету:
- 1) относится к реакциям замещения;

- 2) протекает по радикальному механизму;
 - 3) приводит к преимущественному образованию 1-бром-2-метилпропана;
 - 4) приводит к преимущественному образованию 2-бром-2-метилпропана;
 - 5) протекает с разрывом $C-C$;
 - 6) является каталитическим процессом.
- 29. Реакция хлорирования этана:**
- 1) протекает по радикальному механизму;
 - 2) приводит к образованию только одного продукта — дихлорэтана;
 - 3) начинается с разрыва связи $C-H$;
 - 4) начинается с разрыва связи в молекуле хлора;
 - 5) осуществляется по стадиям;
 - 6) является каталитической.
- 30. Разделение нефти на фракции осуществляют в процессе:**
- 1) перегонки; 2) риформинга;
 - 3) крекинга; 4) пиролиза.
- 31. Способом переработки нефти и нефтепродуктов, при котором не происходит химических реакций, является:**
- 1) перегонка; 2) риформинг;
 - 3) крекинг; 4) пиролиз.
- 32. Высокотемпературная обработка нефтепродуктов с образованием более низкомолекулярных углеводородов называется:**
- 1) перегонка; 2) риформинг;
 - 3) крекинг; 4) ароматизация.
- 33. Установите молекулярную формулу циклоалкана, если известно, что 2,25 г его способны присоединить 1,2 л хлора.**

34. Установите молекулярную формулу алкена и продукта взаимодействия его с **1** моль бромоводорода, если это монобромпроизводное имеет относительную плотность по воздуху **4,24**.
35. Установите молекулярную формулу алкана, если пары его дибромпроизводного в **6,75** раз тяжелее кислорода.
36. При сгорании газообразного органического вещества, не содержащего кислорода, выделилось **4,48** л углекислого газа, **3,6** г воды и **3,65** г хлороводорода. Какую молекулярную формулу имеет сгоревшее вещество?
37. Определить объём (м^3) смеси 2 газов, полученных при термическом разложении **1** кг метана.
38. При обработке карбида алюминия **20 %**-ной соляной кислотой массой **346,75** г выделилось **6,72** л газа. Определить массовую долю соли в полученном растворе.
39. В результате сплавления калиевой соли одноосновной карбоновой кислоты с КОН получено **60,72** г соли и газообразное органическое вещество массой **19,36** г. При исследовании химических свойств исходного вещества было установлено, что оно взаимодействует с хлором в присутствии красного фосфора.

На основании данных условия задачи:

- 1) установить молекулярную формулу исходного органического вещества;
- 2) составить структурную формулу этого вещества;
- 3) составить уравнение реакции взаимодействия органической кислоты с хлором в присут-

ствии красного фосфора, если преобладающим продуктом реакции является третичное хлорпроизводное (см. гл. 9).

- 40.** Из **258** г хлорэтана по реакции Вюрца был получен бутан, который использовали в реакции нитрования. Реакция нитрования прошла с выходом **60 %**, при этом получилось **77,25** г нитробутана. Рассчитайте долю выхода в первой реакции.

Глава 3. АЛКЕНЫ

3.1. Понятие об алкенах.

Гомологический ряд, изомерия, номенклатура

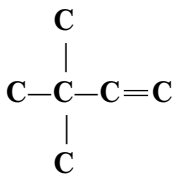
Алкены — это нециклические углеводороды, в молекулах которых есть *одна двойная связь*. Алкены относятся к группе *непредельных* (ненасыщенных) углеводородов.

Алкены образует гомологический ряд, общая формула которого



В названиях алкенов присутствие двойной связи обозначают при помощи суффикса **-ЕН-**, а положение двойной связи показывают цифрой, которую записывают *после* суффикса. Эта цифра указывает на *меньший* номер атома углерода при двойной связи. Нумерация атомов углерода основной, главной цепи начинается с того конца, к которому ближе двойная связь.

ЗАДАНИЕ 3.1. Назвать углеводород:



Решение. Основная цепь содержит 4 атома углерода, причём двойная связь соединяет 1-й и 2-й атомы угле-

рода (нумеруем справа налево, так как к правому концу углеродной цепи ближе двойная связь). Получаем:

бутен-1

У третьего атома углерода имеются радикалы «метил», всего их два (обозначение «ДИ»); получаем:

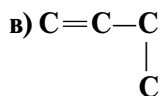
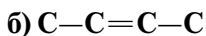
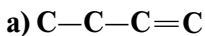
3,3-диметилбутен-1.

ЗАДАНИЕ 3.2. Составьте графические формулы изомеров алкена с $n = 5$; назовите полученные соединения.

Кроме рассмотренных выше названий по международной номенклатуре IUPAC на практике применяются и так называемые тривиальные названия. Например, этен обычно называют *этилен*, пропен — *пропилен*, бутен — *бутилен* и *изобутилен* (так как начиная с $n = 4$ для алкенов возможна изомерия). Поэтому алкены называют: *этиленовые* углеводороды.

Как было упомянуто выше, начиная с $n = 4$ для алкенов возможна *структурная* изомерия, которая связана

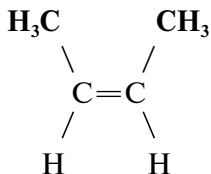
- со строением углеродной цепи: (а) и (в),
- с положением двойной связи: (а) и (б).



ЗАДАНИЕ 3.3. Допишите атомы углерода к этим цепочкам и убедитесь, что это — изомеры.

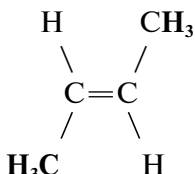
Кроме того, для некоторых алкенов возможна пространственная (геометрическая) изомерия. Это *цис-транс*-изомерия. Такие изомеры отличаются друг от друга расположением одинаковых атомов или групп по отношению к двойной связи. Такие изомеры есть

у алкенов, в молекулах которых около двойной связи имеются *разные* радикалы (атомы, группы). Например, у бутена-2 второй и третий атомы углерода связаны с двумя разными группами: $-\text{CH}_3$ и $-\text{H}$:



Цис-бутен-2:

группы CH_3 по одну сторону
от двойной связи



Транс-бутен-2:

группы CH_3 по разные
стороны от двойной связи

ЗАДАНИЕ 3.4. Назовите (из задания 3.2) оставшиеся два изомера бутена: (а) и (в). Какое из них можно назвать *бутилен*? *изобутилен*?

Цис- и транс-изомеры могут иметь разные биологические свойства. Так, в состав природных жиров и живых организмов входят преимущественно остатки цис-изомеров непредельных кислот. В ходе гидрирования таких жиров (при получении маргарина) получаются транс-кислоты, которые не усваиваются организмом и, по мнению некоторых учёных, могут быть опасными для здоровья.

3.2. Строение молекул

Молекулы алкенов отличаются по строению от молекул алканов тем, что они содержат *двойную* связь. Рассмотрим строение этой связи. Эта связь ковалентная, но неоднородная. Одна из двух связей имеет ту же природу, что и связь в молекулах алканов, т. е. это прочная σ -связь. Другая связь двойной связи образуется иначе, она менее прочная и обозначается буквой π (пи). Это π -связь.

Дело в том, что атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации:

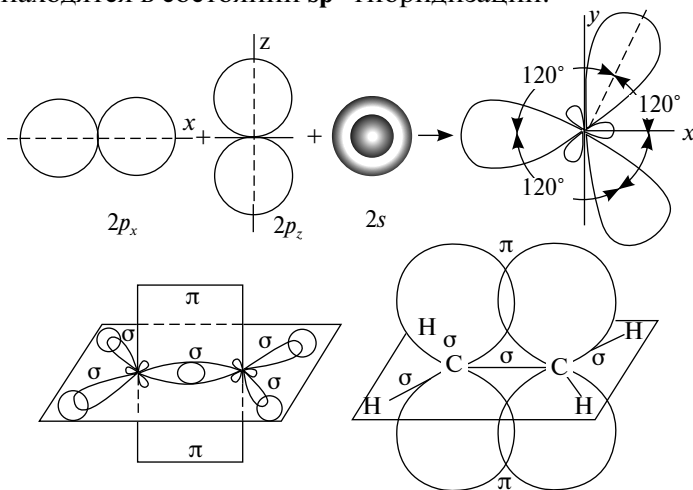


Рис. 5. sp^2 -Гибридизация

т. е. в этом процессе участвуют только *три* орбитали: одна s- и две p-орбитали, поэтому возникают *три* гибридных sp^2 -облака, за счёт которых возникают *три* прочные σ -связи. Эти связи лежат в одной плоскости.

Оставшаяся негибридизированная p-орбиталь, перекрываясь боковой поверхностью с негибридизированной p-орбиталью другого атома углерода, образует менее прочную π -связь (рис. 6):

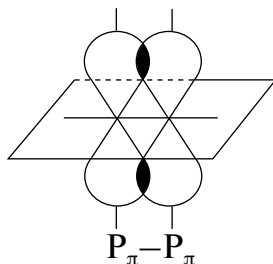
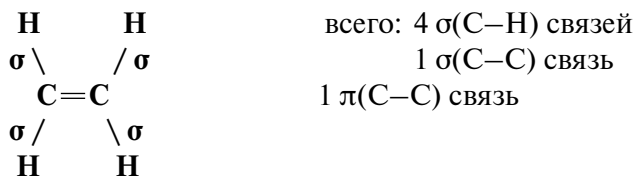


Рис. 6. π -Связь

Таким образом, в молекуле этена (этилена) имеется:



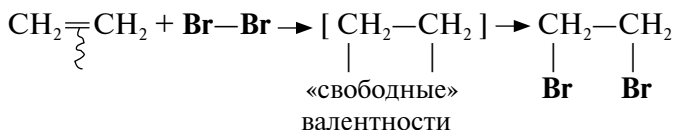
Вопрос. Какая связь будет легче разрушаться в химических реакциях: σ - или π -связь?

В результате алкены (и *любые* другие углеводороды), имеющие π -связь, легко, иногда при обычных условиях, вступают в химические реакции, причём эти *реакции происходят за счёт разрыва π -связи*.

3.3. Свойства алкенов

По *физическим* свойствам алкены почти не отличаются от алканов: низшие алкены (этилен, пропилен и др.) — газы, а с увеличением молекулярной массы увеличиваются и температуры кипения и температуры плавления. Это неполярные вещества, поэтому они практически нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в бензине, маслах.

Наиболее характерной реакцией для алкенов является реакция *присоединения*. В ходе этой реакции разрывается непрочная π -связь, в результате у обоих атомов углерода, которые соединялись этой связью, появляются «свободные» валентности, за счёт чего и происходит *присоединение*:

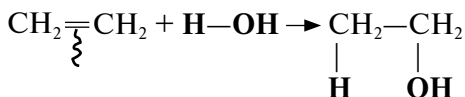


Эта реакция бромирования этилена (и других алкенов) происходит при нормальных условиях под действием раствора брома в воде (*бромной воды*). В результате цвет бромной воды изменяется: был жёлтым, становится бесцветным. Поэтому реакция обесцвечивания бромной воды является *качественной** на двойную связь.

ЗАДАНИЕ 3.5. В двух пробирках находятся бесцветные жидкости: *n*-пентан и *n*-пентен-1. Как при помощи химической реакции определить, где какая жидкость находится?

Решение. В обе пробирки добавляем жёлтую бромную воду и сильно встряхиваем: в пробирке, где был пентен-1, смесь *обесцветится*, а в другой пробирке цвет брома *не изменится*. Составьте уравнения реакций этих процессов.

Аналогично происходят и другие реакции присоединения: с H_2 (гидрирование), с H_2O (гидратация), с HCl (гидрохлорирование) и т. д. При этом в результате реакции присоединения двойная связь разрушается (*разрывается π -связь*). Изменяется характер химической связи: вместо двойной связи появляется простая связь. Образуется *одно* вещество:



* Качественной называется химическая реакция, при помощи которой можно обнаружить вещество в смеси или в растворе. В результате качественной реакции изменяется цвет, выделяется газ, выпадает осадок.

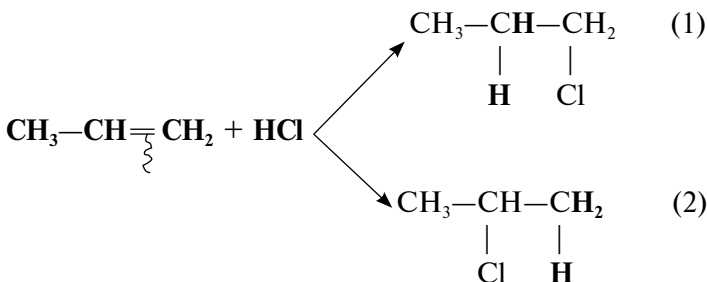
ЗАДАНИЕ 3.6. Составьте уравнения реакций:

а) пропен + водород;

б) бутен-2 + вода.

Но! Эти процессы (гидрирования, гидратации) при обычных условиях *не происходят*. Например, гидратация алкенов происходит при нагревании, в присутствии разбавленной серной кислоты (кислотного катализатора).

Во всех случаях, которые рассматривались ранее, в результате реакции присоединения могло получиться только одно вещество (один изомер). Но так бывает не всегда. Попробуем составить уравнение реакции пропена с хлороводородом (гидрохлорирование пропена):



Какой изомер получится: (1)? или (2)? или оба? Эту задачу решил при помощи эксперимента русский химик Марковников*, который сформулировал *правило Марковникова*:

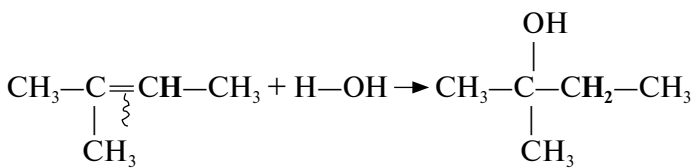
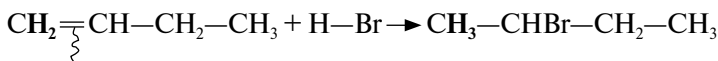
соединения типа Н-Х присоединяются по месту разрыва двойной связи так, что при этом **атом во-**

* **МАРКОВНИКОВ Владимир Васильевич** (25.12.1837–11.02.1904) — русский химик-органик, сформулировал (1869) правила о направлении реакций замещения, отщепления, присоединения по двойной связи и изомеризации в зависимости от химического строения. Исследовал (с 1880) состав нефти, заложив основы нефтехимии как самостоятельной науки.

дорода (вещества Н-Х) присоединяется к атому углерода, у которого было *больше* атомов водорода (наиболее гидрогенизированный атом углерода).

ЗАДАНИЕ 3.7. Какой изомер получился при гидрировании бутена-2: (1) или (2)?

При составлении уравнений таких реакций, конечно, нужно «считать» атомы водорода только у тех атомов углерода, которые связаны двойной связью:



ЗАДАНИЕ 3.8. Составьте уравнения реакций:

- пропен + бром;
- бутен-1 + хлороводород;
- 2-метилпропен + вода.

Объясняется это правило тем, что процесс происходит по *ионному* механизму, т. е. с образованием промежуточных неустойчивых частиц, карбкатионов. В данном случае, образуется частица

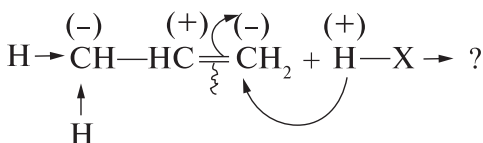


которая стабилизируется двумя радикалами. Чем больше радикалов — тем стабильнее частица, тем она дольше «живёт», тем больше вероятность именно такого направления химической реакции.

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Присоединение хлороводорода к пропену происходит преимущественно через образование промежуточной частицы:

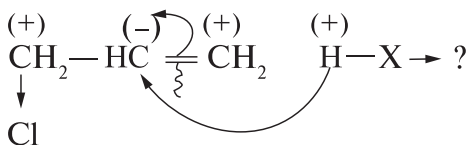
- 1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2^+$ 2) $\text{CH}_3\text{—CH}^+\text{—CH}_3$
 3) $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_2^+$ 4) $\text{CH}_3\text{—CH}^+\text{—CH}_2\text{Cl}$

Правило Марковникова можно объяснить и *взаимным влиянием атомов* в молекуле друг на друга. Сравним строение пропилена и этилена. Чем они отличаются друг от друга? Наличием *метильной группы* у пропена, и именно эта группа влияет на подвижные электроны π -связи. Дело в том, что на атоме углерода метильной группы за счёт смещения электронов к более электроотрицательному атому (углерода) возникает избыточный отрицательный заряд. Этот заряд и отталкивает подвижные электроны π -связи:



В результате на соседнем атоме углерода (наиболее гидрогенизированном) тоже возникает избыточный отрицательный заряд. К нему и притягивается атом водорода вещества H—X как атом с избыточным положительным зарядом.

Но если рядом с двойной связью находится атом с высокой электроотрицательностью (F, Cl, O), то смещение электронной плотности будет обратным и на наиболее гидрогенизированном атоме углерода возникает положительный заряд, который *отталкивает* атом водорода вещества H—X . Сравните с предыдущим примером:

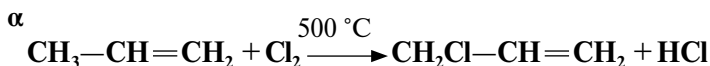


Этот процесс идёт *против* правила Марковникова! Убедитесь в этом, закончив обе схемы.

ЗАДАНИЕ 3.9. Закончить уравнения реакций:

- а) пропен + хлороводород \rightarrow
 б) 3-хлорпропен-1 + хлороводород \rightarrow

Таким образом, реакции присоединения всегда происходят по месту разрыва π -связи по ионному механизму! Но! Если изменить условия, то при 500°C хлорирование пропена идёт по радикальному механизму в α -положение* к двойной связи:



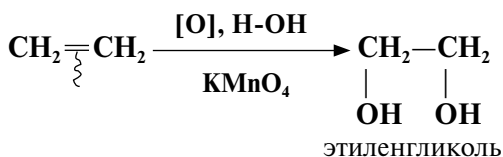
Вопрос. Какого типа эта реакция?

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. По радикальному механизму происходит(ят) (возможно любое число правильных ответов):

- 1) пропен + хлор $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$
 2) пропан + хлор $\xrightarrow{\text{свет}} \hspace{1cm}$
 3) пропен + хлор $\xrightarrow{500^\circ\text{C}} \hspace{1cm}$

* α -положение обозначает в химии «рядом».

В отличие от алканов алкены вступают в реакции *окисления* и при обычных условиях. Так, если этилен пропустить через *розовый* водный раствор перманганата калия (KMnO_4), то раствор станет *бесцветным*:



Вопрос. Является ли эта реакция качественной на двойную связь?

Таким образом, для обнаружения двойной связи в веществе, можно воспользоваться любой из качественных реакций:

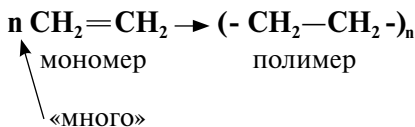
- *обесцвечивание* бромной воды;
- *обесцвечивание* раствора перманганата калия.

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Раствор перманганата калия можно использовать для обнаружения:

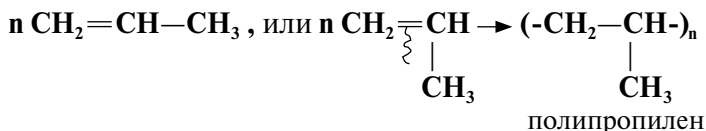
- 1) циклогексана; 2) гексана;
3) этилена; 4) дихлорэтана.

Алкены горят, но, в отличие от алканов, пламя которых бесцветно, *алкены горят светящимся (ярким) пламенем*. Дело в том, что массовая доля углерода в этилене выше, чем у этана. Поэтому при горении этилена на воздухе углерод сгорает не полностью, и раскалённые частички углерода светятся.

Алкены легко вступают в реакцию *полимеризации*. Это процесс, при котором из большого числа молекул (мономеров) образуется **ОДНА** большая молекула (полимер):



Аналогично происходит полимеризация более сложных алкенов, но при составлении уравнений таких реакций следует «убрать с дороги» лишние группы, выделив двойную связь:



Вопрос. Являются ли эти полимеры химически активными веществами? Почему?

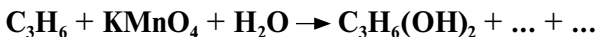
Полиэтилен, в отличие от этилена, уже не содержит двойной связи, поэтому он химически инертен, т. е. практически не вступает в химические реакции. Поэтому из него делают плёнки, различные изделия, которые широко применяются в быту (полиэтиленовые пакеты, посуда) и в химической промышленности (трубы, ёмкости и др.).

3.4. Составление уравнений окисления органических веществ методом электронно-ионных полуреакций

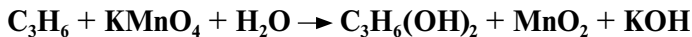
Выше приведена схема реакции мягкого окисления алкенов на примере этилена. Но при решении заданий ЕГЭ часто требуют составить **уравнение** такой реакции. В этом случае для расстановки коэффициентов жела-

тельно использовать метод электронно-ионных полуреакций (*подробнее см. Самоучитель 2-1, гл. 8.4*).

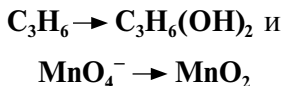
ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Используя метод электронного баланса, составьте уравнение реакции:



Мы будем использовать метод электронно-ионных полуреакций. Метод основан на том, что выписывают *реальные* ионы или вещества, которые находятся в растворе и состав которых изменился в ходе ОВР. Поэтому вначале закончим эту схему, учитывая, что реакция идёт в нейтральной среде и KMnO_4 восстанавливается до MnO_2 :

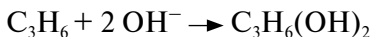


Таким образом, у нас изменились:

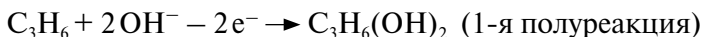


Затем уравнивают эти полуреакции, считая атомы водорода и кислорода. В случае необходимости используют «пары»: H^+ и H_2O или OH^- и H_2O .

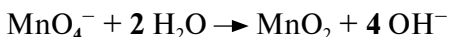
Например, при уравнивании первой полуреакции можно рассуждать так: левая и правая части схемы отличаются на 2 OH -группы. Добавим их в правую часть:



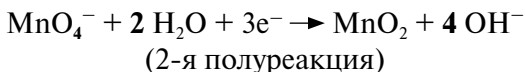
и пересчитаем заряды:



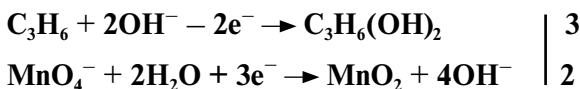
В левой части второй полуреакции атомов «О» больше, чем в правой, реакция идёт в нейтральной среде, значит, следует использовать пару OH^- и H_2O , тем более, что в 1-й полуреакции мы использовали именно группы OH^- . Уравняем полученную схему:



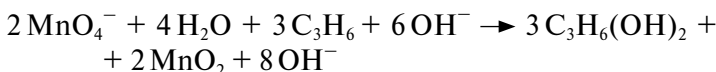
и пересчитаем заряды:



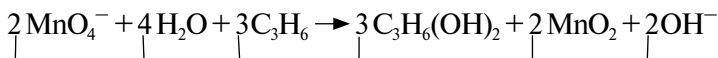
Теперь осуществим электронный баланс, умножим каждую полуреакцию на полученный коэффициент и суммируем обе полуреакции:



Получаем:



или после сокращения одинаковых частиц:



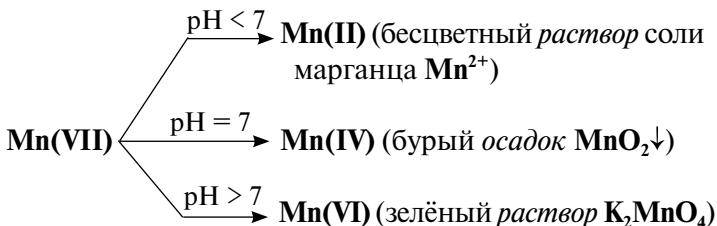
Подставим полученные коэффициенты в уравнение реакции:



Достоинством этого метода является то, что нет необходимости рассчитывать условные степени окисле-

ния. Кроме того, при помощи этого метода получаем готовые коэффициенты.

Очень часто продукты окислительно-восстановительной реакции зависят от реакции среды. Например, если в процессе участвует перманганат калия KMnO_4 , то в кислой среде образуются соединения Mn(II) , в нейтральной — Mn(IV) , а в щелочной — Mn(VI) :

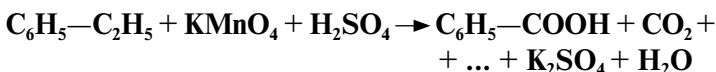
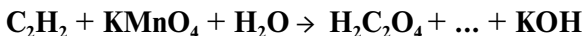


Поэтому необходимо внимательно смотреть на условия процесса, которые указаны в превращении.

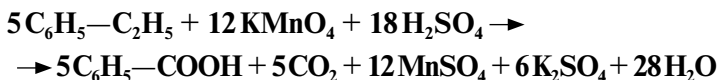
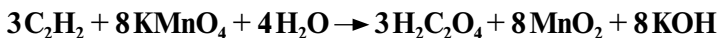
Задания ЕГЭ. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения (указаны их фрагменты):



Для того чтобы составить уравнения реакций, нужно, как минимум, прочитать последующие гл. 4 и 6. Тогда вы получите следующее:



Теперь, используя схему восстановления KMnO_4 в различных средах, заполните пропуски, а затем, используя метод электронно-ионных полуреакций, расставьте коэффициенты. У вас должно получиться:

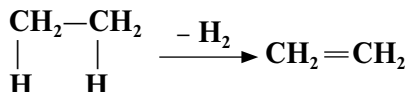


Всё сошлось? Да, «методом тыка» такое уравнение не составить...

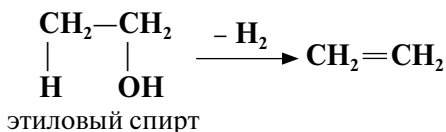
3.5. Получение и применение алкенов

Главный промышленный источник алкенов — природный газ и нефть, а также продукты их переработки (например, продукты крекинга).

Основным способом получения алкенов является реакция *отщепления*. В этом случае от двух соседних атомов углерода отщепляется по одному атому или группе. Например, при *дегидрировании* отщепляется молекула *водорода*:



В лаборатории алкены можно получить реакцией *дегидратации* (отщепления *воды*) спиртов. Эта реакция происходит *при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты*:



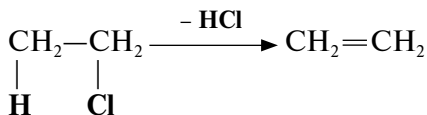
Кроме того, при дегидратации алкенов в качестве катализатора можно использовать Al_2O_3 .

Вопрос. Какую молекулу нужно отщепить от *хлорэтана*, чтобы получить алкен?

Решение. Сравним состав хлорэтана и этилена:



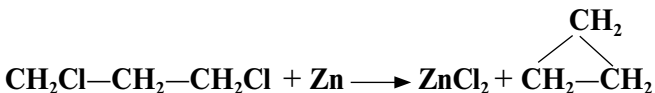
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ отличается от C_2H_4 на HCl , значит, нужно отщепить HCl :



Этот процесс *дегидрохлорирования* происходит под действием *спиртового* раствора щёлочи*.

Вопрос. Какую молекулу нужно отщепить от 1,2-дихлорэтана для получения этилена?

Отщепление галогена (кроме фтора) происходит под действием двухвалентных металлов, чаще всего используют цинковую пыль. Интересно, что если атомы находятся рядом — образуется *алкен*, а если в положении 1,3 или 1,4 и т. д. — то получается *циклоалкан*:



* Важно! Под действием *водного* раствора щёлочи из галогенпроизводных алканов образуются **спирты**.

Алкены легко вступают в химические реакции, поэтому они применяются для получения различных веществ: спиртов, растворителей, полимеров. Например, из этилена получают этиловый спирт, растворители (хлорэтан и дихлорэтан), полиэтилен.

Плётки полиэтилена находят большое применение не только для хранения пищевых продуктов: ими устилают дно каналов, чтобы уменьшить потери влаги; полиэтиленовую плётку используют для устройства парников; ею оборачивают трубы, чтобы уменьшить потери от коррозии, или делают сами трубы и т. д.

В Ы В О Д Ы по главе 3

Алкены — это нециклические углеводороды, содержащие одну двойную связь, остальные связи простые. Алкены могут вступать в реакции присоединения, окисления, полимеризации. Алкены и другие соединения с двойной связью используются для получения различных полимеров.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ

к главе 3

1. Почему алкены называют: а) ненасыщенными; б) непредельными углеводородами?
2. От чего зависит изомерия алкенов? Приведите примеры для вещества состава C_5H_{10} . Назовите эти соединения. Опишите свойства любого из этих изомеров, показав примеры реакций *всех* типов.
3. Как формируется двойная связь? Указать все типы химических связей и типы гибридизации для всех атомов углерода пропена.
4. Какая химическая реакция лежит в основе получения алкенов? Какие вещества нужно взять для получения пропена? Приведите 4 такие реакции, составьте их уравнения.
5. Закончить уравнения реакций, указать их тип:
 - а) 3,3-диметилпентен-1 + HBr \rightarrow
 - б) 2,3-диметилпентен-2 + Br₂ \rightarrow
 - в) n (пентен-2) \rightarrow
 - г) 2-метилбутен-2 + вода \rightarrow
 - д) n (бутен-2) \rightarrow
 - е) 2,2,3-триметилбутан + азотная кислота \rightarrow
 - ж) 2,4-диметил-3-этилпентен-2 + KMnO₄ \rightarrow
 - з) 1-хлорпропан + KOH (спирт) \rightarrow
6. При сгорании 1 л газообразного углеводорода, обесцвечивающего раствор перманганата калия, расходуется 4,5 л кислорода и образуется 3 л CO₂. Определить формулу углеводорода.
7. Смешали 12 л бутена и 12 л кислорода. Смесь подожгли. Какой из этих газов и в каком объёме

- останется в смеси после реакции? Какой объём газа и *жидкой* воды образуется при этом?
8. Непредельный углеводород, реагируя с бромоводородом, образует **12,3** г вещества **А**. Оно реагирует с натрием, образуя **Б**, которое содержит **83,7 %** углерода и **16,3 %** водорода. Плотность по водороду вещества **Б** равна **43**. Определить строение веществ **А** и **Б** и объём исходного соединения.
 9. Каково строение алкена, если он является *цис*-изомером, а **8,4** г его могут присоединить **2,24** л бромоводорода, причём атом брома будет связан с третичным атомом углерода.
 10. При гидрировании **5,8** г смеси этана и этилена получили газ массой **6,0** г. Определить ф(этилена) в смеси.
 11. Какова структурная формула алкена, если **11,2** г его при взаимодействии с бромоводородом образует **27,4** г бромида с положением брома у третичного атома углерода.
 12. При действии бромной воды на **11,2** л смеси изомерных углеводородов с плотностью по водороду **21** получено **40,4** г дибромпроизводного. Определить состав этой смеси. Указать строение молекул исходных газов.

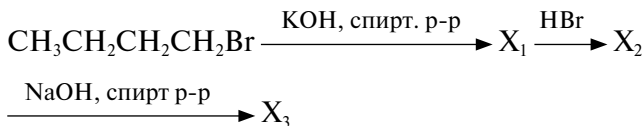
Задания ЕГЭ

13. Из перечисленных ниже веществ
А) пропилен; Б) полиэтилен;
В) этен; Г) триолеин;
Д) изобутилен; Е) ацетилен

- алкенами являются:
- 1) АБЕ; 2) ВГД; 3) АГЕ; 4) БГЕ.
- 14.** Метилциклопропан и изобутилен являются:
- 1) гомологами;
2) одним и тем же веществом;
3) геометрическими изомерами;
4) структурными изомерами.
- 15.** Существует в виде *цис-транс*-изомеров:
- 1) 1,1-дихлорбутен-1; 2) 1,1-дихлорбутин-1;
3) 1,2-дихлорбутен-1; 4) 1,4-дихлорбутин-2.
- 16.** Реакции, обусловленные наличием π -связей в молекуле этилена, — это реакции:
- 1) замещения; 2) обмена;
3) присоединения; 4) разложения.
- 17.** В молекуле 2-метилбутена-2 типы гибридизации атома углерода:
- 1) sp^3 2) sp^2 3) sp 4) sp^3 и sp 5) sp^2 и sp
(указать 2 варианта правильного ответа).
- 18.** С каждым из веществ: водой, бромоводородом, хлором — может реагировать:
- 1) пропан, 2) этан, 3) хлорметан, 4) бутен-1.
- 19.** Пропен взаимодействует с каждым из веществ, указанных в ряду.
- 1) H_2 , O_2 , CH_4 2) C_2H_6 , H_2O , HBr
3) HCl , H_2O , KOH 4) HCl , $KMnO_4$, Br_2
- 20.** Вопреки правилу Марковникова присоединяет воду:
- 1) 3,3-диметилбутен-1; 2) бутен-1;
3) 2-метилпропен; 4) 3,3,3-трифторпропен.
- 21.** Взаимодействие пропена и бромоводорода:
- 1) протекает по правилу Марковникова;

- 2) приводит к образованию 2-бромпропана;
 - 3) относится к реакциям замещения;
 - 4) не сопровождается разрывом π -связи;
 - 5) осуществляется по ионному механизму;
 - 6) приводит к образованию 2,2-бромпропана.
- 22.** При взаимодействии пропена и бромоводорода:
- 1) образуется непредельное соединение;
 - 2) преимущественно образуется 2-бромпропан;
 - 3) образуются 1-бромпропан и 2-бромпропан в равных соотношениях;
 - 4) происходит промежуточное образование катиона $\text{CH}_3\text{—CH}^+\text{—CH}_3$;
 - 5) происходит промежуточное образование радикала $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\cdot$;
 - 6) разрывается π -связь в молекуле пропена.
- 23.** С этеном могут взаимодействовать:
- 1) оксид меди (II);
 - 2) бром;
 - 3) перманганат калия;
 - 4) вода;
 - 5) карбонат натрия;
 - 6) этанол.
- 24.** При взаимодействии какого из веществ со щёлочью в спиртовом растворе можно получить пропен?
- 1) 1-хлорпропан;
 - 2) пропанол-2;
 - 3) циклопропан;
 - 4) 1,3-дихлорпропан.
- 25.** Бутен-1 преимущественно образуется при взаимодействии:
- 1) бутанола-1 и конц. H_2SO_4 (при $t > 140^\circ\text{C}$);
 - 2) 2-хлорбутана со спиртовым раствором KOH ;
 - 3) 1-хлорбутана с водным раствором KOH ;
 - 4) 1,2-дибромбутана и цинка (при нагревании);
 - 5) диметилацетилена с водородом.

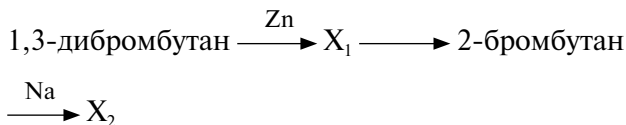
26. В схеме превращений



веществом X_3 является:

- 1) бутанол-1; 2) бутанол-2;
3) бутен-1; 4) бутен-2.

27. Напишите уравнения химических реакций, которые позволяют осуществить превращение:



При написании уравнений химических реакций используйте структурные формулы органических веществ.

28. Установите молекулярную формулу алкена и продукта его взаимодействия с 1 моль бромоводорода, если это монобромпроизводное имеет относительную плотность по воздуху **4,24**.
29. Установите молекулярную формулу алкена, если известно, что **2,8** г его способны присоединить **1120** мл (н. у.) хлороводорода.
30. При взаимодействии одного и того же количества алкена с различными галогенами образуется **11,3** г дихлорпроизводного или **20,2** г дибромпроизводного. Определить молекулярную и структурную формулу алкена, назвать его.
31. **20** л смеси газообразного алкена с избытком водорода пропустили над нагретым никелевым катализатором, в результате объём смеси умень-

шился до **14,4** л. При пропускании такого же объёма смеси через избыток бромной воды масса склянки увеличилась на **14** г. Определить формулу алкена.

- 32.** При сгорании органического вещества, плотность которого **2,41** г/л, получили **35,2** г углекислого газа и **10,8** г воды. Вещество не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, но реагирует с избытком бромной воды, причём бром присоединяется только ко вторичным атомам углерода. Установить молекулярную и структурную формулы вещества. Составить уравнение его реакции с избытком бромной воды.

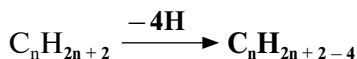
Глава 4. АЛКИНЫ

4.1. Определение. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура

Алкины — это нециклические углеводороды, в молекулах которых есть одна *тройная* связь.

Алкины относят к группе *непредельных ненасыщенных* углеводородов.

Для того чтобы вывести общую формулу гомологического ряда алкинов, сравним *состав* алканов и алкинов:



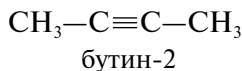
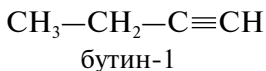
Таким образом, алкины образуют гомологический ряд, общая формула которого



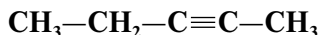
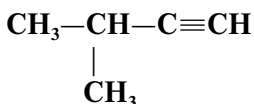
ЗАДАНИЕ 4.1. Составьте молекулярные и графические формулы алкинов с $n = 2, 3$ и 4 .

Первый член этого гомологического ряда C_2H_2 — *ацетилен*, поэтому его гомологи называются «*ацетиленовые углеводороды*».

Начиная с $n = 4$ возникает *структурная* изомерия, так как для такого алкина можно составить две графические формулы:



В данном случае изомерия алкинов связана с положением тройной связи в молекуле. Кроме того, возможна изомерия, связанная со строением углеродного радикала:



ЗАДАНИЕ 4.2. Составьте молекулярные формулы этих соединений и убедитесь, что это изомеры. Назовите эти вещества, пользуясь правилами:

- названия алкинов составляют, используя суффикс -ИН-;
- нумерацию основной цепи ведут с того конца, к которому ближе тройная связь.

4.2. Строение молекул

Каждый атом углерода при тройной связи находится в состоянии **sp**-гибридизации.

Вопрос. Какие облака участвуют в **sp**-гибридизации?

В **sp**-гибридизации участвуют: одно **s**-облако и одно **p**-облако. В результате образуются два гибридных облака, за счёт которых возникают две σ -связи у каждого атома углерода (рис. 7).

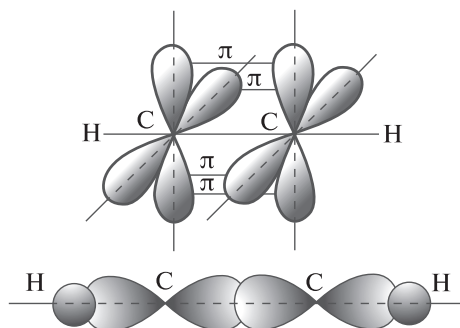
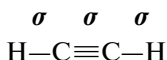


Рис. 7. sp -гибридизация
или



Обратите внимание: *тип гибридизации* легко установить именно *по числу сигма-связей*, которые образуются в результате этого процесса:

- sp^3 -гибридизация — **4** гибридных облака, за счёт которых возникают **4** σ -связи;
- sp -гибридизация — **2** гибридных облака, за счёт которых возникают **2** σ -связи у каждого атома углерода.

За счёт негибризованных p -облаков, которые не изменили свою форму, образуются две π -связи. Таким образом, каждый атом углерода в этом состоянии (sp -гибридизация) образует по две σ -связи и по две π -связи.

Вопрос. Какая из этих связей легче разрушается в химических реакциях? Почему?

Значит, как и у алкенов, в химических реакциях будет прежде всего разрушаться менее прочная

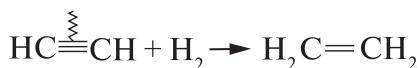
π -связь. Но, в отличие от алкенов, большинство реакций за счёт π -связи идут в *две стадии*: сначала разрывается одна π -связь, потом вторая π -связь. Кроме того, π -связи в молекулах алкинов имеют меньшую длину, а значит, бóльшую прочность, чем у алкенов. Поэтому многие реакции происходят медленнее, чем у алкенов, а для реакции полимеризации возможен ступенчатый механизм, в результате чего образуются димеры и тримеры. И наконец, $\sigma(\text{C}—\text{H})$ -связь, расположенная рядом с тройной связью, становится более длинной, а значит менее прочной, чем остальные σ -связи данной молекулы. Поэтому для алкинов *возможны реакции замещения (!) атома водорода у тройной связи*.

Рассмотрим свойства алкинов.

4.3. Свойства алкинов

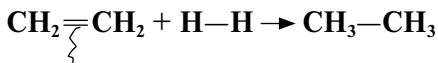
По физическим свойствам алкины мало отличаются от алкенов и алканов. Так, простейший алкин — *ацетилен* — газ без вкуса и запаха, плохо растворимый в воде. Среди гомологов ацетилена есть и жидкие и твёрдые вещества: чем больше молекулярная масса, тем выше температура кипения и плавления алкина.

Для алкинов, как и для алкенов, характерны реакции *присоединения*. Они идут в две стадии:



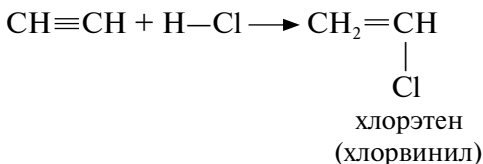
Вопрос. Возможна ли для полученного соединения реакция присоединения?

Поскольку полученный этилен содержит двойную связь, возможна вторая стадия этого процесса:



Вопрос. Возможна ли реакция присоединения для полученного вещества? Почему?

Таким образом, в результате реакции гидрирования из ацетилена можно получить и этилен и этан. Всё зависит от условия процесса и от соотношения исходных веществ. Например, реакцию присоединения хлороводорода к ацетилену часто прерывают на первой стадии:



Дело в том, что хлорвинил применяется для получения *полимера полихлорвинила*.

ЗАДАНИЕ 4.3. Составьте уравнения реакции полимеризации хлорвинила.

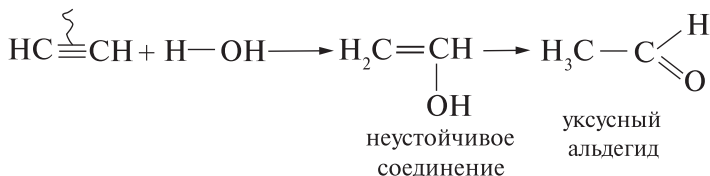
Изделия из полихлорвинила $(-\text{CHCl}-\text{CH}_2-)_n$ имеют разнообразное применение. Так, *полихлорвинил* (ПХВ, или ПВХ) является основой для получения искусственной кожи, различной посуды одноразового пользования, полимерной тары, клеёнок, отделочных материалов и т. д. Многие пластмассовые изделия, которые мы используем каждый день, обивка салонов автомобилей, вагонов, самолётов — сделаны их ПВХ. При горении ПВХ образуются различные токсичные вещества: копоть, диоксин, угарный газ и др., многие

из которых являются канцерогенными (вызывают онкологические заболевания).

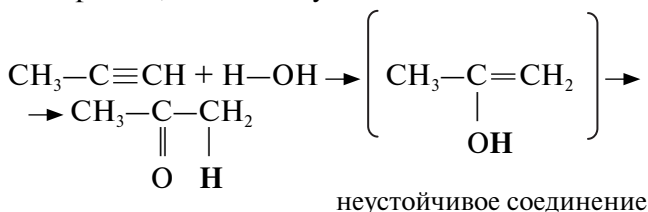
Аналогично идут и другие *реакции присоединения*. Например, ацетилен, как и этилен, обесцвечивает бромную воду.

ЗАДАНИЕ 4.4. Составьте уравнение реакции ацетилена с бромом (также в 2 стадии).

Большое практическое значение имеет *гидратация* ацетилена: реакция присоединения воды к ацетилену в присутствии солей ртути в качестве катализатора. Поскольку эту реакцию открыл и изучил русский учёный *Кучеров**, она носит название «реакция Кучерова»:



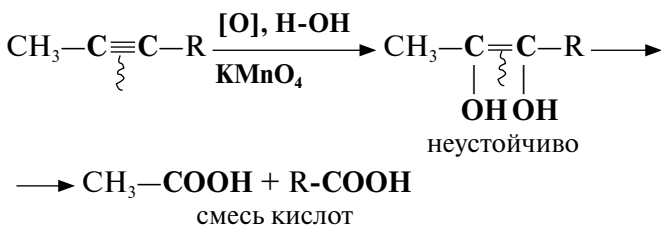
Уксусный альдегид нужен для получения уксусной кислоты. Причина неустойчивости промежуточного соединения заключается в том, что у двойной связи OH-группа находиться не может, поскольку электроны пи-связи перетягиваются к атому кислорода и двойная связь перемещается к нему:



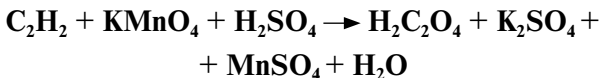
* **КУЧЕРОВ Михаил Григорьевич** (03.06.1850–26.06.1911) — русский химик-органик. Открыл (1881) реакцию каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов с образованием карбонилсодержащих соединений.

Полученное вещество *ацетон* $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ относится к кетонам.

Как и для алкенов, для алкинов характерна реакция *окисления*. Например, они обесцвечивают розовый раствор перманганата калия. При этом образуется смесь кислот. Реакция идёт по схеме:



В этом случае неустойчивое соединение «разламывается пополам» и образуется смесь кислот, состав которых зависит от состава радикалов при тройной связи, поэтому по составу полученных кислот можно сделать вывод о строении окисленного алкина. В случае ацетиленов основным продуктом окисления является щавелевая кислота:



ЗАДАНИЕ 4.5. Используя метод электронно-ионных полуреакций, составьте уравнение этой реакции (при затруднении см. главу 3.3).

Таким образом, ацетилен тоже даёт *качественные реакции на π -связь*. Поэтому правильнее говорить, что реакции *обесцвечивания бромной воды и перманганата калия — качественные реакции на кратную C—C связь*. Другими словами, при помощи этих качественных

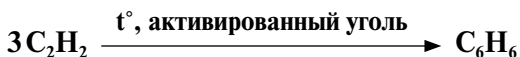
реакций можно обнаружить непредельные соединения с кратными связями между атомами углерода.

Ацетилен горит. Газообразные углеводороды различных гомологических рядов можно различить по *характеру пламени*. Так, метан горит бесцветным пламенем, этилен — светящимся, а **ацетилен** — **коптящим**. Дело в том, что в этой последовательности увеличивается массовая доля углерода в молекуле.

ЗАДАНИЕ 4.6. Рассчитать массовую долю углерода в каждом из указанных соединений.

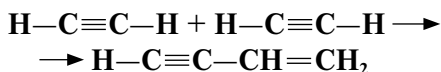
В результате при сгорании этилена и особенно ацетилена углерод окисляется не полностью, частично выделяясь в виде простого вещества — *сажи*. В токе кислорода ацетилен горит голубым пламенем с выделением большого количества теплоты (температура пламени превышает 3000 °C!). Поэтому эта реакция используется для газовой сварки и резки металлов.

Для ацетилена возможна реакция *полимеризации*, причём в эту реакцию могут вступать 2 или 3 молекулы. Так, при *тримеризации ацетилена* (соединяются три молекулы) образуется циклическое соединение бензол:



Процесс осуществляется при пропускании ацетилена над активированным древесным углём в качестве катализатора при 400 °C.

При *димеризации ацетилена* происходит как бы присоединение одной молекулы ацетилена к другой:

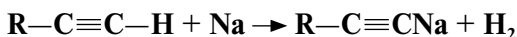


Уже в этом примере прослеживается подвижность атома водорода у тройной связи. За счёт этого атома происходят реакции *замещения атома водорода у тройной связи*:



В качестве реагента используют аммиачный раствор оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Аналогичная реакция замещения происходит и с аммиачным раствором оксида меди (I), а также со щелочными металлами. В результате обеих реакций выделяется осадок, поэтому их считают *качественными реакциями* на такие алкины.

Поскольку аналогичная реакция замещения происходит и со щелочными металлами:



говорят, что такие алкины проявляют слабые кислотные свойства.

Полученные продукты реакции замещения — ацетилениды — проявляют свойства солей очень слабых кислот, поэтому разлагаются водой и растворами кислот:

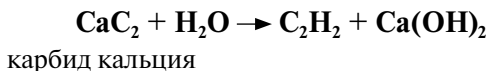


4.4. Получение и применение ацетилена

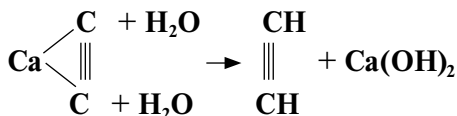
Ацетилен в небольших количествах входит в состав природных газов. Его получают *крекингом (пиролизом) метана*:



В небольших количествах, например для сварки металлов и в лаборатории, его получают из карбида кальция:



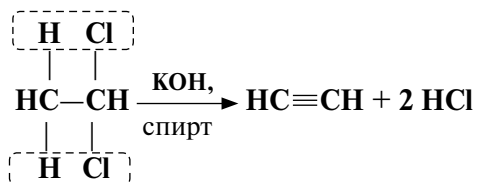
или



Такая запись реакции подсказывает, что карбид кальция тоже ацетиленид.

Ацетилен, полученный карбидным способом, используется для сварки и резки металлов, поскольку температура пламени автогена (горение ацетилена в кислороде) достигает 3000 °С.

Ацетилен и его производные используются для получения пластмасс, каучуков, уксусной кислоты, растворителей. Производные ацетилена — алкины — можно получить при отщеплении двух молекул HCl под действием *спиртового* раствора щелочи, т. е. *дегидрогалогенированием* дихлорэтана:

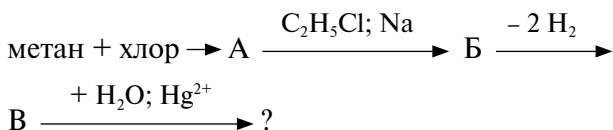


В Ы В О Д Ы по главе 4

Алкины — это непредельные ациклические углеводороды, содержащие одну тройную связь. Алкины могут вступать в реакции присоединения, окисления, полимеризации и замещения атома Н у тройной связи.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 4

1. Изобразите строение молекул этана, ацетилена и этилена. В чем сходство и различие их состава и строения?
2. Можно ли по характеру пламени различить этан, этилен и ацетилен? Ответ подтвердить расчётом.
3. Осуществить превращение:



4. 27 литров смеси этана, этилена и ацетилена пропустили через аммиачный раствор оксида серебра, в результате чего выделилось 48 г осадка. При пропускании того же объёма смеси через бромную воду объём смеси уменьшился в 3 раза. Определить состав смеси.
5. Рассчитать, во сколько раз уменьшится объём смеси ацетилена и этилена после пропускания через аммиачный раствор оксида серебра, если известно, что 1,12 л исходной смеси реагирует при н. у. с 3,82 мл брома ($\rho = 3,14$ г/мл).
6. При гидрировании 16,2 г углеводорода А он полностью превращается в смесь Б и В. Вещество Б легко присоединяет бром и образует 43,2 г бромпроизводного, содержащего 74% брома. Определить строение А, Б, В и состав Б и В, если А может реагировать с аммиачным раствором оксида серебра.

7. **10** мл газообразного углеводорода взорвали в избытке кислорода. Водяной пар сконденсировали, и газ занял объём **55** мл. После обработки щёлочью его объём уменьшился до **5** мл. Установить состав и строение углеводорода, если после пропускания его сквозь аммиачный раствор оксида серебра выпадает осадок.
8. **11,2** л бесцветного газа, содержащего 2 атома углерода, горящего коптящим пламенем, вступили в реакцию с газом, полученным при действии конц. серной кислоты на **29,25** г поваренной соли. Полученное вещество превратили в **22** г полимера. Какой полимер был получен и чему равен выход в этом процессе?
9. Эквимолекулярная* смесь двух изомерных углеводородов поглощает **44,8** л водорода, а при сгорании образует **89,6** л CO_2 . Определить качественный и количественный состав смеси, если она может реагировать с аммиачным раствором оксида серебра.
10. Для полного взаимодействия смеси этилена и бутина-2 с бромом нужно **96** г брома, а при полном сгорании этой смеси получили **18** мл жидкой воды. Найти состав смеси в объёмных процентах (ф).

Задания ЕГЭ

11. В молекуле бутина-2 между вторым и третьим атомами углерода:
- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1) 2 σ - и 2 π -связи; | 2) 2 σ - и 1 π -связь; |
| 3) 1 σ - и 2 π -связи; | 4) 1 σ - и 1 π -связь. |

* Число молей обоих веществ в такой смеси одинаково.

12. Изомерия положения кратной связи возможна для вещества, формула которого:

- 1) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$
3) $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 4) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$

13. Пропин реагирует, а бутин-2 — нет с:

- 1) калием;
2) водой в присутствии Hg^{2+} ;
3) бромоводородом;
4) кислородом при нагревании.

14. Как пропен, так и пропин реагируют с:

- 1) бутаном; 2) водой; 3) натрием;
4) оксидом серебра (раствор NH_3).

15. Аммиачный раствор оксида серебра реагирует с:

- 1) бутеном-2; 2) бутином-2;
3) бутеном-1; 4) бутином-1.

16. Преобладающим продуктом реакции ацетилена с избытком хлороводорода является:

- 1) 1,2-дихлорэтилен; 2) 1,1-дихлорэтилен;
3) 1,1-дихлорэтан; 4) 1,1,2,2-тетрахлорэтан.

17. Верны ли утверждения об ацетилене:

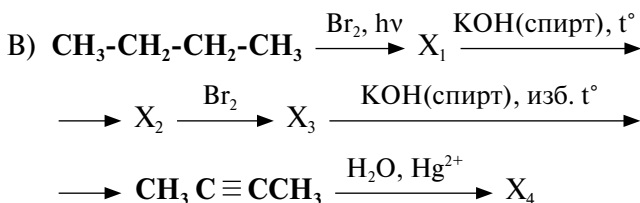
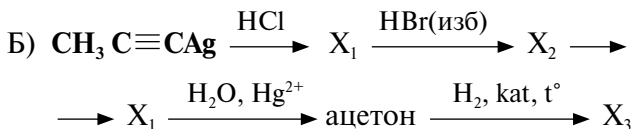
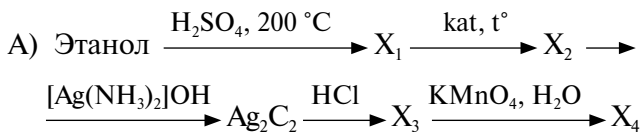
- А) между атомами углерода в молекуле ацетилена существуют только π -связи;
В) при взаимодействии ацетилена с бромной водой разрывается π -связь между атомами углерода.

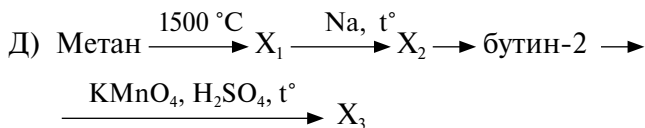
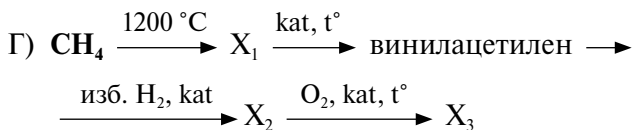
18. В схеме превращений $\text{Al}_4\text{C}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{X}_1 \xrightarrow{t^\circ} \text{X}_2 \longrightarrow \text{этаналь}$

веществами X_1 и X_2 являются:

- 1) ацетилен и этанол; 2) метан и ацетилен;
3) этилен и ацетилен; 4) метанол и этанол.

19. Из предложенного перечня выберите 2 вещества, которые могут образоваться при полимеризации ацетилен:
- 1) винилацетилен; 2) стирол; 3) фуллерен;
4) бутadiен-1,3; 5) бензол.
20. Ацетилен в *лаборатории* получают:
- 1) гидролизом карбида кальция;
2) гидролизом карбида алюминия;
3) дегидрированием метана;
4) дегидрогалогенированием дихлорэтана.
21. Ацетилен в *промышленности* получают:
- 1) дегидрированием этана;
2) выделением из природного газа;
3) перегонкой сырой нефти;
4) термическим крекингом метана.
22. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:





При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

23. Пропин характеризует:

- 1) взаимодействие с раствором перманганата калия;
- 2) реакции полимеризации;
- 3) взаимодействие с гидроксидом калия;
- 4) взаимодействие с калием;
- 5) не реагирует с водой;
- 6) sp -гибридизация всех атомов углерода.

24. Ацетилен можно получить в результате реакции:

- 1) гидрирования углерода;
- 2) гидролиза карбида алюминия;
- 3) гидролиза карбида кальция;
- 4) взаимодействия Na_2C_2 с кислотой;
- 5) пиролиза метана;
- 6) дегидратации этанола.

25. С этином могут взаимодействовать:

- | | |
|-----------------|----------------|
| 1) иодоводород; | 2) метан; |
| 3) вода; | 4) этилацетат; |
| 5) натрий; | 6) азот. |

26. Бутин-2 реагирует с:

- | | |
|----------------|---------------------------|
| 1) водой; | 2) хлором; |
| 3) кислородом; | 4) гидроксидом меди (II); |
| 5) натрием; | 6) этаном. |

27. При взаимодействии **13,44 л** (н. у.) смеси газообразного алкина с хлором, взятых в объёмном соотношении **1 : 2**, получили продукт массой **36,4 г**. Определить молярную массу алкина.
28. Определить молярную массу алкина, если молярная масса продукта его реакции с избытком бромоводорода в **3,86** раз больше молярной массы алкина.
29. Карбид кальция массой **12,8 г** растворили в **174 мл 20 %**-ной бромоводородной кислоты (плотность **1,12 г/мл**). Какова массовая доля бромоводорода в полученном растворе?
30. Установить формулу углеводорода, если он содержит **12,19 %** водорода по массе. Молекула его содержит 1 четвертичный атом. Установлено, что он *может реагировать с аммиачным раствором оксида серебра*, образуя бурый осадок. На основании этих данных:
1. При помощи вычислений установите молекулярную формулу органического вещества (см. гл. 2.8).
 2. Напишите структурную (графическую) формулу этого вещества.
 3. Составьте уравнение его реакции с аммиачным раствором оксида серебра.
31. **13,44 л** смеси газообразного углеводорода с бромоводородом, взятых в объёмном соотношении **1 : 2**, прореагировали без остатка с образованием **40,4 г** продукта. При исследовании химических свойств углеводорода было установлено, что он *может реагировать с аммиачным раствором оксида серебра*, и при его взаимодействии с водой образуется органическое вещество, кото-

рое не вступает в реакцию серебряного зеркала.
На основании этих данных:

1. При помощи вычислений установите молекулярную формулу органического вещества (см. гл. 2.8).
2. Напишите структурную (графическую) формулу этого вещества.
3. Составьте уравнение реакции гидратации углеводорода.

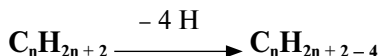
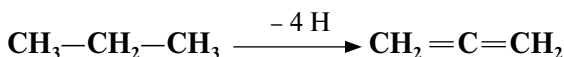
Глава 5. АЛКАДИЕНЫ (ДИЕНЫ)

5.1. Определение. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура

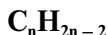
Алкадиены — это углеводороды, в молекулах которых есть две *двойные* связи.

Алкадиены относят к группе *непредельных ненасыщенных* углеводородов.

Для того чтобы вывести общую формулу гомологического ряда алкадиенов, сравним *состав* алканов и алкадиенов:



Таким образом, алкадиены образуют гомологический ряд, общая формула которого



Вопрос. Какие ещё углеводороды имеют такую же общую формулу гомологического ряда?

Значит, алкины и алкадиены с одинаковым числом атомов углерода являются *изомерами*. Первый член гомологического ряда алкадиенов C_3H_4 называется *пропадиен*. Таким образом, названия составляют, используя те же принципы номенклатуры IUPAC, с использованием -ДИЕН-.

Вопрос. На что указывает -ДИЕН-?

Некоторые диены (так кратко обозначают представителей этого гомологического ряда) имеют тривиальные названия. Например, бутадиен-1,3 известен под названием *дивинил*, поскольку каждая его половинка является непредельным радикалом, который называется «винил»:



Его гомолог 2-метилбутадиен-1,3 называется *изопрен*.

ЗАДАНИЕ 5.1. Составьте графическую формулу этого соединения.

Начиная с $n = 4$ возникает изомерия, которая связана не только со строением углеродной цепи, но и с положением кратных связей. По этому признаку различают:

диены с *кумулярованными* связями $\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{C}$

диены с *сопряжёнными* связями $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$

диены с *изолированными* связями $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$

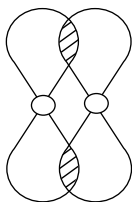
Наибольшее значение и применение имеют диены с сопряжёнными связями.

Рассмотрим их свойства.

5.2. Строение молекул

В состав молекулы алкадиена с сопряжёнными связями входят две двойные связи, которые разделяет одна простая связь. Такая цепочка чередующихся двойных

и простых связей называется *цепью сопряжения*. Каждая двойная связь образуется в результате перекрывания боковых поверхностей двух р-облаков:



Если изобразить эти облака у *каждого* из атомов углерода в цепи сопряжения, то легко видеть: пересечение электронных облаков происходит не только «там, где надо», т. е. между 1-м и 2-м, а также 3-м и 4-м атомами углерода, но и между 2-м и 3-м атомами углерода (рис. 8):

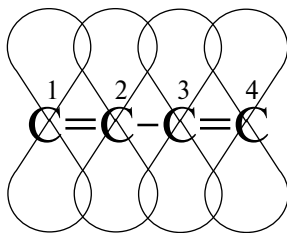


Рис. 8. Сопряжение π -связей

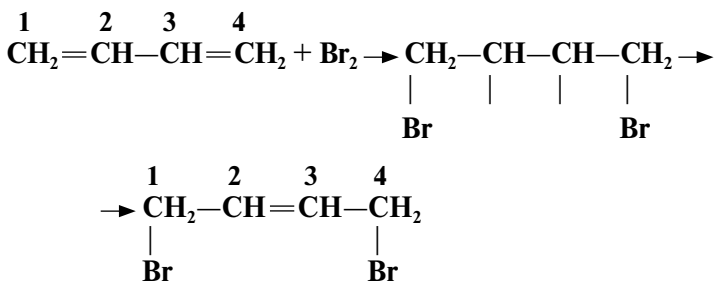
Так возникает дополнительная π -связь между атомами углерода № 2 и № 3. Возникает *единое электронное облако*, на разрушение которого (т. е. на разрушение дополнительной π -связи) нужно затратить дополнительную энергию. Отсюда выводы:

- диены с большим трудом, чем алкены, вступают в химические реакции;
- разрушение облака происходит по краям цепи сопряжения.

5.3. Свойства алкадиенов с сопряжёнными связями

По физическим свойствам алкадиены мало отличаются от ранее изученных углеводородов. Так, бутadiен-1,3 (*дивинил*) — газ с неприятным запахом, плохо растворимый в воде. Среди гомологов дивинила есть и жидкие и твёрдые вещества: чем больше молекулярная масса, тем выше температура кипения и плавления. Например, *изопрен* — это легко кипящая жидкость.

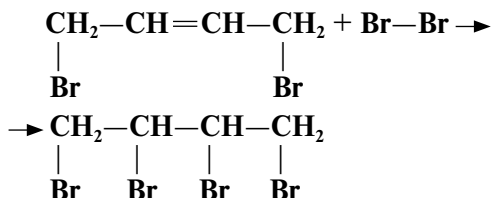
Для алкадиенов, как и для алкенов, характерны реакции *присоединения*, которые идут в *две стадии*: сначала разрушается *единое электронное облако*, остаётся одна π -связь, затем разрушается и эта π -связь. Например, при бромировании бутadiена-1,3 вначале бром присоединяется в положение 1,4:



Образовавшиеся «свободные валентности» замыкаются, образуя двойную связь. Фактически — это остаток единого электронного облака.

Вопрос. Возможна ли для полученного соединения реакция присоединения?

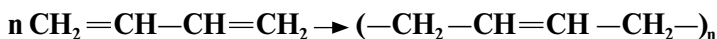
Поскольку полученное вещество содержит двойную связь, возможна вторая стадия этого процесса:



Установлено, что *на первой стадии* присоединения образуется два изомера: 80 % указанного вещества (1,4-дибромбутен-2) и 20 % 3,4-дибромбутена-1*.

ЗАДАНИЕ 5.2. Составьте формулы обоих соединений.

Большое практическое значение имеет процесс полимеризации сопряжённых диенов. Вначале, как в случае бромирования, разрушается единое электронное облако, в результате чего возникает двойная связь в центре цепи сопряжения:



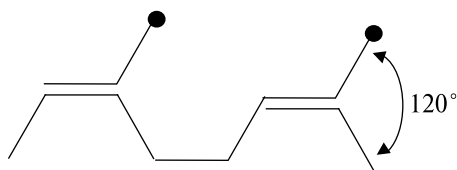
Обратите внимание, что в полученном полимере имеется двойная связь.

Вопрос. Какие виды изомерии характерны для алкенов?

Как для алкенов, для полученного полимера характерны *цис-транс*-изомеры. Установлено, что эти изо-

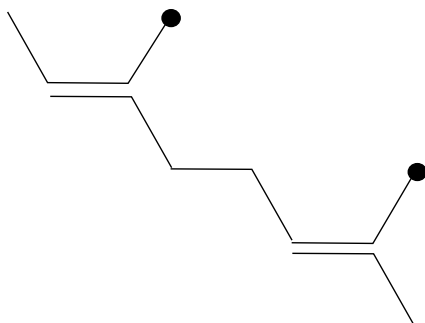
* Нумерация цепи начинается с того конца, к которому ближе двойная связь!

меры имеют совершенно разные свойства из-за различного *пространственного* строения макромолекул. Так, *цис*-изомеры имеют следующее строение:



Поскольку валентный угол между сигма-связями у двойной связи равен 120° , то углеводородная цепь у такого полимера напоминает туго скрученную пружину и может «растягиваться» как пружина. А при снятии внешней силы — сокращаться. Поэтому *цис*-изомеры полимеров, содержащих двойную связь, являются эластичными материалами — *каучуками*. Например, *цис*-изомер полиизопрена встречается в природе — это *натуральный каучук*. Главное свойство каучуков — эластичность.

Свойства эластичности лишены *транс*-изомеры, которые имеют следующую структуру:



Транс-изомер полиизопрена тоже встречается в природе. Это *гуттаперча* — гибкий, но не эластичный материал.

Оба природных полимера — *натуральный каучук* и *гуттаперча* — имеют стереорегулярное строение, т. е. метильные радикалы повторяются каждые 4 атома углерода, радикалы находятся «с одной стороны» от углеродной цепи, которая на всём протяжении является либо цис-, либо транс-изомером.

Для алкадиенов, так же как и для алкенов, характерна реакция *окисления*. Например, они обесцвечивают раствор перманганата калия. При этом образуются многоатомные спирты.

5.4. Получение и применение сопряжённых диенов

Как уже упоминалось, некоторые полимеры диенов проявляют свойства каучуков. Каучуки — это эластичные полимеры, из которых получают резину. Резина образуется из каучука в результате *вулканизации*. Дело в том, что чистый каучук имеет крайне низкие эксплуатационные качества. Он становится твёрдым и хрупким на морозе, липким на жаре, быстро окисляется, крайне непрочен.

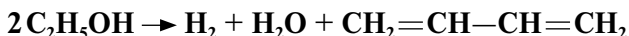
Процесс вулканизации был открыт *Гудбиром** и заключается в том, что каучук при нагревании обрабатывают серой или её соединениями. Атомы серы сшивают молекулы полимера за счёт разрушения двойных связей. В результате образуется сетчатый полимер, который нерастворим ни в одном растворителе, имеет высокую прочность, хотя и меньшую эластичность (исчезли двойные связи), чем каучук. Если серы до-

* **ГУДБИР Чарлз** (29.12.1800–1.07.1860) — американский изобретатель. Его многочисленные эксперименты с каучуком и химическими наполнителями привели в 1839 году к открытию процесса вулканизации. Патент выдан в 1844 г.

статочно много, образуется камнеподобное вещество *эбонит* (из него делают хоккейные шайбы).

В настоящее время без резины сложно сделать большинство машин и агрегатов. Поэтому натурального каучука, который получают из сока тропического дерева гевеи, явно не хватает*. Выход был найден в начале XX века, когда был разработан технологический процесс синтеза синтетического бутадиенового каучука. Каучук, полученный полимеризацией бутадиена-1,3 в присутствии катализатора натрия, не имеет стереорегулярного строения, поэтому у него более низкие эксплуатационные свойства.

Бутадиен для него получают *синтезом Лебедева***, который заключается в том, что этиловый спирт в присутствии определённых катализаторов подвергают дегидрированию и дегидратации одновременно:



Производные изопрена широко распространены в природе. К ним относятся многие душистые вещества (мяты, лимона), витамины (каротин, витамин А), а также холестерин. Сам изопрен является мономером для природных полимеров, которые входят в состав млечного сока многих растений, например одуванчиков. Из этого сока можно получать натуральный каучук, но, как понимаете, — это экономически невыгодно!

* В 30-е годы прошлого века в СССР каучук получали из... одуванчиков, которые растут повсеместно.

** **ЛЕБЕДЕВ Сергей Васильевич** (25.07.1874—2.05.1934) — советский химик. Впервые получил (1910) образец синтетического бутадиенового каучука, разработал (1930) методы получения резины и резинотехнических изделий из синтетического каучука. По способу Лебедева впервые получен (1932) промышленный синтетический каучук.

В ы в о д ы по главе 5

Алкадиены — это непредельные углеводороды, содержащие две двойные связи. Алкадиены с сопряжёнными связями образуют полимеры с особыми свойствами — каучуки.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 5

1. Составьте формулы следующих соединений, укажите среди них
а) изомеры; б) гомологи:
— бутин-1;
— гексадиен-1,4;
— 4-метилпентадиен-1,3;
— бутин-2;
— 2-метилбутадиен-1,3;
— 2,3-диметилбутадиен-1,3.
Назовите эти соединения.
2. Как классифицируют диены по размещению двойных связей в молекуле? Какие из них имеют наибольшее значение? Почему? В чём особенность строения его молекулы?
3. Изобразить изомеры состава C_3H_8 (желательно, чтобы были показаны все виды изомерии). Назовите полученные вещества. Опишите свойства любого из изомеров, указав все типы возможных реакций.
4. Закончить уравнения реакций, указать их тип:
а) бутин-1 + вода \rightarrow
б) бутадиен-1,3 + $KMnO_4$ (p-p) \rightarrow
в) пропин + хлороводород \rightarrow
г) пентадиен-1,4 + бром \rightarrow
д) пентадиен-1,3 + бром \rightarrow
е) пропин + оксид меди (I) \rightarrow
5. Осуществить превращение:
а) метан \rightarrow ацетилен \rightarrow этилен \rightarrow этанол \rightarrow
 \rightarrow бутадиен \rightarrow каучук;
б) метан \rightarrow хлорметан \rightarrow пропан \rightarrow пропин $\xrightarrow{H_2O}$?

6. Чему равен объём этанола ($\rho = 0,8$ г/мл), необходимого для получения **50** л дивинила, что составляет **80 %** выхода? Для чего используется дивинил?
7. При сжигании углеводорода получили **8,96** л газа и **5,4** мл жидкости. Определить состав и строение, если он способен реагировать с аммиачным раствором Cu_2O .
8. Газ, полученный при образовании бромбензола из **25** мл бензола ($\rho = 0,78$ г/мл), ввели в реакцию с **4,48** л бутадиена-1,3. Какие вещества и в каком количестве были получены, если бромирование бензола прошло на **80 %**?
9. Какой объём **5 %**-ного раствора брома ($\rho = 1,6$ г/мл) может прореагировать с **5,4** г смеси бутина-2, бутадиена-1,3 и бутана, которого в смеси **20 %** (по массе)?

Задания ЕГЭ

10. Каучук образуется при полимеризации:
1) этилена; 2) изопрена;
3) стирола; 4) бутадиена.
11. Гуттаперча — это:
1) полипропилен; 2) полиизопрен;
3) полистирол; 4) полибутадиен.
12. Верны ли следующие суждения:
А) Реакции присоединения к диеновым углеводородам с сопряжёнными связями преимущественно протекают по положениям 1,4 углеродной цепи.

Б) Каучук, полученный полимеризацией бутадиена-1,3 в присутствии натрия (катализатор) имеет стереорегулярное строение.

13. При взаимодействии **1 моль** дивинила с **2 моль** водорода образуется:

- 1) бутен-1; 2) изопрен;
3) бутан; 4) циклобутан.

14. В схеме превращений этан $\rightarrow X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow$
 \rightarrow бутадиен-1,3

веществами X_1 и X_2 могут быть соответственно:

- 1) C_2H_5OH и C_2H_4 2) C_2H_4 и C_2H_5OH
3) CH_3COH и C_2H_4 4) C_2H_4 и CH_3COH^*

* —COH так в заданиях ЕГЭ обозначают альдегидную группу,
правильно: —CHO

Глава 6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. АРЕНЫ

6.1. Понятие об ароматических углеводородах

К ароматическим углеводородам относятся циклические углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны особой ароматической связью. Многие ароматические углеводороды содержат одно или несколько бензольных ядер (колец)*. Бензольное ядро — это остаток *типичного* представителя ароматических углеводородов — *бензола*.

6.2. История открытия бензола. Строение молекулы

Бензол был открыт в начале XIX века**. Это было загадочное вещество. Многие учёные пытались разгадать его строение, объяснить его свойства, но не могли. Почему?

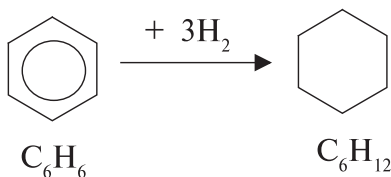
* Существуют и другие ароматические углеводороды и органические соединения. В данном пособии они не рассматриваются.

** Бензол открыл, изучая остатки осветительного газа (1825, доложил об этом Королевскому обществу 16 июня 1825) английский физик и химик **Майкл ФАРАДЕЙ** (22.09.1791–25.08.1867), бывший переплётчик переплётной мастерской Джорджа Рибо в Лондоне, ученик великого химика **Гемфри ДЭВИ**. Он же изучил физические и некоторые химические свойства бензола, правильно указал молекулярную формулу C_6H_6 . Название «бензол» предложил **Юстус ЛИБИХ** (12.05.1803–18.04.1873).

Дело в том, что было установлено — состав молекулы бензола выражается формулой C_6H_6 .

Вопрос. Является ли это вещество предельным или непредельным углеводородом?

Если сравнить состав бензола с соответствующим алканом, легко видеть, что бензол — сильно ненасыщенное соединение. Для того чтобы превратиться в алкан, бензол должен присоединить 8 атомов (4 молекулы) водорода. Но оказалось, что бензол присоединяет 3 молекулы водорода, превращаясь в вещество циклического строения:



Значит, *бензол имеет циклическое строение!*

Теперь возникает вопрос: какие связи соединяют атомы углерода в молекуле бензола? В 1865 году немецкий химик *Кекуле** предложил такую модель молекулы бензола:



Эта модель объясняла многие свойства бензола, но не объясняла особенности химических свойств этого соединения. Ведь если углеводород имеет три двой-

* **КЕКУЛЕ Фридрих Август** (7.09.1829–13.07.1896) — немецкий химик-органик, предложил (1865) циклическую структурную формулу бензола с чередующимися двойными связями.

ные связи, то он должен давать качественные реакции на двойную (кратную) связь.

Вопрос. Какие вы знаете качественные реакции на кратную связь?

Но оказалось, что бензол эти реакции не даёт, т. е.

- НЕ обесцвечивает бромную воду (при нормальных условиях);
- НЕ обесцвечивает раствор перманганата калия.

Значит, *двойных связей* в молекуле бензола **НЕТ**. Как же так?

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Число π связей в молекуле бензола:

1) 1 2) 2 3) 3 4) 0

Правильный ответ — ноль!

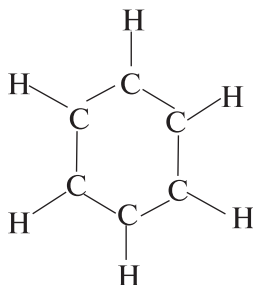
Дальнейшие исследования показали, что в молекуле бензола существует особая, *очень прочная ароматическая связь*. Рассмотрим её образование на примере бензола.

Как уже было сказано, бензол имеет циклическое строение, причём *все* атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

Вопрос. Какие связи образует углерод в состоянии sp^2 -гибридизации?

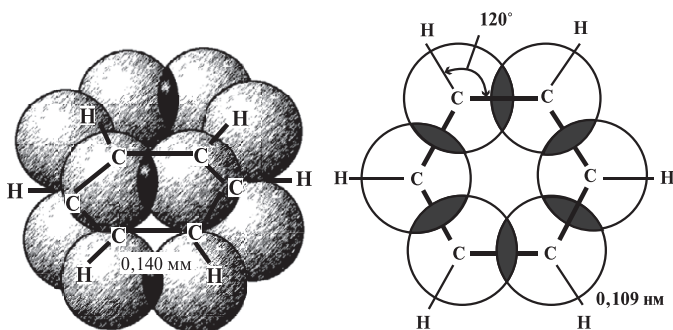
Каждый атом углерода в этом валентном состоянии образует три гибридных sp^2 -облака. За счёт этих облаков образуются прочные σ -связи, по *три* связи для каждого атома углерода. Поэтому атомы углерода при помощи σ -связей (C—C) соединены в *плоский* правильный шестиугольник (бензольное кольцо). Такие

же σ -связи (C–H) соединяют атомы углерода и водорода:



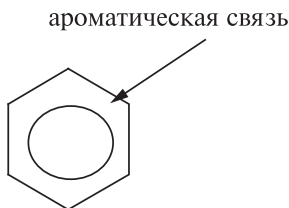
Вопрос. Где находятся негибридизованные p -облака? Сколько таких облаков в молекуле бензола?

Негибридизованные p -облака, располагаясь перпендикулярно плоскости кольца, пересекаются, образуя *единое электронное облако (единую π -электронную систему)* — *ароматическую связь*.



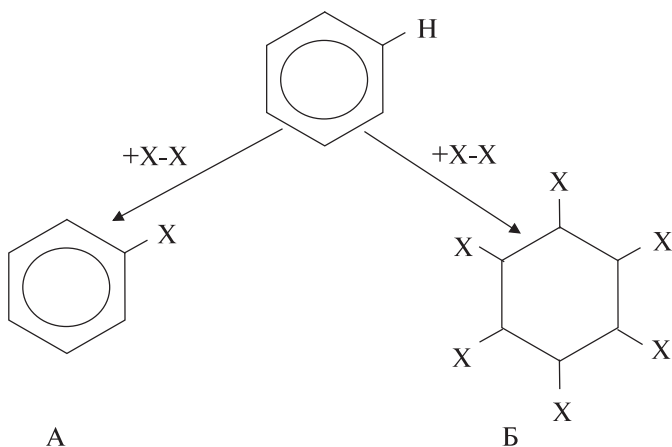
Строение молекулы бензола

Ароматическая связь в молекулах ароматических углеводородов обозначается кружочком:



При каждом пересечении электронных облаков образуется одна ковалентная связь, на разрыв которой нужно затратить энергию. Поскольку при образовании ароматической связи происходит *шестикратное* пересечение *p*-облаков, то, фактически, возникает *шесть* π -связей, а не три, как в молекуле Кекуле (1). В результате на разрушение ароматической связи нужно затратить дополнительно 159 кДж/моль энергии! Поэтому ароматическая связь очень прочная, а бензол будет «предпочитать»

процессы, *которые НЕ сопровождаются*
разрушением ароматической связи:



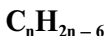
Вопрос. Какой тип реакции (замещения или присоединения) приводит к получению веществ (а) и (б)? Какая из этих реакций предпочтительнее для бензола? Почему?

Таким образом, учитывая строение молекулы бензола и особую прочность ароматической связи, делаем выводы:

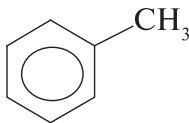
- бензол не вступает в химические реакции при нормальных условиях;
- для бензола характерны реакции замещения, в которых не разрушается ароматическая связь*.

6.3. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура

Бензол образует гомологический ряд с общей формулой



Гомологи бензола (*арены*) должны иметь одно бензольное кольцо (остаток бензола). Так как у бензола состав C_6H_6 , то ближайший гомолог бензола имеет семь атомов углерода в молекуле:



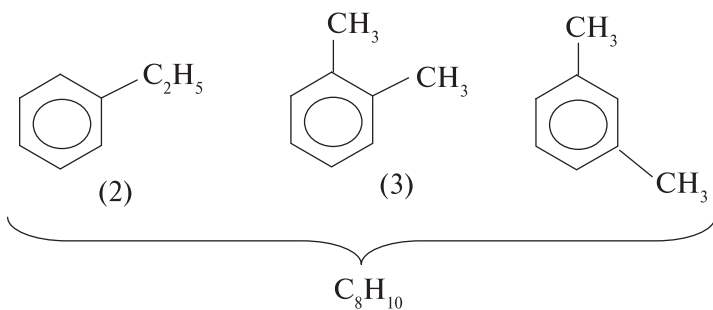
толуол (метилбензол)

* Впоследствии циклические ненасыщенные соединения, которые предпочитают процессам присоединения процессы замещения, стали называть ароматическими. Например, пиридин C_5H_5N — вещество с отвратительным запахом.

Вопрос. Существуют ли ароматические изомеры толуола, т. е. можно ли получить новое соединение, «перемещающая» метильную группу по кольцу?

Поскольку все атомы углерода в бензольном кольце равноценны — изомеров ароматического строения у толуола нет и обозначать цифрой положение метильной группы не имеет смысла. Ароматический радикал C_6H_5 - называется *фенил*, поэтому толуол можно назвать и *фенилметан*, но это название не подчёркивает ароматические свойства вещества.

Если $n = 8$, то составу C_8H_{10} отвечают несколько графических формул. Например:

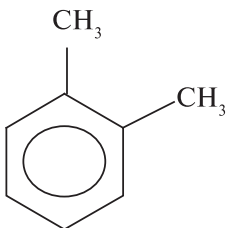


В местах соединения атомов углерода бензольного кольца и радикалов атомов водорода нет!

Вопрос. От чего будет зависеть изомерия таких ароматических соединений?

Очевидно, что для вещества (3) возможны ещё два изомера, которые отличаются взаимным расположением метильных групп. В этом случае положение метильной группы нужно показывать цифрой. Цифрой 1 нумеруют любую метильную группу и, двигаясь

по кольцу в сторону *ближайшей* группы, расставляют остальные номера:



1,2-диметилбензол (2-метилтолуол)

Для обозначения взаимного расположения *двух* радикалов или иных групп используют обозначения словами:

«орто» — 1,2-положение,

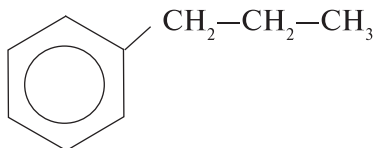
«мета» — 1,3-положение,

«пара» — 1,4-положение.

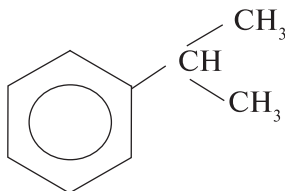
Например, 1,2-диметилбензол можно назвать орто-диметилбензол. И, наконец, изомеры диметилбензола называют «*ксилол*». Отсюда четвёртое название вещества (3): *орто-ксилол* (кратко: *о-ксилол*).

ЗАДАНИЕ 6.1. Составьте формулы остальных гомологов бензола с $n = 8$ и $n = 9$. Назовите полученные изомеры. Назовите также соединение (2).

Если вы правильно и полностью выполнили задание, то для вещества состава C_9H_{12} обнаружите изомерию строения радикала:

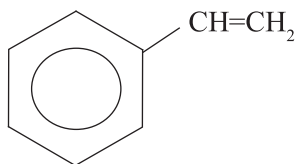


пропилбензол



изопропилбензол
(кумол)

Очень часто к ароматическим углеводородам относят *стирол* (винилбензол):



Формально это так, но ни по составу, ни по строению боковой цепи, а значит и по свойствам, стирол не является гомологом бензола (ареном), не проявляет типичных свойств ароматических углеводородов. Свойства стирола больше похожи на свойства алкенов.

Запомните:

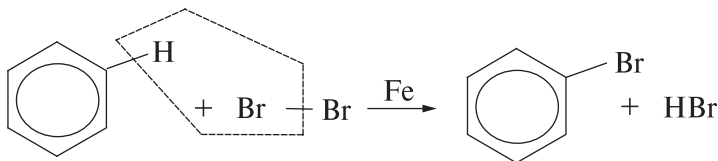
ароматическими называются циклические ненасыщенные соединения, которые из-за особенностей строения и наличия ароматической связи предпочитают реакции замещения.

6.4. Свойства бензола

Бензол — это ядовитая горючая жидкость с характерным запахом. Приятный запах некоторых ароматических соединений (аромат) дал название целому классу соединений. Бензол легче воды и не смешивается с ней. Являясь неполярным соединением, бензол хорошо растворяет неполярные соединения: жиры и масла.

Поскольку в молекуле бензола имеется очень прочная ароматическая связь, как уже упоминалось, бензол преимущественно вступает в *реакции замещения*. Реак-

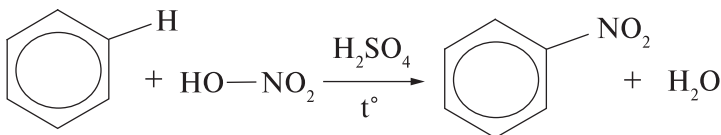
ция *бромирования* бензола происходит в присутствии катализатора железа*:



бромбензол

Реакция хлорирования возможна в присутствии катализатора AlCl_3 .

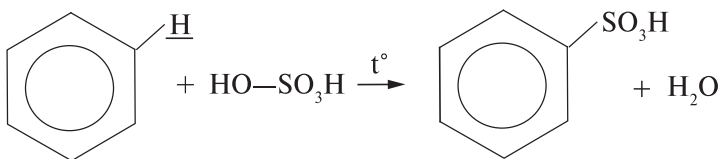
Реакция *нитрования* (с концентрированной HNO_3) бензола происходит при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты**:



нитробензол

Смесь концентрированной HNO_3 и концентрированной серной кислоты называется *нитрующей смесью*.

Реакция *сульфирования* бензола происходит также при нагревании и под действием концентрированной серной кислоты:

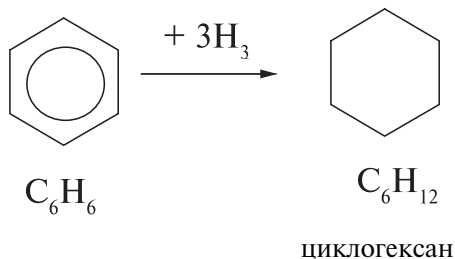


сульфобензол,
или бензолсульфокислота

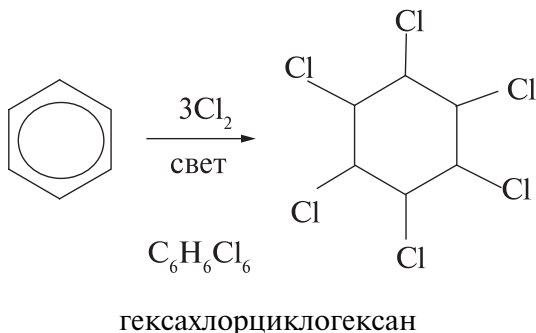
* Механизм этой реакции будет рассмотрен в гл. 6.7.

** Механизм этой реакции будет рассмотрен в гл. 6.7.

В особых условиях (нагревание, катализатор Ni) возможно разрушение ароматической связи, и тогда бензол вступает в реакции присоединения водорода (гидрирование):

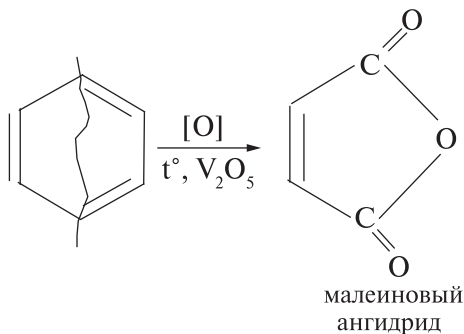


На ярком солнечном свете происходит присоединение хлора к бензолу. При этом разрушается ароматическая связь и присоединяются шесть атомов галогена:



Реакция идёт по механизму радикального присоединения A_E (см. гл. 6.7): под действием УФ-света образуются радикалы галогена, которые инициируют процесс.

Бензол при обычных условиях не окисляется, например, не обесцвечивает раствор перманганата калия. Окисление идёт в особых условиях и сопровождается разрушением бензольного кольца:



Бензол легко воспламеняется и горит коптящим пламенем. Пары бензола взрывоопасны.

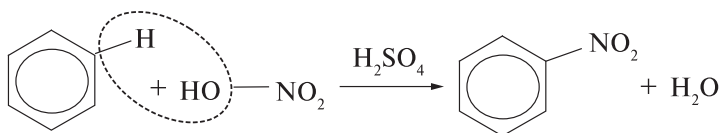
6.5. Свойства гомологов бензола

Свойства толуола и других гомологов бензола очень похожи на свойства самого бензола, но всё же имеют определённые особенности. В теории строения органических соединений Бутлерова сказано: атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга. Поэтому появление в молекуле бензола *любой* новой группы оказывает влияние на остальные атомы, т. е. изменяет свойства прежнего вещества.

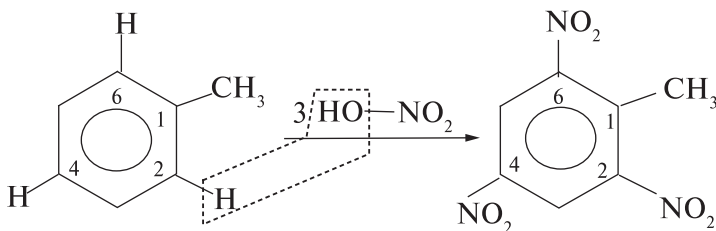
Рассмотрим взаимное влияние атомов в молекуле на примере толуола.

Влияние боковой цепи (группы) на бензольное кольцо проявляется в том, что под действием боковой цепи происходит перераспределение электронной плотности ароматической связи. В зависимости от состава боковой цепи (группы) это перераспределение бывает разным, а значит, по-разному будет происходить реакция замещения.

Сравним две реакции: нитрование бензола и нитрование толуола. Исходные вещества отличаются друг от друга на группу CH_3 - (метил). Отличается ли их поведение в этих реакциях? Да. Бензол вступает в реакцию медленнее, и в его молекуле может быть замещён *любой* из шести атомов водорода:



Метильная группа толуола смещает электронную плотность бензольного кольца таким образом, что в положениях 2-, 4-, 6- по отношению к метильной группе возникает небольшой отрицательный заряд. Установлено, что реакция замещения атома водорода у ароматических углеводородов начинается с атаки электрофила*. *Электрофильная частица «любит»* отрицательный заряд, поэтому толуол реагирует с азотной кислотой в 24 раза быстрее, чем бензол. В его молекуле могут быть замещены только те атомы водорода, которые связаны со *вторым, четвёртым или шестым* атомом углерода по отношению к CH_3 -группе:



* Подробнее см. гл. 6.7.

Вывод. Влияние CH_3 -группы (и любых других предельных углеводородных радикалов), а также групп $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ проявляется в том, что они *облегчают* реакции замещения и направляют их в **2-**, **4-**, **6-**положения по отношению к себе.

Перечисленные выше группы являются *ориентантами первого рода*. Это электронодонорные группы. *Ориентантами второго рода* являются электроноакцепторные группы, которые притягивают электроны, так как содержат два (и более) атома с высокой электроотрицательностью. Кроме того, некоторые группы такого рода содержат двойную связь, например карбонил. К таким группам относятся:

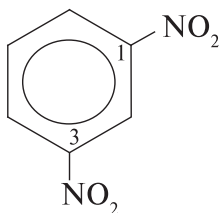


Эти группы оттягивают на себя электронную плотность ароматической связи, поэтому в тех же положениях отрицательный заряд понижается. Следовательно, именно эти положения электрофил атаковать не может, а скорость процесса существенно замедляется. Например, скорость нитрования *нитробензола* в миллион раз ниже, чем при нитровании бензола.

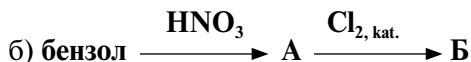
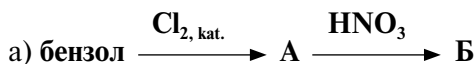
ЗАДАНИЕ 6.2. Составьте уравнение реакции нитрования нитробензола.

Решение. При составлении этого уравнения учтите, что нитрогруппа, как ориентант второго рода, направляет замещение в положение 3- или 5- (что одно и то же). То есть пометьте атом углерода, связанный с нитрогруппой $-\text{NO}_2$ цифрой 1, а затем выделите атом водорода у третьего атома углерода. По-

сле этого, как обычно, составьте необходимое уравнение. У вас получится *мета*-динитробензол (кратко: *м*-динитробензол)*:



Таким образом, если необходимо получить определённый изомер ароматического характера, нужно вводить в бензольное кольцо соответствующую группу (ориентант) первого или второго рода, которая «управляет» процессом. Для того чтобы уяснить этот принцип, составьте следующие уравнения реакций:



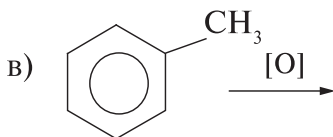
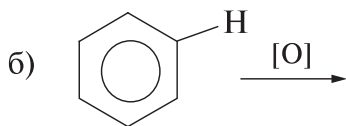
и определите, получатся ли одинаковые вещества или изомеры?

Если вы правильно выполнили задание, то в случае (а) образуется *орто*-изомер, а в случае (б) — *мета*-изомер хлорнитробензола.

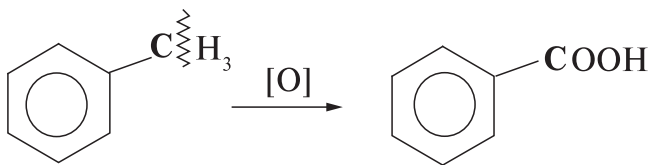
Влияние бензольного кольца на СН₃-группу, т. е. на боковую цепь проявляется в том, что под действием бензольного кольца связи С—Н в СН₃-группе становятся более полярными и разрушаются под действием перманганата калия.

* Подробнее об этой реакции в гл. 6.7 и рис. 14.

Сравним три реакции окисления:

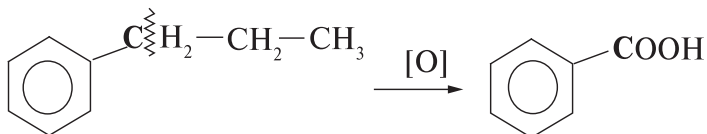


Первые две реакции при обычных условиях не происходят, т. е. бензол и метан не окисляются в растворах и не обесцвечивают раствор перманганата калия (KMnO_4). Тoluол вступает в такую реакцию:

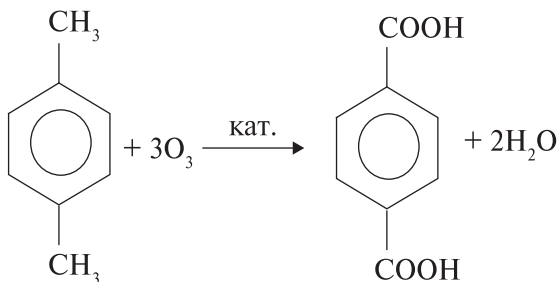


бензойная кислота

Таким образом, ни CH_3 -группа, ни бензол по отдельности не окисляются при нормальных условиях. Но поскольку бензольное кольцо и в толуоле не изменяется, а метильная группа окисляется, это означает, что именно бензольное кольцо влияет на боковую цепь. Аналогичная реакция окисления характерна и для других аренов (гомологов бензола):



Запомните! При окислении гомологов бензола на месте *каждого* углеводородного радикала образуется карбоксильная группа. Таким образом, бензольное кольцо влияет на *ближайший* к нему атом углерода. Поэтому при окислении *n*-ксилола получают терефталевую кислоту (*n*-бензолдикарбоновую кислоту):



Следует заметить, что при окислении гомологов бензола, если боковая цепь крупнее метильной группы, кроме ароматических кислот образуется CO_2 в количестве равном числу «лишних» атомов углерода.

Для примера решим **задачу**:

35 граммов смеси бензола и его гомолога окислили перманганатом калия. В результате получили 12,2 г кислоты и 4,48 л CO_2 . Определить качественный и количественный состав смеси.

Решение. Составим схему процесса:

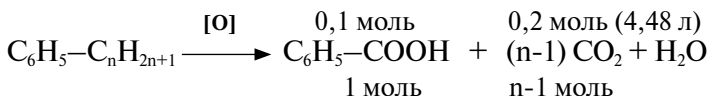
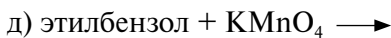
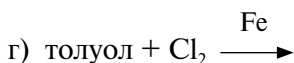
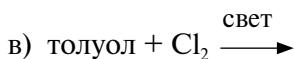
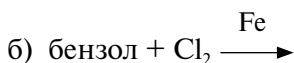
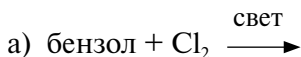


Схема процесса показывает, что если в состав радикала входит *n* атомов углерода, то в виде газа выделяется *n*-1 моль его. Используя данные задачи, определим, что в реакции образовалось 0,1 моль кислоты

и 0,2 моль газа. Подставим полученные данные в уравнение, составим пропорцию и найдём n (число атомов углерода в боковой цепи). Если вы всё правильно сделали, ответ будет $n = 3$. Дальше решайте самостоятельно. Получаем, что масса гомолога бензола — 12 г, масса бензола — 23 г.

О том, как расставлять коэффициенты в полученном уравнении, — см. гл. 3.4.

ЗАДАНИЕ 6.3. Составьте уравнения реакций:



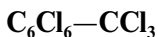
Укажите *тип* этих реакций.

Это упражнение показывает, что продукты реакции зависят от условий процесса. Рассмотрим более подробно задание в). Толуол, как было показано выше, состоит из бензольного кольца и CH_3 -группы. На свету алканы подвергаются радикальному замещению атома водорода на атом хлора, а бензольное кольцо в тех же условиях — реакции присоединения, которая сопровождается разрушением ароматической связи.

Вопрос. Какой из этих двух процессов «предпочитает» бензол?

Ответ прост: поскольку ароматическая связь очень прочная, она разрушается в последнюю очередь, т. е.

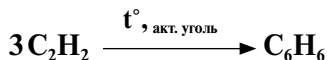
«подставляет» под удар ближайший атом углерода. Значит, сначала образуется трихлортолуол, а затем в избытке хлора идёт процесс присоединения трёх молекул хлора в бензольное кольцо. Будет получен полностью хлорированный толуол:



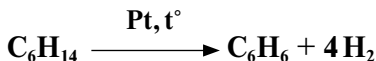
Таким образом, продукт реакции, в которой участвует арен или его производное, зависит и от строения исходного вещества, и от условий процесса.

6.6. Получение бензола и его гомологов

Бензол можно получить из ацетилена:



а также *дегидроциклизацией* алканов:



Аналогичный процесс происходит при *риформинге* алканов и циклоалканов, которые входят в состав нефти. Поэтому этот процесс называют *ароматизацией* нефти.

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Процесс ароматизации бензинов называется:

- | | |
|-------------------|-----------------|
| 1) изомеризацией; | 2) крекингом; |
| 3) перегонкой; | 4) риформингом. |

Кроме того, их, как и алканы, можно получать из солей соответствующих кислот:



Гомологи бензола можно получить из галогенпроизводных углеводородов:



Эта реакция называется синтезом *Вюрца — Фиттига**.

Гомологи бензола можно получать реакцией *Фриделя — Крафтса — Густавсона***. Для этой реакции также используют ароматические соединения и галогенпроизводные. Но этот процесс является реакцией замещения и подчиняется *правилам ориентации*:

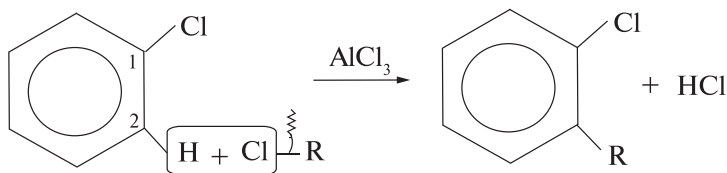
* **ВЮРЦ Шарль Адольф** (26.09.1817—12.05.1884) — французский химик, разработал (1855) универсальный метод синтеза алканов действием металлического натрия на галогенпроизводные алканов.

ФИТТИГ Рудольф (6.12.1835—19.11.1910) — немецкий химик-органик, распространил реакцию Вюрца на синтезы ароматических углеводородов.

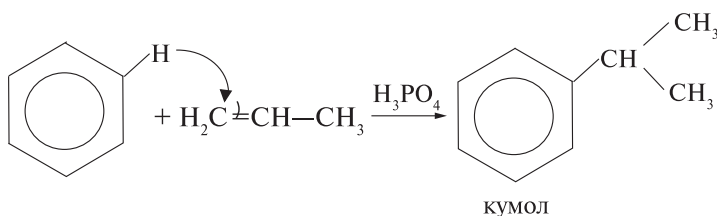
** **ФРИДЕЛЬ Шарль** (12.03.1832—20.04.1899) — французский химик-органик и минералог, совместно с Д. М. Крафтсом разработал (1877) метод алкилирования и ацилирования ароматических углеводородов в присутствии хлорида алюминия.

КРАФТС Джеймс Мейсон (8.03.1839—20.06.1917) — американский химик, совместно с Ш. Фриделем разработал способ получения производных ароматических углеводородов.

ГУСТАВСОН Гавриил Гаврилович (3.01.1843—26.04.1908) — русский химик-органик, ассистент Бутлерова, установил (1877) образование промежуточных комплексных соединений при каталитическом алкилировании в реакции Фриделя — Крафтса.



Катализатором в реакции Фриделя — Крафтса — Густавсона служит AlCl_3 . Поскольку в такой реакции вводится углеводородный радикал (алкил), то реакция подобного рода называется «алкилирование». Алкилирование проводится и при помощи неперелыхных соединений. При этом в качестве катализатора используют *фосфорную кислоту*:



Кроме того, кумол получают *алкилированием бензола пропиленом* в присутствии хлорида алюминия.

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. К способам получения аренов относятся:

- 1) дегидроциклизацию алканов ($n \geq 6$);
- 2) дегидроциклизацию алканов ($n = 3 - 5$);
- 3) алкилирование бензола алкенами
- 4) реакцию Вюрца;
- 5) реакцию Кучерова;
- 6) реакцию Вюрца — Фиттига.

Рекомендация: составьте уравнения *всех реакций* и выберите то, что подходит по условию задания.

В реакции Фриделя — Крафтса можно использовать и другие галогенпроизводные, например хлорангидриды кислот CH_3COCl . В этом случае с ароматическим кольцом соединяется остаток карбоновой кислоты *ацил*, и реакция называется «*ацилирование*».

В Ы В О Д Ы по главе 6 (6.1–6.6)

Ароматические углеводороды — это циклические ненасыщенные углеводороды, которые содержат особую, очень прочную ароматическую связь. Поэтому они преимущественно вступают в реакции замещения, но для них возможна реакция присоединения, поскольку это ненасыщенные вещества. Направление и тип химической реакции для этих веществ зависит и от условий протекания процесса.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 6 (6.1–6.6)

1. Что такое ароматические углеводороды?
2. Как образуется ароматическая связь? Какая у неё прочность? Почему?
3. Какой тип химических реакций характерен:
 - для алканов;
 - для алкенов;
 - для ароматических углеводородов?

Ответ подтвердите уравнениями реакций.

4. Закончить уравнения реакций:
 - а) бензойная кислота + бром (кат.) \rightarrow
 - б) бромбензол + серная кислота (t°) \rightarrow
 - в) этилбензол + бром (свет) \rightarrow
 - г) этилбензол + бром (кат.) \rightarrow
 - д) этилбензол + $\text{KMnO}_4 \rightarrow$
5. Как при помощи химических реакций различить жидкости: гексан, гексен и толуол? Составьте уравнения этих реакций.
6. Осуществить превращение:
 - а) метан $\rightarrow \dots \rightarrow$ бромбензол;
 - б) бензол $\rightarrow \dots \rightarrow$ бензойная кислота;
 - в) ацетилен $\rightarrow \dots \rightarrow$ орто-нитробензойная кислота.Укажите тип каждой реакции и условия её протекания.
7. 26 г смеси бензола и толуола бромировали на свету (без катализатора). Полученный HBr нейтрализовали 168 г 10 %-ного раствора пищевой соды. Определить состав исходной смеси и стро-

ение полученного бромпроизводного, содержащего **46,8%** брома.

8. При каталитическом дегидрировании смеси бензола, циклогексана и циклогексена получили **23,4 г** бензола и **11,2 л** водорода. Исходная смесь может присоединить **16 г** брома. Определить состав исходной смеси.
9. При окислении **50 г** смеси бензола и его гомолога с одной боковой цепью образуется **24,4 г** кислоты и **13,44 л** CO_2 . Определить качественный и количественный состав смеси.
10. Газ, полученный при образовании бромбензола из **25 мл** бензола ($\rho = 0,78 \text{ г/мл}$), ввели в реакцию с **4,48 л** бутадиена-1,3. Какие вещества и в каком количестве были получены, если бромирование бензола прошло на **80 %**?
11. Смесь толуола и н-гексана в темноте обработали бромом при нагревании в присутствии катализатора и получили **1,7 г** смеси монобромпроизводных. Такую же смесь обработали бромом на свету. Получили **3,3 г** смеси других монобромпроизводных. Найти состав исходной смеси.

Задания ЕГЭ

12. В молекуле какого углеводорода длина связи $\text{C}-\text{C}$ наибольшая:
1) ацетилен; 2) этан; 3) этен; 4) бензол?
13. Соединением, в котором все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, является:
1) этилбензол; 2) метилциклогексан;
3) толуол; 4) стирол.

14. Из перечисленных ниже веществ

- А) фенол; Б) кумол;
В) ксилол; Г) бензол;
Д) пропиленгликоль; Е) пропанол

ароматическими углеводородами являются:

- 1) АБВ; 2) АГЕ; 3) ВГД; 4) БВД.

15. Установите соответствие между названием органического соединения и общей формулой гомологического ряда, к которому оно принадлежит:

НАЗВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ	ОБЩАЯ ФОРМУЛА
------------------------	------------------

- | | |
|----------------|------------------|
| А) дивинил; | 1) C_nH_{2n} |
| Б) нонан; | 2) C_nH_{2n-2} |
| В) циклобутан; | 3) C_nH_{2n+2} |
| Г) толуол; | 4) C_nH_{2n-4} |
| Д) бутилен; | 5) C_nH_{2n-6} |
| Е) изопрен; | |
| Ж) ксилол. | |

16. Установите соответствие между названием органического соединения и его химической формулой:

- | | |
|--------------------|-------------------------|
| А) винилбензол; | 1) $C_6H_4(CH_3)_2$ |
| Б) этилбензол; | 2) $C_6H_5CH_3$ |
| В) кумол; | 3) $C_6H_5C_2H_5$ |
| Г) толуол; | 4) $C_6H_5CH=CH_2$ |
| Е) пропиленбензол. | 5) $C_6H_5CH(CH_3)_2$ |
| | 6) $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$ |

17. Бензол вступает в реакцию замещения с:

- 1) бромом и азотной кислотой;
2) азотной кислотой и водородом;
3) кислородом и серной кислотой;
4) хлором и водородом.

18. Между какими веществами возможна реакция:
- 1) толуол и хлороводород;
 - 2) бензол и раствор KMnO_4 ;
 - 3) стирол и бромоводород;
 - 4) ацетилен и оксид алюминия?
19. Между какими веществами невозможна реакция:
- 1) C_5H_8 и Br_2
 - 2) C_6H_6 и раствор KMnO_4
 - 3) C_3H_8 и $\text{HNO}_3(\text{p-p})$
 - 4) C_6H_6 и Cl_2
20. С каждым из веществ: хлороводород, водород, вода — могут реагировать:
- 1) пропан;
 - 2) этен;
 - 3) циклогексан;
 - 4) бензол.
21. С водным раствором перманганата калия реагирует:
- 1) пропан;
 - 2) этилен;
 - 3) ацетилен;
 - 4) бензол;
 - 5) декан;
 - 6) бутadiен.
22. Сходство химических свойств бензола и предельных углеводородов проявляется в реакции:
- 1) $\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$
 - 2) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_2\text{H}_5$
 - 3) $\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$
 - 4) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$
23. Закончить уравнения реакций и определить, какие из них протекают по радикальному механизму:
- 1) пропен + бром \rightarrow
 - 2) горение этана \rightarrow
 - 3) бензол + хлор (УФ-свет) \rightarrow
 - 4) полимеризация изопрена \rightarrow
 - 5) бутен-1 + хлороводород \rightarrow
 - 6) пропен + хлор \rightarrow 3-хлорпропен + хлороводород
(это реакция Львова, она происходит при 500°C (см. главу 3)).

24. Верны ли следующие суждения о свойствах ароматических углеводородов:

- А) бензол обесцвечивает раствор перманганата калия;
- Б) толуол вступает в реакции полимеризации;
- В) при взаимодействии этилбензола с раствором перманганата калия преимущественно образуется фенилуксусная кислота;
- Г) терефталевую кислоту получают путём окисления *n*-ксилола раствором перманганата калия;
- Д) бензол получают тримеризацией этилена;
- Е) все атомы углерода в молекулах аренов находятся в состоянии sp^2 -гибридизации;
- Ж) кумол получают алкилированием бензола пропиленом в присутствии хлорида алюминия.

25. Для толуола характерны:

- 1) sp -гибридизация всех атомов углерода в молекуле;
- 2) плоская форма всей молекулы;
- 3) реакция гидрирования;
- 4) наличие нитрогруппы;
- 5) наличие единой π -электронной системы;
- 6) окисление перманганатом калия.

26. И для бензола, и для этилена характерны:

- 1) sp^2 -гибридизация атомов углерода в молекуле;
- 2) наличие π -связей молекулы;
- 3) реакция гидрирования;
- 4) высокая растворимость в воде;
- 5) горение на воздухе;
- 6) взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра.

27. Толуол может реагировать с каждым из веществ, указанных в рядах:

- 1) Br_2 , KMnO_4 , $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$
- 2) H_2 , Br_2 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- 3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_2H_4 , Br_2
- 4) CH_4 , HCl , CuO
- 5) H_2 , Cl_2 , $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$
- 6) O_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CH_3COCl^*

28. Бензол может вступать в реакции:

- 1) замещения;
- 2) полимеризации;
- 3) горения;
- 4) присоединения;
- 3) изомеризации;
- 6) этерификации.

29. Бензол может реагировать с:

- 1) Br_2
- 2) KMnO_4
- 3) HNO_3
- 4) H_2O
- 5) C_3H_8
- 6) $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$

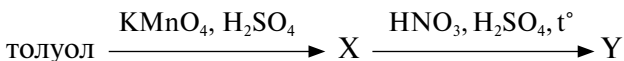
30. В схеме превращений $\text{X} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Cl}$ веществами X и Y соответственно могут быть:

- 1) гексан и толуол;
- 2) ацетилен и ксилол;
- 3) 2-метилгексан и бензойная кислота;
- 4) гептан и толуол.

31. В схеме превращений $\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$ веществом X может быть:

- 1) 1-хлоргексан;
- 2) 1-хлорциклогексан;
- 3) циклогексан;
- 4) бензол.

32. Задана схема превращений веществ:



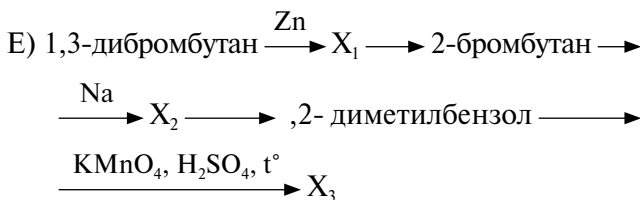
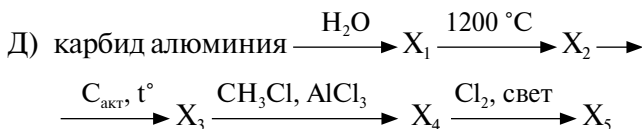
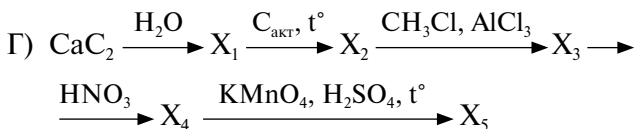
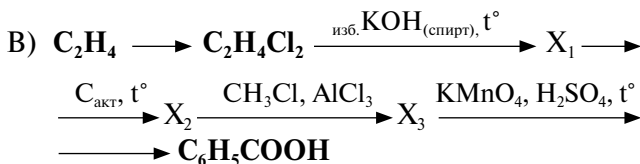
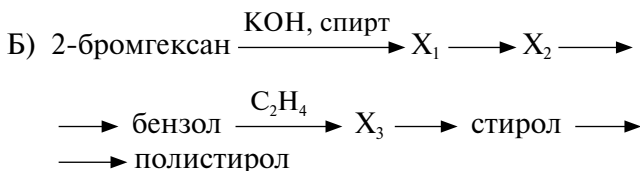
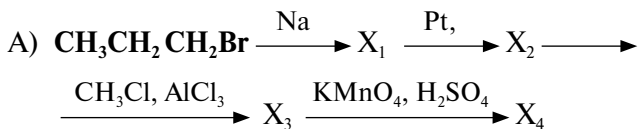
Определите, какие из указанных веществ являются веществами X и Y:

- 1) бензиловый спирт;
- 2) м-нитробензойная кислота;

* См. гл. 6.6.

- 3) м-сульфобензойная кислота;
- 4) бензойная кислота;
- 5) о-нитробензойная кислота.

33. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

- 34. 184 г** толуола прореагировали с **1,5** моль хлора в присутствии катализатора (AlCl_3). Чему равен объём газообразного продукта, который не окрашивает раствор фенолфталеина?

6.7. Типы и механизмы химических реакций в органической химии (на примере углеводородов)

Как было показано выше, основными типами химических реакций в органической химии являются реакции *замещения* и *присоединения*. И тот и другой процессы могут происходить с образованием свободных радикалов или с образованием неустойчивых частиц (ионов), например карбокатионов. Реакции, которые происходят по ионному типу, в зависимости от природы атакующей частицы, бывают:

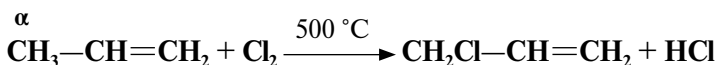
- электрофильными («любит» отрицательный заряд), поэтому атакующая частица имеет положительный заряд;
- нуклеофильными («любит» положительный заряд), поэтому атакующая частица имеет отрицательный заряд.

Чаще всего встречаются следующие процессы.

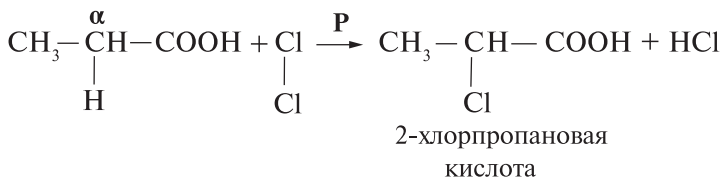
1. **Реакции радикального замещения.** Характерны для алканов, а также для других органических соединений, которые имеют «предельный» фрагмент. Чаще всего такие реакции происходят при освещении УФ светом:



При высокой температуре:



В присутствии катализаторов:



В любом случае различают три стадии этого процесса:

инициация цепи:



продолжение цепи:



обрыв цепи.



Химическая устойчивость алканов объясняется высокой прочностью σ -связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$, а также их неполярностью. неполярные связи $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ в алканах не склонны к ионному разрыву, но способны расщепляться гомолитически под действием активных свободных радикалов (рис. 9).

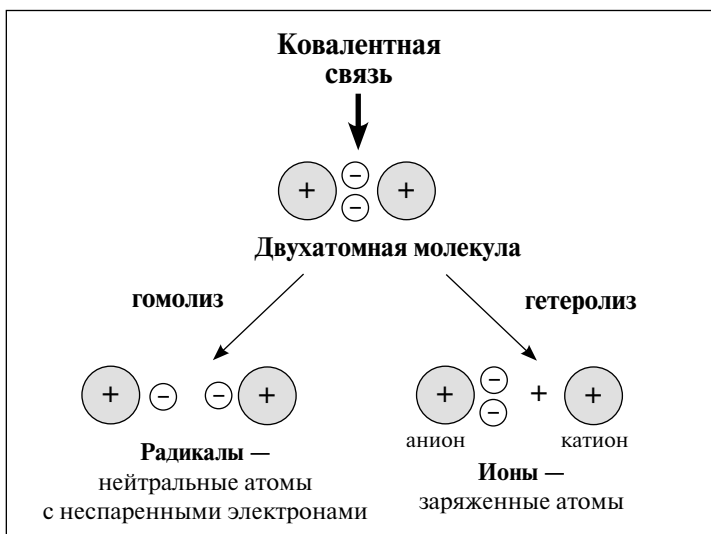


Рис. 9. Гомолитический (гомолиз) и гетеролитический (гетеролиз) разрыв ковалентной связи

Радикалы — это весьма реакционноспособные частицы, которые содержат неспаренный электрон. Этот электрон обозначают точкой **R•** [см. реакции (1) и (2)].

Следовательно, алканы вступают в реакции, протекающие по механизму радикального замещения. В результате радикального замещения получают соединения, где атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов [см. реакцию (3)]. По этому механизму образуются промежуточные частицы, «время жизни» которых зависит от их строения. Поэтому легче всего замещаются атомы водорода у третичных, затем у вторичных и первичных атомов углерода, что объясняется большей устойчивостью третичных радикалов по сравнению со вторичными, вследствие *делокализации* неспаренных электронов.

Реакции *электрофильного присоединения* (англ. addition electrophilic reaction) — реакции присоединения, в которых атаку на начальной стадии осуществляет электрофил — частица, заряженная положительно или имеющая дефицит электронов. На конечной стадии образующийся карбокатион подвергается нуклеофильной атаке.

В органической химии чаще всего атакующей электрофильной частицей является протон H^+ (рис. 10).

Механизм электрофильного присоединения

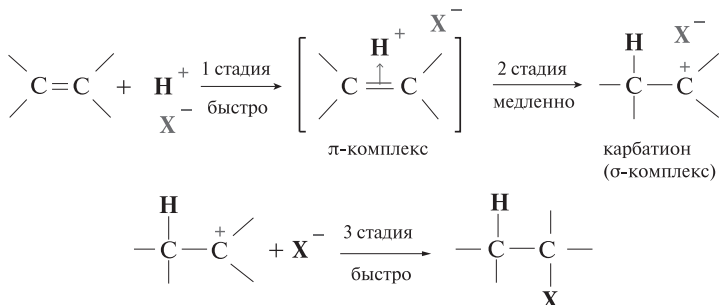


Рис. 10. Механизм электрофильного присоединения

Как показывает эта схема (рис. 10), процесс электрофильного присоединения происходит по ионному механизму, т. е. с образованием промежуточных неустойчивых частиц, карбкатионов. Таким образом можно объяснить, почему выполняется правило Марковникова.

Например, при взаимодействии пропена с веществами типа $\text{H}-\text{X}$ на первой стадии процесса образуется частица



которая стабилизируется двумя радикалами. Чем больше радикалов — тем стабильнее частица, тем она дольше «живёт», тем больше вероятность химической реакции (рис. 11).

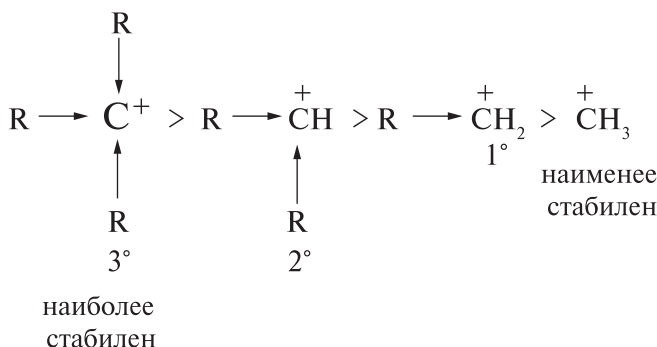
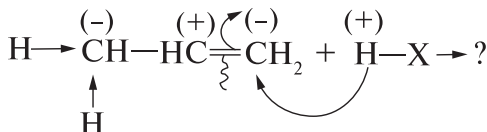


Рис. 11. Механизм электрофильного присоединения

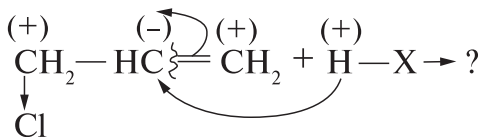
Правило Марковникова можно объяснить и *взаимным влиянием атомов* в молекуле друг на друга. Сравним строение пропилена и этилена. Чем они отличаются друг от друга? Наличием *метильной группы* у пропена, и именно эта группа влияет на подвижные электроны π -связи. Дело в том, что на атоме углерода

метильной группы за счёт смещения электронов к более электроотрицательному атому (углерода) возникает избыточный отрицательный заряд. Этот заряд и отталкивает подвижные электроны π -связи:



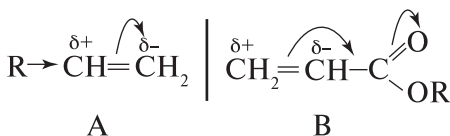
В результате на соседнем атоме углерода (наиболее гидрогенизированном) тоже возникает избыточный отрицательный заряд. К нему и притягивается атом водорода вещества $\text{H}-\text{X}$ как атом с избыточным положительным зарядом.

Но если рядом с двойной связью находится атом с высокой электроотрицательностью, то смещение электронной плотности будет обратным и на наиболее гидрогенизированном атоме углерода возникает положительный заряд, который *отталкивает* атом водорода вещества $\text{H}-\text{X}$. Сравните с предыдущим примером:



Этот процесс идёт *против* правила Марковникова!

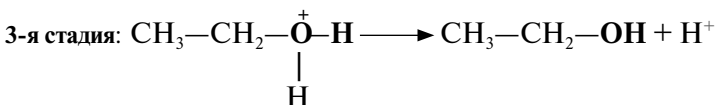
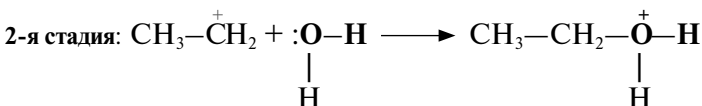
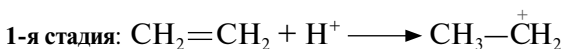
Вопрос. Какой из этих процессов (А или В) происходит *против* правила Марковникова?



ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Присоединение хлороводорода к пропену происходит преимущественно через образование промежуточной частицы:

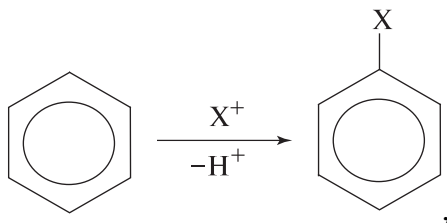
- 1) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2^+$ 3) $\text{CH}_3\text{—CH}^+\text{—CH}_3$
 2) $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_2^+$ 4) $\text{CH}_3\text{—CH}^+\text{—CH}_2\text{Cl}$

Таким образом, процесс электрофильного присоединения состоит из трёх стадий:



Реакции электрофильного присоединения распространены среди алкенов и алкинов.

Реакции *электрофильного замещения* (англ. substitution electrophilic reaction) — реакции замещения, в которых атаку осуществляет электрофил — частица, заряженная положительно или имеющая дефицит электронов. Самой популярной *уходящей* группой является протон H^+ .



где X^+ электрофил.

Наиболее широко распространены реакции электрофильного замещения у ароматических углеводородов. Большинство реакций ароматического электрофильного замещения протекает по единому механизму. На первой стадии таких процессов образуется π -комплекс, в котором π -электронная система ароматического ядра выступает как донор электронов, а электрофильный реагент (E^+) действует как акцептор. Далее π -комплекс с нарушением ароматической системы медленно перегруппировывается в σ -комплекс, в котором электрофил связан σ -связью с определённым атомом углерода, а положительный заряд делокализован по сопряжённой системе бывшего ароматического кольца. Делокализация положительного заряда в σ -комплексе происходит в основном за счёт орто- и пара-положений по отношению к вступающему заместителю.

На последней стадии происходит отщепление протона от σ -комплекса с восстановлением ароматической системы. Лимитирующей стадией в процессе электрофильного замещения является стадия образования σ -комплекса (рис. 12).

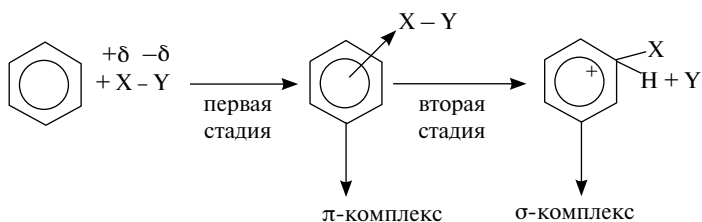


Рис. 12. Стадии электрофильного замещения

Если речь идёт о бензоле, электронная плотность системы равномерно распределена по кольцу и замещается любой атом водорода. Но для реакции нужен

электрофил, который нужно получить! Вот для этого необходим катализатор. Так, железо, взаимодействуя с бромом, образует комплекс: $[\text{Br}^{(+)} \cdots \text{Br}^{(-)} \cdots \text{Fe}^{(+)}]$, где электрофилом является $\text{Br}^{(+)}$. А в нитрующей смеси концентрированная серная кислота превращает в электрофил азотную кислоту (рис. 13).

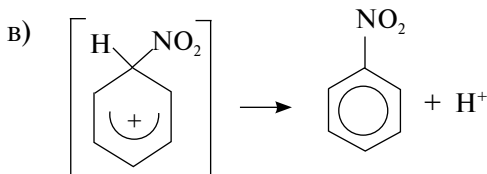
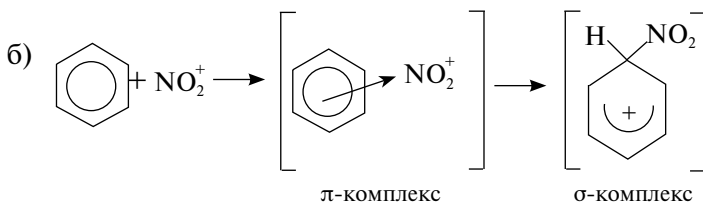
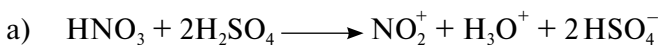
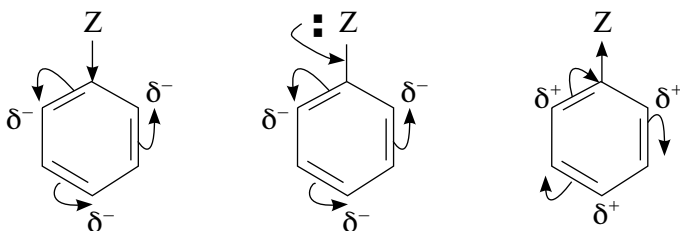


Рис. 13. Стадии нитрования бензола

Метильная группа толуола и другие ориентанты первого рода смещают электронную плотность пи-комплекса бензольного кольца таким образом, что в положениях 2-, 4-, 6- по отношению к ориентирующей группе возникает небольшой отрицательный заряд. *Электрофильная частица* «любит» отрицательный заряд, поэтому толуол, фенол, анилин реагируют намного быстрее и легче, чем бензол. Многие реакции электрофильного замещения не требуют катализатора и иных особых условий. В их молекулах могут быть за-

мещены только те атомы водорода, которые связаны со *вторым, четвёртым* или *шестым* атомом углерода по отношению к ориентирующей группе, так как именно в этих местах формируется наибольшая электронная плотность.

При рассмотрении смещения электронной плотности по кратным связям можно заметить, что при наличии электронодонорного заместителя более всего **повышена** электронная плотность в *орто*- и *пара*-положениях, а при наличии электроноакцепторного заместителя эти положения наиболее **обеднены** электронами:



Противоположная картина наблюдается при распределении электронной плотности, когда в молекуле есть ориентанты второго рода*. Эти группы оттягивают на себя электронную плотность ароматической связи, поэтому в тех же положениях отрицательный заряд понижается. Следовательно, именно эти положения электрофил атаковать не может, а скорость процесса существенно замедляется. Например, скорость нитрования *нитробензола* намного ниже, чем для бензола, и замещается только один атом водорода в положении 3 по отношению к ориентирующей группе, так как именно здесь формируется наибольшая электронная плотность (рис. 14).

* См. гл. 6.5.

к ней. Затем следует определить, какая часть молекулы участвует в процессе: ароматическое кольцо (А и Б), предельный радикал (В) или непредельный радикал (Г). В результате такой работы вы получите правильный ответ:

А → 4; Б → 4; В → ; Г → 5.

А теперь попробуйте решить задания ЕГЭ.

Задания ЕГЭ

1. Укажите 2 пары веществ, которые взаимодействуют по радикальному механизму:

- 1) циклогексан и хлор;
- 2) пропилен и вода;
- 3) пропилен и бромоводород;
- 4) пропилен и йод;
- 5) этан и азотная кислота.

2. Из предложенного перечня выберите 2 типа реакций к которым относится образование гексахлорциклогексана из бензола:

- 1) каталитическая;
- 2) электрофильная;
- 3) замещения;
- 4) соединения;
- 5) радикальная.

3. Установите соответствие между механизмом реакции и веществами, которые взаимодействуют:

**МЕХАНИЗМ
РЕАКЦИИ**

**РЕАГИРУЮЩИЕ
ВЕЩЕСТВА**

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| А) ионное присоединение; | 1) горение этана в кислороде; |
| Б) радикальное присоединение; | 2) нитрование метана; |
| В) ионное замещение; | 3) алкилирование бензола; |

- Г) радикальное замещение. 4) гидратация пропилена;
5) получение бутадиенового каучука в присутствии натрия.

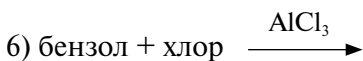
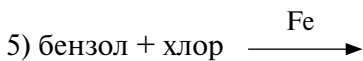
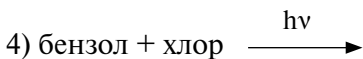
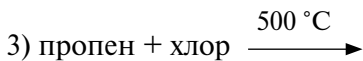
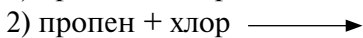
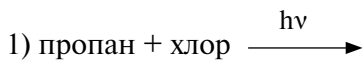
4. Установите соответствие между реагирующими веществами и характеристикой реакции:

РЕАГИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА	ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИИ
А) метан + хлор;	1) ионная полимеризация;
Б) пропин + аммиачный раствор оксида серебра;	2) радикальное замещение;
В) бензол + хлор (кат.);	3) реакция обмена;
Г) C_4H_6 (натрий, нагревание).	4) электрофильное замещение;
	5) каталитическое дегидрирование;
	6) радикальная полимеризация.

5. Установите соответствие между реагирующими веществами и характеристикой реакции:

РЕАГИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА	ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИИ
А) C_6H_6 + азотная к-та;	1) ионное присоединение;
Б) C_2H_6 + хлор;	2) ионное замещение;
В) C_2H_4 + хлор;	3) радикальное присоединение;
	4) радикальное замещение;
Г) C_3H_4 + H_2O	5) ионная полимеризация;
	6) радикальная полимеризация.

6. Из предложенного перечня выберите две реакции, которые относятся к реакциям присоединения:



ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ

По составу углеводороды можно разделить на две неравные части: предельные и непредельные. *Предельные* углеводороды имеют состав C_nH_{2n+2} , причём $2n + 2$ — максимально возможное (*предельное*) число атомов водорода. Таким образом, *существует только одна группа предельных углеводородов — алканы*. Название подсказывает, что атомы углерода в таких молекулах связаны прочными сигма-связями, причём каждый атом углерода образует *максимально возможное* число связей C—H. Следовательно, к предельным углеводородам невозможно присоединить хотя бы один дополнительный атом. Поэтому *предельные углеводороды называются насыщенными*.

Отсюда вывод — все прочие углеводороды являются непредельными (ненасыщенными). То есть **непредельными** углеводородами будем называть углеводороды, к которым **можно присоединить что-либо** (которые, хотя бы теоретически, *могут* вступать в реакции присоединения), поскольку их состав не отвечает составу предельных углеводородов (число атомов водорода меньше предельного $2n + 2$, где n — число атомов углерода). Непредельные (ненасыщенные) углеводороды можно разделить на три группы:

- циклоалканы;
- углеводороды с кратными (двойными, тройными) связями;
- ароматические углеводороды.

Циклоалканы имеют тот же тип химических связей, что и алканы, поэтому для них характерны реакции замещения, но поскольку они ненасыщенны, то они могут вступать и в реакции присоединения. Условия этих процессов зависят от устойчивости конкретного цикла.

Ароматические углеводороды имеют особую циклическую группировку атомов, соединённых очень прочной ароматической связью. Это качественно новый тип связи, благодаря которой сильно ненасыщенные ароматические углеводороды «предпочитают» реакции замещения (хотя в определённых условиях для них возможны и реакции присоединения).

Углеводороды с кратными связями содержат хотя бы одну π -связь. Эта связь менее прочная, чем ароматическая или σ -связи, поэтому такие вещества *химически активны* и для них наиболее характерна *реакция присоединения*. Именно здесь оправдано «классическое» название таких углеводородов — **ненасыщенные** (непредельные). По типу реакции присоединения происходят и другие процессы: реакции полимеризации и мягкого окисления.

Сделаем обобщение:

- если атомы в молекуле углеводорода связаны только *прочными* связями, для него наиболее характерны реакции *замещения* (атома водорода);
- если в молекуле имеется хотя бы одна *непрочная* связь, например π -связь, то для таких углеводородов наиболее характерна реакция *присоединения* (по месту разрыва этой связи).

Теперь отчётливо проступает взаимосвязь между классификацией углеводородов *по строению* их молекул с их свойствами:

- если углеводород содержит только *прочные* связи (предельные углеводороды, ароматические углеводороды, циклоалканы с устойчивым циклом), то для него характерны реакции *замещения*;
- если в молекуле углеводорода есть *непрочная* π -связь (алкены, алкины, диены, полиены и другие, циклоалканы с *неустойчивым* циклом), то для него характерны реакции *присоединения*.

Аналогично видна взаимосвязь между классификацией углеводородов по составу их молекул и их свойствам:

- **предельный** углеводород → максимально возможное (предельное) число атомов водорода → **реакции присоединения невозможны**;
- **непредельный** углеводород (в том числе ароматический) → **возможны реакции присоединения**.

В связи с этим было бы оправданно называть ненасыщенными *только непредельные* углеводороды с *кратными связями*, дабы различать классификационные признаки по составу и по строению.

Рассмотрим в заключение, как описывать строение и свойства *стирола*, который обычно рассматривается в разделе «Ароматические углеводороды».

Молекула стирола содержит в боковой цепи π -связь, значит, это непредельный (ненасыщенный) углеводород, поэтому для него характерны реакции присоединения, мягкого окисления, полимеризации. Действительно, стирол даёт, в отличие от бензола и толуола, качественные реакции на π -связь: обесцвечивает при н. у. растворы перманганата калия и брома (бромную воду). Поэтому бензол и толуол — ароматические углеводороды, арены (нет π -связи), а стирол — ненасыщенный углеводород (есть π -связь). Впрочем, после гидрирования и исчезновения π -связи стирол превращается в этилбензол — типичный представитель ароматических углеводородов (аренов).

Раздел 2.

ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОДОВ

По определению *Шорлеммера** органическая химия изучает углеводороды и их производные. С элементами химии углеводородов вы ознакомились в первом разделе. В данном разделе вы ознакомитесь с производными углеводородов.

Молекулы этих веществ обычно содержат функциональные группы, которые определяют принадлежность вещества к определённом классу и активно участвуют в химических процессах. Для основных классов **кислородсодержащих** соединений характерны следующие функциональные группы (табл. 2):

Таблица 2

Кислородсодержащие функциональные группы
и классы соединений

Функциональная группа	Название	Классы соединений
-ОН	Гидроксогруппа	Спирты
		Фенолы
>C=O	Карбонильная группа	Альдегиды
		Кетоны
-COOH	Карбоксильная группа	Кислоты

* **ШОРЛЕММЕР Карл** (30.09.1834–27.06.1892) — немецкий химик-органик, исследовал продукты перегонки каменного угля и нефти (1862–1863). В ходе работы пришел к определению органической химии как «химии углеводородов и их производных». Исходя из этих выводов перестроил всю систематику органических соединений.

Среди *кислородсодержащих* соединений встречаются производные этих основных классов соединений: простые эфиры, сложные эфиры. Кроме того, встречаются соединения, содержащие различные функциональные группы. Например, оксикислоты содержат гидроксогруппу и карбоксильную группу, а углеводы-моносахариды — несколько гидроксогрупп и карбоксильную группу.

Для *азотсодержащих* соединений характерны следующие функциональные группы (табл. 3):

Таблица 3

**Азотсодержащие функциональные группы
и классы соединений**

Функциональная группа	Название	Классы соединений
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитросоединения
-NH ₂	Аминогруппа	Первичные амины

Среди *азотсодержащих* соединений встречаются производные этих основных классов соединений, например амиды кислот. Кроме того, встречаются соединения, содержащие различные функциональные группы. Например, *аминокислоты* содержат аминогруппу и карбоксильную группу, а *белки* (высокомолекулярные соединения, полученные из *аминокислот*) могут содержать различные функциональные группы.

Особенностям строения и свойств вышеперечисленных соединений будет посвящён данный раздел.

Глава 7. СПИРТЫ

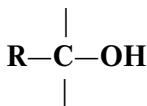
7.1. Определение

Спирты — это производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксогруппу **-ОН**.

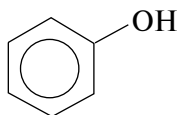
Если углеводородный радикал обозначить буквой R, то в общем виде формулу молекулы спирта можно условно изобразить так:



Важно! Атом углерода, который соединен с гидроксогруппой **-ОН**, должен находиться в состоянии **sp³-гибридизации**. Другими словами, все связи этого атома с другими атомами должны быть *простыми*:

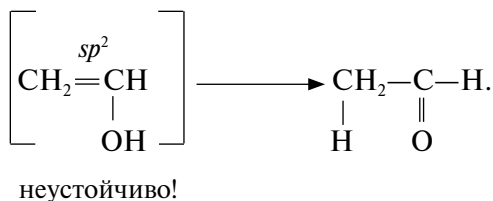


Если атом углерода, который соединён с гидроксогруппой, находится в состоянии **sp²-гибридизации**, то данное вещество или неустойчиво (не существует), или относится к фенолам:

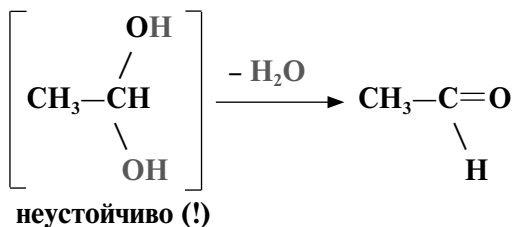


фенол

Так, неустойчивыми являются соединения, у которых гидроксогруппа находится *рядом* с двойной связью*:



Каждый атом углерода в молекулах спиртов может соединяться только с *одной гидроксогруппой*; в противном случае образуются неустойчивые соединения, например:



По строению углеводородного радикала спирты делят на:

- предельные $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ в углеводородном радикале *все связи простые*;
- непредельные $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ в углеводородном радикале есть *кратная связь*;
- ароматические $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$ имеется бензольное кольцо, т. е. в углеводородном радикале есть *ароматическая связь*.

* Эту закономерность — правило Эльтекова — открыл (1877) Александр Павлович ЭЛЬТЕКОВ (6.05.1846–19.07.1894) — русский химик-органик.

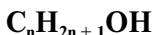
По числу гидроксогрупп спирты делят на:

- *одноатомные* $\text{CH}_3\text{—OH}$ в состав молекулы входит *одна* гидроксогруппа;
- *многоатомные* $\begin{array}{cc} \text{CH}_2 & \text{—} & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$ в состав молекул входит *две или более (много)* гидроксогрупп.

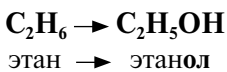
Рассмотрим строение молекул и свойства предельных одноатомных спиртов.

7.2. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия

Предельные одноатомные спирты (*алканола*) образуют гомологический ряд с общей формулой



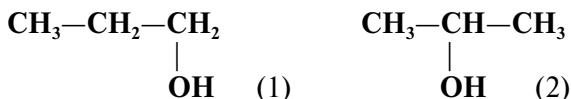
В названиях спиртов гидроксогруппа обозначается суффиксом **-ОЛ**. Этот суффикс прибавляется к *названию исходного углеводорода*:



Кроме того, названия спиртов составляют по названиям их радикалов:



Начиная с $n = 3$ для спиртов возможна изомерия. Она связана с положением группы **ОН** в молекуле:



Вопрос. Как обозначить положение ОН-группы в молекуле?

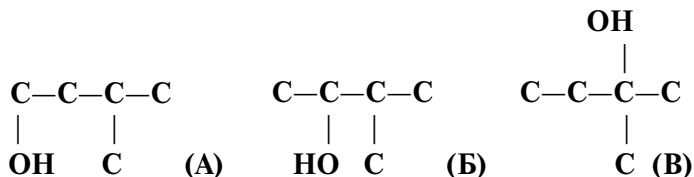
Как всегда, положение **ОН**-группы обозначают цифрой, которая соответствует номеру атома углерода, соединённому с **ОН**-группой. Нумерацию основной цепи начинают с того конца, к которому ближе **ОН**-группа.

Получаем для (1): пропанол-1,
для (2): пропанол-2.

Если называть эти спирты «по радикалам», то мы получим, соответственно, (1) — **пропиловый** спирт и (2) — **изопропиловый** спирт.

Но такие названия становятся слишком сложными уже для спиртов с четырьмя и более атомами углерода, поскольку начинается изомерия радикала и положения ОН-группы в нём. Например, спирты состава $C_5H_{11}OH$ называются «амиловые», хотя амиловым спиртом можно назвать только пентанол-1.

Попробуем назвать следующие спирты:



Заметьте, в этом случае радикалы имеют одинаковое строение, причём спирт (А) является *первичным*, так как гидроксогруппа связана с *первичным* атомом углерода (такой атом углерода связан с одним углеводородным радикалом). Спирт (Б) является *вторичным*, так как гидроксогруппа связана со *вторичным* атомом углерода (такой атом углерода связан с двумя углеводородными радикалами). Спирт (В) является *третичным*,

так как гидроксогруппа связана с *третичным* атомом углерода (такой атом углерода связан с тремя углеводородными радикалами).

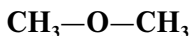
Поэтому согласно номенклатуре IUPAC нужно называть соответствующий углеводород, нумеруя атомы так, чтобы атом углерода, связанный с гидроксогруппой, получил наименьший номер.

ЗАДАНИЕ 7.1. Назовите эти амиловые спирты. Если вы всё правильно сделали, то спирт (Б) получит название 3-метилбутанол-2.

Спирты также изомерны *простым эфирам*, в молекулах которых атом кислорода соединяет два углеродных радикала:



спирт



простой эфир

Названия простых эфиров составляют, используя названия радикалов. Например, этот простой эфир называется *диметиловый эфир*.

7.3. Строение молекул

Если при помощи графической формулы показать строение молекулы этилового спирта, то легко можно увидеть, что атомы водорода в ней неравноценны:



Действительно, пять атомов водорода соединены с атомами углерода, а один — с атомом **кислорода**. Теория строения органических соединений Бутлерова утверждает, что «атомы в молекуле взаимно влияют

друг на друга». Поэтому можно ожидать, что **этот** атом водорода будет отличаться от остальных пяти. Отличие заключается в том, что связь **О—Н** гораздо более полярна, чем связи **С—Н**. Дело в том, что атом кислорода имеет бóльшую электроотрицательность, чем атом углерода, т. е. способен сильнее смещать к себе общую пару электронов. В результате на атомах кислорода и водорода связи **О—Н** появляются значительные заряды (+) и (-)*.

Вопрос. На каком атоме появляется (+), а на каком (-)?

Величина этих зарядов меньше единицы, но они способны притягивать к себе молекулы других реагирующих веществ, т. е. активнее участвовать в химических реакциях будут наиболее полярные связи.

В ы в о д . Самыми полярными связями в молекуле спирта являются связи **О—Н** и **О—С**. За счёт их разрыва происходят химические реакции (спирт функционирует). Поэтому **ОН** является *функциональной группой спиртов*.

7.4. Свойства одноатомных спиртов

Поскольку в молекуле спирта появились полярные связи, он, в отличие от углеводородов, будет иметь более высокие температуры кипения и плавления (если сравнивать соединения с одинаковым числом атомов углерода). Это связано с тем, что полярные молекулы сильнее притягиваются друг к другу, и для того чтобы оторвать их друг от друга (перевести жидкость в газ),

* Подробнее см. Самоучитель 2-1, гл. 3.

нужно затратить много энергии, дополнительно нагреть. Кроме того, между молекулами спиртов возникают водородные связи ($\cdot \cdot \cdot$) (рис. 15).

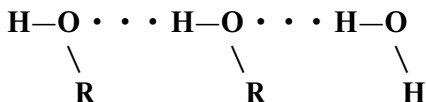


Рис. 15. Образование водородных связей между молекулами спиртов и воды*

Эти связи обеспечивают дополнительное притяжение молекул друг к другу. Поэтому, *во-первых, спирты имеют довольно высокие температуры кипения* (водородные связи не дают молекулам оторваться друг от друга, превратиться в газ); *во-вторых, за счёт этих связей молекулы спирта «притягиваются» к молекулам воды, а значит, низшие спирты хорошо растворяются в воде.*

Поэтому спирты, в отличие от простых эфиров и тем более алканов, жидкости (см. табл. 4), кроме того, их отличает лучшая растворимость в воде (речь идёт о веществах с равным числом атомов углерода).

Таблица 4

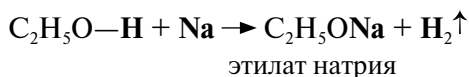
Физические свойства некоторых органических веществ, имеющих в составе молекул по два атома углерода

Вещество	Агрегатное состояние	Т. кип., °С	Растворимость, мл/100 мл H ₂ O
CH ₃ – CH ₃ алкан	Газ	– 88,6	4,7
CH ₃ – O – CH ₃ эфир	Газ	– 23,6	3700
CH ₃ – CH ₂ – OH спирт	Жидкость	+ 78,4	Неограниченная

* Подробнее см. Самоучитель 2-1, гл. 3.

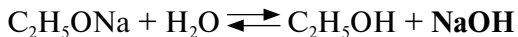
Водородные связи непрочные, поэтому низшие спирты (мало атомов углерода в молекуле) — летучие* жидкости с характерным запахом.

Все химические реакции спиртов происходят с участием функциональной группы **ОН**. Именно за счёт разрыва связи **О—Н** спирты могут реагировать с натрием и другими *щелочными* металлами. При этом атом водорода **ОН**-группы замещается на атом металла:



Вопрос. Какие неорганические вещества способны вступать в реакции замещения с металлами, в результате чего выделяется водород?

Аналогичную реакцию дают кислоты, поэтому в этой реакции спирт проявляет *кислотные* свойства. Но спирт — очень слабая кислота, так как растворы спиртов *не изменяют* окраску индикаторов и *не реагируют с растворами* щелочей. Дело в том, что этилат натрия как соль, образованная очень слабой «кислотой», практически полностью подвергается гидролизу:



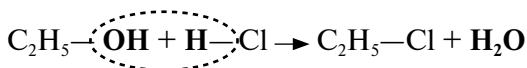
Таким образом, это равновесие сильно смещено вправо, и обратный процесс (реакция спирта с *раствором* щёлочи) практически не идёт**.

Запомните: спирты с растворами щелочей не реагируют!

* Термин «спирт» происходит от лат. spiritus — дух.

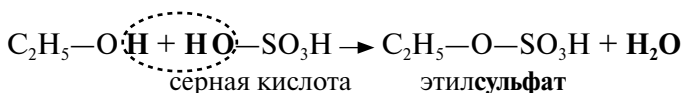
** Абсолютный (безводный) спирт может реагировать с твёрдой щёлочью при нагревании. Получающуюся воду нужно удалять.

Спирты реагируют с неорганическими кислотами:



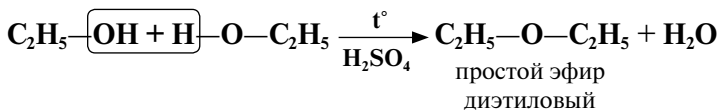
В этой реакции отщепляется молекула воды — значит, это реакция *дегидратации*. При записи таких реакций формулы исходных веществ записывайте так, чтобы функциональные группы были *рядом*. Кроме того, выделяйте или подчёркивайте атомы, которые участвуют в процессе. Если это сделать, вам останется только переписать те части молекул, которые «остались» (не вступили в реакцию), и соединить их.

Процессы дегидратации вызывает такое вещество, как концентрированная серная кислота. Уже при небольшом нагревании спирт реагирует с ней, образуя *сложный эфир*:

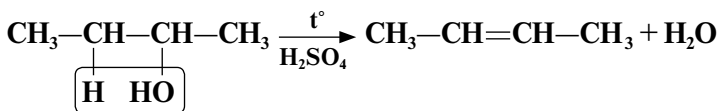


Сложные эфиры образуются при взаимодействии спиртов с кислородсодержащими кислотами в результате реакции этерификации. Названия сложных эфиров совпадают с названиями **солей** соответствующих кислот. Например, полученный сложный эфир серной кислоты называется *этилсульфат*.

Если смесь спирта и концентрированной серной кислоты нагреть сильнее ($t^\circ \sim 140^\circ \text{C}$), то молекула воды отщепляется от двух молекул спирта. Происходит *межмолекулярная* дегидратация, и образуется простой эфир:

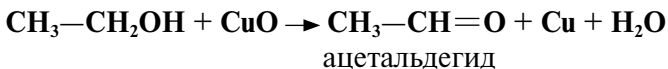


Если смесь спирта и концентрированной серной кислоты нагреть ещё сильнее ($t^\circ \sim 180^\circ \text{C}$), то молекула воды отщепляется от одной молекулы спирта — *внутримолекулярная дегидратация*:



Внутримолекулярная дегидратация спиртов происходит **по правилу Зайцева***: атом водорода отщепляется от наименее гидрированного атома углерода (т. е. от того атома углерода, у которого *меньше* всего атомов водорода). Но всегда атом водорода и гидроксогруппа отщепляются от **соседних** атомов углерода. Эта реакция используется для получения алкенов в лаборатории. *Внутримолекулярная дегидратация* спиртов происходит и в присутствии **катализатора** Al_2O_3 .

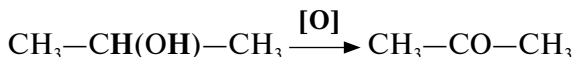
Спирты могут быть окислены до *карбонилсодержащих* соединений при помощи различных окислителей: CuO , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Например, при окислении этилового спирта оксидом меди (II), образуются альдегид и медь:



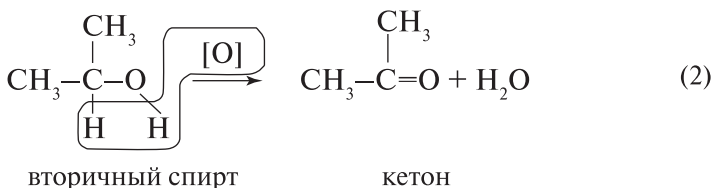
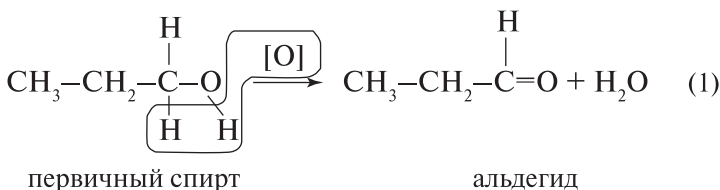
Поскольку полученный альдегид легко окисляется при помощи KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, то при получении альдегидов эти **сильные окислители не используют**.

* **ЗАЙЦЕВ Александр Михайлович** (02.07.1841–01.09.1910) — русский химик-органик, установил (1875) правило, согласно которому отщепление галогенводородов и воды от спиртов происходит с участием *наименее* гидрированного соседнего атома углерода.

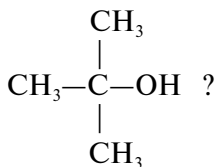
В реакции с оксидом меди (II) участвует атом водорода гидроксогруппы (самый подвижный), а также атом водорода, расположенный рядом. Процесс окисления обозначают в схемах реакций знаком [O]. Продукты реакции могут быть различны, в зависимости от положения OH-группы в молекуле спирта. Так, при окислении вторичных спиртов получают кетоны:



Обратите внимание: в обоих случаях кроме атома водорода OH-группы в реакции участвует атом водорода, соединённый с группировкой $-\text{C}-\text{OH}$:



Вопрос. Будет ли окисляться в этих условиях третичный спирт



Третичные спирты в этих условиях не окисляются, так как для окисления «не хватает» атома водорода, соединённого с группировкой —С—ОН.

Альдегиды, как будет показано в гл. 8, являются *ядовитыми* веществами, поэтому многие спирты, особенно метиловый спирт и этиленгликоль, тоже являются ядовитыми. Дело в том, что окисление спиртов происходит при их утилизации в организме в ходе обмена веществ. И страдает, в первую очередь, тот орган, где идёт окисление, т. е. из спирта образуется альдегид.

Спирты *горят*, образуя, как и углеводороды, углекислый газ и воду. Но, в отличие от углеводородов, при сгорании спирта копоть никогда не выделяется. Поэтому некоторые спирты используют как «экологически чистое» автомобильное топливо*.

Таким образом, для спиртов характерны реакции:

- *замещения атома водорода ОН-группы;*
- *дегидратации (отщепления воды);*
- *окисления,*

и **все** эти реакции идут с участием функциональной группы ОН спиртов.

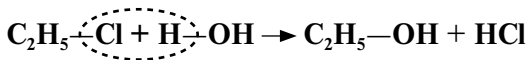
ЗАДАНИЕ 7.2. Составьте уравнения таких реакций для пропилового спирта (пропанола-1). Уравнения реакций составляйте по аналогии с вышеперечисленными.

7.5. Получение и применение спиртов (на примере этанола)

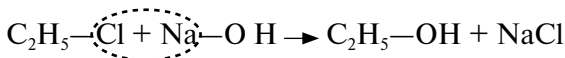
В лаборатории *любой* спирт можно получить гидролизом (взаимодействием с водой) галогенпроизводных.

* Термин «экологически чистый» некорректен. Лучше говорить: «Продукты сгорания не загрязняют окружающую среду».

Например, этанол можно получить гидролизом хлорэтана:



Поскольку спирты могут реагировать с хлороводородом, этот процесс обратимый. Для того чтобы сместить равновесие вправо, проводят *гидролиз в водном растворе щёлочи*, в ходе которого щёлочь связывает полученную кислоту:



Теперь обратный процесс невозможен (почему?)*. Таким способом — *щелочным гидролизом галогенпроизводных* — можно получить *любое* кислородсодержащее производное углеводов (спирт, альдегид, кислоту и др.). Таким образом, используя галогенпроизводные, можно получать органические соединения различных классов. При этом следует учитывать, что условия процесса влияют на конечный результат. Например, преобладающим продуктом реакции хлорэтана с *водным* раствором щёлочи является этиловый спирт, а со *спиртовым* раствором щёлочи — этилен.

ЗАДАНИЕ 7.3. Составьте уравнения этих реакций.

Галогенпроизводные спиртов можно получить реакцией спирта с PCl_5 :



С галогенами спирты не реагируют!

* ...так как слабая кислота (спирт) не может вытеснить более сильную кислоту из её соли.

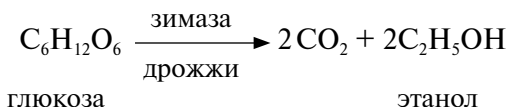
Этанол и некоторые другие одноатомные спирты можно получить из алкенов.

Вопрос. При помощи какой реакции можно это осуществить?

ЗАДАНИЕ 7.4. Составьте это уравнение реакции для бутена-1.

Полученный таким способом спирт используют в технических целях: в качестве растворителя, для получения каучука, пластмасс и др. Кроме того, спирт используют как горючее.

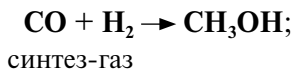
Пищевой и медицинский *этиловый* спирт получают брожением глюкозы:



ЗАДАНИЕ 7.5. Составьте уравнения реакций:

- а) пропен + вода;
- б) 1-хлорпропан + вода (NaOH);
- в) пропен + перманганат калия (p-p).

Метанол в промышленности получают из синтез-газа:



синтез метанола проводят в присутствии катализатора (Cu), при нагревании и высоком давлении.

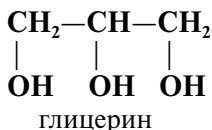
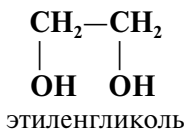
7.6. Многоатомные спирты

Многоатомные спирты содержат две и более гидроксогруппы ОН в молекуле.

ЗАДАНИЕ 7.6. Составьте формулы многоатомных спиртов, в молекуле которых:

- два атома углерода и две гидроксогруппы;
- три атома углерода и три гидроксогруппы.

При составлении этих формул, учитывайте правило Эльтекова (см. гл. 7.1). Простейшими многоатомными спиртами являются:



Вопрос. Как в названии обозначить число гидроксогрупп?

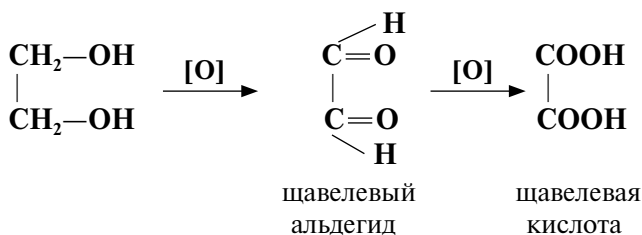
Названия по IUPAC этих спиртов составляют, используя уже известные правила, т. е. к названию углевода добавляют суффикс **-ОЛ**, а перед ним указывают число **ОН**-групп, при помощи префиксов *ди* или *три*. Например, этиленгликоль получит название: этан**ди**ол.

Вопрос. Как вы считаете, какой из спиртов будет иметь бóльшую температуру кипения — глицерин или пропанол-1? А растворимость в воде?

Многоатомные спирты за счёт многочисленных ОН-групп образуют многочисленные водородные

связи и друг с другом, и с водой. Поэтому они имеют бóльшие температуры кипения и бóльшую растворимость в воде по сравнению с соответствующими спиртами. Так, глицерин — бесцветная густая жидкость. Она смешивается с водой в любых соотношениях и способна поглощать влагу из воздуха. Более того, безводный глицерин может отнимать воду из живых клеток кожи, вызывая ожоги. Растворы глицерина, наоборот, смягчают кожу, поэтому он входит в состав некоторых косметических средств. Глицерин *не имеет запаха*, так как из-за многочисленных водородных связей уменьшается способность вещества к испарению. Запах, а заодно и летучесть глицерина исчезают потому, что за счёт водородных связей молекулы довольно прочно удерживают друг друга. А поскольку загораются в первую очередь пары вещества, ни этиленгликоль, ни глицерин невозможно зажечь спичкой, как этиловый спирт. *Таким образом, наличие водородных связей изменяет не только физические свойства, но и химические свойства* (горение — химическое свойство).

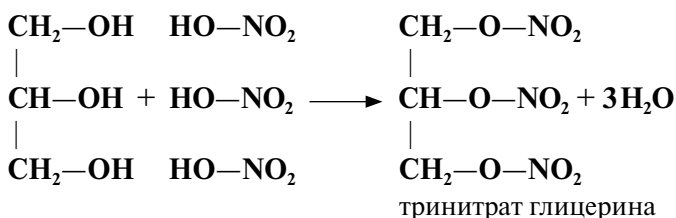
Тем не менее и глицерин, и этиленгликоль окисляются в растворах, например перманганатом калия; при этом из первичных спиртовых групп образуются альдегидные группы:



Щавелевый альдегид, как и другие альдегиды, сильно ядовит. Кроме того, полученная в ходе дальнейшего окисления щавелевая кислота разрушает почки. По-

этому этиленгликоль — токсичное вещество и разрушает почки в ходе окисления в организме человека, если его неосторожно принять внутрь (выпить). Этиленгликоль входит в состав тосола (антифриза).

Химические свойства глицерина и других многоатомных спиртов очень похожи на свойства одноатомных спиртов: они реагируют с натрием и HCl, образуют простые и сложные эфиры. Например, глицерин реагирует с концентрированной азотной кислотой (в присутствии концентрированной серной кислоты):



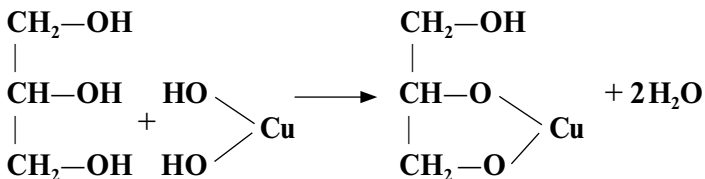
Продукт этого взаимодействия является сложным эфиром, а не нитросоединением, поэтому устаревшее название «нитроглицерин» не соответствует истине. Поскольку соли азотной кислоты называются «нитраты», полученный сложный эфир называется *тринитрат глицерина* (см. название сложных эфиров в гл. 7.4).

Тринитрат глицерина входит в состав сильнейшего взрывчатого состава *динамита*. Раствор тринитрата глицерина используется как сердечное лекарство (нитроглицерин).

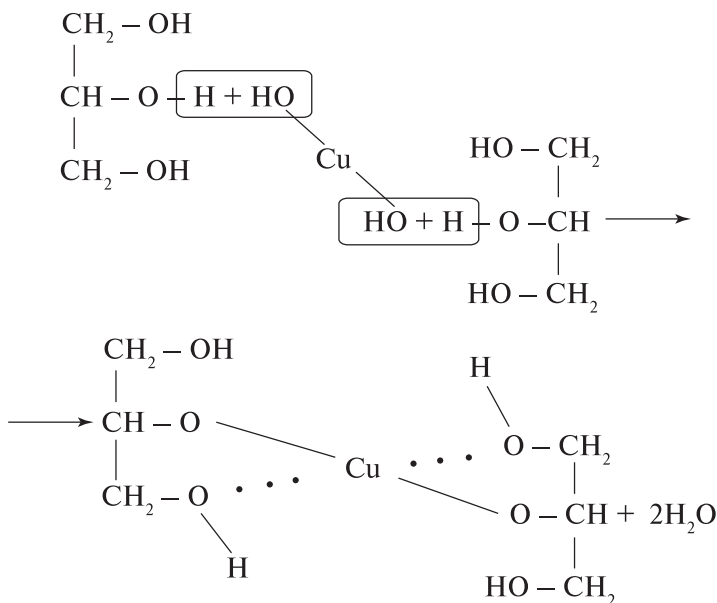
В результате этерификации глицерина некоторыми карбоновыми кислотами (стеариновой, олеиновой) образуются особые сложные эфиры — жиры. (Подробнее см. гл. 10.)

Но в химических свойствах многоатомных спиртов есть и существенные отличия от одноатомных. Так,

они могут растворять осадок *гидроксида меди (II)*, образуя *ярко-синий раствор*:



Реакция происходит при обычных условиях, причём полученное соединение очень прочное: не изменяет свой цвет даже при кипячении. Это объясняется тем, что в реакции участвуют две молекулы глицерина, образуя прочное комплексное соединение:



ярко-синий раствор
(комплексное соединение)

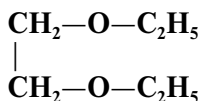
Вывод. Это качественная реакция на многоатомные спирты, которые содержат *гликольную* группировку (две гидроксогруппы *рядом*).

Одноатомные спирты такую реакцию не дают.

ЗАДАНИЕ 7.7. Составьте уравнения реакций этиленгликоля:

- а) с азотной кислотой;
- б) с $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
- в) с этанолом;
- г) с этиленгликолем.

Простые эфиры этиленгликоля являются хорошими растворителями. Так, простой эфир этиленгликоля и этанола называется *этилцеллозольв*



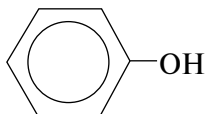
и он способен растворять даже целлюлозу.

Этиленгликоль можно получить окислением этилена.

Глицерин находит широкое применение в кожевенной промышленности (смягчает кожу), используется в медицине, входит в состав невысыхающих красок. Кроме того, глицерин, точнее остаток его молекулы, входит в состав любого жира. Поэтому глицерин может быть получен щелочным гидролизом природных жиров (уравнение реакции см. в гл. 10).

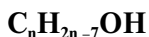
7.7. Свойства фенолов (взаимное влияние атомов в молекуле)

К фенолам относятся вещества, в молекулах которых гидроксогруппа OH непосредственно связана с бензольным кольцом:



фенол (оксибензол)

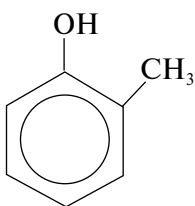
Фенолы могут быть одноатомными (одна OH-группа) и многоатомными (много OH-групп). Одноатомные фенолы образуют гомологический ряд с общей формулой



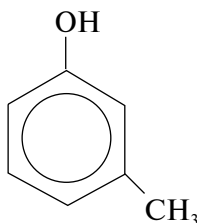
Если $n = 6$, получаем $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Это фенол (оксибензол).

ЗАДАНИЕ 7.8. Составьте формулу вещества, если $n = 7$. Есть ли у него изомеры?

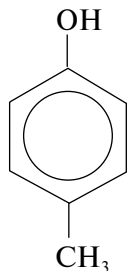
Изомерами этого вещества являются *крезолы*



о-крезол



м-крезол

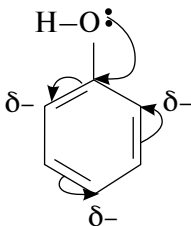


п-крезол

и бензиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{OH}$.

Согласно *теории химического строения органических веществ* атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга. Рассмотрим, как такое влияние проявляется в свойствах фенола.

Влияние бензольного кольца на ОН-группу фенола проявляется в том, что у фенола неподелённая пара электронов атома кислорода вступает в сопряжение с электронами π -электронной системы ароматической связи, образуя единое электронное облако. В результате полярность связи О—Н возрастает, а связь С—О, наоборот, становится более прочной:

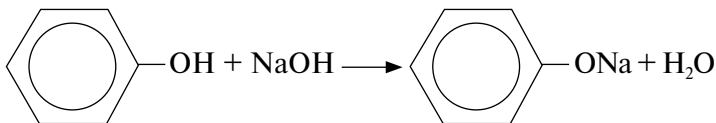


Поэтому фенолы не образуют простых эфиров, реагируя друг с другом, и предпочитают не вступать в реакции, где разрывается связь С—О.

Из-за того что полярность О—Н связи возросла, фенолы, в отличие от спиртов, слабо *диссоциируют* в растворе:



изменяя окраску индикаторов. Поэтому фенол называют *карболовой кислотой*. По этой же причине *фенолы, в отличие от спиртов, способны реагировать с растворами щелочей*, образуя феноляты:

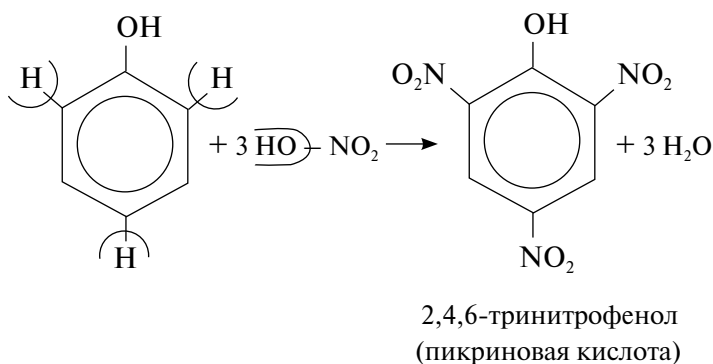


Но сила этой кислоты невелика: феноляты легко разрушаются под действием слабой угольной кислоты, т. е. раствора углекислого газа в воде:



А это означает, что карболовая кислота (фенол) слабее угольной, что ещё раз подтверждает правило: органические кислоты обычно слабее неорганических. Возросшая полярность связи $\text{O}-\text{H}$ приводит к тому, что *прочность водородных связей* между молекулами фенола выше, чем у спиртов. Поэтому фенол представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом.

Влияние ОН-группы на бензольное кольцо фенола проявляется в том, что при взаимодействии электронной пары атома кислорода с бензольным кольцом в *орто*- и *пара*-положениях кольца возникает избыточный отрицательный заряд. В результате скорости *бромирования* и *нитрования* возрастают, причём замещаются преимущественно атомы водорода именно в *орто*- и *пара*-положениях к ОН-группе:



Вопрос. Какое вещество проявляет более сильные кислотные свойства: фенол или 2,4,6-тринитрофенол (*пикриновая кислота*)? Почему?

Для ответа сравните константы кислотности K_a , приведённые в табл. 5, учитывая правило: *чем больше величина константы кислотности, тем сильнее кислота*.

Таблица 5

Константы кислотности некоторых кислот

Кислота	K_a	Сила кислоты
Пикриновая	$4,2 \cdot 10^{-1}$	↑ кислот- ность возрастает
Серная (по 2-й ступени) $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
Уксусная	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
Угольная (по 1-й ступени) $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	
Фенол (карболовая кислота)	$1,7 \cdot 10^{-10}$	

Аналогично происходит реакция фенола с бромом.

ЗАДАНИЕ 7.9. Составьте уравнение реакции бромирования фенола.

В результате бромирования образуется 2,4,6-трибромфенол, который при достаточной концентрации брома и фенола выпадает в осадок. Но если даже в разбавленном растворе обоих реактивов осадок не образуется, *бромная вода обесцвечивается*. Эта реакция происходит, как и у алкенов, при нормальных условиях.

Описанные свойства подтверждают положение теории химического строения Бутлерова о том, что *атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга*: в результате совместного действия бензольного кольца и нитрогрупп $-\text{NO}_2$ гидроксогруппа приобрела способность сильно диссоциировать в растворе, а под действием

ОН-группы бензольное кольцо стало энергичнее участвовать в химических реакциях.

В результате фенол становится весьма реакционно-способным веществом. Так, бесцветные кристаллы фенола на воздухе быстро розовеют, так как окисляются (рис. 16).

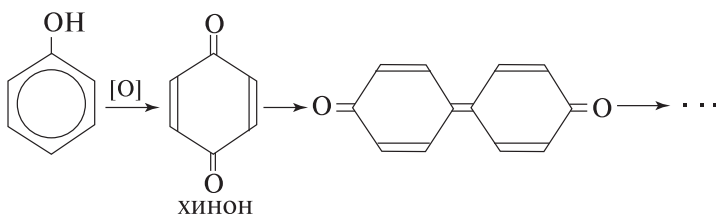


Рис. 16. Схема окисления фенола на воздухе

Образуется *тёмноокрашенная* смесь продуктов окисления фенола.

Подобные процессы происходят, когда темнеет очищенное яблоко, картофель. Дело в том, что в состав этих плодов, а также чая, входят природные красители *полифенолы* — вещества, содержащие остатки многоатомных фенолов, которые имеют 2–3 гидроксигруппы. Это *катехины* (дубильные вещества) (рис. 17).

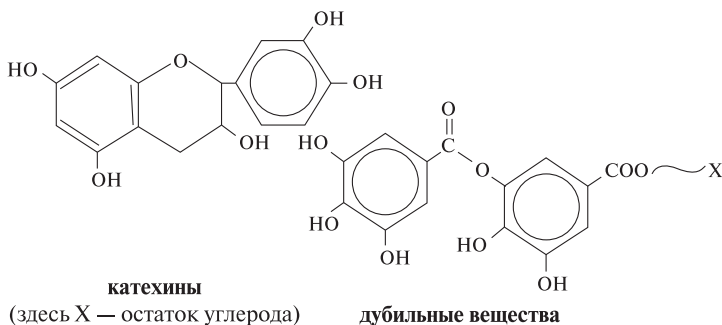


Рис. 17. Полифенолы растений

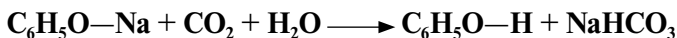
Природные дубильные вещества оказывают противовоспалительное действие, укрепляют кровеносные сосуды, т. е. это — очень полезные вещества.

Тем не менее сам *фенол сильно ядовит*, так как изменяет структуру и свойства белков — основу всего живого. Кроме того, попадая в воду, он окисляется растворённым в ней кислородом. В результате содержание кислорода в водоёме уменьшается, и обитатели его погибают. Для того чтобы обнаружить фенол в водоёме и любом растворе, используют *качественную реакцию с FeCl₃*: при добавлении этого реактива к смеси, содержащей фенол, появляется *фиолетовое окрашивание*.

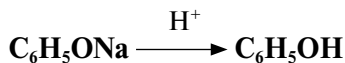
Фенол получают из галогенпроизводных бензола:



или из каменноугольной смолы.

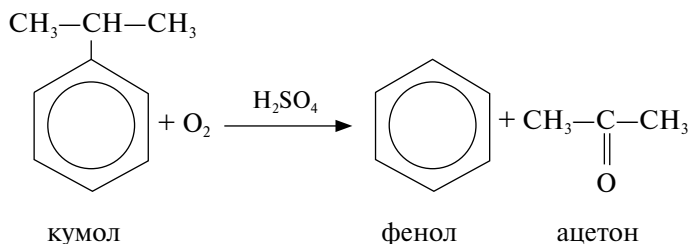


В любом случае сначала исходное вещество или смесь превращается в фенолят, а затем выделяют чистый фенол при помощи кислоты:



Фенол можно получить каталитическим окислением кумола (изопропилбензола)*:

* Кумольный способ получения фенола и ацетона был осуществлен впервые в Советском Союзе в 1949 г.



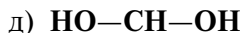
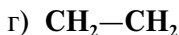
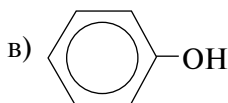
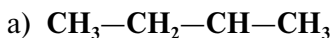
Фенол применяют для дезинфекции и получения фенолоальдегидных полимеров, синтетических волокон капрона и нейлона, эпоксидных полимеров и поликарбонатов. Его используют также в качестве промежуточного продукта в производстве красителей, лекарственных и взрывчатых веществ, гербицидов. Алкилированием фенола получают антиокислительные присадки и промежуточные продукты для синтеза неионогенных ПАВ.

В ы в о д ы по главе 7

Спирты и фенолы — это кислородсодержащие соединения, которые содержат гидроксогруппу -ОН. Но из-за взаимного влияния атомов друг на друга их свойства существенно отличаются. У предельных спиртов все реакции происходят за счёт группы ОН, а у фенолов многие реакции происходят за счёт радикала ароматического углеводорода.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 7

1. Какие соединения называются спиртами?
2. Какие из следующих соединений относятся к спиртам? Назовите и классифицируйте эти спирты.



3. Напишите формулы следующих спиртов:

- а) бутанол;
б) 2-метилбутанол-2;
в) 2,3-диметилбутандиол-1,4;
г) бутен-3-ол-1.

К какой группе относится каждый из спиртов?

4. 20 г бензольного раствора фенола обработали раствором щёлочи. Затем водный слой отделили. Оставшееся вещество вступило в реакцию с бромом, при этом образовалось 15,7 г монобромид (выход 50 %). Определить состав смеси.

5. Для нейтрализации раствора фенола в этаноле потребовалось **25** мл **40 %**-ного раствора КОН ($\rho = 1,4$ г/мл). При взаимодействии исходного раствора с натрием может выделяться **6,72** л газа. Определить состав исходной смеси.
6. При дегидратации алканола получили алкен, объём которого в **3** раза меньше, чем объём газа, полученного при сгорании такого же количества спирта. Какой спирт и в каком количестве был взят, если полученный алкен обесцвечивает **120** г **20%**-ной бромной воды?
7. Установить формулу вещества, при сгорании **4,6** г которого образуется **4,48** л CO_2 и **5,4** мл воды. Плотность паров этого вещества по водороду равна **23**.
8. **200** г водного раствора фенола обработали избытком бромной воды. При этом выпало **16,55** г осадка. Полученную смесь нейтрализовали **40 %**-ным раствором КОН. Определить массовую долю фенола в исходном растворе и объём раствора щелочи, если плотность раствора **1,4** г/мл.
9. Осуществить превращения:
- а) $\text{CaC}_2 \rightarrow \dots \rightarrow \text{простой эфир}$
- б) метан $\rightarrow \dots \rightarrow$ этиленгликоль $\xrightarrow{+ \text{Cu(OH)}_2}$?
- в) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{А} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{Б} \xrightarrow{+ \text{HBr}} \dots$
 $\rightarrow \text{В} \xrightarrow{+ \text{KOH, спирт}} \text{Г} \xrightarrow{\text{C(акт.)}} \text{Д}$
- г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \dots \rightarrow \text{бутан} \rightarrow \text{бутен-1} \xrightarrow{+ \text{H}_2\text{O}} \text{А} \rightarrow \dots$
 $\xrightarrow{- \text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{В}$

10. Определить строение кислородсодержащего соединения, которое не окисляется перманганатом калия, медленно взаимодействует с бромоводородом, образуя бромид, содержащий **53 %** брома.
11. Из этанола в результате двух реакций получено вещество, которое растворяет осадок гидроксида меди (II), а с натрием выделяет **35,84** л водорода. Определить массы этанола и полученного вещества, если выход на каждой стадии по **80 %**.
12. При нагревании **28,75** мл алканола ($\rho = 0,8$ г/мл) с конц. серной кислотой получили газ, который может присоединить **8,96** л водорода. Определить строение спирта, если выход газа составляет **80 %**.
13. Описать свойства *бутанола-1*, указав:
 - класс соединения;
 - общую формулу гомологического ряда;
 - строение молекулы;
 - свойства: реакции замещения, окисления, дегидратации;
 - способ получения.
14. Описать свойства *этиленгликоля*, указав:
 - класс соединения;
 - строение молекулы;
 - свойства: уравнения реакций с **Na, HCl, HNO₃**;
 - уравнение реакции и эффект качественной реакции;
 - способ получения.
15. Описать свойства *фенола*, указав:
 - строение молекулы;
 - свойства: уравнения реакций с **Na, NaOH, HNO₃** и **бромной** водой;
 - эффект качественной реакции;
 - способ получения.

Задания ЕГЭ

- 16.** Изомером 2-метилпропанола-1 является:
1) 2-метилбутанол-1; 2) пропанол-1;
3) диэтиловый эфир; 4) пропандиол-1,2.
- 17.** Температура кипения веществ возрастает в ряду:
1) метан → метанол → хлорметан;
2) метан → хлорметан → метанол;
3) метанол → хлорметан → метан;
4) хлорметан → метан → метанол.
- 18.** Среди перечисленных веществ:
А) толуол; Б) бензол; В) пропанол;
Г) фенол; Д) этанол; Е) метанол
одноатомными спиртами являются:
1) АГД; 2) ГДЕ; 3) АБГ; 4) ДВЕ.
- 19.** Среди перечисленных веществ:
А) толуол; Б) этиленгликоль;
В) пропанол-2; Г) пропандиол-1,3;
Д) этанол; Е) глицерин
многоатомными спиртами являются:
1) АГД; 2) ВДЕ; 3) АБГ; 4) БГЕ.
- 20.** Преобладающим продуктом реакции хлорэтана с *водным* раствором щёлочи является:
1) этилен; 2) этилат калия;
3) этиловый спирт; 4) этан.
- 21.** Верны ли следующие суждения о феноле:
А) фенол, в отличие от бензола, взаимодействует с бромной водой;
Б) фенол проявляет сильные кислотные свойства?

- 3) взаимодействует с бромоводородом;
- 4) при окислении образует формальдегид;
- 5) вступает в реакции этерификации;
- 6) реагирует с хлоридом железа (III).

29. Этанол характеризует:

- 1) сладкий вкус;
- 2) наличие одного изомера;
- 3) наличие атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации;
- 4) взаимодействие с уксусной кислотой;
- 5) взаимодействие с калием;
- 6) взаимодействие с гидроксидом калия.

30. Для предельных одноатомных спиртов характерны:

- 1) sp^3 -гибридизация атомов углерода;
- 2) водородные связи между молекулами;
- 3) взаимодействие с гидроксидом меди (II);
- 4) реакция гидрирования;
- 5) реакция полимеризации;
- 6) реакция этерификации.

31. Установите соответствие между названиями спиртов и продуктом, который преимущественно образуется при их нагревании с концентрированной серной кислотой:

НАЗВАНИЕ СПИРТА, ТЕМПЕРАТУРА	ПРОДУКТ РЕАКЦИИ
А) бутанол-1 ($t > 140^\circ\text{C}$);	1) бутadiен-1,3;
Б) бутанол-2 ($t > 140^\circ\text{C}$);	2) бутен-1;
В) бутанол-1 ($t < 140^\circ\text{C}$);	3) бутен-2;
Г) бутанол-2 ($t < 140^\circ\text{C}$).	4) дибутиловый эфир;
	5) ди-втор-бутиловый эфир;
	6) 2-метилпропен.

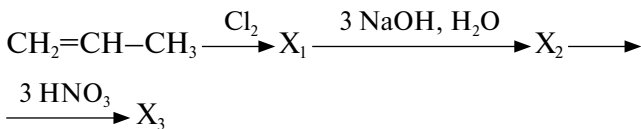
32. Глицерин реагирует с:

- 1) водородом;
- 2) азотной кислотой;
- 3) диэтиловым эфиром;
- 4) гидроксидом меди (II);
- 5) бензолом;
- 6) олеиновой кислотой.

33. Глицерин характеризуют следующие признаки:

- 1) продукт взаимодействия со смесью концентрированной серной и азотной кислот является нитросоединением;
- 2) может быть получен щелочным гидролизом жиров;
- 3) растворяет гидроксид меди (II);
- 4) сиропообразное, сладкое вещество, мало растворимое в воде;
- 5) исходное вещество для получения некоторых лекарств и косметических средств;
- 6) входит в состав ДНК и РНК.

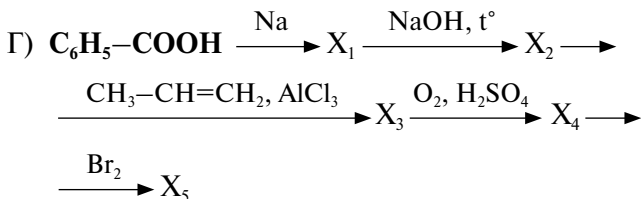
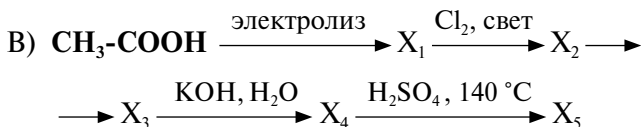
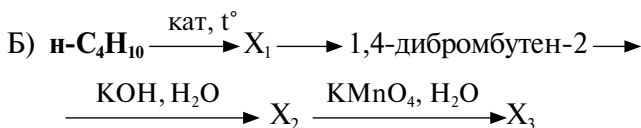
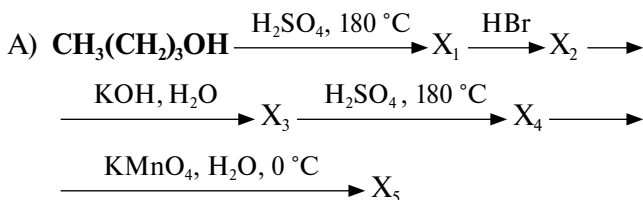
34. В цепочке превращений



конечным веществом X_3 является:

- 1) 1,2,3-тринитропропан;
- 2) 2,3-дихлорпропанол-1;
- 3) тринитроглицерин;
- 4) глицерат натрия.

35. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

36. При межмолекулярной дегидратации алканола получили **3,7** г простого эфира, а при внутримолекулярной дегидратации его же — **2,24** л углеводорода. Установить формулу спирта.
37. При взаимодействии **2,96** г предельного одноатомного спирта с калием выделился водород в количестве, достаточном для гидрирования **448** мл пропилена. Установить молекулярную формулу спирта.

38. Пары одного из дибромпроизводных алкана в **6,75** раз тяжелее кислорода. Установите структурную формулу вещества, если известно, что при его гидролизе образуется двухатомный спирт, а один из атомов брома находится при первичном атоме углерода.
39. В результате окисления **23** г предельного одноатомного спирта с оксидом меди (II) получены продукты реакции общей массой **63** г. Установить молекулярную формулу спирта.
40. При гидролизе водным раствором щёлочи продукта, полученного при взаимодействии **96** г брома и неизвестного алкена, было получено **45,6** г органического вещества, производного алкана. Какое строение имеет алкен, если обе реакции протекают количественно (на **100%**)?
41. При сгорании **4,6** г органического вещества образуется **8,8** г CO_2 и **5,4** г H_2O . Указанное вещество — газ (н. у.), не реагирует с натрием и может быть получен дегидратацией спирта. Составить его структурную формулу и уравнение реакции его получения из спирта.
42. Взаимодействие предельного вторичного одноатомного спирта с калием проходит количественно. При этом выделяется **6,72** л газа (н. у.). При нагревании такого же количества спирта в присутствии конц. серной кислоты образуется **25,2** г алкена с выходом **75 %**. Какое строение имеет использованный спирт?
43. При полном сгорании **4,6** г органического вещества получили **8,8** г углекислого газа и **5,4** г воды. Указанное вещество — **жидкость**, которая

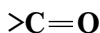
реагирует с натрием и масляной кислотой. На основании этих данных:

1. Произведите вычисления и найдите молекулярную формулу вещества (см. гл. 2.8).
 2. Напишите структурную (графическую) формулу этого вещества.
 3. Составьте уравнение его реакции с натрием и масляной кислотой.
- 44.** При полном сгорании **4,6** г органического вещества получили **8,8** г углекислого газа и **5,4** г воды. Указанное вещество — **газ** (при н. у.), который *не* реагирует с натрием и может быть получен дегидратацией спиртов. На основании этих данных:
1. Произведите вычисления и найдите молекулярную формулу вещества (см. гл. 2.8).
 2. Напишите структурную (графическую) формулу этого вещества.
 3. Составьте уравнение реакции его получения из спирта.
- 45.** При полном сгорании **10,5** г органического вещества получили **33** г углекислого газа и **13,5** г воды. Плотность вещества по аргону — **1,05**. Установлено, что продукт его взаимодействия с бензолом в присутствии хлорида алюминия используется для получения фенола. На основании этих данных:
1. Произведите вычисления и найдите молекулярную формулу вещества (см. гл. 2.8).
 2. Напишите структурную (графическую) формулу этого вещества.
 3. Составьте уравнение реакции его взаимодействия с бензолом в присутствии хлорида алюминия, используя структурную (графическую) формулу этого вещества.

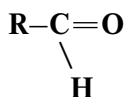
Глава 8. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

8.1. Определение

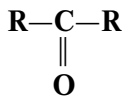
Альдегиды и кетоны относятся к карбонилсодержащим соединениям. Другими словами — это производные углеводородов, которые содержат *карбонильную* группу:



Эта группа может находиться *на краю* углеродной цепи; тогда она неизбежно соединяется с атомом водорода и образует *альдегидную группу*:



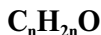
У кетонов атом углерода карбонильной группы связан с двумя углеводородными радикалами:



8.2. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия

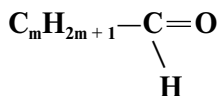
Поскольку альдегиды и кетоны содержат одну и ту же функциональную группу — *карбонил*, они являются изомерами по отношению к друг другу, если число атомов углерода в них одинаково. Поэтому гомологи-

ческие ряды предельных альдегидов и кетонов имеют одну и ту же общую формулу:



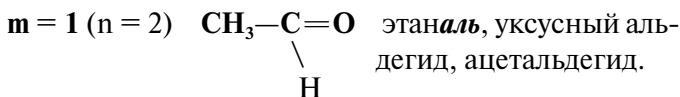
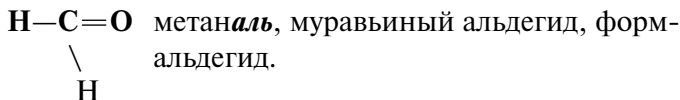
Если $n = 1$ или 2 , то такому составу отвечают только альдегиды.

Предельные альдегиды образуют гомологический ряд с общей формулой



Если использовать эту формулу, то следует помнить, что минимальное значение m равно нулю.

Если $m = 0$ ($n = 1$) получаем



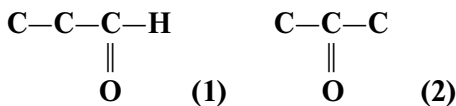
Вопрос. Какой суффикс обозначает наличие в молекуле альдегидной группы?

Названия альдегидов составляют, добавляя суффикс **-аль** к названию соответствующего углеводорода. При этом учитываются *все* атомы углерода. Кроме того, используются тривиальные названия, которые совпадают с названиями соответствующих кислот (см. гл. 9.2). И наконец, для некоторых альдегидов исполь-

зуют названия, имеющие латинский корень (*формальдегид* — от *лат. formika* — «муравей»).

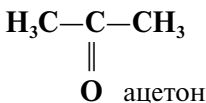
ЗАДАНИЕ 8.1. Составьте формулу и название альдегида с $n = 3$. Имеет ли он изомеры?

Начиная с $n = 3$, у альдегидов появляются изомеры положения карбонильной группы:



ЗАДАНИЕ 8.2. Допишите атомы водорода к этим цепочкам и убедитесь, что это — изомеры. Является ли вещество (2) альдегидом?

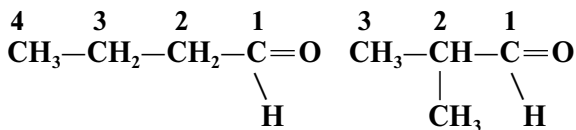
При перемещении карбонильной группы в середину молекулы исчезает альдегидная группа: вещество (2) не альдегид, это — *кетон*:



Названия кетонов составляют, добавляя суффикс **-он** к названию соответствующего углеводорода. При этом учитываются **все** атомы углерода. Кроме того, названия кетонов составляют по названиям радикалов. Например, *ацетон* имеет ещё два названия: *пропанон* и *диметилкетон*.

ЗАДАНИЕ 8.3. Составьте формулы и названия альдегидов и кетонов с $n = 4$. Дайте им названия.

Изомерия альдегидов связана со строением углеводородного радикала:



бутаналь (масляный альдегид) 2-метилпропаналь

Помимо этого, изомерия кетонов связана с положением карбонильной группы в молекуле. При нумерации углеродной цепи счёт атомов углерода идёт с того конца цепи, к которому ближе функциональная группа.

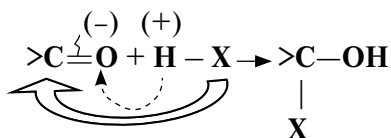
ЗАДАНИЕ 8.4. Составьте формулу 4-метилпентано-на-2, определите его состав. Дайте ему другое название. Составьте формулы 2–3 его изомеров. Назовите их.

8.3. Строение молекул

В состав альдегидов и кетонов входит *карбонильная* группа $>\text{C}=\text{O}$. В этой группе атомы соединены полярной двойной связью.

Вопрос. Какой тип реакций характерен для соединений с *двойной* связью?

Поэтому альдегиды и кетоны легко вступают в реакции *присоединения* по месту разрыва π -связи карбонильной группы. Поскольку эта связь полярная, реакция присоединения становится направленной: *атом водорода присоединяемого вещества всегда присоединяется к атому кислорода*:



Кроме того, в состав *альдегидной* группы входит атом водорода, соединённый с карбонильной группой.

Вопрос. Является ли связь С—Н альдегидной группы полярной?

За счёт разрыва полярной С—Н-связи *альдегидной группы* альдегиды очень легко окисляются. Эта реакция невозможна для кетонов, у которых этого атома водорода, т. е. этой связи, нет, поскольку нет *альдегидной группы*.

Атом кислорода карбонильной группы делает эту группу в целом сильно полярной. Поэтому карбонильная группа влияет на углеводородный радикал, и в нём возможны реакции замещения ближайшего к этой группе атома водорода.

Рассмотрим эти свойства более подробно.

8.4. Свойства альдегидов

У альдегидов и кетонов отсутствует гидроксогруппа, за счёт которой между молекулами спирта возникали водородные связи.

Вопрос. Какие соединения (спирты или альдегиды) имеют бóльшую температуру кипения?

Поэтому альдегиды и кетоны, в отличие от спиртов, легче испаряются, имеют меньшие температуры кипения:

Таблица 6

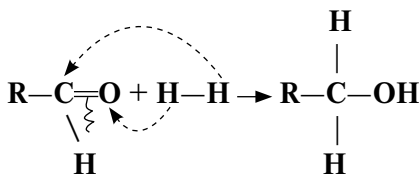
**Температуры кипения некоторых
кислородсодержащих соединений**

Название вещества	Формула	Т. кип., °С
Пропанол-1	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	97,8
Пропанон (ацетон)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	56,8
Пропаналь	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C—H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	48,8

Например, формальдегид — *ядовитый газ* с резким запахом, а метанол — *жидкость*. Ацетон — легко кипящая жидкость с характерным запахом. Низшие альдегиды и кетоны могут растворяться в воде. 40 %-ный раствор формальдегида в воде — формалин — применяется в медицине, кожевенной промышленности. Это применение основано на том, что формальдегид активно реагирует с белками, вызывая в них необратимые изменения (*денатурацию*). Следовательно, *формальдегид сильно ядовит*.

При рассмотрении строения молекулы альдегидов и кетонов были сделаны выводы, что для них должны быть характерны реакции *присоединения* и *замещения* (в углеводородном радикале).

Примером реакции *присоединения* может служить реакция гидрирования, т. е. присоединения водорода:



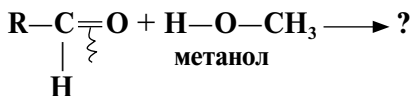
Вопрос. К какому классу относится полученное соединение? Назовите его.

Обратите внимание: при *восстановлении* альдегидов образуются первичные спирты, а при *окислении* первичных спиртов образуются альдегиды. Это взаимнообратные реакции.

ЗАДАНИЕ 8.5. Составьте уравнение реакции восстановления ацетона, сделайте аналогичный вывод.

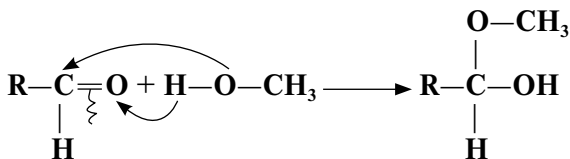
Реакция *присоединения* является наиболее типичной для всех карбонилсодержащих соединений, поскольку происходит с участием функциональной группы. Эти соединения могут присоединять спирты, синильную кислоту, гидросульфиты и некоторые другие вещества.

Рассмотрим более подробно реакцию присоединения спиртов:



Попробуйте определить *направление* данной реакции, *ответив на вопросы*:

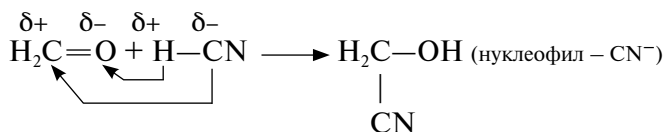
- полярна ли связь $\text{C}=\text{O}$?
- какой атом в этой связи несёт отрицательный заряд?
- какой заряд несет атом водорода группы $-\text{OH}$ у спирта?
- к какому атому карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ присоединится атом водорода спирта?



Аналогичные реакции взаимодействия карбонильной и гидроксогруппы происходят внутри молекул *углеводов* — соединений, содержащих обе функциональные группы (см. гл. 11).

В таких реакциях атаку на начальной стадии осуществляет *нуклеофил* — частица, заряженная отрицательно или имеющая свободную электронную пару (подробнее см. гл. 6.7). На конечной стадии образующийся *карбанион* подвергается электрофильной атаке.

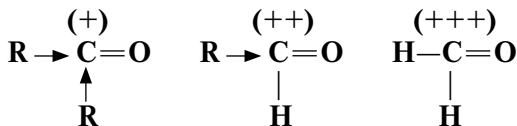
Примером служит реакция присоединения синильной кислоты HCN:



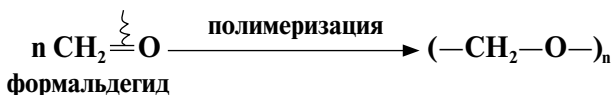
и гидросульфитов NaHSO₃.

Поскольку в описанных реакциях присоединения происходит взаимодействие электрических зарядов, в этих процессах наиболее активны те вещества, которые имеют наиболее значительные заряды на карбонильной группе, т. е. те карбонилсодержащие соединения, у которых эта группа наиболее полярна. Полярность зависит от числа углеводородных радикалов, поскольку они способны подавать электроны (являются *электронодонорами*). В результате положительный заряд на атоме углерода уменьшается.

Вопрос. У какого вещества — кетона, альдегида или формальдегида — имеется *максимальный* положительный заряд на атоме углерода? У какого — минимальный? Ответ поясните.

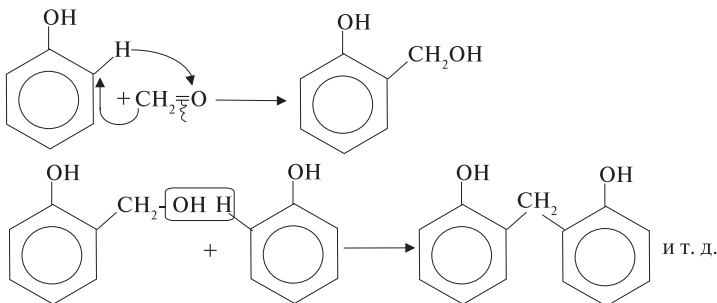


Поэтому наиболее активно в реакции присоединения вступает формальдегид, а наименее активно — кетоны. Поскольку реакции *полимеризации* протекают аналогично, т. е. за счёт разрыва пи-связи, легче всего в такие реакции вступают альдегиды, особенно метаналь (формальдегид):



Свойства полученного *полимера* зависят от степени полимеризации «*n*»: если $n < 100$, то полученное вещество называется «*параформ*». Параформ — порошок, при растворении которого в воде образуется *раствор формальдегида в воде* — *формалин*. 40 %-ный формалин применяют для дубления, дезинфекции, а в очень разбавленном виде — при консервировании.

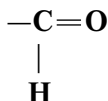
Формальдегид может вступать в *реакции поликонденсации*, когда кроме полимера образуются ещё и низкомолекулярные вещества, например вода. *Реакция поликонденсации* происходит, когда формальдегид взаимодействует с фенолом:



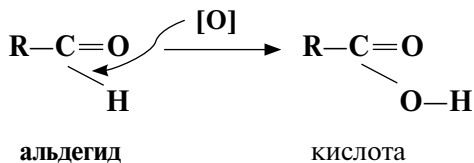
В результате образуются фенолоформальдегидные смолы, при затвердевании которых образуются прочные, камнеподобные полимеры. Из них делают электротехнические изделия (изоляторы, выключатели, розетки и т. д.), ручки для посуды и инструментов. Пропитывая ткани, бумагу, опилки этой смолой, получают термостойкие покрытия для изготовления мебели.

Альдегиды ядовиты, поскольку они реагируют с белками. Реакции связывания белков основаны на том, что *альдегиды и кетоны способны за счёт карбонильной группы реагировать с аминами* $R-NH_2$ (см. гл. 12).

Альдегиды и кетоны можно различить при помощи реакции окисления. Поскольку *альдегиды, в отличие от кетонов*, имеют атом водорода, непосредственно соединённый с карбонильной группой



то достаточно *полярная связь «C — H»* легко разрушается в *процессах окисления*:



Поэтому *альдегиды и кислоты, полученные при окислении альдегидов, имеют одинаковые названия*. Окисление альдегидов происходит даже при их хранении, т. е. в обычных условиях. Реакции окисления альдегидов используют для того, чтобы обнаружить их в растворах. Например, если к раствору альдегида добавить *амми-*

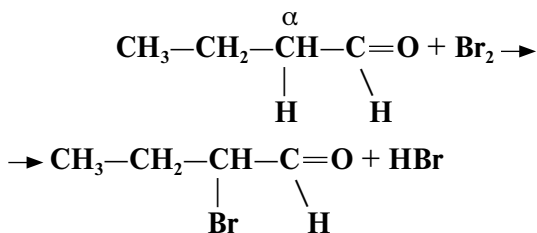
ЗАДАНИЕ 8.6. Составьте уравнения обеих качественных реакций для масляного альдегида.

Вопрос. Можно ли при помощи гидроксида меди (II) различить растворы глицерина и уксусного альдегида? Укажите условия и эффекты обеих реакций.

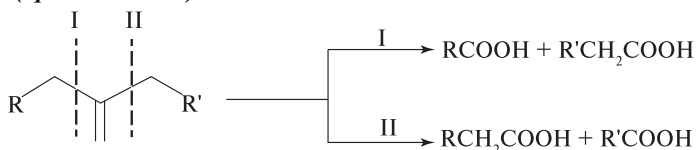
Кетоны в этих условиях (при нагревании с оксидом одновалентной меди и с гидроксидом двухвалентной меди) не окисляются.

Но кетоны можно окислить очень сильными окислителями, которые разрушают углеродную цепь вблизи карбонильной группы. В результате образуется смесь кислот*.

Влияние радикала на функциональную группу мы рассмотрели выше. Согласно теории Бутлерова, атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга. Обратное влияние карбонильной группы на радикал проявляется в том, что атомы водорода в α -положении способны замещаться на галоген:

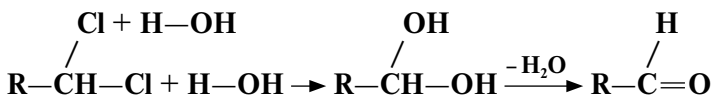


* Из несимметрично построенного кетона при окислении могут образоваться все четыре возможные карбоновые кислоты (*правило Попова*):



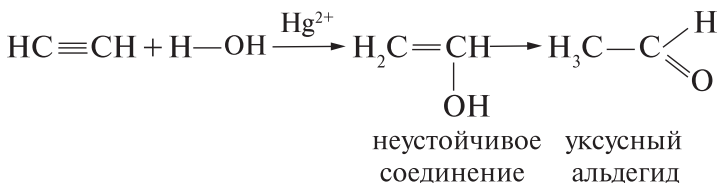
8.5. Получение и применение альдегидов и кетонов

Альдегиды и кетоны можно получить гидролизом галогенпроизводных, в молекулах которых два атома галогена соединены с одним атомом углерода:



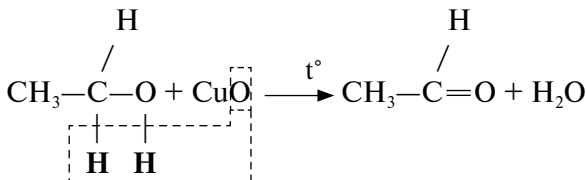
ЗАДАНИЕ 8.7. Составить уравнение реакции получения масляного альдегида и ацетона из соответствующих галогенпроизводных.

Уксусный альдегид получают в больших количествах при помощи *реакции Кучерова**:



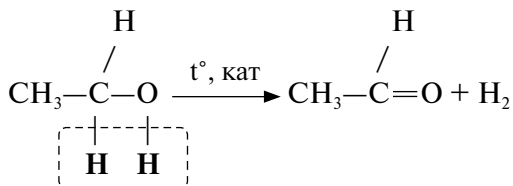
Из остальных алкинов в этих условиях получают кетоны.

В небольших количествах *альдегиды можно получить* окислением первичных спиртов:



* См. сноску в главе 4.3.

Эта реакция аналогична процессу дегидрирования спиртов:



Отсюда и название «альдегид»: **ал**коголь (спирт) **дегид**рированный.

ЗАДАНИЕ 8.8. В главах 4.3 и 7.4 посмотрите на соответствующие уравнения реакций; обратите внимание, за счёт каких атомов они происходят, и попробуйте составить аналогичные уравнения реакций:

- а) пропин + вода \rightarrow
- б) пропанол-1 + CuO \rightarrow
- в) пропанол-2 + CuO \rightarrow

Сделайте вывод. Всегда ли в этих реакциях получаются альдегиды? Если вы всё правильно сделали, альдегид получится только в случае (б).

Ацетон можно получить из кумола*, а также при прокаливании *ацетатов* двухвалентных металлов:



Поэтому эти названия имеют один корень.

Уксусный альдегид применяют для получения уксусной кислоты, этилового спирта, лекарств и других веществ. Ацетон используется в качестве растворителя. Из формальдегида получают различные полимеры.

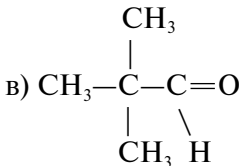
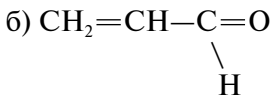
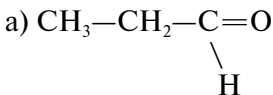
* См. гл. 7.7.

В Ы В О Д Ы по главе 8

Альдегиды и кетоны содержат одну и ту же функциональную группу — карбонил. Но у них разное строение: разное положение этой группы в молекуле, поэтому у них разные свойства. Например, альдегиды вступают в реакции полимеризации, дают реакции «серебряного» и «медного» зеркал (это качественные реакции на альдегидную группу).

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 8

- 2. Назовите по номенклатуре IUPAC:**



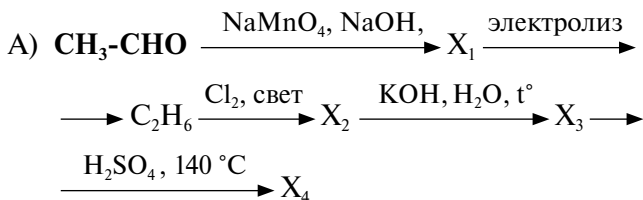
3. Составьте графические формулы соединений, которые изомерны 2,2-диметилпропанолу. Назовите их.
4. Водный раствор, содержащий **3,88** г смеси муравьиного и уксусного альдегидов обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра. Осадок отделили и полностью растворили в концентрированной азотной кислоте, получив **9,756** л газа. Определить состав исходной смеси.
5. Сколько граммов 1-бромпропана потребуется для получения в несколько стадий **29** г ацетона, если все реакции протекают с выходом **90 %**?
6. **10,5** г смеси, состоящей из **17,1 %** спирта и **82,9 %** альдегида, реагирует с **34,8** г оксида серебра полностью. Определить структурные формулы спирта и альдегида, если они содержат одинаковое число атомов углерода в молекуле и могут превращаться друг в друга.

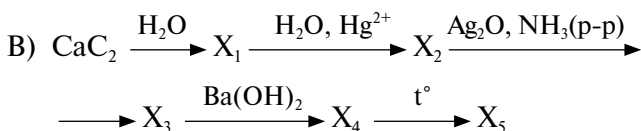
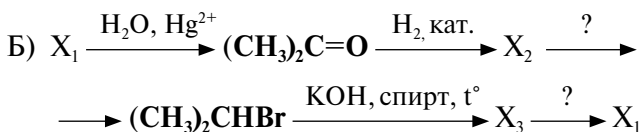
7. Органическое вещество содержит **37,7 % С**, **6,3 % Н** и **56 % Cl**; **6,35 г** его паров занимает объём **1,12 л**. При гидролизе этого соединения образуется вещество, которое при восстановлении даёт вторичный спирт. Определить молекулярную и структурную формулу исходного вещества.
8. **8,2 г** смеси ацетилена и формальдегида полностью прореагировали с **69,6 г** оксида серебра (аммиачный раствор). Определить состав смеси.
9. Какой объём формальдегида требуется для получения **1 л 40 %-ного** формалина? Плотность раствора **1,1 г/мл**.
10. Какой объём **40 %-ного** формалина с плотностью **1,1 г/мл** можно получить из **48 мл** метанола? Плотность спирта **0,8 г/мл**. Выход **80 %**.
11. В четырех пробирках находятся: *пентен-1*, *этиленгликоль*, *пропаналь*, *бензол*. При помощи каких химических реакций их можно различить?
12. Опишите свойства *ацетальдегида* по схеме:
- класс соединений;
 - общая формула гомологического ряда;
 - строение молекулы;
 - свойства.
- Предложите способ его получения.
13. Опишите свойства *ацетона* по схеме:
- класс соединений;
 - общая формула гомологического ряда;
 - строение молекулы;
 - свойства.
- Предложите способ его получения.

Задания ЕГЭ

14. Гомологом этаналь является вещество состава:
1) $C_3H_6O_2$ 2) C_4H_8O 3) C_2H_4O 4) $C_5H_{12}O$
15. Бутаналь и метилэтилкетон являются:
1) гомологами;
2) геометрическими изомерами;
3) структурными изомерами;
4) одним и тем же веществом.
16. Уксусный альдегид вступает во взаимодействие с каждым из двух веществ:
1) H_2 и $Cu(OH)_2$ 2) $Cu(OH)_2$ и HCl
3) Br_2 и Ag 4) O_2 и CO_2
17. При окислении пропанола-2 образуется:
1) 2-метилпропаналь; 2) пропаналь;
3) ацетон; 4) диметилпропан.
18. При гидрировании ацетальдегида образуется:
1) ацетилен; 2) этанол;
3) уксусная кислота; 4) этиленгликоль.
19. Пентанол-1 образуется при взаимодействии:
1) пентана с гидроксидом натрия;
2) пентаналь с водородом;
3) 1-хлорпентана с гидроксидом меди(II);
4) пентена-1 с водой.
20. В результате реакции бутина-1 с водой образуется:
1) бутаналь; 2) бутанол-2;
3) бутанол-1; 4) метилэтилкетон.
21. Метаналь реагирует с:
1) водородом;
2) гидроксидом меди (II);

- 3) бензолом;
 4) хлоридом железа;
 5) этаном;
 6) аммиачным раствором оксида серебра.
22. Ацетальдегид реагирует с:
 1) N_2 2) $Cu(OH)_2$ 3) CH_4
 4) $Ca(OH)_2$ 5) $C_6H_5NH_2$ 6) CH_3OH
23. Для ацетальдегида характерны следующие признаки:
 1) твёрдое агрегатное состояние;
 2) взаимодействие со спиртами;
 3) взаимодействие с оксидом алюминия;
 4) взаимодействие с гидроксидом меди (II);
 5) реакция с водородом;
 6) реакция гидрогалогенирования.
24. Верны ли следующие суждения:
 А) ацетальдегид образуется при взаимодействии уксусной кислоты с водородом;
 Б) при гидратации пропилена образуется изопропиловый спирт.
25. В схеме превращений $CH_3Cl \rightarrow X \rightarrow HCHO$ веществом X является:
 1) метан; 2) дихлорметан;
 3) вода; 4) трихлорметан.
26. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:





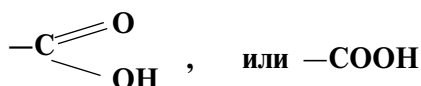
При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

27. При сжигании **1,74** г органического вещества получили **5,58** г смеси CO_2 и H_2O , причём количества веществ CO_2 и H_2O одинаковы. Установить формулу этого вещества, если его плотность по кислороду **1,8125**.
28. **5,8** г органического вещества, которое взаимодействует с Cu(OH)_2 , образуя при нагревании **14,4** г Cu_2O . Это вещество вступает в реакции присоединения с гидросульфитом натрия и этанолом. Установить формулу этого вещества, составить уравнения описанных реакций.

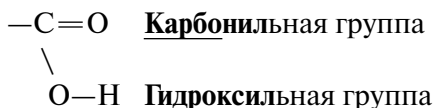
Глава 9. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

9.1. Определение

Карбоновые кислоты — это производные углеводородов, в молекулах которых содержится одна или несколько карбоксильных групп:



Карбоксильная группа имеет сложный состав. Она состоит из карбонильной и гидроксильной (гидроксо-) групп:




Обратите внимание: в состав карбоксильной группы входят уже знакомые функциональные группы: карбонильная $>\text{C}=\text{O}$ и гидроксильная $-\text{OH}$. Но в результате *взаимного влияния* атомов карбонильная группа становится *совершенно неактивной*, а активность OH -группы резко повышается. Поэтому карбоксильная группа проявляет особые, ещё не рассмотренные ранее свойства.

Карбоновые кислоты широко распространены в природе. Именно они придают кислый вкус различным плодам и пищевым продуктам. Названия таких кислот: лимонная, молочная, щавелевая — говорят сами за себя.

Более того, установлено, что *каждая живая клетка* содержит органические кислоты, например лимонную, яблочную и др. Эти кислоты образуются *в ходе окисления всех* компонентов пищевых продуктов и стимулируют их окисление. Поэтому иногда каждому из нас хочется «кисленького».

По *строению* (составу) углеводородного радикала кислоты делят на:

- *предельные* $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$
(в углеводородном радикале только простые связи),
- *непредельные* $\text{CH}_3\text{—CH=CH—COOH}$
(в углеводородном радикале есть кратная связь),
- *ароматические*  —COOH
(имеется бензольное кольцо).

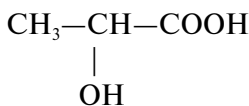
ЗАДАНИЕ 9.1. Определите *состав* (молекулярные формулы) этих кислот.

По числу карбоксильных групп кислоты делят на:

- *одноосновные*: $\text{CH}_3\text{—COOH}$
(есть *одна* карбоксильная группа),
- *двухосновные*: HOOC—COOH
(есть *две* карбоксильные группы).

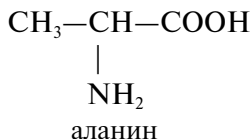
Бывают кислоты, содержащие и большее число карбоксильных групп.

Органические кислоты могут содержать разные функциональные группы, т. е. тогда они являются производными не углеводов, а спиртов (оксикислоты)



молочная кислота

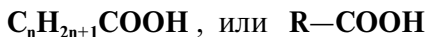
или аминов (аминокислоты)



Рассмотрим строение молекул и свойства карбоновых кислот на примере *предельных одноосновных карбоновых* кислот.

9.2. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия

Предельные одноосновные карбоновые кислоты образуют гомологический ряд с общей формулой:



Если $n = 0$, то H—COOH

метановая кислота
(муравьиная),

$n = 1$, то $\text{CH}_3\text{—COOH}$

этановая кислота
(уксусная).

Вопрос. По какому принципу составляются названия кислот?

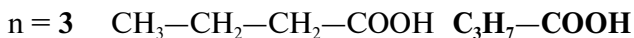
Для того чтобы составить *название* кислоты, нужно:

- подсчитать **все** атомы углерода (считая и атом углерода карбоксильной группы);
- назвать алкан, который имеет то же число атомов углерода и то же строение;
- дописать к этому названию **-овая** и слово «кислота».

Кроме того, для кислот чаще всего используют тривиальные названия (*муравьиная*, *уксусная*), которые указывают на происхождение кислоты или её отличительные признаки. Например, название «муравьиная» указывает, что эта кислота входит в состав жгучего сока муравьёв. А слово «уксусная» происходит от греческого слова «*оксос*», что означает «кислый». Запомните некоторые из этих названий:



пропионовая кислота,



масляная кислота,



валериановая кислота,



капроновая кислота

.....



пальмитиновая кислота,

.....



стеариновая кислота.

ЗАДАНИЕ 9.2. Назовите по ИЮПАК пропионовую, масляную и валериановую кислоты.

Начиная с $n = 4$ у кислот появляются *изомеры*. Изомерия предельных кислот связана со строением углеводородного радикала:



Бутан → бутановая
кислота

2-метилпропан →
2-метилпропановая кислота

ЗАДАНИЕ 9.3. Составьте молекулярные формулы этих кислот и убедитесь, что эти вещества — изомеры.

Кроме того, карбоновым кислотам изомерны **сложные эфиры**, содержащие столько же атомов углерода. Например, изомерами масляной кислоты являются вещества:



Названия и свойства сложных эфиров будут рассмотрены в следующей гл. 10.

9.3. Строение молекул

В состав карбоксильной группы входит гидроксогруппа —ОН.

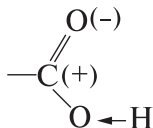
Вопрос. В каких соединениях встречается функциональная группа ОН?

Группа —ОН, например, входит в состав молекул спиртов. Спирты проявляют очень слабые кислотные свойства, могут вступать в реакции только с очень активными, щелочными металлами, не изменяют окраску индикатора.

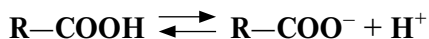
Если в раствор карбоновой кислоты добавить индикатор (лакмус), то раствор окрасится в красный цвет. Это означает, что кислоты проявляют более кислые свойства, чем спирты. Почему? А потому что карбонильная группа СО, которая расположена рядом с гидроксогруппой, *влияет* на неё.

Карбонильная группа, которая входит в состав карбоксильной группы, имеет (+) на атоме углеро-

да. За счёт этого небольшого положительного заряда происходит смещение общих электронных пар связей «С—О» и «О—Н», поэтому эти связи становятся более полярными:

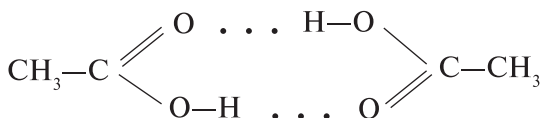


Таким образом, карбонильная группа увеличивает полярность связи **О—Н**, делая её более полярной. Поэтому атом водорода карбоксильной группы становится очень подвижным. Он легко замещается на атом металла, способен отщепляться в растворах: *кислоты диссоциируют*:



Гидроксогруппа тоже влияет на карбонильную группу, делая её *неактивной*, поэтому кислоты не участвуют в реакциях с разрывом π -связи карбонильной группы.

Таким образом, взаимное влияние атомов в карбоксильной группе приводит к тому, что поляризация связей в ней усиливается. В результате карбоновые кислоты за счёт водородных связей образуют *димеры*:



В результате температура кипения кислот значительно выше, чем у соответствующих спиртов и карбонилсодержащих соединений (табл. 7).

Таблица 7

**Температуры кипения
некоторых кислородсодержащих соединений
с одинаковым числом атомов углерода**

Название	Формула	Т. кип., °
Уксусный альдегид	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \text{\textbackslash H} \end{array}$	21
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$	78,4
Уксусная кислота	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \text{\textbackslash OH} \end{array}$	118,1

Карбоксильная группа влияет на углеводородный радикал, делая соседние с ней связи **C—H** в нём более полярными, и кислоты могут участвовать в реакциях замещения атомов водорода в радикале.

9.4. Свойства кислот

Кислоты с небольшим числом атомов углерода (1—10) — жидкости с резким запахом. Вкус у них разный: уксусная кислота — кислая, а масляная — горькая. Низшие кислоты растворимы в воде, причём с увеличением длины радикала растворимость кислот в воде уменьшается.

Например, уксусная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом, она смешивается с водой в *любых* соотношениях: 60—90 %-ные растворы уксусной кислоты (*уксусная эссенция*) опасны для жизни, в то время как 6—8 %-ные растворы столового *уксуса* широко применяются при приготовлении пищи.

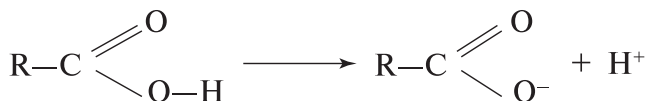
Высшие кислоты, например стеариновая кислота, — твёрдые, нерастворимые в воде вещества, лишён-

ные запаха. Смесь таких кислот называется «стеарин». Из стеарина делают свечи.

Карбоновые кислоты проявляют все свойства неорганических кислот.

Вопрос. Какие свойства кислот вам известны?

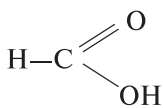
Благодаря высокой полярности ОН-связи кислоты *диссоциируют* в водных растворах:



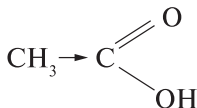
Очевидно, что степень диссоциации, т. е. *сила кислоты*, зависит от степени полярности связи «О—Н», а она, в свою очередь, зависит от величины частичного положительного заряда (+) на атоме углерода карбоксильной группы. И наконец, величина этого заряда зависит от состава и строения углеводородного радикала.

Вопрос. Какая из кислот самая сильная: муравьиная, уксусная или щавелевая?

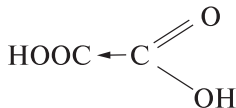
Для ответа на этот вопрос нужно рассмотреть строение молекул этих кислот:



(а)



(б)



(в)

У щавелевой кислоты (в) в «радикале», роль которого играет вторая карбоксильная группа, есть два

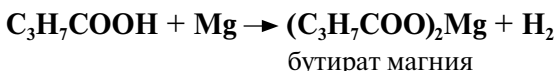
атома кислорода, которые оттягивают электронную плотность на себя. В результате увеличивается положительный заряд на атоме углерода карбоксильной группы, а значит, сила кислоты.

Чтобы оценить силу кислоты, нужно знать два правила:

- *чем больше электроотрицательных атомов (О, N, Cl) в молекуле кислоты, чем ближе они к COOH-группе, — тем сильнее кислота;*
- *чем длиннее углеводородный радикал, тем слабее кислота.*

Сильные кислоты могут вызвать сильный ожог кожи, пищевода и т. д., поэтому муравьиная и щавелевая кислоты в пищу не употребляются: *с этими кислотами, а также с уксусной эссенцией нужно обращаться осторожно.*

Растворы низших кислот реагируют с *металлами*, которые стоят в ряду напряжений до водорода



При составлении таких реакций следует помнить, что:

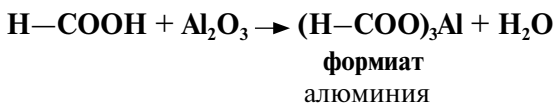
- кислотный остаток — это часть молекулы кислоты без подвижного атома водорода; в данном случае это:



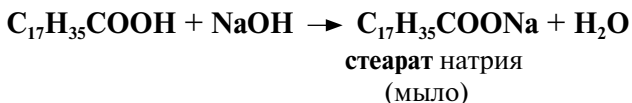
- валентность кислотного остатка равна числу замещённых атомов водорода, в данном случае замещается один атом водорода и валентность кислотного остатка равна I,
- исходя из этого нужно переписать после реакции кислотный остаток, взять его в скобки и за скобками поставить цифру, равную валентности металла, а затем записать символ самого металла.

В результате такой реакции образуется соль и выделяется водород.

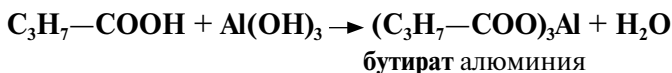
Растворы низших кислот реагируют с *основными* и *амфотерными оксидами*:



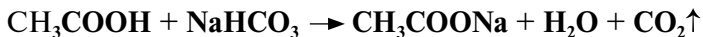
В этом случае образуется соль и вода. Такие же продукты реакции образуются при взаимодействии кислоты и *основания*. При этом следует помнить, что со *щелочами* реагируют *все* кислоты:



а с нерастворимыми основаниями только *растворы* низших кислот:



Большинство карбоновых кислот — слабые кислоты, тем не менее они могут вытеснять ещё более слабые кислоты из их солей:



Во всех этих реакциях образуются соли. Названия солей происходят от *латинских названий* кислот. **Запомните эти названия!**

Названия солей по номенклатуре *IUPAC* составляются, исходя из названия углеводорода с добавлением суффикса *-оат*. **Важно!** Число атомов углерода в кислоте и углеводороде должно совпадать!

ЗАДАНИЕ 9.4. Заполните для известных вам карбоновых кислот табл. 8.

Таблица 8

Формулы и названия солей карбоновых кислот

Кислота	Формула	Соль кальция	Название	Название по IUPAC
Пропионовая	C_2H_5COOH	$(C_2H_5COO)_2Ca$	Пропионат	Пропаноат
Муравьиная				
Уксусная				
Масляная				

Названия солей см. в уравнениях реакций, написанных выше.

Соли карбоновых кислот используются для получения органических соединений других классов. Так при сплавлении солей *одновалентных* металлов (Na, K) со щелочами образуются некоторые алканы и арены (см. гл. 2.5 и 6.6):

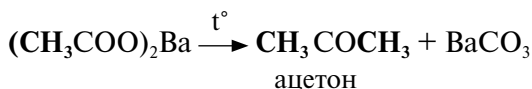


где **R** — радикал предельного или ароматического углеводорода.

При электролизе таких солей на аноде образуется алкан и CO_2 (см. гл. 2.5):



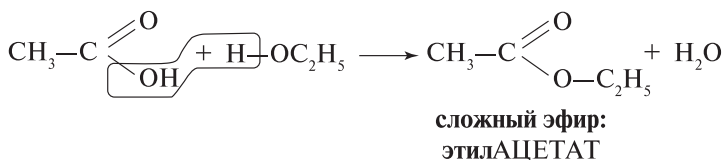
При прокаливании *ацетатов* двухвалентных металлов образуется *ацетон* (поэтому эти названия имеют один корень; см. гл. 8.5):



Многие из подобных реакций имеют практическое значение. Так, пищу часто готовят в алюминиевой посуде, причём на поверхности металла имеется тонкая оксидная плёнка Al_2O_3 . Но органические кислоты (уксусная, молочная, винная и т. д.), входящие в состав пищи, реагируют и с алюминием, и с его оксидом. В результате растворимые соли алюминия переходят в раствор (пищу) и могут оказать нежелательное воздействие на здоровье. Поэтому *не рекомендуется готовить и тем более хранить кислую пищу в алюминиевой посуде*.

Вещество, полученное в реакции со стеариновой кислотой, стеарат натрия, составляет основу мыла (подробнее см. гл. 17).

Очень большое значение имеет *реакция этерификации* — процесс взаимодействия кислоты и спирта, в результате которого образуется *сложный эфир*:

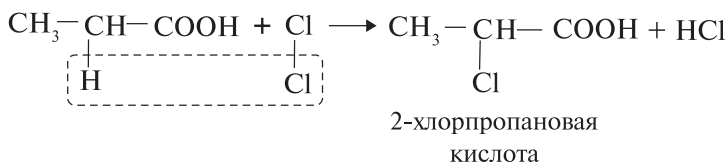


Обратите внимание: названия эфира и соли одной и той же кислоты одинаковы.

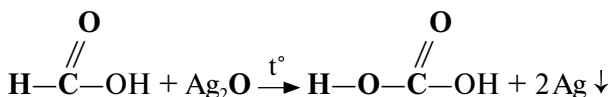
Подробнее о названиях и свойствах сложных эфиров см. гл. 10.

Кислоты в присутствии красного фосфора могут реагировать с *галогенами* за счёт углеводородного радикала, при этом на атом галогена замещает атом водорода

у ближайшего к карбоксильной группе атома углерода (это α -углеродный атом):

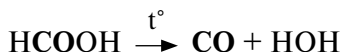


Предельные карбоновые кислоты не окисляются в растворах, но *муравьиная кислота* не «подчиняется» этому правилу, поскольку содержит *альдегидную* группу. Поэтому, если к розовому раствору перманганата калия добавить бесцветные растворы уксусной и муравьиной кислот, он обесцветится от действия муравьиной кислоты:

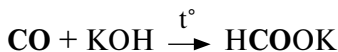


ЗАДАНИЕ. Определите состав полученного вещества.

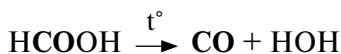
В результате реакции кроме «серебряного зеркала» образуется неустойчивая угольная кислота, которая разлагается на воду и CO_2 , т. е. в растворе ничего не остаётся. Поэтому при помощи муравьиной кислоты получают отличные зеркала. Кроме того, муравьиную кислоту можно окислить раствором дихромата калия или перманганата калия в кислой среде. Для неё также характерна *внутримолекулярная дегидратация*, происходящая при нагревании:



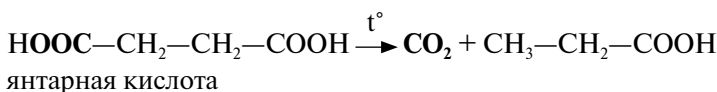
Хотя обратный процесс невозможен, угарный газ считается «неформальным» ангидридом этой кислоты. Поэтому угарный газ, реагируя со щёлочью, образует формиат:



Аналогичный процесс разложения происходит с двухосновными кислотами и их солями:



Если при этом образуется устойчивая кислота, то второй процесс не идёт:



ЗАДАНИЕ ЕГЭ. В результате сплавления органического вещества с КОН был получен углеводород, **450** мг которого занимают объём **336** мл. Исходное вещество относится к классу солей. Определить его молекулярную и структурную формулу, если известно, что число атомов углерода в нём равно числу атомов кислорода.

Решение. Определим сначала M (углеводорода):

$$\begin{aligned} M(\text{C}_x\text{H}_y) &= \frac{m \cdot V_M}{V} = \frac{0,45 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л/моль}}{0,336 \text{ л}} = \\ &= \mathbf{30 \text{ г/моль}} \end{aligned}$$

Поскольку при помощи этой реакции образуются **алканы**, определим число атомов углерода в нём:

$$M(C_nH_{2n+2}) = 12n + 2n + 2 = 30, \text{ откуда } n = 2$$

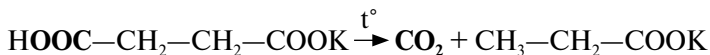
Составим уравнение реакции получения этого алкана:



или

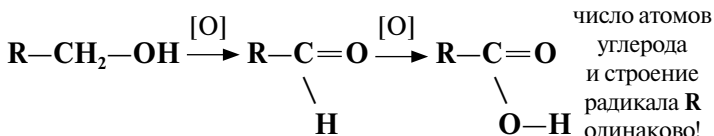


Вроде всё сходится... Но! В условии сказано «число атомов углерода в нём равно числу атомов кислорода». Это условие выполнимо, если кислота **двухосновная** и содержит **четыре** атома кислорода, а значит, **четыре** атома углерода. Значит, это **бутандиовая** (янтарная) кислота:



9.5. Получение и применение кислот

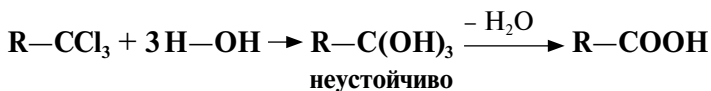
Кислоты можно получить при помощи окисления соответствующего альдегида или первичного спирта:



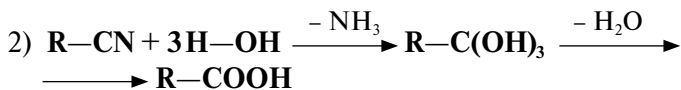
ЗАДАНИЕ 9.5. Какой спирт и альдегид нужно взять для получения уксусной кислоты? 2-метилпропановой кислоты? Составьте уравнения реакций.

Вопрос. В каких условиях происходят процессы окисления альдегидов? Являются ли эти реакции качественными?

Кроме того, кислоты можно получить гидролизом **тригалогенпроизводных**, в молекуле которых все три атома галогена связаны с одним атомом углерода:



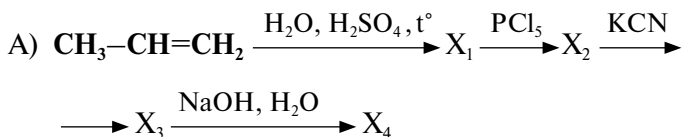
Аналогичные процессы происходят при гидролизе нитрилов **R—CN**, которые получаются при взаимодействии галогенпроизводного с цианидом (солью синильной кислоты):



Если последний процесс происходит в присутствии щёлочи, то образуется *соль* вместо кислоты!

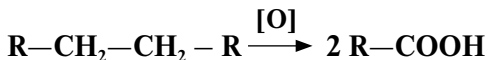
Обратите внимание, что при гидролизе полученного цианида в конечном случае получается карбоновая кислота или её соль, в составе которых на один атом углерода больше, чем в исходном галогенпроизводном.

Теперь вы сможете выполнить **задание ЕГЭ**. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующее превращение:



Рекомендация. Когда будете выполнять — загляните в гл. 3.3 и 7.4. Если сделаете всё правильно — получите, что X_4 — это $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—COONa}$

И наконец, в промышленном масштабе карбоновые кислоты получают каталитическим окислением алканов нефти:

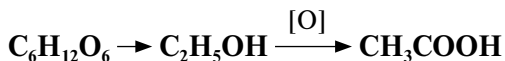


Так в частности получают синтетическую уксусную кислоту, которую применяют для получения ацетатных полимеров, душистых веществ, растворителей, некоторых лекарств (например, аспирина).

В небольших количествах уксусную кислоту в лаборатории можно получить действием сильных нелетучих кислот (H_3PO_4 , H_2SO_4) на ацетат натрия или калия.

Как уже упоминалось, 5–7 %-ный раствор *уксусной кислоты* в виде уксуса используется как пищевкусовая приправа. Помимо придания пище приятного кислого вкуса, уксус предохраняет её от порчи. Это действие уксусной кислоты (и других кислот!) основано на том, что в кислой среде угнетается деятельность микроорганизмов и процессы порчи замедляются. Поэтому многие продукты, особенно с низкой кислотностью, консервируются с использованием уксуса. Этот способ консервирования называется *маринование*. Маринованием называют также выдерживание в кислой приправе мяса и рыбы. При этом белки мяса или рыбы набухают, становятся более сочными.

Пищевую уксусную кислоту получают из глюкозы по схеме:



Некоторые (жирные) кислоты входят в состав жиров (см. гл. 10).

В ы в о д ы по главе 9

Органические кислоты — это кислородсодержащие соединения, которые содержат функциональную группу COOH . Некоторые из них входят в состав пищи, придавая ей приятный кислый вкус, предохраняя её от порчи.

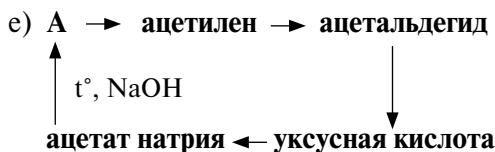
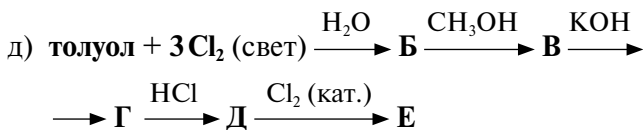
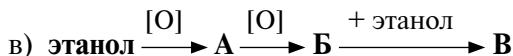
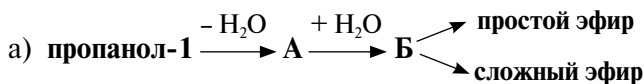
ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ

к главе 9

1. Опишите строение карбоксильной группы. В чём проявляется взаимное влияние атомов в молекуле в данном случае?
2. С какими веществами реагирует *уксусная кислота*: с кальцием? с медью? с оксидом железа (III)? с оксидом меди (II)? с гидроксидом магния? с оксидом серы (IV)? с соляной кислотой? с сульфатом натрия? с сульфидом натрия? с метиловым спиртом?
С какими из этих веществ может реагировать *стеариновая кислота*? Составьте уравнения необходимых реакций. Если реакция не происходит — объясните почему.
3. В четырёх пробирках находятся растворы **уксусной кислоты, уксусного альдегида, муравьиной кислоты и глицерина**. Составить уравнения возможных реакций этих веществ с гидроксидом меди (II) и перманганатом калия. Указать условия процесса и эффекты реакций. Можно ли при помощи указанных веществ *различить* эти растворы?
4. Закончить уравнения реакций:
 - а) пропионовая кислота + метанол;
 - б) пропаналь + метанол;
 - в) бутаналь + $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
 - г) бутановая кислота + $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
 - д) 2-метилпропаналь + бром;
 - е) пропионовая кислота + бром;
 - ж) муравьиная кислота + KMnO_4 ;
 - з) молочная кислота + KMnO_4 .

5. Сколько г **3**%-ного уксуса нужно добавить к **320** г **70**%-ной уксусной эссенции, чтобы получить **6**%-ный уксус? Чему равна масса полученного уксуса? Где применяется этот раствор?
6. Одноосновная кислота имеет состав: $\omega(\text{C}) = 40\%$; $\omega(\text{H}) = 6,67\%$; $\omega(\text{O}) = 53,33\%$. Плотность паров её по аргону **1,5**. Какая это кислота?
7. Сколько граммов эфира можно получить при взаимодействии **30** г уксусной кислоты и **30** г этанола с выходом **30**%?
8. На нейтрализацию смеси муравьиной и уксусной кислот затрачено **8** мл **40**%-ного гидроксида калия ($\rho = 1,4$ г/мл). Под действием аммиачного раствора оксида серебра на ту же смесь выпадает осадок массой **10,8** г. Определить массовые доли кислот в смеси.
9. **62** г смеси этанола и предельной одноосновной кислоты (молярное соотношение **1** : **3**) обработали алюминием. Выделился водород в количестве достаточном для гидрирования бутадиена с образованием **3,36** л бутана. Определить состав смеси.
10. К **42** г одноосновной органической кислоты добавили **36,3** мл **20**%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,1$ г/мл), а затем избыток раствора пищевой соды. При этом выделилось **11,2** л газа. Установить формулу кислоты.
11. Для количественного окисления **4,6** г эквимолекулярной смеси двух предельных одноатомных спиртов в альдегиды потребовалось **8** г оксида меди (II). Определить строение исходных спиртов, если при взаимодействии полученной смеси альдегидов с оксидом серебра выделилось **32,4** г осадка.

12. Водный раствор 3,88 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра*. Осадок отделили и полностью растворили в конц. азотной кислоте, получив 9,756 л газа. Определить состав исходной смеси.
13. Какое соединение и в каком количестве нужно взять для окисления его гидроксидом меди (II), если при взаимодействии с 22,4 л хлора из полученного соединения образовалось 9,45 г монохлорзамещённой одноосновной кислоты?
14. Осуществить превращения:



Укажите условия реакций, назовите полученные соединения.

* См. превращение 14, г.

15. Описать свойства *масляной кислоты*, указав:

- класс соединений;
- общую формулу гомологического ряда;
- химические свойства (5–6 уравнений реакций);
- способ получения.

Как вы думаете, почему эта кислота называется масляной?

Задания ЕГЭ

16. Образование водородных связей **не**характерно для:

- 1) спиртов;
- 2) воды;
- 3) карбоновых кислот;
- 4) средних солей.

17. Действием хлора на валериановую кислоту можно преимущественно получить:

- 1) 2-хлорпентановую кислоту;
- 2) 4-хлорпентановую кислоту;
- 3) 2-хлорбутановую кислоту;
- 4) 3-хлорбутановую кислоту.

18. Муравьиная кислота может проявлять свойства:

- 1) карбоновой кислоты и алкена;
- 2) карбоновой кислоты и спирта;
- 3) альдегида и спирта;
- 4) карбоновой кислоты и альдегида.

19. Уксусная кислота может реагировать с:

- 1) хлором;
- 2) этиленгликолем;
- 3) цикlopентаном;
- 4) толуолом;
- 5) азотом;
- 6) гидроксидом железа (III).

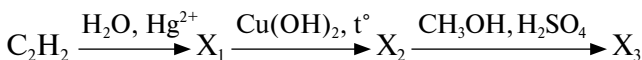
20. Масляная кислота может реагировать с:

- 1) медью;
- 2) бутанолом-1;
- 3) бромной водой;
- 4) магнием;
- 5) соляной кислотой;
- 6) гидроксидом натрия.

21. Различить растворы метанола и метаналь можно при помощи:
- | | |
|--|-----------------|
| 1) CH_3COOH | 2) Mg |
| 3) Ag_2O (в растворе NH_3) | 4) KOH |
22. Аммиачный раствор оксида серебра является реактивом на:
- | | |
|--|---------------------------|
| 1) CH_3COOH | 2) HCOOH |
| 3) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ | 4) CH_3OH |
23. Верны ли следующие суждения о свойствах карбоновых кислот и альдегидов:
- А) карбоновые кислоты вступают в реакцию этерификации;
- Б) альдегиды вступают в реакции присоединения;
- В) уксусная кислота реагирует с раствором перманганата калия;
- Г) альдегиды вступают в реакции восстановления?
24. Муравьиную кислоту характеризует:
- 1) взаимодействие с раствором дихромата калия в кислой среде;
 - 2) внутримолекулярная дегидратация;
 - 3) способность замещать атомы водорода в молекуле фенола;
 - 4) она одинакова по силе с уксусной кислотой;
 - 5) она реагирует как с карбонатом, так и с сульфатом натрия;
 - 6) она образует сложный эфир с метанолом.
25. Вещество, имеющее формулу $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$, характеризует:
- 1) взаимодействие с бромной водой;
 - 2) присоединение азота;
 - 3) присоединение хлорида натрия;

- 4) реакция с водным раствором щёлочи;
- 5) полимеризация;
- 6) реакция с метаном в присутствии катализатора.

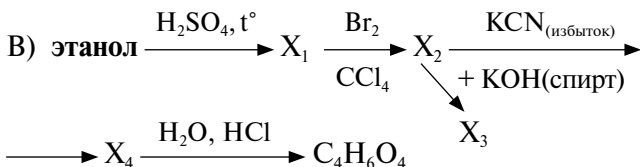
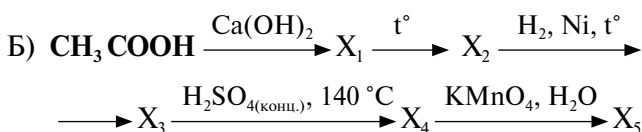
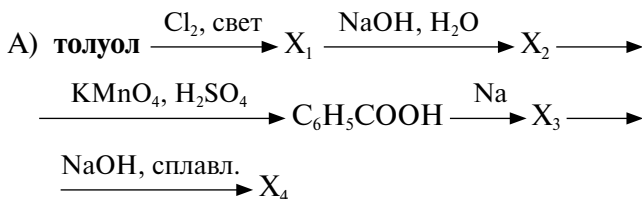
26. В схеме превращений:



веществом X_2 является:

- 1) карбонат меди (II); 2) 1,2-эандиол;
- 3) этановая кислота; 4) этиловый спирт.

27. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

28. И формальдегид и метановая кислота реагируют с:

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1) CH_3OH | 2) C_3H_8 |
| 3) Ag_2O (в растворе NH_3) | 4) K_2CO_3 |
| 5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | 6) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ |

29. При взаимодействии одноатомного спирта, содержащего **37,5 %** углерода, **12,5 %** водорода, с органической кислотой образуется вещество, плотность паров которого по водороду равна **37**. Определить молекулярную формулу сложного эфира.

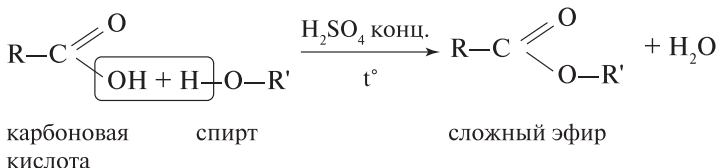
30. На нейтрализацию **7,6 г** смеси муравьиной и уксусной кислот израсходовано **35 мл 20 %-ного** раствора гидроксида калия (пл. **1,2 г/мл**). Рассчитать массовую долю уксусной кислоты в исходной смеси.

31. Установите молекулярную формулу предельной одноосновной карбоновой кислоты, если известно, что продукт её взаимодействия с карбонатом бария содержит **60,35 %** бария.

32. Некое органическое вещество реагирует с гидроксидом калия, образуя продукт, содержащий **28,57 %** кислорода. Указанное вещество может реагировать с оксидом кальция, метанолом и окрашивает лакмус в красный цвет. На основании этих данных:

1. Произведите вычисления и найдите молекулярную формулу вещества (см. гл. 2.8).
2. Напишите структурную (графическую) формулу этого вещества, которая однозначно определяет порядок связи атомов в его молекуле.
3. Составьте уравнение его реакции с метанолом, используя (графическую) формулу вещества.

- 33.** При прокаливании кальциевой соли карбоновой кислоты получили органическое вещество, содержащее **69,77 %** углерода и **18,60 %** кислорода. На основании этих данных:
1. Произведите вычисления и найдите молекулярную формулу вещества (см. гл. 2.8).
 2. Напишите структурную (графическую) формулу исходного вещества, которая однозначно определяет порядок связи атомов в его молекуле.
 3. Составьте уравнение реакции его получения при прокаливании кальциевой соли карбоновой кислоты, используя (графическую) формулу вещества.



Реакция этерификации происходит при нагревании в присутствии *водоотнимающих средств*, например *концентрированной* серной кислоты. Экспериментально установлено, что в реакции этерификации *всегда* разрушается связь $O-H$ у *спиртов*, у кислот, соответственно, $C-O$.

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. В реакции этерификации группа $-OH$ отщепляется (для образования воды) от молекулы:

- 1) спирта; 2) альдегида;
- 3) кетона; 4) кислоты.

Вопрос. Как вы полагаете, сложные эфиры имеют бóльшую или меньшую температуру кипения по сравнению с кислотами? Почему? (Подсказку найдите в табл. 9.)

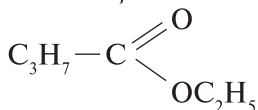
Таблица 9

Сравнение физических параметров некоторых органических веществ

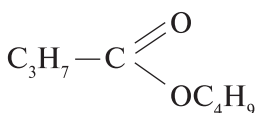
Вещество	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Альдегид	$\begin{array}{c} CH_3-C=O \\ \\ H \end{array}$	-123,5	20,2
Спирт	C_2H_5-OH	-117,3	78,3
Кислота	$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$	-16,6	118,1
Сложный эфир	$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-CH_3 \end{array}$	-99	31,5
Сложный эфир	$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-C_2H_5 \end{array}$	-83,6	77,15

Обратите внимание: хотя первые четыре вещества имеют одно и то же число атомов углерода (2С), *температуры кипения спиртов и кислот существенно выше, чем у альдегидов и эфиров.*

Очевидно, и здесь объяснение связано с наличием у кислот и спиртов *ОН-группы*, за счёт которой образуются *водородные связи*, и отсутствием таковой у альдегидов и эфиров. Поэтому эфиры с небольшим числом атомов углерода летучи (с греч. „aither” — летучий) и, как альдегиды, имеют определённый запах, в небольших дозах приятный. Так, весьма неприятная по запаху масляная кислота применяется для получения «*фруктовых эссенций*»:

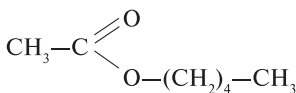


«абрикос»

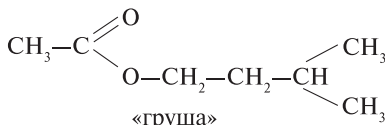


«ананас»

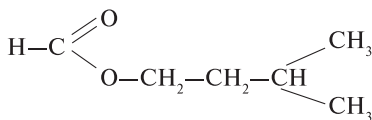
Судя по названиям, эти эфиры применяются для отдушки кондитерских изделий, шипучих напитков (это — *ароматизаторы*). В состав таких эссенций входят и другие сложные эфиры:



«банан»



«груша»

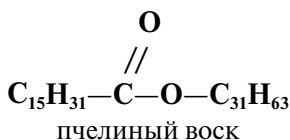


«слива»

а также альдегиды, кетоны и другие органические соединения. Так, «малиновая эссенция» содержит до 15 различных органических компонентов.

Вопрос. Как вы считаете, изменится ли растворимость сложных эфиров по сравнению с кислотами, спиртами? Как?

Очевидно, изменится, поскольку в молекулах эфиров исчезла *ОН-группа*, взаимодействие с молекулами воды будет затруднено, следовательно, растворимость в воде низших сложных эфиров будет невысока, а для высших сложных эфиров ничтожна. Поэтому низшие сложные эфиры (до 10–12 атомов углерода в молекуле) являются прекрасными растворителями неполярных соединений (масел, жиров, нефтепродуктов), а высшие эфиры представляют собой жироподобные вещества. Например, воски — это *сложные эфиры высших кислот и высших спиртов*. Их углеводородные радикалы содержат более десяти атомов углерода; они — твёрдые, жирные на ощупь вещества:



Восковым налётом покрыты листья пальм, кактусов (для уменьшения испарения влаги), яблоки зимних сортов, шерсть некоторых животных (шерсть приобретает водоотталкивающие свойства).

10.2. Номенклатура сложных эфиров

Названия сложных эфиров составляют из названий кислоты и спирта. Например, название эфира с запахом абрикоса $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$ следующее:

этиловый эфир масляной кислоты, или масляно-этиловый эфир.

Очень часто употребляют *названия эфиров, совпадающие с названиями солей данных кислот**.

Вопрос. Как называются соли масляной кислоты?

Поскольку радикал спирта (в данном случае) называется *этил*, а названия солей масляной кислоты — *бутират*, то полученный сложный эфир называется *этилбутират*. По номенклатуре *IUPAC* название этого же эфира следующее: *этилбутаноат*.

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Установите соответствие между названием вещества и классом (группой) органических соединений, к которому оно относится:

НАЗВАНИЕ ВЕЩЕСТВА	КЛАСС (ГРУППА)
-------------------	----------------

- | | |
|------------------------|-------------------|
| А) метилацетат; | 1) простые эфиры; |
| Б) бутилметаноат; | 2) соли кислот; |
| В) метилэтиловый эфир; | 3) сложные эфиры; |
| Г) ацетат калия; | 4) соли спиртов. |
| Д) метилат калия. | |

ЗАДАНИЕ 10.2. Составьте уравнения реакций получения

- пропилформиата;
- метилбутирата.

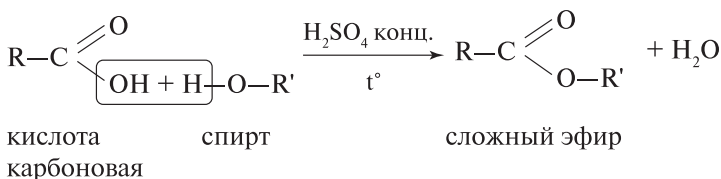
Дайте другие названия полученным эфирам.

Для составления уравнения реакции получения данного сложного эфира, для которого известно название, нужно:

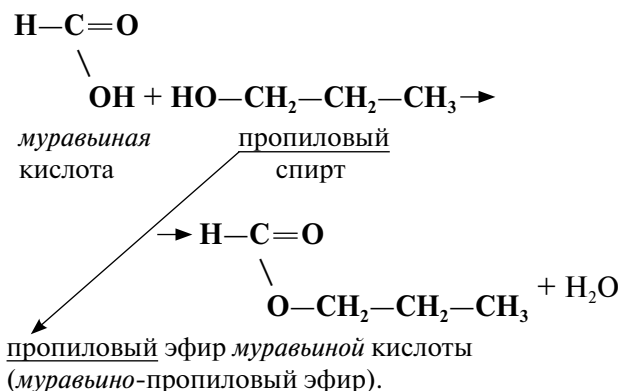
- выяснить, какая кислота образует данную соль (см. табл. 7 и гл. 9.4);
- выяснить, какой спирт имеет соответствующий радикал (см. гл. 1.7 и 7.2);

* См. табл. 8 в гл. 9.4.

- записать формулы кислоты и спирта так, чтобы функциональные группы были рядом;
- отщепить молекулу воды и соединить остатки молекул простой связью:



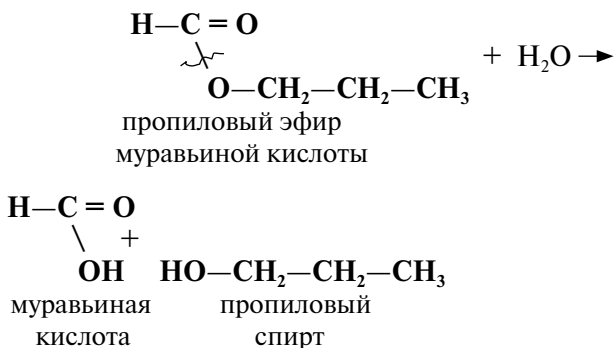
При правильном выполнении задания вы получите для пропилформиата:



Кроме того, для получения эфиров можно использовать галогенпроизводные (см. гл. 13.1).

10.3. Свойства сложных эфиров

Сложные эфиры легко подвергаются гидролизу, т. е. взаимодействуют с водой, образуя исходные кислоту и спирт:



ЗАДАНИЕ 10.3. Составьте уравнения реакций гидролиза для *этилацетата*; *метилбутирата*.

Вопрос. Могут ли вещества, полученные в результате реакции гидролиза, реагировать друг с другом? Что при этом получается?

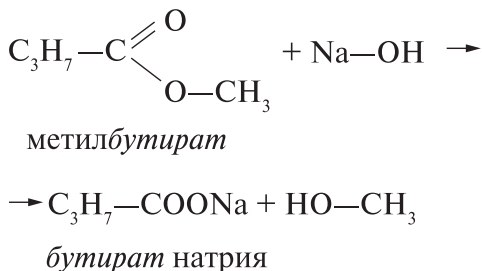
Поскольку полученные кислота и спирт могут реагировать друг с другом, *реакция гидролиза обратима*. Она происходит в присутствии *растворов* кислот (H^+). В присутствии щелочей реакция гидролиза сложного эфира становится необратимой.

Вопрос. Реагирует ли с раствором щёлочи

- а) кислота;
- б) спирт?

Что получится в результате возможной реакции?

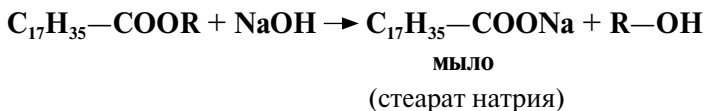
В результате *щелочного* гидролиза образуется *соль* кислоты и спирт:



Вопрос. Почему эта реакция необратима?

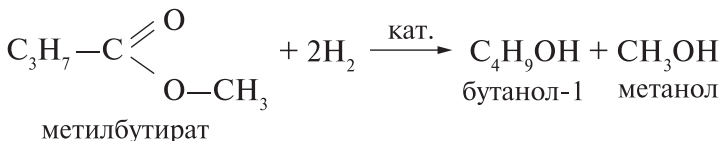
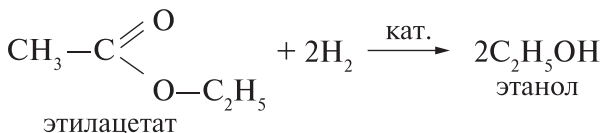
ЗАДАНИЕ 10.4. Составьте уравнения реакций щелочного гидролиза для *пропилформиата*; *этилацетата*. Назовите полученные вещества.

Если в данную реакцию вступает сложный эфир высшей кислоты, то образуется соль, которая имеет свойства *мыла*:



Поэтому реакцию щелочного гидролиза, а также и другие реакции гидролиза сложных эфиров называют **омылением**.

Ранее упоминалось, что карбонильная группа карбоновых кислот из-за высокой полярности не участвует в реакциях присоединения. У сложных эфиров исчезла причина этой высокой полярности — ОН-группа. В результате карбоновые кислоты могут реагировать с водородом за счёт карбонильной группы:



При этом образуются 2 спирта, каждый из которых имеет то же число атомов углерода, что и каждый из остатков кислоты и спирта. Обратный процесс невозможен!

Наибольшее практическое и биологическое значение имеют сложные эфиры, известные под названием **жиры**.

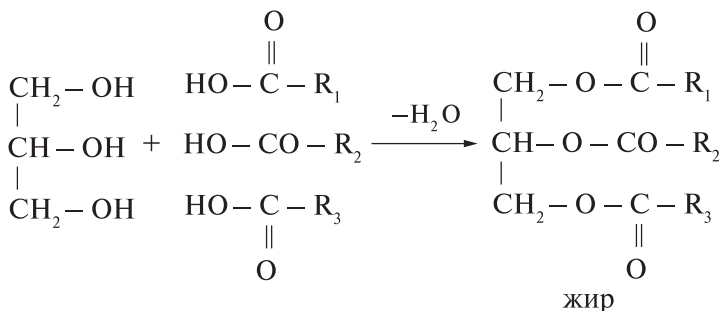
10.4. Понятие о жирах, их классификация и номенклатура

Жиры — это смесь триглицеридов; триглицерид — это сложный эфир трёхатомного спирта глицерина и некоторых карбоновых кислот.

Хотя жиры в виде обязательного компонента входят в состав любого животного организма и используются человеком с незапамятных времён, их состав установлен лишь в XIX веке. Вначале французский химик *Шеврёль** установил, что при гидролизе любого жира образуется глицерин и жирные кислоты. А спу-

* **ШЕВРЁЛЬ Мишель Эжен** (31.08.1786—9.04.1889) — французский химик-органик. Основные научные работы посвящены химии жиров; выделил (1817) из жиров стеариновую, олеиновую и пальмитиновую кислоты; выделил холестерин (1815) из тканей животных. Совместно с Ж. Л. Гей-Люссаком взял (1825) патент на производство стеариновых свечей, которые положили начало новой эры в истории освещения.

стоя 40 лет другой французский химик *Бертло** из этих компонентов *синтезировал* жир:



Известно, что жиры бывают разные: *жидкое* подсолнечное масло, *мягкое* сливочное масло, *твёрдый* говяжий жир. Вкус также трудно спутать.

Вопрос. С наличием какого структурного компонента — глицерина или кислоты — связано такое разнообразие жиров?

Очевидно, поскольку *любой* жир содержит остаток глицерина; физические свойства жиров связаны с составом и строением углеводородных радикалов кислот.

Запомните: *кислотный состав жира определяет практически все его свойства, а значит и применение, пищевую и биологическую ценности.*

В состав любого жира преимущественно входят предельные и непредельные карбоновые кислоты неразветвленного строения с чётным числом атомов углерода (табл. 10).

* См. сноску 5, с. 9.

Таблица 10

**Температуры плавления кислот,
входящих в состав жиров**

Кислоты		Т.пл., °С
<i>Предельные:</i>		
Масляная	C_3H_7-COON	-3 ... -8
Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}-COON$	64
Стеариновая	$C_{17}H_{35}-COON$	71 ... 72
<i>Непредельные:</i>		
Олеиновая	$C_{17}H_{33}-COON$	15 ... 16
Линолевая	$C_{17}H_{31}-COON$	-5
Линоленовая	$C_{17}H_{29}-COON$	-11 ... -13

Вопрос. Какое вещество: а) кислота; б) спирт; в) полученный из них сложный эфир — будет иметь наименьшую температуру плавления (см. табл. 7 и 9)?

Из табл. 9 видно, что сложный эфир имеет *меньшие* температуры кипения или плавления, чем соответствующая кислота. То есть **жидкие кислоты должны образовывать жидкие сложные эфиры, в том числе и жиры.**

Поэтому если в составе жира преобладают *твёрдые* предельные кислоты, то жир — *твёрдый*; если непредельные (всегда *жидкие*) кислоты, то жир — *жидкий*.

ЗАДАНИЕ 10.5. Напишите по приведённой выше схеме уравнения реакций:

- глицерин + стеариновая кислота;
- глицерин + олеиновая кислота.

Какое агрегатное состояние имеет каждый из полученных жиров?

Очевидно, что все непредельные кислоты содержат двойную связь. Место расположение двойной связи, считая от конца углеродной цепи, обозначают

последней буквой греческого алфавита **омега**. Например, **омега-3** показывает, что двойная связь находится у третьего атома углерода с конца. Таким образом, все непредельные кислоты — это «**омега-кислоты**». Олеиновая (1 двойная связь, которая находится посередине радикала) — омега-9. Линолевая (2 двойные связи) — ω -6, а линоленовая (3 двойные связи) — ω -3. И все непредельные кислоты с бóльшим числом двойных связей — ω -3 (**омега-3**).

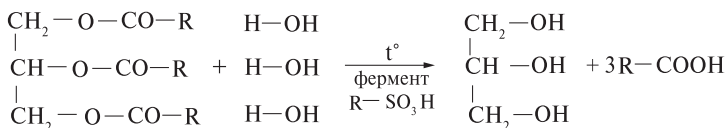
Названия жиров составляют исходя из названий кислот, входящих в его состав, так как спирт, образующий жир, один и тот же — глицерин. Так, если в состав жира входят три остатка пальмитиновой кислоты, то жир называется трипальмитин.

ЗАДАНИЕ 10.6. Назовите жиры, полученные в предыдущем задании 10.5.

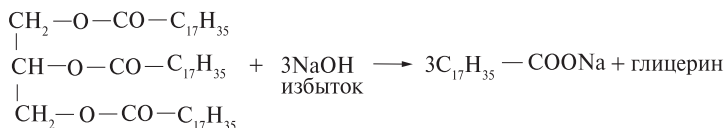
По происхождению различают растительные, животные и искусственные жиры. Чаще всего животные жиры твёрдые, но они бывают и мягкими (куриный жир) и жидкими — жиры рыб. Растительные жиры чаще всего жидкие (маслá), но бывают и твёрдыми (какао-масло, пальмовое масло). Таким образом, консистенция жира определяется не его происхождением, а кислотным составом. Искусственно полученные жиры (маргарин, кулинарный жир, спреды) могут иметь любую консистенцию, которая часто определяет их применение и потребительские свойства.

10.5. Свойства жиров

Поскольку все жиры являются сложными эфирами, они подвергаются гидролизу, т.е. разложению водой. В результате гидролиза образуются глицерин и свободные жирные кислоты:



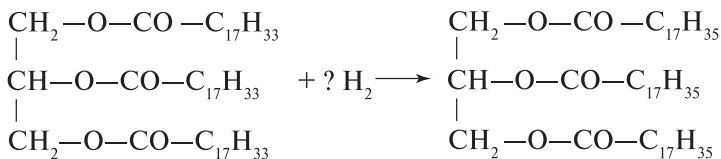
Гидролиз можно провести щёлочью:



В результате этой реакции образуется мыло, которое является эмульгатором и облегчает процесс перемешивания неполярного жира с полярным водным раствором щёлочи. Поэтому **реакция гидролиза жира в присутствии щёлочи называется омылением жиров**.

ЗАДАНИЕ 10.7. Сравните состав тристеарина и триолеина. Сделайте вывод: можно ли *жидкий* жир (триолеин) превратить в твёрдый жир (тристеарин)? Как?

На практике часть жидких жиров превращают в твёрдые путём *гидрирования* (насыщения водородом):



ЗАДАНИЕ 10.8. Расставьте коэффициенты в этом уравнении реакции.

В ходе этой реакции, при недостатке водорода, часть остатков непредельных кислот, которые не стали предельными, превращаются в транс-кислоты. Твёрдые жиры медленнее портятся (почему?), их легче хранить,

поэтому эта реакция имеет большое практическое значение. Полученный искусственный жир называется *саломас*. Из саломаса получают *маргарин*, смазочные материалы, мыло. В последнем случае проводят *щелочной гидролиз* саломаса (твёрдого жира). При этом используют не только щёлочи, но и соду, поташ.

ЗАДАНИЕ 10.9. Составьте уравнение реакции, которое показывает, откуда в растворе соды (или поташа) создаётся щелочная среда.

Жиры применяют также для получения стеарина (смесь твёрдых предельных кислот), олифы, клеёнок и др. материалов.

О биологическом и пищевом значении жиров см. гл. 14.1

В Ы В О Д Ы по главе 10

Сложные эфиры образуются из спиртов и кислородсодержащих кислот. Это неполярные вещества, которые могут входить в состав ароматизаторов, растворителей, восков и жиров. Главное свойство сложных эфиров — гидролиз, в результате которого могут образовываться исходные вещества.

Жиры различаются по кислотному составу, который определяет их свойства.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 10

1. Из каких соединений можно получить сложный эфир?
2. Составьте уравнения реакций:
 - масляная кислота + пропанол-2 \rightarrow
 - муравьиная кислота + метиловый спирт \rightarrow
 - глицерин + стеариновая кислота \rightarrow

Назовите полученные вещества. В какой из реакций получился жир?

3. Составьте уравнения реакций:
 - пропиловый эфир уксусной кислоты + вода \rightarrow
 - уксусноизопропиловый эфир + NaOH \rightarrow
 - *метилметаноат* + H_2 \rightarrow

Какие из этих реакций **необратимы**?

4. 1 моль предельного первичного одноатомного спирта **А** окислили в кислоту **Б**. Спирт **А** подвергли дегидратации, затем гидратации и получили спирт **В**. Из **Б** и **В** получили сложный эфир, при сгорании которого можно получить **67,2** л CO_2 . Определить формулу эфира, если выход в реакции этерификации **50 %**.

5. Составьте уравнения реакций:
 - триолеин + вода \rightarrow
 - трипальмитин + KOH \rightarrow

Какой из предложенных жиров жидкий? В какой из реакций получилось мыло?

6. При нагревании **25,8** г смеси этанола и уксусной кислоты с *конц.* H_2SO_4 получили **14,08** г сложного эфира. При сжигании того же количества исход-

ной смеси образуется **23,4** г воды. Найти состав исходной смеси и выход сложного эфира.

7. Из какой свечки можно сварить мыло: восковой, парафиновой или стеариновой? Ответ подтвердить уравнениями реакций.
8. Этерификацией **27,6** г глицерина смесью стеариновой и олеиновой кислот получили жир, который при гидрировании присоединяет **13,44** л H_2 . Установить формулу и массу жира.
9. Опишите свойства жидкого жира, указав:
 - класс соединений;
 - состав и строение молекулы;
 - агрегатное состояние; пояснить, почему жир имеет именно это агрегатное состояние;
 - химические свойства (гидрирование, кислотный и щелочной гидролиз).

Задания ЕГЭ

10. Этиловый эфир муравьиной кислоты и метилацетат являются:
 - 1) гомологами;
 - 2) геометрическими изомерами;
 - 3) структурными изомерами;
 - 4) одним и тем же веществом.
11. Метиловый эфир уксусной кислоты образуется при взаимодействии:
 - 1) метановой кислоты и уксусного альдегида;
 - 2) уксусного альдегида и метанола;
 - 3) уксусной кислоты и метанола;
 - 4) этанола и уксусной кислоты.

12. Установите соответствие между молекулярной формулой вещества и классом (группой) органических соединений, к которому оно относится:

ФОРМУЛА

КЛАСС

ВЕЩЕСТВА

(ГРУППА)

А) $C_2H_6O_2$

1) простые эфиры;

Б) $C_4H_8O_2$

2) альдегиды;

В) C_2H_6O

3) сложные эфиры;

Г) C_3H_6O

4) двухатомные спирты.

13. Из перечисленных ниже веществ:

А) этилацетат;

Б) фенолят натрия;

В) метаналь;

Г) метилметакрилат;

Д) нитроглицерин;

Е) глицерат меди (II)

к сложным эфирам относятся:

1) АВГ; 2) ВДЕ; 3) АГД; 4) БВД.

14. Из перечисленных ниже кислот:

А) муравьиная;

Б) олеиновая;

В) акриловая;

Г) стеариновая;

Д) линолевая;

Е) бензойная

к непредельным кислотам относятся:

1) АВГ; 2) ВДЕ; 3) ВГД; 4) БВД.

15. С водородом, бромом и бромоводородом будет реагировать кислота:

А) муравьиная;

Б) олеиновая;

В) стеариновая;

Г) уксусная.

16. В схеме превращений

веществами X_1 и X_2 являются:1) Na и H_2SO_4 2) NaOH и CH_3OH 3) Na и CH_3OH 4) NaOH и H_2SO_4

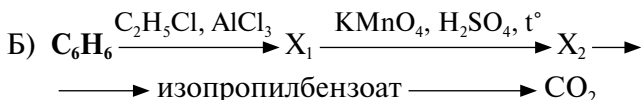
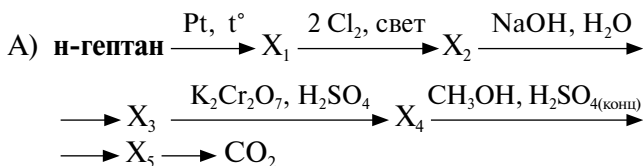
17. Сложный эфир может образоваться при взаимодействии:

- 1) метанола с пропанолом-1;
- 2) метанола с метановой кислотой;
- 3) пропионовой кислоты с этанолом;
- 4) ацетальдегида с пропанолом-1;
- 5) формальдегида с фенолом;
- 6) уксусной кислоты с метанолом.

18. При гидролизе сложных эфиров состава $C_8H_{16}O_2$ могут образовываться:

- 1) метановая кислота и пентаналь;
- 2) этановая кислота и гексанол;
- 3) бутаналь и метилацетат;
- 4) пентановая кислота и пропанол;
- 5) этандиол и метанол;
- 6) метановая кислота и гептанол.

19. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующее превращение:



При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

20. При взаимодействии метилового спирта с органической кислотой образуется вещество, плотность паров которого по водороду равна 37. Установите молекулярную формулу кислоты.

21. Некоторая одноосновная предельная карбоновая кислота массой **6** г требует для полной этерификации такой же массы спирта. При этом получили **10,2** г сложного эфира. Установите молекулярную формулу кислоты.
22. Установите молекулярную формулу предельной карбоновой кислоты, метиловый эфир которой содержит **9,09** % водорода.
23. **3** г сложного эфира подвергли щелочному гидролизу. При этом было получено **4** г натриевой соли предельной карбоновой кислоты и **1,6** г спирта. Установите молекулярную формулу этого эфира.

Глава 11. УГЛЕВОДЫ

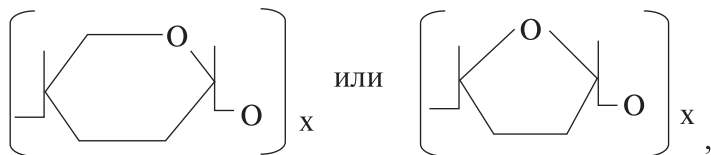
11.1. Понятие об углеводах

Углеводы — это природные кислородсодержащие соединения, состав молекул которых чаще всего можно отразить формулой



Все углеводы имеют похожий состав, который определил их название: «углеводы» = «уголь» + «вода». Поэтому под действием концентрированной серной кислоты углеводы обугливаются, так как эта кислота жадно связывает влагу.

Следует отметить, что существуют углеводы, состав которых *не отвечает* этой формуле (например, дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$); а также вещества, состав которых отвечает этой формуле (например, уксусная кислота CH_3-COOH , или $C_2H_4O_2$), но не являющиеся углеводами. В молекулах углеводов всегда имеется множество групп $-OH$, а у простейших углеводов — ещё и карбонильная группа. Строение молекул многих углеводов можно отразить формулами:



где x — число элементарных звеньев.

Другими словами, строение молекул большинства углеводов можно представить как более или менее

длинную цепочку, состоящую из замкнутых циклических звеньев. При этом:

если $x = 1$, то углевод относится к *моносахаридам* («моно» — один),

если $x = 2$, то углевод относится к *дисахаридам*,

если x — бóльшая величина, то углевод относится к *полисахаридам* («поли» — много).

Моно- и дисахариды — сладкие, растворимые в воде вещества. Поэтому их называют сахарами. При этом *моносахариды*, в отличие от всех других углеводов, *не подвергаются гидролизу*. Более сложные углеводы, подвергаясь гидролизу, превращаются в конечном счёте, в смесь моносахаридов.

Процесс гидролиза имеет глубокий биохимический смысл: дело в том, что *любой углевод усваивается только в виде моносахарида глюкозы!* Глюкоза является универсальным источником энергии всех живых клеток. Так, для нормального питания *одному только мозгу требуется до 120 г глюкозы в сутки*. Глюкоза — это тот самый *сахар крови*, который необходим нашим клеткам ежесекундно. Но по ряду причин содержание глюкозы в крови строго ограничено: не более 1 г/л*.

Углеводы — чрезвычайно распространённые в природе органические вещества. Достаточно сказать, что именно углеводы составляют основу растительного мира: они входят в состав «скелета» растений и являются основой их энергетики. В состав тела человека входит около 2% углеводов, а в нашем пищевом рационе их более 60%.

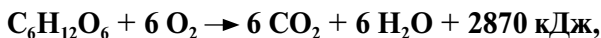
Вопрос. Куда исчезают углеводы?

Углеводы (а точнее — глюкоза) являются *источником энергии* для большинства живых организмов. Энергия глюкозы не только питает мозг, мышцы и другие орга-

* Точнее, норма «сахара в крови» составляет 3,3–5,5 ммоль/л.

ны и ткани нашего тела, но и расходуется на окисление компонентов пищевых продуктов, т. е. при пониженном содержании углеводов в пище пища плохо усваивается. Образно говоря, *жиры и белки «горят в пламени углеводов»*.

При окислении 1 г углеводов в среднем выделяется 4,0...4,2 ккал энергии (≈ 17 кДж). При этом глюкоза окисляется:



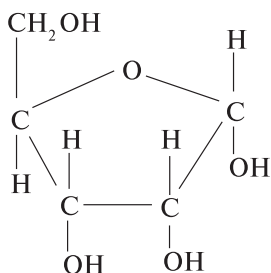
а выделившаяся энергия расходуется на жизненно важные процессы: дыхание, мышечные и умственные усилия. Таким образом, *углеводы составляют основу пищевого рациона человека*, причём в день человек употребляет 400...700 г углеводов.

11.2. Строение молекул, изомерия моносахаридов

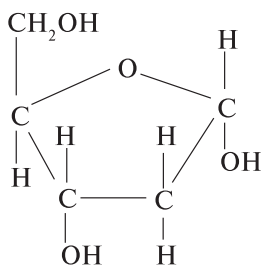
Моносахариды — это углеводы, которые не подвергаются гидролизу.

Их молекулы могут состоять из 4—7 атомов углерода — $n(\text{C})$, которые образуют неразветвлённую цепь. Наиболее распространёнными являются углеводы, имеющие 5 или 6 атомов углерода.

Если $n(\text{C}) = 5$, то моносахариды относятся к *пентозам*:

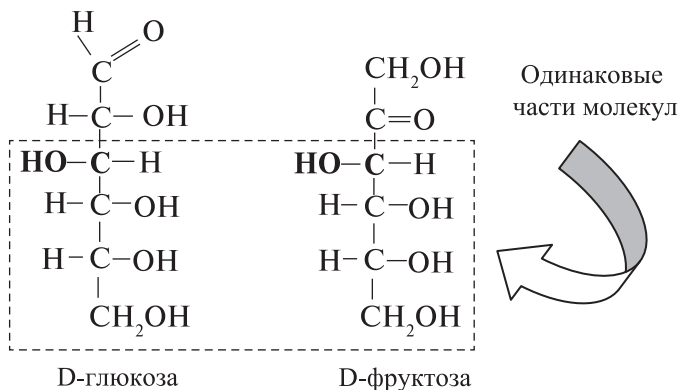


Рибоза —
структурный элемент РНК



Дезоксирибоза —
структурный элемент ДНК

Если $n(C) = 6$, то моносахариды относятся к *гексозам*. Важнейшими гексозами являются:



ЗАДАНИЕ 11.1. Определите молекулярную формулу (состав) этих углеводов. Являются ли они изомерами?

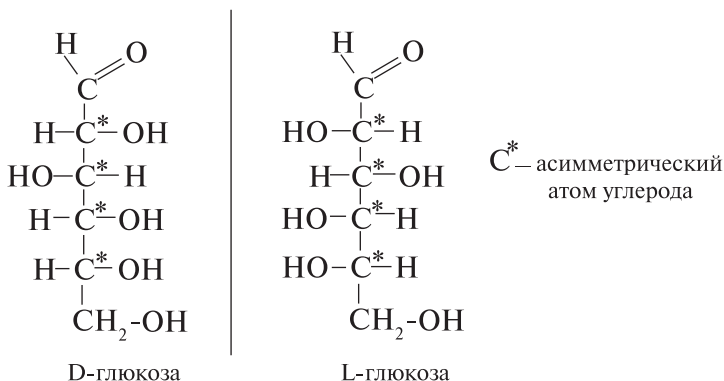
Обратите внимание, что эти изомеры отличаются друг от друга как альдегид и кетон, т. е. положением $\text{C}=\text{O}$ группы. Таким образом, глюкоза — это альдегидспирт (как и рибоза и дезоксирибоза), а фруктоза — кетонспирт.

Существуют углеводы, которые отличаются друг от друга положением в пространстве OH -группы (*справа* или *слева* от углеродной цепи). У D-глюкозы есть изомер (L-глюкоза), который отличается от неё как правая и левая рука.

Вопрос. Что такое изомеры? Отличаются ли они по свойствам?

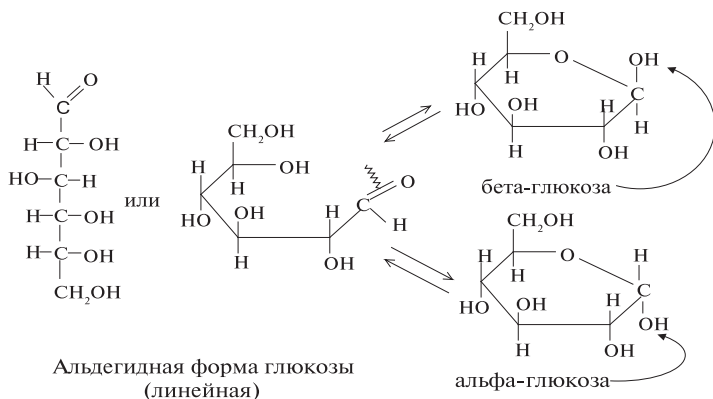
D- и L-углеводы отличаются по *биологическим* свойствам: D-углеводы усваиваются организмом, а L-углеводы — нет. Усваиваемые углеводы обеспечивают нас энергией.

Все углеводы содержат асимметрические атомы углерода: атомы, связанные с *четырьмя* разными группами (атомами). Любые изменения в пространственном расположении групп у таких атомов приводят к появлению *оптических* изомеров:



Эти оптические изомеры отличаются как предмет и его изображение в зеркале. Это — зеркальные изомеры.

В растворах *глюкоза* (и другие моносахариды) *переходит в циклическое состояние*, так как её длинная молекула изгибается и возможны реакции внутри этой молекулы (происходит присоединение —ОН группы к карбонильной группе; см. гл. 8.4):



В результате у первого атома углерода возникает новая гидроксогруппа — *полуацетальный (гликозидный)* гидроксил, положение которого в пространстве определяет форму данного изомера: *α -глюкоза и β -глюкоза* — они отличаются друг от друга поворотом одного-единственного полуацетального (гликозидного) гидроксила. Эти изомеры (α - и β -глюкоза) *способны в растворе самопроизвольно переходить друг в друга* (это называется *таутомерный переход*), поэтому они почти не отличаются друг от друга по *химическим* свойствам. А вот сложные углеводы, которые образуются с участием этого гидроксила, могут иметь совершенно разные свойства (см. 11.4 и 11.5).

Обратим внимание: речь идёт о трёх различных формах одного и того же вещества — D-глюкозы!

11.3. Свойства моносахаридов

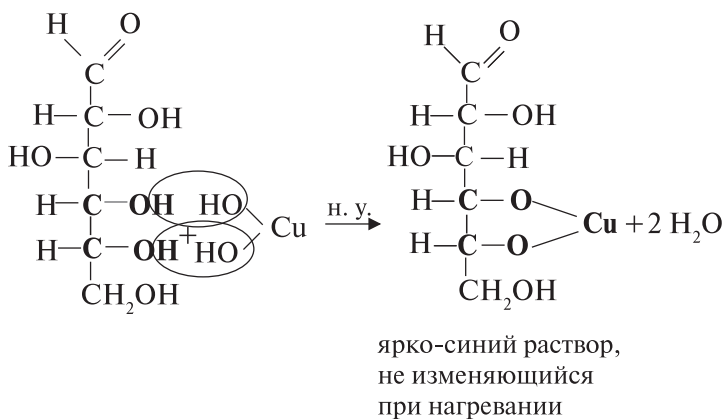
Все моносахариды — белые, кристаллические, хорошо растворимые в воде вещества. Химические свойства моносахаридов довольно похожи, поэтому рассмотрим их на примере глюкозы.

Вопросы.

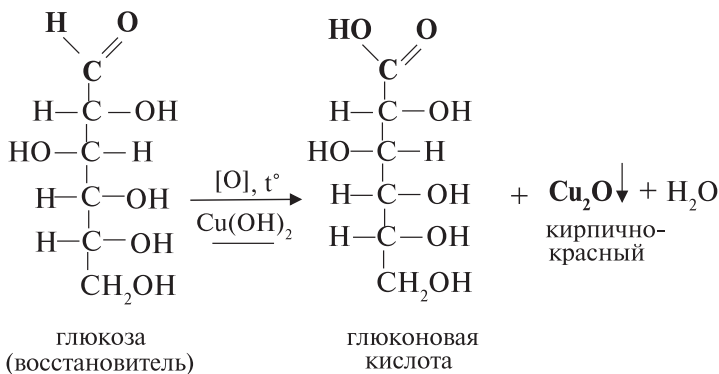
1. Какие функциональные группы входят в состав глюкозы?
 2. Можно ли, используя только *одно* вещество, доказать, что в состав глюкозы входит альдегидная группа и *много* спиртовых (гидроксо) групп?
-

Графическая формула показывает, что в состав молекулы глюкозы входит альдегидная группа и несколь-

ко гидроксильных групп. Поэтому глюкоза может проявлять свойства как *многоатомных спиртов*:



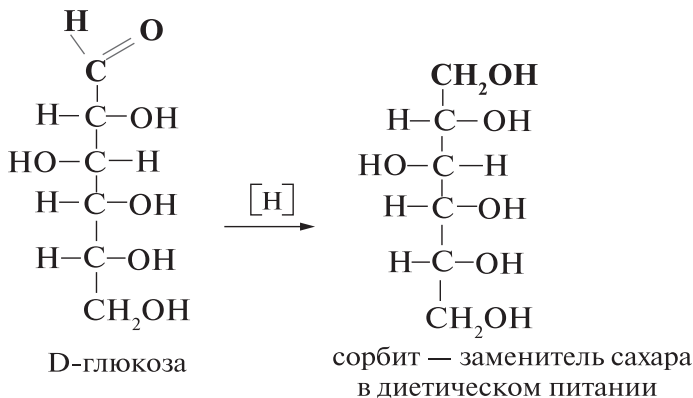
так и альдегидов:



ЗАДАНИЕ 11.2. Какие свойства проявляет гидроксид меди в этой ОВР?

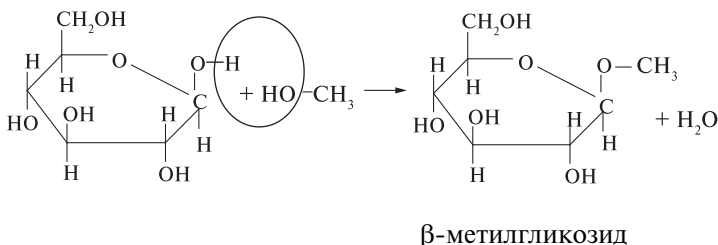
Указав степени окисления меди, легко установить, что гидроксид меди является окислителем, значит, глюкоза является восстановителем.

Поэтому за счёт альдегидной группы возможны *реакции восстановления*:



Последние две реакции возможны только для глюкозы в «разомкнутой» (оксикарбонильной, альдегидной) форме. Но именно за счёт альдегидной группы альдегиды способны связывать белки (см. гл. 12). Поэтому повышенное содержание глюкозы в крови становится смертельно опасным: возникает заболевание «диабет». У здорового человека гормон инсулин регулирует уровень глюкозы в крови, связывая избыток её в виде полимера гликогена.

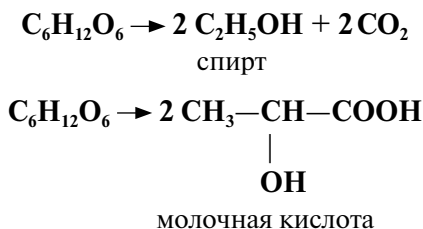
Альдегидная группа образуется за счёт полуацетального (гликозидного) гидроксила. За счёт этого гидроксила образуются вещества *гликозиды*:



Гликозиды чрезвычайно широко распространены в природе: достаточно сказать, что все высшие углеводы являются гликозидами. В виде гликозидов находятся в природе некоторые витамины (витамин Р), красящие вещества (антоцианидины, катехины), дубильные вещества (таннин), пахучие вещества и пряности (ваниль).

Гликозидами являются *все* сложные углеводы.

Специфическими реакциями глюкозы являются реакции *брожения*. Это окислительно-восстановительные реакции, которые происходят под действием микроорганизмов, дрожжей, в живых организмах, пищевых продуктах. Примерами являются *спиртовое* и *молочнокислое* брожения:



Эти процессы происходят при подъёме дрожжевого теста, при скисании молока, квашении капусты.

В свободном виде глюкоза содержится в винограде и других ягодах.

11.4. Дисахариды. Сахароза

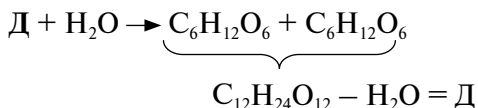
Дисахариды — это сложные углеводы, молекула которых состоит из двух остатков моносахаридов.

Поэтому при гидролизе из одной молекулы дисахарида образуются две молекулы моносахарида.

Вопросы.

1. Что такое «гидролиз»?
 2. Какой состав имеют моносахариды?
-

Составим уравнение реакции гидролиза дисахарида (Д):



Вопрос. Какой состав имеют дисахариды?

Из этой схемы видно, что дисахариды, построенные из остатков гексоз, будут иметь состав $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Веществ такого состава известно очень много: из двух одинаковых гексоз можно построить 30 различных дисахаридов, а из двух разных гексоз — 56. Все они имеют разные свойства: растворимость, сладость, усваиваемость и так далее.

Эти и другие свойства дисахаридов зависят от того

- какие моносахариды образуют его молекулу;
- каким образом соединены остатки моносахаридов;
- в какой таутомерной форме (альфа- или бета-) находятся остатки моносахаридов.

Соединение моносахаридов в одну молекулу дисахарида происходит обязательно с участием в процессе *гликозидных гидроксильных групп*. При этом возможны два способа соединения остатков моносахаридов:

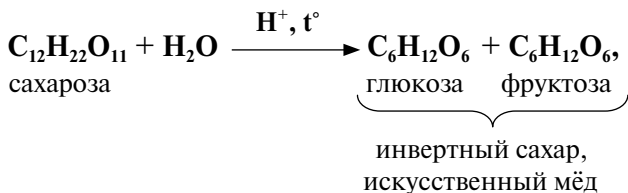
- 1-й — с участием *одного* полуацетального гидроксила;
- 2-й — с участием *обоих* полуацетальных гидроксильных групп.

В первом случае остаётся свободным один полуацетальный гидроксил, за счёт которого возможно образование альдегидной группы. Образованные таким

способом дисахарида реагируют с гидроксидом меди (II) без нагревания, образуя *ярко-синий раствор* (обнаруживаются гидроксогруппы); а при нагревании полученного раствора появляется *оранжевый осадок* (обнаруживается альдегидная группа). К таким дисахаридам относятся *мальтоза* и сахар молока — *лактоза*.

Дисахарида второго типа при добавлении гидроксида меди (II) тоже образуют *ярко-синий раствор*, что *доказывает наличие нескольких ОН-групп*. Но при нагревании изменения этой окраски не происходит. К таким углеводам относится обычный сахар — *сахароза*. Сахароза входит в состав практически всех растений. Но особенно богаты этим углеводом овощи: вспомните сладкую морковь, капусту, перец. Сахарозу выделяют из сахарной свёклы, сахарного тростника.

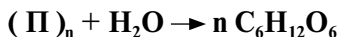
При гидролизе сахарозы образуется **β -фруктоза** и **α -глюкоза** (точнее, в такой форме находятся остатки этих моносахаридов в молекуле сахарозы):



11.5. Полисахариды. Крахмал и целлюлоза

Полисахариды — это углеводы, молекулы которых состоят из большого числа остатков моносахаридов.

То есть полисахариды — это природные (натуральные) высокомолекулярные соединения (ВМС). Они могут подвергаться гидролизу, и при этом образуются моносахариды:



ЗАДАНИЕ 11.3. Определите состав молекулы полисахарида, ответив на вопросы:

- что такое гидролиз?
- какой состав имеют моносахариды?
- какой состав имеет элементарное звено П полисахарида?
- какую формулу имеет полисахарид?

Таким образом, если полисахарид состоит из остатков гексоз, то состав полисахарида — $(C_6H_{10}O_5)_n$. Но полисахариды такого состава могут выглядеть по-разному (вспомните, как выглядят крахмал и вата, которые имеют именно такой состав) и иметь совершенно разные свойства.

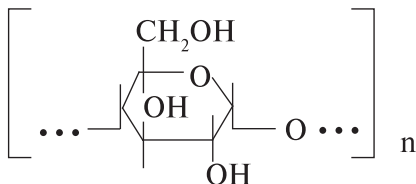
Чем можно объяснить эти различия?

Свойства полисахаридов зависят от того,

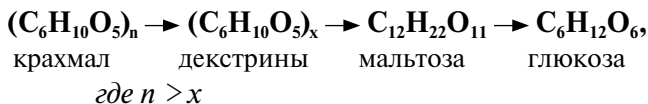
- какие моносахариды входят в его состав;
- в какой форме (α - или β -) находятся эти моносахариды;
- каким образом соединяются остатки этих моносахаридов;
- какова степень полимеризации (n);
- каково строение полимерной макромолекулы?

Обсудим некоторые из этих факторов, рассматривая свойства крахмала и целлюлозы.

Крахмал — это природный полимер, построенный из остатков молекул α -глюкозы:



Аналогичное строение имеет *гликоген*, который синтезируется из глюкозы и накапливается в печени



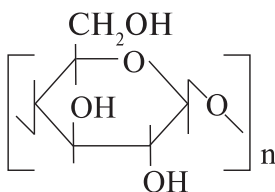
Полученная смесь декстринов, мальтозы и глюкозы называется *патокой*.

Целлюлоза входит в состав любой растительной клетки. Отсюда и русское название этого вещества — *клетчатка* (лат. *cellula* — клетка). Целлюлоза (клетчатка) является составной частью ваты, льна, древесины и других растений.

Подведём итог: действительно, крахмал и вата (почти чистая целлюлоза) сильно отличаются друг от друга и по внешнему виду, и по свойствам:

- крахмал — порошок, а вата имеет волокнистое строение;
- крахмал не горит, а вата легко воспламеняется;
- крахмал — основа питательных веществ, а вата (целлюлоза) не усваивается организмом.

Свойства этих веществ различны потому, что различно *строение* их молекул. Строение молекулы *целлюлозы* можно показать следующей формулой:

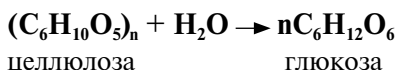


Строение молекулы крахмала см. на с. 290.

Вопрос. Чем различается строение молекул этих веществ?

Различие заключается в том, что крахмал образован из остатков α -глюкозы, а целлюлоза — из остатков β -глюкозы. И всё!

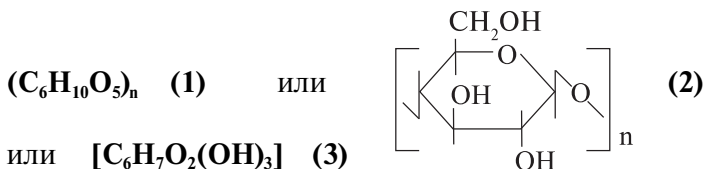
Поэтому при *гидролизе* целлюлозы образуется тоже только глюкоза.



Но этот гидролиз происходит в более жёстких условиях: в присутствии концентрированной серной кислоты. При помощи этой реакции из несъедобного вещества (опилок) получают вполне съедобный продукт (глюкозу). А глюкоза используется для получения гидролизного спирта, который используется как растворитель, а также для получения этилена и полиэтилена, бутадиена и бутадиенового каучука.

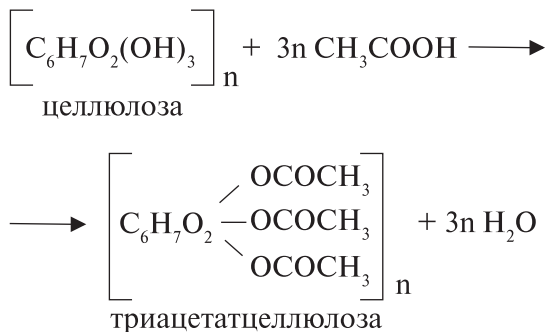
Вопрос. Из какого вещества (крахмала или целлюлозы) можно получать полиэтилен, бутадиеновый каучук?

Поскольку целлюлоза, в отличие от крахмала, имеет ярко выраженное *волокнистое строение*, она является основой *натуральных волокон* (хлопок, лён) и служит основой для производства искусственных волокон. При составлении уравнений реакций таких превращений следует понимать, что формулу целлюлозы можно записывать разными способами:



ЗАДАНИЕ 11.4. Пересчитайте число атомов углерода, водорода и кислорода для формулы (2) и убедитесь, что полученная молекулярная формула совпадает с (1).

Эфиры целлюлозы получают этерификацией целлюлозы азотной или уксусной кислотой:



Этот полимер используется для получения ацетатного шёлка, негорючей киноплёнки.

ЗАДАНИЕ 11.5. Составьте аналогичное уравнение реакции целлюлозы с азотной кислотой (при затруднении см. гл. 7.6).

Тринитрат целлюлозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_n$ составляет основу взрывчатого вещества *пироксилина* (бездымного пороха). Из этого полимера делают клей, лаки, медицинский клей, горючую киноплёнку (число $\text{O}-\text{NO}_2$ -групп в этих веществах может быть различным).

В Ы В О Д Ы по главе 11

Углеводы — это природные кислородсодержащие соединения, которые составляют основу растительного мира. Большинство углеводов имеют похожий состав. Их можно разделить на три группы: моносахариды, дисахариды и полисахариды. Многие углеводы входят в состав нашей пищи, составляя до 2/3 её.

О биологическом и пищевом значении углеводов см. гл. 14.2.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 11

1. Какой состав имеют углеводы? На какие группы их можно разделить? По какому признаку?
2. Напишите молекулярную формулу
 - а) моносахарида;
 - б) дисахарида;
 - в) полисахарида.Дайте примеры названий этих веществ.
3. Составьте для глюкозы уравнения реакций, в результате которых появляется:
 - *ярко-синий* цвет раствора при реакции с $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
 - *оранжевый осадок* при нагревании с $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
4. Как при помощи гидроксида меди (II) различить растворы уксусного альдегида, уксусной кислоты, глюкозы и глицерина. Составить уравнения соответствующих реакций. Указать их эффект.
5. При брожении **200 г 36 %**-ного раствора глюкозы выделилось **5,6 л** CO_2 . Определить выход в этой реакции и массовые доли веществ в полученной смеси.
7. Сколько граммов сахарозы нужно подвергнуть гидролизу, чтобы из полученной глюкозы получить достаточно спирта для синтеза **11,2 л** дивинила?
8. Укажите сходство и различие между крахмалом и целлюлозой. Объясните причину различия.
9. Какую массу глюкозы можно получить из **1,62 кг** картофеля, содержащего **20 %** крахмала? Выход в реакции **75 %**.

10. К какому классу соединений можно отнести ацетатный шелк, пироксилин? Составьте уравнения реакций их получения.
11. Осуществить превращение:
- Целлюлоза \rightarrow глюкоза \rightarrow этанол \rightarrow этилен \rightarrow полиэтилен
- бутадиен \rightarrow каучук
- ↗
12. Опишите строение молекулы и свойства *глюкозы*, указав:
- её состав;
 - какие функциональные группы входят в состав её молекулы;
 - какие качественные реакции могут подтвердить её строение (составить уравнения этих реакций);
 - уравнение реакции брожения;
 - значение глюкозы.
13. Опишите строение молекулы и свойства *крахмала*, указав:
- состав;
 - строение элементарного звена;
 - растворимость в воде;
 - усваиваемость;
 - уравнение реакции гидролиза;
 - уравнения реакций с уксусной и азотной кислотой (там, где они имеют практическое значение).
14. Опишите по такому же плану строение молекулы и свойства *целлюлозы*.

Задания ЕГЭ

15. Крахмал является биополимером, состоящим из остатков:

- 1) глицерина и высших карбоновых кислот;
 - 2) глюкозы;
 - 3) аминокислот;
 - 4) углеводов.
- 16.** Из перечисленных веществ:
- А) рибоза; Б) глюкоза;
В) фруктоза; Г) сахароза;
Д) мальтоза; Е) крахмал
- моносахаридами являются:
- 1) БВГ; 2) АБВ; 3) АГД; 4) ГДЕ.
- 17.** Верны ли следующие суждения об углеводах?
- А) К полисахаридам относятся крахмал и целлюлоза.
- Б) Глюкоза — типичный представитель гексоз.
- В) И сахароза, и глюкоза дают реакцию серебряного зеркала.
- Г) Целлюлоза, в отличие от глюкозы, подвергается гидролизу.
- Д) Сахароза относится к моносахаридам.
- 18.** Глюкоза реагирует с:
- 1) этаном;
 - 2) гидроксидом меди (II);
 - 3) сульфатом меди (II);
 - 4) водородом;
 - 5) оксидом углерода (IV);
 - 6) серной кислотой (конц.).
- 19.** С аммиачным раствором оксида серебра реагируют все вещества в ряду:
- 1) бутин-1, этилен, ацетальдегид;
 - 2) пропин, бутин-2, этаналь;
 - 3) муравьиная кислота, пропин, глюкоза;
 - 4) формальдегид, пропен, бутин-1.

- 20.** Глюкоза при осторожном окислении превращается в:
- 1) сахарозу;
 - 2) шестиатомный спирт (сорбит);
 - 3) молочную кислоту;
 - 4) глюконовую кислоту.
- 21.** В отличие от сахарозы, рибоза:
- 1) реагирует с кислородом;
 - 2) реагирует с серной кислотой (конц.);
 - 3) восстанавливается водородом;
 - 4) окисляется аммиачным раствором оксида серебра;
 - 5) реагирует с уксусной кислотой;
 - 6) реагирует с гидроксидом меди (II).
- 22.** Для крахмала и целлюлозы верны следующие утверждения:
- 1) имеют общую формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$;
 - 2) имеют одинаковую степень полимеризации;
 - 3) являются природными полимерами;
 - 4) вступают в реакцию серебряного зеркала;
 - 5) не подвергаются гидролизу;
 - 6) состоят из остатков молекул глюкозы.
- 23.** Для глюкозы возможно взаимодействие с:
- | | | |
|---------------|---------------|----------------|
| 1) $Cu(OH)_2$ | 2) CH_3COOH | 3) $(CH_3)_2O$ |
| 4) H_2SiO_3 | 5) O_2 | 6) H_2O |
- 24.** Фруктозу характеризует:
- 1) отсутствие таутомерии;
 - 2) наличие кетогруппы;
 - 3) взаимодействие с глюкозой;
 - 4) взаимодействие с Ag_2O ;
 - 5) наличие альдегидной группы;
 - 6) взаимодействие с метанолом.

- 25.** Какие углеводы подвергаются гидролизу:
- 1) рибоза; 2) глюкоза; 3) фруктоза;
 - 4) сахароза; 5) целлюлоза; 6) крахмал?
- 26.** Продуктами гидролиза сахарозы являются:
- 1) α -фруктоза и β -глюкоза;
 - 2) β -фруктоза и β -глюкоза;
 - 3) α -фруктоза и α -глюкоза;
 - 4) β -фруктоза и α -глюкоза.
- 27.** Ацетатный шёлк является сложным эфиром:
- 1) целлюлозы и уксусной кислоты;
 - 2) крахмала и азотной кислоты;
 - 3) целлюлозы и азотной кислоты;
 - 4) крахмала и уксусной кислоты.
- 28.** С гидроксидом меди (II) могут взаимодействовать:
- 1) уксусная кислота; 2) бутилформиат;
 - 3) фруктоза; 4) пропаналь;
 - 5) пропанол-1; 6) сахароза.

Глава 12. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Как видно из названия, азотсодержащие соединения содержат хотя бы один атом азота в молекуле. К таким соединениям относятся, в частности, нитросоединения, *амины, аминокислоты и белки.*

Поскольку о нитросоединениях мы уже упоминали и отдельно их рассматривать не будем, отметим только, что в молекулах нитросоединений имеется нитрогруппа $-\text{NO}_2$, атом азота которой соединён с атомом углерода.

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. В перечне веществ

- А) тринитроглицерин;
- Б) 2,4,6-тринитротолуол;
- В) динитроцеллюлоза;
- Г) нитробензол;
- Д) динитрат этиленгликоля;
- Е) нитрометан

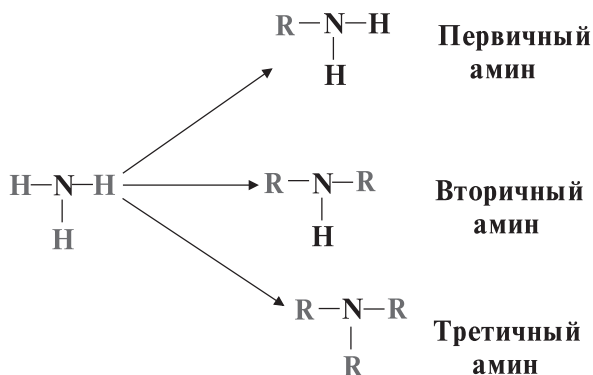
к *нитросоединениям* относятся:

- 1) АВГ; 2) БГД; 3) БГЕ; 4) ВДЕ.

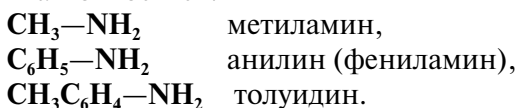
Найдите формулы этих веществ в Самоучителе и убедитесь, что правильный ответ 3.

12.1. Амины

Амины — это производные аммиака, в молекуле которых один или более атомов водорода замещены на радикал:



Группа NH_2 , которая входит в состав первичных аминов, называется «аминогруппа». К первичным аминам относятся:



Названия первичных аминов составляют, добавляя слово «**амин**» к названию углеводородного радикала. Например, *анилин* (тривиальное название) можно назвать «*фениламин*».

Названия аминов в номенклатуре IUPAC строят по схеме:

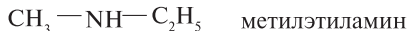
«амино» + название углеводорода

Например, *изопропиламин* можно назвать 2-аминопропан.

ЗАДАНИЕ 12.1. Составьте формулу этого амина.

По **строению радикалов** амины делят:

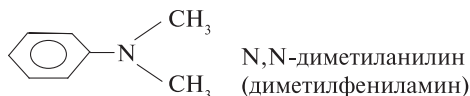
ациклические
(жирные)



ароматические



жирноароматические



По числу аминогрупп различают моно- и **диамины**:
 $\text{NH}_2\text{—R—NH}_2$

Из диаминов наибольшее **практическое значение** имеет



Он применяется для получения **наилона** (см. гл. 16).

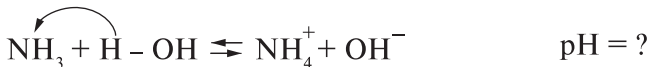
Можно указать также на **фенилэтиламин**, который содержится в шоколаде. Это химическое вещество вызывает чувство эйфории и ответственно за повышение сексуальной привлекательности, оно же вырабатывается в мозгу, когда человек влюбляется.

ЗАДАНИЕ 12.2. Составьте формулу этого вещества и определите, к какой группе аминов оно относится.

Амины с небольшим числом атомов углерода в молекуле очень похожи на **аммиак**. Поэтому, описывая свойства аминов, полезно вспоминать аналогичные свойства аммиака. Так, **метиламин**, как и аммиак, — ядовитый газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде.

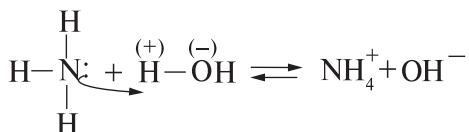
Вопрос. Какую реакцию среды имеет раствор аммиака в воде?

Сравним взаимодействие аммиака и амина с водой:



Вопрос. Какие свойства — *основные* или *кислотные* — проявляют растворы аммиака и аминов?

Обе реакции происходят за счёт неподелённой пары электронов у атома азота. За счёт неё возникает ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму:



Обратите внимание, что, хотя *амины* не диссоциируют, как щёлочи, с образованием ионов OH^- , они являются *органическими основаниями*. Дело в том, что они активно связывают ионы водорода H^+ и тем самым повышают концентрацию ионов OH^- . Поэтому чем выше электронная плотность на атоме азота, тем сильнее данное органическое основание.

Таким образом, основные свойства аммиака, метиламина, анилина и других аминов становятся не одинаковыми из-за взаимного влияния атомов в молекуле.

Вопрос. Какое из перечисленных веществ обладает более сильными основными свойствами?

Ранее обсуждалось (см. гл. 8.4 и 9.4), что метильная группа способна «подавать» электроны, увеличивая электронную плотность на атоме азота. Поэтому первичные предельные амины являются более сильными основаниями, чем аммиак. У вторичных предельных аминов эти свойства ещё более возрастают. Казалось бы, у третичных аминов основные свойства должны проявляться наиболее ярко. Но не тут-то было! Три углеводородных радикала полностью экранируют (закрывают) электронную пару атома азота. Поэтому триэтиламин, и тем более триэтиламин, обладают более слабыми основными свойствами, чем аммиак (табл. 12).

Таблица 12

Константы основности некоторых аминов

Основание	Формула	Константа основания, K_b^*
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$4 \cdot 10^{-10}$
Аммиак	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Метиламин	CH_3NH_2	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$6,4 \cdot 10^{-5}$

ЗАДАНИЕ 12.3. Расположите эти амины в ряд по возрастанию основных свойств. Дайте теоретическое обоснование этой закономерности.

У ароматических аминов, как и у фенолов, бензольное кольцо затягивает электронную пару, которая «отвечает» за основные свойства. Поэтому анилин и его гомологи проявляют слабые основные свойства (слабее аммиака).

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Основные свойства каких аминов выражены слабее, чем у аммиака:

- 1) анилин; 2) триметиламин;
- 3) метиламин; 4) дифениламин;
- 5) диэтиламин; 6) трифениламин.

Поскольку амины, как и аммиак, проявляют свойства оснований, они реагируют с кислотами:



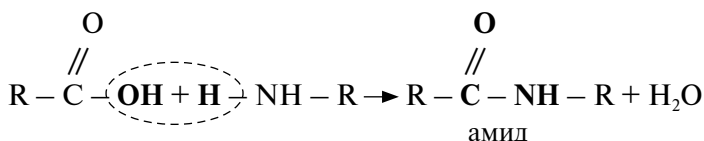
Отметьте, как изменился состав аминогруппы, *обратите внимание*: в этих реакциях атом водорода кислоты добавляется к NH_2 -группе.

* Чем меньше значение K_b , тем слабее основание.

Немного по-другому амины реагируют с органическими кислотами. Дело в том, что при взаимодействии этих кислот с аммиаком образуются соли аммония, при нагревании которых образуются амиды кислот:

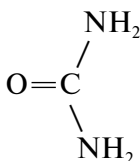


Заменим аммиак на первичный амин:



Обратите внимание — между радикалами образовалась **амидная** связь.

Амиды, точнее полиамиды, составляют основу полиамидных волокон (см. гл. 16). К амидам относится *мочевина* — продукт обмена веществ (каждый из нас выделяет 25...30 г мочевины в сутки):

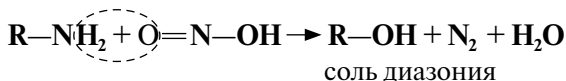


Мочевина образуется при взаимодействии аммиака с угольной кислотой ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) и поэтому называется *карбамид*. А при взаимодействии амина с угольной кислотой образуется гидрокарбонат алкиламмония:



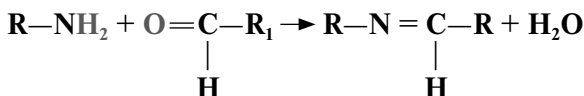
Совсем по-другому амины реагируют с азотистой кислотой HNO_2 ($\text{O}=\text{N}-\text{OH}$). Здесь образуется край-

не неустойчивое соединение — *соль диазония*, которая разлагается уже при $t^\circ \sim 0^\circ \text{C}$:



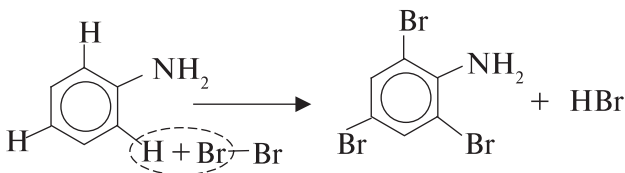
Здесь, если **R** — предельный, то образуется спирт. А если ароматический — фенол.

Амины могут реагировать с альдегидами:



Эта *реакция Майяра** является причиной денатурации белков под действием альдегидов (см. также гл. 12.4).

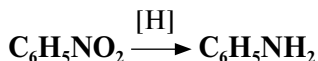
Амины могут вступать в реакцию и за счёт углеводородного радикала. Так, анилин вступает в реакцию замещения с бромом (аналогично реакции с бромом фенола и толуола):



Анилин необходим для синтеза многих красителей. Поэтому его в больших количествах получают восстановлением нитробензола (реакция *Зинина***):

* **МАЙЯР Луис Камилль** — французский химик открыл сахаро-аминную реакцию (Maillard reaction) в 1912 г.

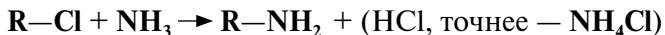
** **ЗИНИН Николай Николаевич** (25.08.1812–18.02.1880) — русский химик-органик. Открыл способ получения ароматических кетонов, открыл (1842) *реакцию восстановления ароматических нитросоединений*, послужившую основой новой отрасли химической промышленности — анило-красочной.



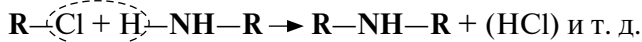
Атомарный водород, необходимый для восстановления нитросоединения, получают, помещая в кислый раствор металлические стружки.

Аналогично, из нитросоединений можно получать и другие первичные амины.

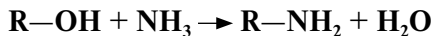
Любые амины можно получать из галогенпроизводных при помощи аммиака:



В данном случае выделяющийся хлороводород связывается *избытком* аммиака в соль аммония. Если аммиака недостаток, то полученный амин может вступить в реакцию с избытком $\text{R}-\text{Cl}$:



Амины можно получить действием аммиака на спирты:



Реакция происходит в жёстких условиях: высокая температура (300–500 °С), давление (1–20 МПа), присутствие катализатора (алюмосиликаты), который вызывает дегидратацию.

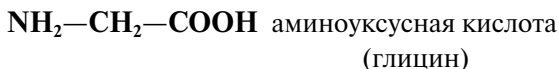
Амины — органические основания, поэтому некоторые циклические азотсодержащие соединения так и называют: *азотистые основания*. К ним относятся компоненты нуклеотидов нуклеиновых кислот — *аденин*, *гуанин*, *тимин*, *урацил* и *цитозин*.

12.2. Аминокислоты

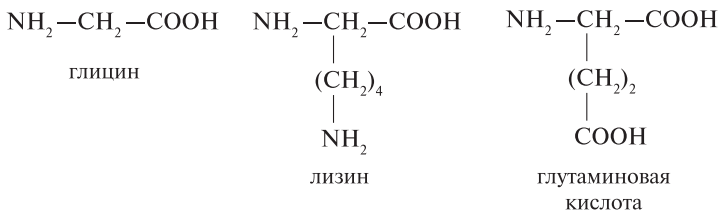
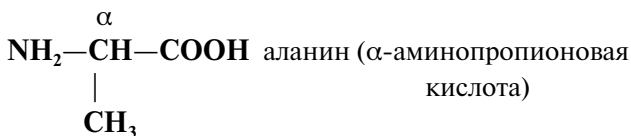
Как следует из названия, молекулы аминокислот содержат две функциональные группы:



Простейшей аминокислотой является *глицин*:

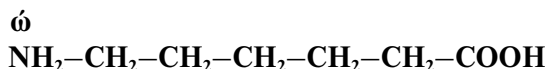


В молекулах аминокислот может быть разное число функциональных групп, что отражается на их свойствах. В молекулах некоторых аминокислот аминогруппа и карбоксильная группа находятся рядом, в *альфа*-положении друг к другу. Именно такие *α-аминокислоты* входят в состав белков. Всего в состав белков входит постоянно 20 аминокислот. Аминокислоты, входящие в состав белков, имеют особые названия, например:



Функциональные группы аминокислот могут находиться на разном «расстоянии» друг от друга. Так,

в ω -аминокапроновой кислоте они находятся на противоположных концах молекулы:



Эта аминокислота и её производные используются для получения синтетического волокна «капрон» (см. гл. 16.2).

Для α -аминокислот, начиная с аланина, существуют оптические изомеры, отличающиеся друг от друга как предмет и его зеркальное изображение:

ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ



В состав белков входят только **α -L-аминокислоты**.

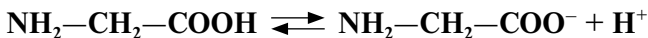
ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Оптическая изомерия возможна для:

- | | |
|----------------------|-------------------------|
| 1) уксусной кислоты; | 2) стеариновой кислоты; |
| 3) аминокислоты; | 4) этанола. |

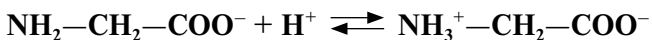
α -L-аминокислоты — это кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде.

Вопрос. Какую реакцию среды имеет такой раствор?

Аминокислоты диссоциируют в растворе:



Ион водорода тут же вступает в реакцию с анионом, в аминогруппе:

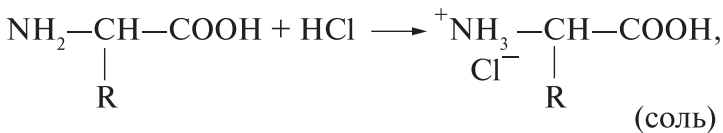


В результате в растворе нет избытка ни ионов водорода, ни ионов гидроксила, т. е. среда *нейтральная* (pH = 7).

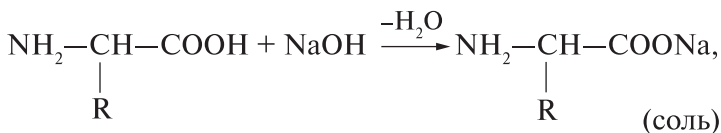
Вопрос. Какие свойства проявляет аминогруппа? карбоксильная группа?

Вопрос. Будет ли аминокислота реагировать с кислотой? с основанием?

Поскольку в состав аминокислоты входит *основная* группа NH_2 и *кислотная* COOH — они могут реагировать и с кислотами:



и с основаниями:

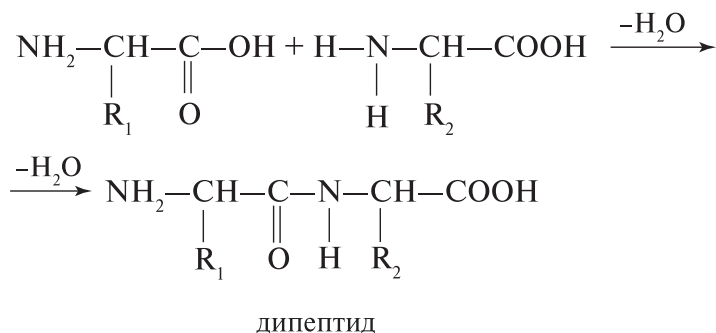


Вопрос. Как называются вещества, реагирующие и с кислотами, и с основаниями?

Таким образом, *аминокислоты — амфотерные соединения*, именно поэтому они могут реагировать даже друг с другом.

Вопрос. Какие вещества получаются при взаимодействии кислоты и основания?

В результате такой реакции отщепляется молекула воды. Для того чтобы составить уравнение такой реакции, записывайте формулы аминокислот так, чтобы COOH -группа одной молекулы находилась *рядом* с NH_2 -группой другой молекулы:



В полученном веществе остатки аминокислот связаны **пептидными связями**. Ранее эту же связь мы называли **амидной связью** (см. гл. 12.1).

В эту реакцию может вступать и большее число молекул аминокислот. В результате образуется *полипептид — основа любого белка*.

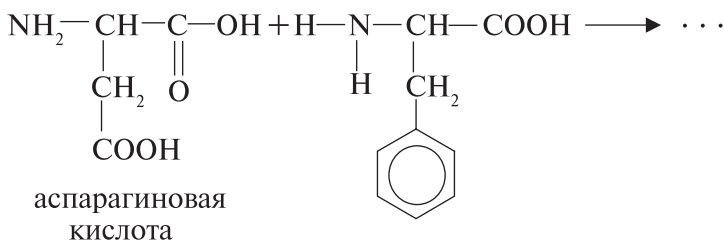
Аминокислоты проявляют все свойства обычных кислот.

ЗАДАНИЕ 12.4. Составить уравнение реакции аланина с магнием, этиловым спиртом, оксидом алюминия. Какая кислота более сильная: пропионовая или аланин?

Некоторые аминокислоты и их производные мы используем в повседневной жизни. Например, натриевая соль глутаминовой кислоты — глутамат натрия — имеет особый вкус, который в сочетании с продуктами питания усиливает вкус последних: мясо делается «более мясным», рыба — «более рыбной». Японцы называют эти вещества «адзи-но-мото», что в переводе означает «душа вкуса». *Избыток* этих соединений вызывает галлюцинации и нервные расстройства. Глутаминовая кислота и ее соль являются прекрасными консервантами и поэтому входят в состав многих пищевых концентратов. Так что «сырные» чипсы и лапша «с мясом» никогда не содержали ни сыра, ни мяса (если только это не указано на упаковке), но содержат усилитель вкуса — глутамат натрия*.

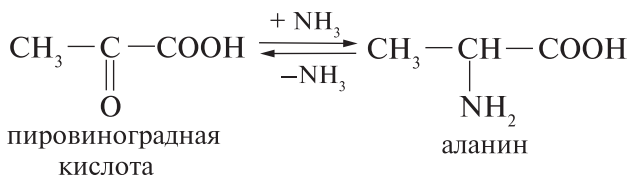
Вместо сахара в состав «лёгких» напитков, кондитерских изделий входит дипептид, состоящий из остатков аспарагиновой кислоты и фенилаланина:

* **Умами** — пятый вкус (наряду с горьким, соленым, кислым и сладким). Японский химик Кикунэ Икеда обнаружил его в 1908 году. Умами по-разному переводили с японского как «ямми», восхитительный или приятный пикантный вкус; оригинальное название появилось в 1908 году в лаборатории химика Токийского университета Кикунэ Икеда. Он отметил этот особенный вкус в спарже, томатах, сыре и мясе, но самым сильным умами был в даси — насыщенном бульоне из комбу (водорослей), которые широко используются в японской кулинарии. Химик уделил внимание комбу и выделил глутамат, аминокислоту, которая и является источником пикантного удовольствия. Затем он научился её выделять и запатентовал известный всем нам усилитель вкуса глутамат натрия.

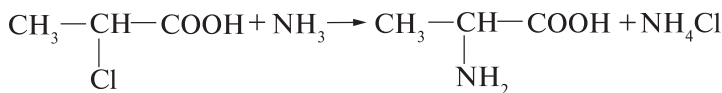


Метилловый эфир этого дипептида в 180 раз слаще сахарозы и называется аспартам.

Аминокислоты в живых организмах образуются при гидролизе белков или синтезируются из других соединений, например из пировиноградной кислоты:



Синтетические аминокислоты можно получить из галогенпроизводных кислот:



Искусственно аминокислоты можно получать и другими способами, например *микробиологическим*, когда на отходы пищевых производств воздействуют специфическими микроорганизмами (МКО), которые синтезируют аминокислоты из компонентов этих смесей. Например, из отходов производства сахарной свёклы получают смесь, богатую лизином.

Главное предназначение аминокислот в организме — участие в синтезе его собственных белков.

При этом аминокислоты не накапливаются в организме в свободном виде, и организм вынужден постоянно синтезировать их. Мы уже рассмотрели, как происходит этот процесс для некоторых аминокислот.

Однако **восемь аминокислот не синтезируются в организме** (отсутствуют «заготовки» — *кетокислоты*) и являются поэтому **НЕЗАМЕНИМЫМИ** для организма. К ним относятся **лизин, треонин, валин, фенилаланин, лейцин, изолейцин, триптофан и метионин**.

Что произойдет, если хотя бы одной из незаменимых аминокислот постоянно не будет хватать в пище? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно ещё раз вспомнить, для чего используются аминокислоты: **из аминокислот синтезируются белки данного организма!**

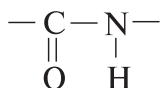
Причём синтез белка, состоящего из сотен аминокислот, длится всего 5 секунд! Если на момент синтеза белка не будет хватать хотя бы одной аминокислоты, то синтез белка не происходит и все ставшие ненужными аминокислоты окисляются, выводятся из организма (попутно отравляя его аммиаком!). Поэтому *недостаток незаменимых аминокислот в пище приводит к различным заболеваниям*. А что является источником незаменимых аминокислот? Белки, и только белки нашей пищи.

Рассмотрим подробнее строение и свойства этих веществ.

12.3. Структура белков

Белки — это природные *высокомолекулярные вещества*, состоящие из остатков α -аминокислот.

Остатки α -аминокислот соединены между собой пептидными (**амидными**) связями.



Поэтому в состав белков постоянно входят: углерод — 52 %, водород — **6,9** %, азот — 17,6 %, кислород — 22,5 %. Кроме того, в состав **всех** белков входят атомы **серы**, которые определяют жёсткость и часто форму белковой молекулы.

Белки любого происхождения можно разделить на две группы: простые (протеины) и сложные (протеиды). Простые белки при гидролизе образуют только аминокислоты. Другими словами, простые белки — это полипептиды определённой структуры. К таким белкам относятся:

кератин — волосы, ногти;

коллаген — соединительная ткань;

эластин — сухожилия, связки.

Сложные белки при гидролизе кроме аминокислот образуют вещества небелковой природы. Небелковая часть молекулы — *простетическая группа* — определяет многие свойства и функции белка (табл. 13).

Таблица 13

Состав сложных белков

Сложный белок	Небелковая часть	Пример, функция
Липопротеиды	Липиды, жиры	Энергетическая
Хромопротеиды	Гем	Перенос кислорода (гемоглобин крови)
Гликопротеиды	Углевод	Защитная (γ-глобулин)
Фосфопротеиды	Фосфорная кислота	Энергетическая (казеин молока)
Нуклеопротеиды	ДНК, РНК	Наследственная

Белки любого происхождения имеют очень сложное строение, в котором можно выделить четыре уровня организации белковой молекулы (рис. 18).

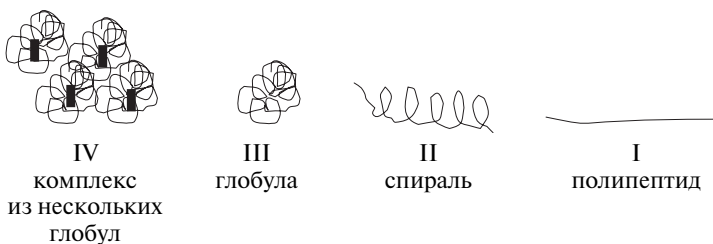
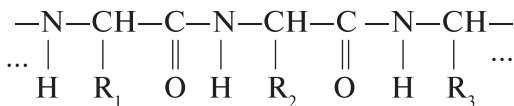


Рис. 18. Структурная организация белковой молекулы

Остатки аминокислот в белковой молекуле соединены в длинную цепь за счёт пептидных связей:



Таким образом, основу любого белка составляет полипептид. Это — *первичная структура белка*, которая показывает, какие аминокислоты и в какой последовательности входят в состав его полипептида. Всего в состав таких полипептидов входит 20–26 аминокислот.

Первичная структура белка полностью определяет его свойства: если хотя бы одна аминокислота «пропадёт» или будет заменена на другую — получится другой белок. Так, в районах Северной Африки встречается тяжёлое наследственное заболевание — серповидно-клеточная анемия (СКА). Больные не доживают и до 30 лет. А причина заключается в том, что в полипептиде гемоглобина их крови только *одна* из 574 аминокислот (глутаминовая кислота) заменена на другую (валин). В результате меняет структуру сам гемоглобин и красные кровяные тельца, в состав которых он входит (рис. 19).

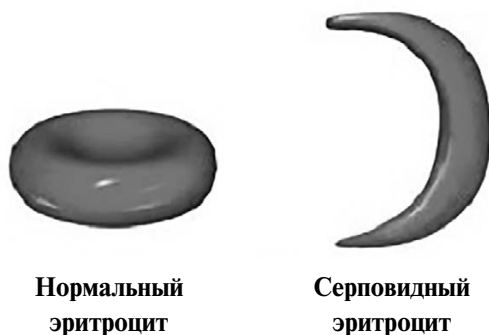


Рис. 19. Нормальный эритроцит и аномальный больного СКА

Каким образом *первичная структура* определяет строение и свойства белка? Дело в том, что полипептид после синтеза, который в условиях клетки идёт в течение 1 мин., претерпевает значительные изменения, созревает. Созревание белка идёт в течение десятков минут. За это время полипептид сворачивается в *спираль* за счёт водородных связей (рис. 20).

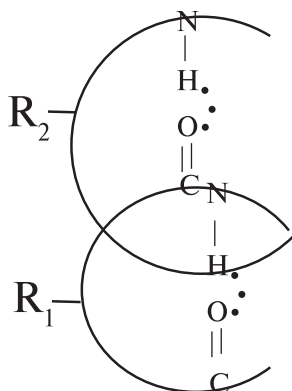


Рис. 20. Вторичная структура белковой молекулы

Формируется *вторичная структура* белка (спираль). В витках этих спиралей имеются разнообразные радикалы аминокислот. В состав этих радикалов могут входить функциональные группы, которые могут реагировать друг с другом. В месте реакции возникают прочные ковалентные связи, которые изгибают белковую молекулу, придают ей определённую форму. Так формируется третичная структура белка. Он созревает.

Особое значение в формировании *третичной структуры* имеют дисульфидные мостики S—S. В зависимости от вида третичной структуры различают фибриллярные и глобулярные белки (рис. 21).

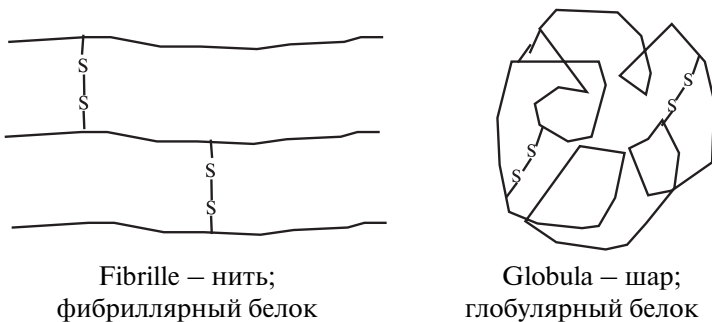


Рис. 21. Третичная структура белковой молекулы

Вопрос. Как вы полагаете, какие из этих белков лучше растворимы в воде?

Поскольку у фибриллярных белков много точек соприкосновения, они образуют многочисленные межмолекулярные связи, образуя сложные и прочные агрегаты. Так, один тонкий волосок имеет высочайшую прочность, поскольку в его состав входят тысячи микрофибрилл (белковых молекул). Фактически это — *четвертичная структура* волоса.

Такие прочные белки нерастворимы в воде, неусваиваемы и составляют основу прочных тканей: волос, костей (*остеин*), сухожилий (*эластин*), соединительной ткани (*коллаген*) и т. д.

Глобулярные белки лучше растворимы в воде, они составляют основу усваиваемой части пищевых продуктов: молока, яиц, мяса и т. д. Они очень активны:

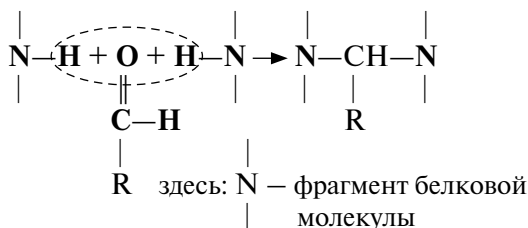
все ферменты (биологические катализаторы) — *глобулярные белки*.

Глобулярные белки тоже объединяются по 2–4 глобулы. Так, в состав гемоглобина входит 4 глобулы. Это его *четвертичная структура*. Каждая глобула содержит небелковую часть (гем), которая и определяет биологическую роль гемоглобина: способность переносить кислород.

12.4. Свойства белков

Любой белок имеет столь сложную структуру, что всякое изменение её становится необратимым (белок не может «вспомнить» свою прежнюю структуру и восстановить её). Такие необратимые изменения происходят при нагревании свыше 40–60 °С, под действием кислот, щелочей, солей тяжёлых металлов, радиации и т. д.

Например, под действием альдегидов «сшиваются» две полипептидные цепи:



В результате этих и некоторых других воздействий происходит *денатурация* белка. При этом белок теряет свои природные (*натуральные*) свойства, так как изменилась *вторичная и третичная* структуры его, белок «разворачивается» (рис. 22).

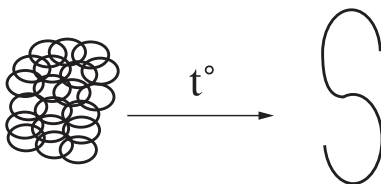


Рис. 22. Схема денатурации белка

Денатурация белка является причиной гибели микроорганизмов при *стерилизации* медицинских инструментов, консервов. Она же является причиной ожогов, тяжёлых отравлений солями меди, ртути, свинца и другими ядами. Денатурация происходит и при варке мяса, яиц. Кстати, заметьте, что при варке яиц студенистый, растворимый белок яиц становится *белым* и *нерастворимым*. Отсюда и русское название протеинов — *белок*.

Вопрос. Можно ли белый варёный белок снова растворить? А почему?

Более глубокие изменения, затрагивающие первичную структуру белка (полипептидную цепь), происходят при гидролизе:



При *гидролизе* белка разрушаются его пептидные связи, соединяющие аминокислоты в единую цепь. В результате полимерная цепь превращается в смесь

более или менее длинных полипептидов и наконец в смесь аминокислот.

Усвоение любого белка происходит только после *полного* гидролиза, в виде аминокислот.

Далее из этих аминокислот синтезируются белки данного организма. Как правило, эти белки несовместимы с белками других организмов из-за несовпадения их первичной структуры.

Белок входит в состав всех живых организмов и, значит, в состав многих пищевых продуктов: мяса, молока, яиц, хлеба, картофеля и т. д.

Обнаружить белок в *растворе* можно при помощи *биуретовой* реакции:

раствор белка + CuSO_4 + NaOH → фиолетовая окраска.

Это — качественная реакция на пептидную группу, поэтому все растворимые белки дают эту реакцию.

Большинство белков дают и *ксантопротеиновую* реакцию («ксантос» — жёлтый): так, если при неосторожном обращении с концентрированной *азотной кислотой* капля её попадёт на кожу — появится несмываемое **жёлтое** пятно. Эта реакция происходит за счёт **нитрования** ароматических группировок некоторых аминокислот, например фенилаланина.

Биуретовая и ксантопротеиновая реакции — качественные реакции на белки.

Атомы серы в белках можно обнаружить при помощи растворимых солей свинца. Реакция происходит в щелочной среде, в результате появляется чёрное окрашивание. Признаком присутствия белка в каком-либо материале может служить также появление характерного запаха при *сжигании*: запах палёного волоса,

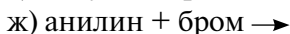
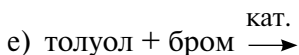
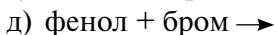
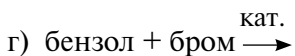
рога. Если прокипятить раствор белка, то образуется *пена*. Её вы могли видеть, когда варят бульон из мяса.

В Ы В О Д Ы по главе 12

Азотсодержащие соединения составляют основу жизни на нашей планете. Это и нуклеиновые кислоты, и белки, и гормоны, и многие другие вещества. Основу многих из этих сложных веществ составляют простейшие вещества, многие из которых содержат аминогруппу. Это амины и аминокислоты.

ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 12

1. На какое неорганическое вещество похожи по свойствам амины? Почему?
2. Составьте уравнения реакций:
 - а) аммиак + соляная кислота \rightarrow
 - б) этиламин + соляная кислота \rightarrow
 - в) анилин + соляная кислота \rightarrow



За счёт какой части молекулы происходят эти реакции?

3. Как при помощи качественной реакций можно обнаружить:
 - непредельный углеводород (2 способа);
 - многоатомный спирт;
 - альдегид (2 способа);
 - карбоновую кислоту (2–3 способа);
 - белок (2–4 способа);
 - функциональные группы глюкозы (2 реакции).
4. Как различить газы: метиламин и аммиак?
5. Почему соляную кислоту, используемую для получения анилина по способу Зинина, можно заменить хлоридом аммония?
6. Докажите амфотерные свойства аминокислот, составив уравнения необходимых реакций. Подчеркивайте группу, за счёт которой идёт реакция.

7. Какую реакцию среды имеют растворы глицина, лизина, глутаминовой кислоты? Почему? Ответ подтвердить уравнениями реакций.
8. За счёт каких функциональных групп происходит образование дипептида? Составьте уравнение соответствующей реакции.
9. При помощи кусочка мягкой проволоки попробуйте смоделировать первичную, вторичную, третичную структуры белка. Какие из них разрушаются: а) при денатурации? б) при гидролизе?
10. Под действием каких факторов происходит денатурация белка? Укажите случаи, когда денатурация приносит пользу человеку и когда её последствия вредны или опасны.
11. Как при помощи сульфата меди (II) и гидроксида натрия различить растворы белка, глицерина, глюкозы, альдегида, уксусной кислоты? Укажите ожидаемые эффекты реакций, составьте (где это возможно) уравнения реакций.
12. Определить, в каких молярных соотношениях находятся в смеси нитробензол и толуол, если при окислении смеси перманганатом калия масса смеси увеличивается на **6 г**, а при восстановлении железом в присутствии HCl — уменьшается на **3 г**.
13. Определить строение сложного эфира предельной α -аминоуксусной кислоты, если известно, что он содержит **15,73 %** азота.
14. Имеется смесь четырёх изомеров, каждый из которых реагирует с HCl и содержит в молекуле **23,7 %** азота. Определить строение этих соеди-

нений и массу исходной смеси, если известно, что вещества предельные, а при сгорании смеси образуется **4,48** л азота.

15. К **16,6** г смеси этилового и пропилового спиртов прибавили избыток натрия, при этом выделилось **3,36** л водорода. Определить состав исходной смеси. Сколько граммов этой смеси нужно взять, чтобы полученным водородом восстановить **17,8** г 1-нитропропана в амин.
16. Смесь хлорида метиламмония и хлорида аммония обработали раствором щёлочи и нагрели. Полученный газ сожгли, а полученный при сжигании газ пропустили в известковую воду, получив **1** г осадка. То же количество исходной смеси обработали раствором нитрата серебра и получили **4,3** г осадка. Определить состав смеси.
17. При сгорании смеси бензола и анилина образовалось **6,94** л газов, при пропускании которых через раствор щёлочи не поглотилось **224** мл этого газа. Найти состав исходной смеси.
18. Осуществить превращения:
- а) метан → ацетилен → бензол → нитробензол →
→ анилин → сульфат анилина;
- б) этанол → этилен → ацетилен → альдегид →
кислота $\xrightarrow{+\text{Cl}_2}$ А $\xrightarrow{\text{NH}_3}$ Б → дипептид.

Задания ЕГЭ

19. Гомологом вещества $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ является:
- 1) пропиламин; 3) диметилэтиламин;
2) фениламин; 4) метилэтиламин.

20. Из перечисленных ниже веществ

- А) анилин; Б) аланин; В) аминокбутан;
Г) глицерин; Д) толуидин; Е) глицин
аминами являются:
1) ГДЕ; 2) АДВ; 3) АДГ; 4) БВЕ.

21. Установите соответствие между названием вещества и классом (группой), к которому(-ой) оно принадлежит:

НАЗВАНИЕ ВЕЩЕСТВА	КЛАСС (ГРУППА) СОЕДИНЕНИЙ
А) анилин;	1) амины;
Б) аланин;	2) аминокислоты;
В) дезоксирибоза;	3) пептид;
Г) глицилфенилаланин.	4) углеводы;
	5) углеводороды.

22. Щелочную среду имеют водные растворы:

- | | |
|-------------------|-----------------|
| 1) C_2H_5OH | 2) NH_2NH_2 |
| 3) $C_2H_4(OH)_2$ | 4) $C_2H_5NH_2$ |
| 5) NH_2CH_2COOH | 6) CH_3NHCH_3 |

23. Какой цвет имеет лакмус в водных растворах аминокислотной и аминокислотной кислот:

- 1) красный, 2) жёлтый, 3) фиолетовый,
4) оранжевый, 5) синий?

24. В каких 2 рядах уменьшаются основные свойства азотсодержащих соединений:

- 1) анилин → N-метиламин →
→ *орто*-нитроанилин → 2,4-динитроанилин;
2) *пара*-толуидин → анилин →
→ *орто*-нитроанилин → 2,4-динитроанилин;
3) диметиламин → метиламин → аммиак →
→ анилин;
4) триметиламин → диметиламин → метиламин →
→ аммиак;

- 5) *пара*-диаминобензол → *пара*-аминотолуол →
→ аммиак → 2,4,6-тринитроанилин.
25. Из предложенного перечня выберите 2 вещества, с которыми взаимодействует толуидин:
- 1) гидроксид натрия;
 - 2) кислород;
 - 3) соляная кислота;
 - 4) хлорид калия;
 - 5) водный раствор аммиака.
26. Анилин реагирует с:
- 1) гидроксидом натрия;
 - 2) водным раствором аммиака;
 - 3) бромоводородом;
 - 4) бромной водой;
 - 5) серной кислотой;
 - 6) хлоридом натрия.
27. С аланином реагируют:
- 1) водород;
 - 2) аминуксусная кислота;
 - 3) метанол;
 - 4) нитрат натрия;
 - 5) иодоводород;
 - 6) бензол.
28. Выберите 2 правильных суждения:
Незаменимые аминокислоты:
- 1) не могут заменяться на аминокислоты, вводимые в организм с пищей;
 - 2) не могут синтезироваться в организме из других веществ;
 - 3) являются обязательными веществами, которые должны вводиться в организм с пищей;
 - 4) входят преимущественно в состав растительных белков;
 - 5) входят в состав нуклеиновых кислот.
29. Выберите 2 правильных суждения:
Для анилина верно:
- 1) свободная электронная пара атома азота вступает в сопряжение с ароматической π -системой;

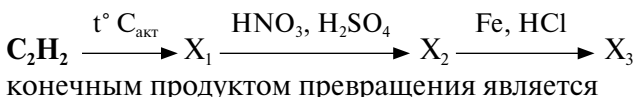
- 2) это вещество хорошо растворимо в воде;
 - 3) взаимодействует с бромной водой с образованием 3,5-диброманилина;
 - 4) водный раствор анилина изменяет окраску фенолфталеина;
 - 5) может быть получен из нитробензола по реакции Зинина.
- 30.** Выберите 2 правильных суждения:
Амины получают:
- 1) восстановлением нитросоединений;
 - 2) окислением нитросоединений;
 - 3) дегидрированием нитроциклогексана;
 - 4) нитрованием бензола;
 - 5) нагреванием щёлочи с гидросульфатаммонием.
- 31.** Верны ли следующие суждения о качественных реакциях на белок:
- А) с солями свинца белки дают оранжевое окрашивание;
 - Б) при действии азотной кислоты на белки появляется жёлтое окрашивание.
- 32.** И метиламин, и фениламин:
- 1) хорошо растворяются в воде;
 - 2) имеют сильнощелочную среду водного раствора;
 - 3) реагируют с азотной кислотой;
 - 4) взаимодействуют с $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
 - 5) горят в кислороде;
 - 6) относятся к первичным аминам.
- 33.** Верны ли следующие суждения о белках:
- 1) белки гидролизуются до аминов;
 - 2) в макромолекулах белков присутствуют амидные связи;
 - 3) при гидролизе белков образуются аминокислоты;

- 4) в макромолекулах белков существуют водородные связи;
 - 5) белки дают с азотной кислотой чёрное окрашивание;
 - 6) основная функция белков в организме — энергетическая.
- 34.** Реактивами на белок являются:
- 1) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - 2) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH}_{(\text{изб.})}$
 - 3) лакмус
 - 4) $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$
 - 5) $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}_{(\text{изб.})}$
 - 6) FeCl_3
- 35.** Метиламин может быть получен при взаимодействии:
- 1) CH_4 и HONO_2
 - 2) CH_3NO_2 и H_2
 - 3) CH_3OH и N_2
 - 4) CH_3OH и NH_3
 - 5) $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ и KOH
 - 6) CH_3CH_3 и NH_3
- 36.** Среди перечисленных соединений и с азотной кислотой, и с гидроксидом калия могут реагировать три вещества:
- 1) анилин;
 - 2) этилат натрия;
 - 3) ацетат аммония;
 - 4) бензол;
 - 5) аланин;
 - 6) β -аминопропионовая кислота.
- 37.** Из предложенного перечня выберите 2 вещества, с которыми взаимодействует аланин:
- 1) ацетон,
 - 2) бензин,
 - 3) глицин;
 - 4) серин;
 - 5) гексин.
- 38.** Преобладающие продукты реакции горения аминов:
- 1) азот;
 - 2) вода;
 - 3) оксид углерода (II);
 - 4) метан;
 - 5) аммиак;
 - 6) оксид углерода (IV).

39. Фенилаланин ...

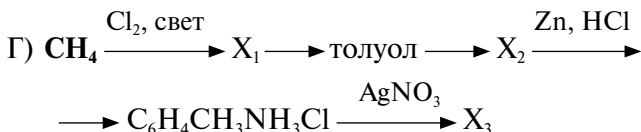
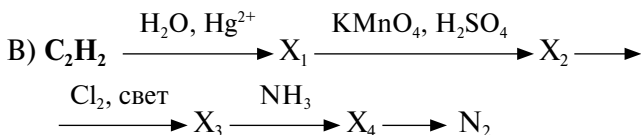
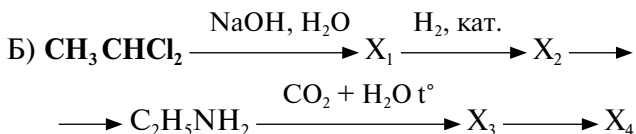
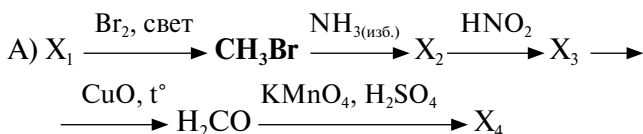
- 1) имеет формулу $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH}_2$
- 2) относится к ароматическим аминам;
- 3) со спиртами образует сложные эфиры;
- 4) может участвовать в реакциях поликонденсации;
- 5) не реагирует с основаниями;
- 6) не взаимодействует с азотной кислотой.

40. В системе превращений



- 1) анилин;
- 2) нитробензол;
- 3) нитрометан;
- 4) тринитротолуол.

41. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

42. Сложный эфир, содержащий **15,73 %** азота, был получен при взаимодействии предельного одноатомного спирта и α -аминокислоты. Определить строение сложного эфира.
43. При сгорании **4,5 г** первичного алифатического* амина выделилось **1,12 л** азота. Определить формулу вещества, назвать его.
44. При сгорании амина выделилось **0,448 л** углекислого газа, **0,495 г** воды и **0,056 л** азота. Определить молекулярную формулу амина.
45. При этерификации **15 г** органического вещества образовался этиловый эфир массой **20,6 г**. При исследовании свойств этого вещества было установлено, что оно представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в воде, и может реагировать с кислотами и щелочами с образованием солей, а также взаимодействует со спиртами.

На основании этих данных установить:

- 1) молекулярную формулу этого вещества;
 - 2) его структурную формулу и составить уравнение реакции с соляной кислотой.
46. При сжигании **0,9 г** газообразного органического вещества выделилось **1,76 г** углекислого газа, **1,26 г** воды, **0,28 г** азота. Плотность вещества по азоту **1,607**. При исследовании свойств этого вещества было установлено, что при взаимодей-

* Алифатические соединения — это соединения, не содержащие ароматических связей, например алканы, алкены, циклоалканы и их производные.

ствии его с азотистой кислотой азот не выделяется, а водный раствор вещества нейтрализует раствор хлорной кислоты.

На основании этих данных установить:

- 1) молекулярную формулу этого вещества;
- 2) его структурную формулу и составить уравнение реакции с хлорной кислотой, используя его структурную формулу.

- 47.** При сжигании образца дипептида массой **6,4 г** получили **5,376 л** углекислого газа, **4,32 г** воды, **896 мл** азота. При нагревании пептида в растворе щёлочи образуется только одно органическое вещество.

На основании этих данных установить:

- 1) молекулярную формулу дипептида;
- 2) написать его структурную формулу и составить уравнение реакции со щёлочью.

Глава 13. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

13.1. Способы получения

Если вы внимательно читали предыдущие главы, то, наверное, заметили, что почти в каждой из них, кроме первой, упоминаются различные *галогенпроизводные органические соединения*. Эти вещества могут использоваться для получения органических соединений *любого* класса, что подробно будет рассмотрено в гл. 13.2.

Но сначала рассмотрим способы получения самих галогенпроизводных. Чаще всего с этой целью используются галогены или их производные. Так, для галогенирования алканов используют все галогены, кроме иода в чистом виде. Механизм этой реакции был подробно рассмотрен в гл. 2.4; в результате процесса образуется смесь данного алкана и ближайших его гомологов. Например, в *избытке* хлора получают следующие галогенпроизводные метана:



Галогенирование **циклоалканов** и других циклических углеводородов также происходит под действием галогенов, но в разных условиях, в зависимости от прочности химических связей и напряжённости цикла (см. гл. 6.4, 6.5 и 2.6).

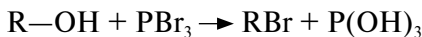
Галогенирование **алкенов** и других углеводородов с кратными связями происходит при обычных усло-

виях с использованием растворов галогенов в воде или неполярном растворителе, например CCl_4 . Для введения галогена в молекулу таких веществ можно использовать *газообразный* (сухой) галогеноводород. Особых условий не требуется. (Подробнее см. гл. 3.3.)

Полученные галогенпроизводные (кроме CCl_4) горят, образуя кроме оксидов CO_2 и H_2O галоген, который дополнительными реакциями превращают в галогеноводород или соль серебра. Поэтому при решении задач на установление формулы таких соединений обычно указывают массу галогеноводорода или соли серебра, или объём галогеноводорода (см. гл. 2.8, задача 10).

Получение галогенпроизводных из других органических соединений возможно при использовании не только галогена или галогеноводорода, но и галогенпроизводных фосфора.

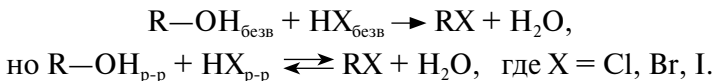
Поскольку **спирты** с галогенами не реагируют, галогенпроизводные **спиртов** получают, действуя на них PBr_3 или PI_3 :



а также PCl_5 или PBr_5 :



Кроме того, галогенпроизводные **спиртов** получают, действуя на них галогеноводородом, желательно сухим, так как в присутствии воды происходит обратная реакция гидролиза:



Поэтому последняя реакция используется для получения спиртов (см. гл. 13.2).

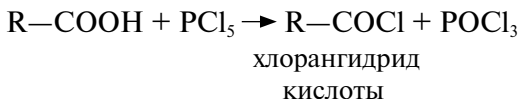
Галогенпроизводные **альдегидов и кетонов** получают при помощи PCl_5 :



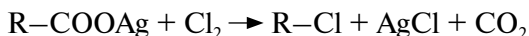
Для альдегидов R_1 — это H, например:



Галогенпроизводные **кислот** тоже получают при помощи PCl_5 :



или из серебряных солей:



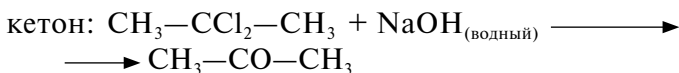
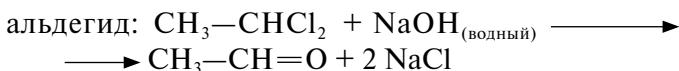
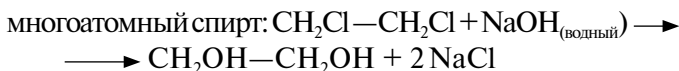
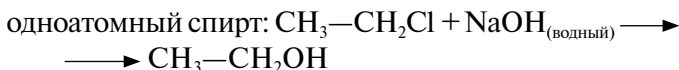
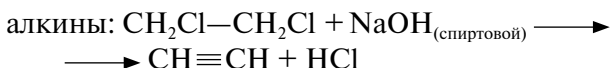
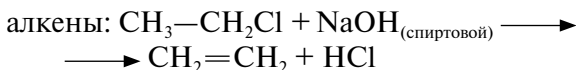
Обратите внимание: в последних реакциях на галоген заменяется вся функциональная группа или её часть. Внедрение в радикал происходит так, как указано для углеводов выше (см. также свойства этих соединений в соответствующих главах).

13.2. Применение галогенпроизводных для синтеза органических соединений

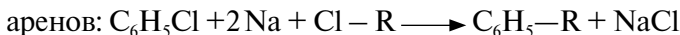
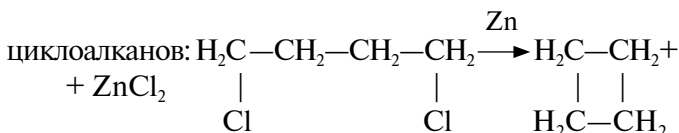
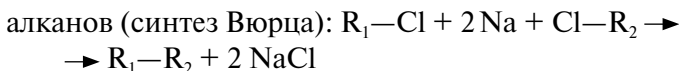
Как показывает практика, большинство органических соединений можно получить исходя из различных галогенпроизводных. Убедитесь в этом, решив следующее задание.

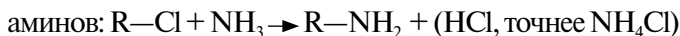
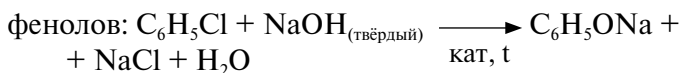
ЗАДАНИЕ. Как, исходя из *хлорпроизводных* пропана, имея водный и спиртовой раствор щёлочи, можно получить алкены, алкины, одноатомный (первичный и вторичный) и многоатомный спирты, альдегид, кетон и кислоту? Назовите полученные соединения.

Если вы правильно поняли и выполнили задание, у вас получатся соединения, аналогичные приведенным примерам:

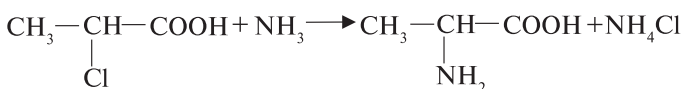


А теперь пополним этот список, составив уравнения реакций получения:

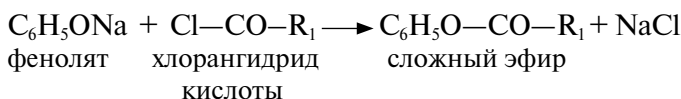
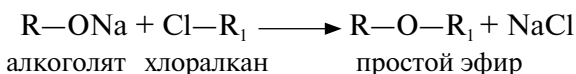




аминокислот:



Немаловажно, что при помощи галогенпроизводных можно получить простые и сложные эфиры, особенно тогда, когда другим способом их получить нельзя (например, для фенолов). В этом случае один компонент будущего эфира должен содержать атом металла (Na, K, Ag), а другой — галоген:



А теперь выполните **задание ЕГЭ**. Найти X и Y в превращении:



Если вы правильно выполнили задание, то X — это метанол, а Y — метилэтиловый эфир.

Задания ЕГЭ

- Из предложенного перечня выберите 2 вещества, при взаимодействии с которыми бутанола-2 **не образуется** 2-хлорбутан:

А) HCl Б) PCl₅ В) SOCl₂ Г) FeCl₃ Д) Cl₂

2. Установите соответствие между схемой реакции и веществом X, которое принимает в ней участие:

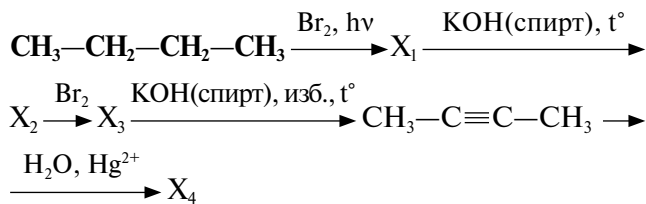
СХЕМА РЕАКЦИИ	ВЕЩЕСТВО X
А) $X + \text{KOH}_{(\text{водн.})} \rightarrow$ пропаналь;	1) 1-хлорпропан;
Б) $X + \text{KOH}_{(\text{спирт.})} \rightarrow$ пропин;	2) хлорэтан;
В) $X + \text{натрий} \rightarrow$ бутан;	3) 1,1-дихлорпропан;
Г) $X + \text{цинк} \rightarrow$ циклопропан.	4) 1,3-дихлорпропан;
	5) пропанол-1;
	6) ацетат натрия.

3. При сжигании **9,9** г органического соединения получили **8,8** г CO_2 , **1,8** г H_2O , **4,48** л хлороводорода. Плотность исходного вещества по азоту **9,536**. Это вещество, реагируя с водным раствором щёлочи, образует соединение, которое растворяет гидроксид меди (II).
4. При сжигании **6,15** г органического соединения получили **2,7** мл H_2O и **1,12** л бромоводорода. Исходное вещество получено под действием брома на углеводород при освещении.

5. Установите соответствие между реагирующими веществами и продуктом реакции:

РЕАГИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА	ПРОДУКТ РЕАЦИИ:
А) ацетон и хлорид фосфора (V);	1) 1,1-дихлорпропан;
Б) уксусная кислота и хлорид фосфора (V);	2) ацетилхлорид;
В) уксусная кислота и хлор;	3) 2,2-дихлорпропан;
Г) пропиловый спирт и хлорид фосфора (V).	4) 1-хлорпропан;
	5) 2-хлорпропан;
	6) хлоруксусная кислота.

6. Осуществить превращение:



ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ

По составу описанные выше производные углеводов можно разделить на две неравные части: *кислородсодержащие* соединения и *азотсодержащие* соединения.

Для них характерны функциональные группы, которые определяют свойства этих соединений. При взаимодействии этих веществ за счёт функциональных групп возникают соединения других классов (простые и сложные эфиры, жиры).

Некоторые вещества (углеводы, аминокислоты) имеют две и более функциональные группы. Поэтому их свойства отличаются большим разнообразием. В частности, среди углеводов встречаются *биополимеры* (крахмал, целлюлоза), а из аминокислот образуются *биополимеры*, которые являются основой жизни на нашей планете, — белки.

Такие производные углеводов, как кислоты, жиры, углеводы, белки, составляют основу органического мира (растений, животных), входят в состав нашей пищи и нашего тела.

Раздел 3.

ХИМИЯ В НАШЕЙ ЖИЗНИ...

Глава 14. СОСТАВ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Действительно, для чего нужна пища? Для чего мы едим? Ответ прост: мы едим для того, чтобы жить.

В процессе жизнедеятельности человек постоянно совершает работу. Даже тогда, когда он спит, — он «работает»: дышит, внутри него идут сложнейшие процессы, обеспечивающие жизнедеятельность. А на совершение работы, естественно, требуется затрата энергии.

Откуда берется эта энергия? **Из пищи!**

На протяжении всей жизни человек растёт. Растёт даже тогда, когда его габариты не меняются. Дело в том, что клетки его организма постоянно обновляются, заменяются новыми. Некоторые клетки печени и крови существуют всего несколько дней.

Откуда берутся вещества для обновления организма? **Из пищи!**

Таким образом, мы действительно «едим для того, чтобы жить». И очень важно иметь хотя бы общее представление о физиологии питания, для того чтобы правильно, без вредных последствий для здоровья питаться.

Рассмотрим вначале, в общих чертах, что происходит с пищей с биохимической точки зрения.

Любое живое существо — от одноклеточного организма до человека — всю свою жизнь «ест». В зависи-

мости от того, что этот организм потребляет и что выделяет, — все живые существа делятся на два *основных* типа: растения и животные.

Растения из углекислого газа и воды под действием энергии солнечных лучей синтезируют углеводы и выделяют кислород. Кроме того, в растениях образуются и жиры, и белки. Полученными органическими веществами питаются и сами растения, и съедающие их животные, в том числе человек.

Следует отметить, что основные компоненты нашей пищи — белки, жиры, углеводы — у каждого организма свои. Поэтому свойства растительного жира и животного жира могут быть совершенно разными, и эти вещества по-разному действуют на наш организм и наше здоровье.

Рассмотрим свойства основных компонентов нашей пищи и укажем их пищевые источники. Начнём с жиров.

14.1. Жиры

Ну разве есть хоть кто-нибудь, кто не видел эти вредные жиры! Вон они стоят в бутылках и баночках на полках магазинов, портят нашу фигуру и здоровье. И кто их только придумал! И старается человек обезжиривать все пищевые продукты, особенно молочные, стараемся брать рыбу попостнее, салат заправляем не вредными майонезом, сметаной, маслом (упаси, Бог!), а йогуртом (обезжиренным). И не замечаем, что выплёскиваем с грязной водой ребёнка из корыта!

Для чего нам нужны жиры? Оказывается, они выполняют в организме чрезвычайно важные функции:

- из жиров образуется главное топливо для сердца и сердечной мышцы; если человек получает менее

50 г жиров в сутки, сердце начинает работать так же, как мотор без бензина;

- жиры являются единственным растворителем таких важных витаминов, как каротин, витамины А, Е, D. *Без жиров эти витамины не усваиваются!*
- жиры (липиды) входят в состав нервной ткани (максимальное количество липидов содержит мозг!) и входят совместно с белком в состав всех клеточных мембран.

Так почему же все так шарахаются от жиров?

Жиры бывают разные. Главное различие заключается в том, какие *жирные кислоты* входят в состав жиров. Именно кислоты образуются в результате гидролиза в начале усвоения любого жира и с током крови пытаются попасть в сердце. Твёрдые (на этикетках пишут *насыщенные*) кислоты в виде твёрдых сложных эфиров закупоривают сосуды, являясь одной из главных причин атеросклероза (рис. 23).



Рис. 23. Образование атеросклеротических бляшек

Такие опасные кислоты входят в состав твёрдых жиров. Вот этих жиров (говяжий, бараний, маргарин, *искусственное* топлёное масло) действительно нужно по возможности избегать!

Жидкие жиры (масла) содержат преимущественно жидкие (*ненасыщенные*) кислоты, которые, по крайней мере, не закупоривают сосуды. Лет 15 назад было обнаружено, что есть такие жидкие (ненасыщенные) кислоты, которые растворяют атеросклеротические бляшки и лечат человека! Но не бегите в ближайшую аптеку, лучше зайдите в магазин и спросите, есть ли в продаже:

тунец, сельдь, скумбрия,

причём чем жирнее, тем лучше; чем севернее плавала рыбка, тем тоже лучше.

Эта рыба содержит знаменитые сейчас *омега-3 жирные кислоты**, которые действительно целебны. Они не образуются в организме и должны входить в состав пищи. Действие этих кислот усиливается под действием таких растительных жиров (масел), как подсолнечное и оливковое. Единственный недостаток этих масел — они легко окисляются и не только теряют свои целебные качества, но и превращаются в опасные канцерогенные (вызывающие онкологические заболевания) вещества.

Когда может произойти такое чудовищное превращение? При длительном хранении на свету и в тёплом месте, а также при длительном обжаривании при высокой температуре. Поэтому и рыба, и масло должны быть свежими, а масло — холодного отжима. А когда жарите на растительном масле — следите, чтобы огонь не был слишком сильным, а температура — высокой; при запекании — те же рекомендации.

* Обозначение *омега-3* показывает место расположения двойной связи, считая от конца углеродной цепи. Подробнее см. гл. 10.4.

Но вернёмся к жирным продуктам. Из твёрдых животных жиров только один жир — свиное сало — содержит такую же целебную ненасыщенную арахидоновую кислоту. Она тоже не синтезируется в организме, а без неё не образуются некоторые гормоны, в том числе те, которые отвечают за сокращение мускулатуры.

Таким образом, жиры бывают разные. Сравните сами качество и количество жиров в хорошо известных пищевых продуктах (табл. 14).

Таблица 14

Содержание насыщенных (плохих) и полиненасыщенных (хороших) кислот в различных жирах

Пищевой продукт	Содержание жира, %	Содержание кислот, %	
		«плохих»	«хороших»
Масло сливочное	78–83	39	14,6
Маргарин	82	61,2	22,8
Куриный жир	100	31	21,6
Оливковое масло	99	11,1	10,45
Подсолнечное масло	99	10,8	63
Свиной шпик	100	38	11,8
Баранина 1 кат.	16,3	51,9	4,75
Творог	18	52,4	10,1
Майонез	67	12,5	61,8
Арахис	48	16	32
Грецкие орехи	63	11	73
Форель	2	29	40
Сельдь	12,1	25,8	20,8

Обратите внимание! Продукты растительного происхождения не только содержат больше «хороших» кислот, но и не содержат холестерина*. По происхождению!

* Холестерин встречается только в продуктах *животного* происхождения!

Кроме того, *ненасыщенные* кислоты являются *анти-оксидантами*. Это вещества, которые предупреждают окислительное разрушение клеточных мембран, предотвращая появление морщинок, солнечные ожоги и другие неприятности, которые могут произойти с кожей. А если вспомнить, что именно жидкие масла являются растворителями витаминов и способствуют их усвоению, то становится понятным, почему эти масла входят в состав косметических средств для ухода за кожей.

Сделаем вывод. Селёdochка, политая растительным маслом, кусочек натурального сливочного масла или свиного сала (всё в меру!) — не испортят, а поправят ваше здоровье. Главное, чтобы всё было свежее и натуральное.

Кроме того, жиры — обязательный компонент нашей пищи. Они являются источником энергии, которая выделяется при биохимическом окислении жирных кислот (которые образуются при гидролизе жира). Эта энергия необходима для нормальной работы сердца. Без жиров не усваиваются такие витамины, как **A, D, E, K**.

Жидкие жиры более полезны для здоровья, чем твёрдые. Но поскольку такие жиры содержат остатки непредельных кислот, они легко окисляются на воздухе и при нагревании. Окисленные жиры обладают неприятным запахом. Они опасны для здоровья!

Полностью отказаться от жиров человек не может: жиры не только улучшают аромат и вкус пищи, они, замедляя её усвоение, предупреждают появление преждевременного чувства голода. Кроме того, остатки жирных кислот входят в состав клеточных мембран.

Нежелательны в питании твёрдые, в том числе искусственные, жиры. Дело в том, что, во-первых, при гидролизе твёрдых жиров образуются преимуще-

ственно твёрдые жирные кислоты, которые труднее эмульгируются*, а значит, хуже смешиваются с кровью. Во-вторых, они труднее усваиваются. И наконец, искусственные жиры часто содержат транс-кислоты, которые имеют другое строение (см. гл. 3.1), а значит и другие свойства, например, практически не усваиваются организмом и, возможно, вызывают различные заболевания.

14.2. Углеводы

Углеводы тоже кажутся многим ужасными и опасными. Так ли это? Начнём с того, что углеводы можно условно разделить на сахара и все остальные. Сахара — это сладкие и растворимые углеводы. Например, сахар. Говорят, что сахар — белая смерть! И действительно, иногда мы делаем биохимический анализ крови, определяя «сахар крови». Но это — разный сахар. Сахар крови — это глюкоза, уровень которой должен быть постоянным. Понизился сахар крови — и человек сначала испытывает сильный голод, может потерять сознание и даже впасть в кому. Повысился сахар крови — тоже плохо, так как это может быть признаком начинающегося сахарного диабета. Для чего в крови содержится столь опасное вещество?

Дело в том, что *глюкоза — единственный источник энергии для мозга* и некоторых тканей и органов (крови, почек, зародыша...). Только мозгу в течение суток требуется 120 г глюкозы! А её практически нет в продуктах питания. Исключение составляют некоторые сладкие ягоды и фрукты (табл. 15).

* Эмульсия состоит из маленьких капелек двух жидкостей: полярной (вода) и неполярной (масло).

Таблица 15

Содержание глюкозы и фруктозы в некоторых продуктах

Вид плодов и ягод	Содержание, %	
	Глюкоза	Фруктоза
Яблоки	2,5 – 5,5	6,5 – 11,8
Груши	1,0 – 3,7	6,0 – 9,7
Абрикосы	0,1 – 3,4	0,1 – 3,4
Сливы	1,5 – 5,2	1,0 – 7,0
Вишни	3,8 – 5,2	3,3 – 4,4
Виноград	7,2 – 9,0	7,2 – 9,0
Арбуз	2,4	4,3

Где же взять глюкозу? А из других углеводов! Например, обычный сахар под действием воды образует глюкозу и фруктозу. Фруктоза, которая входит в состав арбузов, фруктов, усваивается медленнее глюкозы и не столь опасна для людей, больных диабетом. Аналогичный процесс осуществляют пчёлы, когда собирают цветочный нектар. Поэтому мёд — это сладкая смесь глюкозы и фруктозы, которая содержит натуральные примеси цветочного нектара, делающие мёд целебным.

Чистый сахар не столь полезен, особенно если в сутки вы употребляете более 50 г этого продукта. Дело в том, что сахароза практически мгновенно распадается на фруктозу и глюкозу, которая тут же впитывается в кровь. Вы выпили стакан сладкого чая (10 г сахара), и тут же в крови появилось 5 г глюкозы. А вся кровь должна содержать не более 6 г её! У здоровых людей за дело берётся инсулин, который выравнивает уровень глюкозы в крови, приводя всё в норму. Инсулин вырабатывает поджелудочная железа, и бесконтрольный приём сладкой пищи истощает эту железу, создавая предпосылки этого грозного заболевания.

Смесь глюкозы и фруктозы, полученная при гидролизе сахарозы, составляет основу мёда. Гидролиз

сахарозы происходит при её усвоении в организме. Полученная глюкоза быстро впитывается в кровь.

Сахароза — главное подслащающее вещество в нашей пище. Она и вкусна и полезна: быстро усваивается и даёт достаточно много энергии. Означает ли это, что углеводы пищи должны быть представлены в основном сахарозой? Вовсе нет! Избыточное употребление сахара приводит к повышенному содержанию глюкозы в крови, а значит, к повышенному расходу инсулина. Поэтому такая «диета» может спровоцировать диабет.

Исследования показывают, что постоянное присутствие сахара в полости рта (из-за привычки, например, сосать карамельки и леденцы) может привести к развитию кариеса (разрушения зубов), поскольку из сахара очень легко образуются органические кислоты, разрушающие зубы.

Вопрос. В результате какой реакции могут образоваться эти кислоты?

Норма потребления сахара составляет 50–70 г/сутки. В настоящее время сахар (сахарозу) заменяют другими веществами: аспартам (Е-951), цикламат (Е-952), сахарин (Е-954) и другие. Сладость этих веществ в десятки раз превышает сладость сахарозы, поэтому достаточно маленькой таблеточки, гранулы, чтобы сделать сладким стакан чая. Постоянно и в больших количествах использовать эти искусственно полученные подсластители не рекомендуется.

Сахароза входит в состав практически всех растений. Но особенно богаты этим углеводом овощи: вспомните сладкую морковь, капусту, перец. Сахарозу выделяют из сахарной свёклы, сахарного тростника.

Глюкоза образуется в зелёных частях растений в ходе фотосинтеза. А затем она в растительных клетках превращается в целлюлозу и крахмал. Что такое крахмал, наверное, все знают: белый скрипучий порошок. А вот то, что крахмал входит в состав хлеба, макарон и всего, что получают из муки — знают не все. Не все знают, что крахмал входит в состав всех орехов, семян, клубней. Дело в том, что крахмал — резервное энергетическое вещество для растений и накапливается он там, где находится будущий росток. Например, картошка, прорастающая по весне, тратит энергию крахмала на прорастание. И если кинуть её в землю, она даст жизнь новому растению и новым клубням.

Теперь вы и сами легко найдёте в магазине продукты, содержащие крахмал, даже если он не значится на этикетке. Кроме того, крахмал содержат многие овощи (табл. 16).

Таблица 16

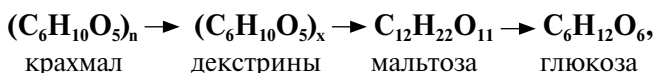
Содержание крахмала в некоторых пищевых продуктах

Продукт	Содержание крахмала, %
Рис (зерно)	62 – 68
Кукуруза (зерно)	65 – 75
Пшеница (зерно)	57 – 75
Картофель (клубни)	12 – 24

Крахмал — основной источник глюкозы в нашем организме. Для того чтобы выполнить эту задачу, он должен прореагировать с водой.

Важно отметить, что без предварительного гидролиза крахмал не усваивается организмом. Дело в том, что порошок крахмала состоит из зёрен, покрытых целлюлозной оболочкой, которая организмом не усваивается (см. ниже).

Главное отличие крахмала от сахарозы как источника глюкозы заключается в том, что гидролиз крахмала идёт ступенчато, *медленно*, глюкоза переходит в кровь маленькими порциями. Поэтому все продукты, которые содержат крахмал, варят или подвергают иной тепловой обработке, без которой крахмал не усваивается (не подвергается гидролизу). Кроме того, крахмал нерастворим в воде, а в ходе гидролиза степень полимеризации (число элементарных звеньев) уменьшается, и растворимость возрастает:



где $n > x$.

Полученная смесь декстринов, мальтозы и глюкозы называется *патокой*.

Патока — сладкая смесь, дешёвый заменитель сахара (*мальтодекстрин*). Частично гидролизированный крахмал обозначается на этикетках как «модифицированный» (изменённый) крахмал (не путать с генномодифицированными продуктами!). Это — не ГМО! Очень часто такой крахмал в качестве загустителя и влагоудерживающего вещества добавляют в колбасы, соусы и даже в сметану и мёд. Обнаружить его в этих (и других!) продуктах можно очень просто: капнуть йодной настойки. Если крахмал есть — появится *синее окрашивание*.

Таким образом, крахмала бояться не нужно. Дело в том, что энергия углеводов нужна не только мозгу, без этой энергии не усваиваются ни белки, ни жиры. Собственно на этом основано действие некоторых низкоуглеводных диет, когда в питании преобладают, скажем, белки. Но любой дисбаланс может впоследствии негативно отразиться на здоровье.

Выкидывая из диеты крахмал, люди выбрасывают из своего рациона его двойняшку — целлюлозу (клетчатку). Эти вещества образуются в растениях из глюкозы, но имеют разное строение, а значит и разные свойства. Клетчатка не усваивается организмом, так как она нерастворима в воде (степень полимеризации её многократно выше, чем у крахмала), и в организме отсутствует фермент, необходимый для гидролиза клетчатки. Но она, как вата (вата — это чистая клетчатка), поглощает все вредные вещества, которые или образуются в нашем организме, или попадают в него с пищей и водой. Кроме того, как жёсткая мочалка, она прекрасно массирует пищеварительный тракт изнутри и стимулирует пищеварительный процесс. Вот почему, когда человек жёстко ограничивает себя в углеводах, он начинает страдать запорами и прочими расстройствами.

Где же содержится это целебное вещество? В любом растении! *Целлюлоза* входит в состав любой растительной клетки. Отсюда и русское название этого вещества — *клетчатка* (cellula — клетка). Целлюлоза (клетчатка) является составной частью ваты, льна, древесины и других растений.

Кроме того, в растительной пище содержатся пищевые волокна.

Пищевые волокна — клетчатка (целлюлоза) и пектиновые вещества — играют заметную роль в физиологии питания. Суточная потребность в пищевых волокнах составляет около 25 г. Длительное время полагали, что, поскольку пищевые волокна плохо усваиваются, они не нужны. Их даже называли балластными веществами и старались очищать от них продукты питания. Но люди, лишённые длительное время клетчатки и пектиновых веществ, начинали страдать желудочно-кишечными и сердечно-сосудистыми заболеваниями. Поче-

му? Доказано, что клетчатка и пектиновые вещества имеют волокнистое строение. Жёсткие волокна этих веществ,

- *во-первых*, раздражают пищеварительный тракт, стимулируя его нормальную работу;
- *во-вторых*, эти волокна являются прекрасными адсорбентами, поглощая, связывая и выводя из организма различные вредные продукты обмена веществ и холестерин.

Уменьшение уровня холестерина в крови снижает риск сердечно-сосудистых заболеваний, появления желчных камней. Наибольшую очищающую активность проявляют *пектиновые вещества* (табл. 17).

Таблица 17

**Содержание пектиновых веществ
в овощах и фруктах**

Плоды	Содержание пектинов, %	Плоды	Содержание пектинов, %
Абрикосы	3,9 – 8,6	Перец	6,0 – 8,7
Айва	5,3 – 9,6	Помидоры	2,0 – 4,1
Баклажаны	5,2 – 8,7	Смородина:	
Груши	3,5 – 4,2	чёрная	5,9 – 10,6
Земляника	3,3 – 7,9	красная	5,5 – 12,6
Морковь	3,3 – 7,9	Тыква	2,6 – 9,3
Огурцы	5,9 – 9,4	Яблоки	4,4 – 7,5

Особенно велика связывающая способность у пектиновых веществ. Так, 1 г пектина может связывать до 420 мг стронция, в том числе *радиоактивного*. Поэтому овощи и фрукты, богатые пектинами, особенно рекомендуются людям, которые живут в экологически неблагоприятных местах. Пектиновый студень составляет основу смородинового желе, яблочной пастилы, мармелада.

В сырых и незрелых овощах пектин находится в виде соединения с клетчаткой (*протопектин*). При созревании плодов и их тепловой обработке высвобождается чистый пектин, в результате чего ткани плодов и овощей размягчаются. Часть пектина может переходить в раствор, образуя студень (*желе*). На этом основано приготовление мармелада из смородины, пастилы и зефира из яблок.

Наиболее активны целлюлоза и пектин в сыром виде, поэтому ешьте больше сырых овощей и фруктов, особенно яблок, и получайте заодно различные витамины.

14.3. Белки

Белки — основа жизни на нашей планете. Это означает, что каждое живое существо — и растения, и животные — содержат белки. У растений обычно белков очень мало, поэтому, указывая состав фруктов и ягод, их даже не упоминают. Но такие растения, как орехи, фасоль, соя, горох, пшеница (зёрна), картофель, содержат очень много белка (табл. 18).

Таблица 18

**Содержание белков, жиров, углеводов
в пищевых продуктах растительного происхождения**

Пищевой продукт	Содержание, %		
	белки	жиры	углеводы
Орехи арахис	22–30	48	13
Соя	34,9	17,3	13,5
Горох, фасоль	20,5	2,0	54,3
Картофель	2,0	0,4	16,9
Мука пшеничная, в/с	10,3	1,1	70,8
Гречка	10,8	3,2	65,2

Животные организмы, а значит и человек, отличаются от растений тем, что у них каждая клетка, каждый орган содержит белок. Фактически, каждое такое существо синтезирует белок всю свою жизнь. А из чего? Из аминокислот. А где их купить? Их можно купить, покупая белковые продукты: мясо, рыбу, яйца, молоко, сыр, творог (табл. 19).

Таблица 19

**Содержание белков, жиров, углеводов
в пищевых продуктах животного происхождения**

Пищевой продукт	Содержание, %		
	белки	жиры	углеводы
Мясо (свинина)	14,3	33,3	0,9
Рыба (сельдь)	19,1	12,1	—
Молоко	2,8	3,2	4,7
Творог	18,0	0,6	2,8
Сыр голландский	26	26,8	—
Яйца	12,7	11,5	—

Многие слышали о том, что мясо вредно, что лучше придерживаться вегетарианской диеты. Так ли это? Действительно, белки бывают разные не столько по происхождению, сколько по составу. Дело в том, что и аминокислоты бывают разные: одни из них вырабатываются в нашем организме, а другие — нет. Аминокислоты, которые не синтезируются в нашем организме, называются *незаменимыми*. Но они обязательно должны входить в состав пищи, так как без этих аминокислот *синтез белка нашего организма невозможен*.

Синтез белка идёт очень быстро: 1–2 минуты, и основа белка готова! И если хоть одна аминокислота опоздает к станку (рибосоме), белок не синтезируется, а ставшие ненужными аминокислоты окисляются и выбрасываются вон! И вот именно здесь причина того, что *избыток белков вреден*.

Дело в том, что при окислении аминокислот образуются сильно ядовитые вещества, которые отравляют организм. Отравляют настолько, что в древнем Китае существовала казнь... мясом! Человека кормили одной говядиной, и через несколько недель человек умирал в мучениях. Поэтому в сутки человек должен получать около 100 г белка, и этот белок должен содержать все незаменимые аминокислоты в необходимых соотношениях. Такие белки называются *полноценными*. Они содержатся в мясе, рыбе, молоке, яйцах, гречихе и сое.

Белки — ценный компонент пищи человека, так как они являются **ЕДИНСТВЕННЫМ источником незаменимых аминокислот**, необходимых для синтеза белков собственного организма. Кроме того, белки являются почти единственным источником азотистых соединений, из которых синтезируются другие аминокислоты, азотистые основания, нуклеотиды и другие вещества, содержащие азот.

Поэтому все молодые люди, особенно дети, обязательно должны есть каждый день продукты, содержащие **белки**. Без этих продуктов белки нашего организма не синтезируются, человек не растёт. Не развивается.

Значение белков огромно. Белки являются основой органической жизни на нашей планете. Именно из белковых молекул состоят *все клетки животных* организмов, а значит и человека. Поэтому в организме белки выполняют *пластическую* функцию, так как они являются «строительным» материалом нашего тела.

Кроме строительных белков, в организме вырабатываются особые белки — *ферменты*, которые являются катализаторами всех биохимических реакций. Ни одна биохимическая реакция невозможна без ферментов, а *любой* фермент имеет белковую основу. Таким образом, белки выполняют *каталити-*

ческую функцию. В состав многих ферментов входят витамины (см. гл. 14.4).

Белки защищают (*защитная* функция) от вредных воздействий окружающей среды: особые белки обеспечивают иммунитет организма. Защитные белки способны распознавать все инородные белки и уничтожать их, вызывая процессы отторжения.

Белки выполняют и *транспортную* функцию, например, гемоглобин крови способен переносить кислород, доставляя его всем тканям и органам.

При окислении белков в организме выделяется примерно столько же энергии, сколько и при окислении углеводов. Но энергетическая функция для белков — не главная, так как при их окислении образуются токсичные продукты, например аммиак. Поэтому в рационе белки преобладать не должны.

14.4. Витамины

Витамины — это органические вещества, которые в очень малых количествах (от 0,001 мг до 75 мг в сутки) жизненно нам необходимы.

Если эти микроскопические, невидимые невооружённым глазом, количества витаминов не будут поступать с едой каждый день, рано или поздно человек заболеет. Эта болезнь, независимо от того, какой орган будет поражён, будет называться гиповитаминоз («гипо» — означает «мало»). С недостатком витаминов в пище связаны такие заболевания, как пеллагра, бери-бери, цинга, злокачественная анемия и т. д.

Бежать в аптеку, закупать разноцветные «витамины» и есть их горстями не стоит — есть не менее опасные болезни — гипервитаминозы («гипер» означает «очень много»). Известны случаи серьёзных (вплоть

до смертельных) отравлений витаминами А и D. Так, при избытке витамина А возможны процессы ослабления костной ткани (остеопороз, ломкость костей).

Все витамины обозначаются буквами латинского алфавита А, В, С, D и т. д. В настоящее время принято называть витамины по их химической структуре: витамин В₁ — тиамин, витамин В₂ — рибофлавин, витамин С — аскорбиновая кислота и т. д.

Витамины не выполняют ни энергетические, ни пластические функции, однако *они участвуют в построении ферментов* (биологических катализаторов). Витамины — составная часть многих ферментов. Без витаминов не работает фермент, а без ферментов нет жизни.

Основным источником витаминов для человека являются продукты питания.

Все витамины подразделяются на две большие группы:

- водорастворимые, к которым относятся витамины группы В, С, Р, РР и др.
- жирорастворимые, к которым относятся витамины группы А, D, Е, К.

Гипервитаминоз вызывают жирорастворимые витамины, так как они способны накапливаться в организме. Именно поэтому их следует потреблять в строго определённых количествах. А водорастворимые витамины быстро вымываются из организма, поэтому их суточные дозы выше (табл. 20).

Таблица 20

Суточная потребность в некоторых витаминах

Витамины	Суточная норма, мг
С	60 – 100
РР	15 – 25
Е	8 – 15
А	0,5 – 2,5
D	0,0025 – 0,01

Витамин С (аскорбиновая кислота). Было показано, что витамин С помогает сохранять здоровыми зубы, кости, мышцы, кровеносные сосуды, способствует росту и восстановлению тканей, заживлению ран. Витамин С — единственный из витаминов участвует в синтезе белка коллагена, а потому повышает эластичность стенок кровеносных сосудов и, таким образом, замедляет развитие атеросклероза. Врачи рекомендуют употреблять витамин С в период эпидемий гриппа для поддержания устойчивости организма к инфекциям.

Норма потребления витамина С 60–100 мг/сутки.

Источники витамина С: свежие овощи, фрукты, зелень, квашеная капуста, цитрусовые, ягоды (чёрная смородина, плоды шиповника).

Следует помнить, что витамин С растворим в воде, поэтому вымачивание продуктов приводит к его потере. Витамин С — восстановитель (антиоксидант), а поэтому легко окисляется, он нестойк при кулинарной обработке, разрушается при хранении пищевых продуктов на свету, на воздухе, при соприкосновении с металлами, при нагревании. Если овощи, предназначенные для отваривания, опускают в холодную воду, а затем начинают нагревать, в интервале температурного оптимума (30–40 °С) ферменты, которые ускоряют процессы окисления витамина С, почти полностью разрушают его. Поэтому овощи следует опускать в кипящую воду. Отвары картофеля, капусты, яблок богатые витамином С, тоже должны использоваться в пищу.

При приготовлении зелёных салатов следует помнить о том, что зелёный лук, огурцы богаты ферментом, который ускоряет окисление витамина С. Поэтому посыпать салаты мелко нарезанной зеленью и смешивать нарезанные огурцы с помидорами следует непосредственно перед употреблением.

Для приготовления овощей и фруктов рекомендуется использовать эмалированную, стеклянную посуду, так как железо и медь ускоряют разрушение витамина С. Готовить пищу нужно в закрытой посуде, на слабом огне. Витамин С лучше сохраняется в кислой среде, добавление питьевой соды ускоряет его разрушение.

Витамин А (ретинол) обеспечивает нормальное зрение, влияет на обмен белков, на процессы роста, формирование костей, участвует в углеводном обмене, влияет на деятельность желёз внутренней секреции, повышает иммунные (защитные) функции организма.

Витамин А неустойчив, так как он представляет собой непредельные соединения и быстро окисляется, особенно на свету. Поэтому такие продукты хранят в тёмном месте и нарезают перед употреблением.

Витамин А особенно неустойчив в кислых блюдах, поэтому для сохранения витамина А не следует добавлять пищевые кислоты.

Норма потребления витамина А 1,5–2,5 мг/сутки.

Витамин А входит в состав продуктов животного происхождения: сливки молока и сливочное масло, печень, желток яиц.

Витамин А в организме человека образуется из *каротина*, но только в присутствии жира! Из одной молекулы каротина образуются две молекулы витамина А. *Каротин — вещество растительного происхождения.* Он входит в состав жёлто-зелёных овощей (моркови, тыквы, зелени и др.).

Суточная норма потребления каротина 3–5 мг.

Ежедневное употребление в пищу овощей, содержащих каротин, снижает риск раковых заболеваний на 50 %. Поэтому салаты из этих продуктов лучше готовить с растительным маслом, майонезом, сметаной.

Растительная пища, содержащая каротин, оказывает более благоприятное воздействие на организм, чем

продукты животного происхождения, содержащие готовый витамин А. Соотношение каротина и витамина А в пище должно составлять соответственно 2 : 1. При лёгком обжаривании в жире моркови каротин растворяется в жире и придает супам красивый цвет.

На усвоение витамина А и каротина влияет также степень измельчения продукта. Например, из неизмельчённой моркови усваивается лишь 5 % каротина, из натёртой — 20 %, а при добавлении сметаны, масла или майонеза усваиваемость повышается до 60 %.

Кроме того, следует помнить, что витамин Е, который содержится в растительных маслах, замедляет окисление витамина А, а гидрогенизированные жиры (маргарин), наоборот, ускоряют окисление витамина А.

Таким образом, свежие и разнообразные продукты питания могут обеспечить нас натуральными витаминами. Нужно только правильно их хранить, обрабатывать и употреблять.

В Ы В О Д Ы по главе 14

Жиры различаются по кислотному составу, который определяет их свойства. Наиболее ценными для нас являются жидкие жиры, которые являются источником энергии для нашего сердца.

Углеводы составляют основу нашей пищи, составляя до 2/3 её. Они участвуют в усвоении всех остальных компонентов пищи, снабжают организм энергией, очищают его от «шлаков» и токсинов.

Белки — это и строительный, и энергетический, и каталитический, и защитный компоненты нашего тела.

Витамины позволяют ферментам правильно выполнять свои функции, т. е. фактически являются регуляторами биохимических процессов.

Глава 15. ПИЩЕВЫЕ ДОБАВКИ

15.1. Консерванты

Слово «консерванты» — ещё одна страшилка современных потребителей. И для того чтобы продвинуть свой товар, его производитель большими буквами пишет: без консервантов! Хорошо это или плохо?

Слово «консервант» происходит от латинского слова “conservare”, что означает «сохранять». Что же в этом плохого? Но дело в том, что консерванты бывают естественными и искусственными. Последние добавляют в продукт, когда естественные консерванты по какой-либо причине отсутствуют. Например, многие продукты сохраняют при помощи обычной поваренной соли. Но при этом на куске солёного сала не пишут «без консервантов»!

Естественные консерванты появляются в продуктах питания как бы сами собой. Например, многие ягоды и фрукты содержат органические кислоты, способные уничтожать микроорганизмы, которые вызывают порчу этих продуктов. Например, к сладким огурцам или капусте мы добавляем солёную соль и квасим (солим) их. А когда вы кушаете солёные огурцы или квашеную капусту — какие они на вкус? Кислые. Это в ходе квашения (соления) выделилась молочная кислота — самый лучший естественный консервант.

Молочная кислота образуется при квашении и солении плодов и овощей, скисании молока, подъёме дрожжевого теста. Она вырабатывается микроорганизмами пищеварительного тракта и подавляет гнилостные процессы в нём. Поэтому физиолог Мечников

рекомендовал регулярно пить простоквашу и другие кисломолочные продукты, которые способствуют здоровому долголетию. Вот вам и консервант.

Естественными консервантами являются многие кислоты, которые находятся в кислых плодах и соках из них. Поэтому кислого ягодного или фруктового сока «без консерванта», в принципе, не существует. Что же имеют в виду производители соков, которые пишут это указание на упаковках? Они имеют в виду, что в этих продуктах *нет синтетических консервантов*.

Чем же отличаются естественные и синтетические консерванты? Первые созданы природой, их концентрация и состав соответствуют природному стандарту, и поэтому они не могут принести вред. Только пользу. Синтетические аналоги отличаются от них, как картина великого мастера отличается от её репродукции в журнале.

Так, лимонная кислота, которая содержится в цитрусовых и входит в состав любой живой клетки, помогает нам не только сохранять, скажем, витамин С, но и позволяет усваивать все компоненты нашей пищи. Но та же лимонная кислота (Е330), полученная синтетически, в пробирке, может нанести вред при умеренном потреблении. Это *не канцероген* (рак не вызывает!!!), но это уже — пищевая добавка, которую следует использовать так, как написано в рецепте.

Таким образом, одни и те же (с точки зрения химического состава) вещества могут иметь разные потребительские свойства в зависимости от происхождения. Натуральные (естественные) вещества образуются в продукте самопроизвольно за счёт естественных процессов. Их могут не указывать на упаковке или называть так, как они именуются: «лимонная кислота».

Если эту кислоту (или другое вещество) выделяют из растения или другого природного объекта, то этот

искусственно полученный продукт также считается натуральным, если в него не добавили не свойственных ему компонентов. Например, в молоке содержится молочный жир, который составляет основу сливок, сливочного масла. Естественных консервантов там нет. Поэтому сроки хранения натуральных сливок и сливочного масла невелики и обязательно указываются на упаковке.

Но если те же вещества или продукты сделаны химиками в лабораториях (пищевых производствах) из других соединений, то их должны обозначать буквой Е. Так в рамках Европейского сообщества принято обозначать наличие в продукте питания любых пищевых добавок, идентифицированных согласно Международной системе классификации (INS). Вреда от большинства Е никакого, но их обозначение на упаковке говорит о том, что состав продукта отличается от натурального. И чем больше этих Е на упаковке, тем менее натуральный продукт вы держите в руках.

Среди разрешённых консервантов вы найдёте и молочную кислоту (Е270), и уксусную кислоту (Е260), и обычный углекислый газ (Е290), пузырьки которого выделяются в любой газировке. Кстати, этот газ мы выдыхаем: он образуется внутри нас. Теперь вы понимаете, что, во-первых, не так страшен Е, как его малюют. А во-вторых, если на кисломолочном продукте написано Е270, то это, по крайней мере, не натуральный продукт.

Уксусная кислота, разбавленный раствор которой называется «уксус», тоже бывает разной. Наиболее полезный уксус получают брожением натуральных соков. Называется такой уксус «винный уксус» или «яблочный уксус». И на бутылочке не должно быть Е260. А вот столовый уксус вполне может содержать такую маркировку (Е260). И спокойно добавляйте

этот раствор в те блюда, в которых он значится по рецептуре.

Но *уксусная кислота* (60–70 %-ная) может использоваться в пищу только после разбавления! Такая концентрированная *уксусная кислота* (*уксусная эссенция*) используется только при консервировании и должна храниться так, чтобы её не взял в руки ребёнок или другой человек. ***Концентрированная уксусная кислота может убить человека!***

Таким образом, одно и то же вещество, но разного происхождения или разной концентрации, может быть весьма полезным, а может быть смертельно опасным. Ибо, как сказал Парацельс*: *«Всё есть яд, и ничто не лишено ядовитости. Одна только доза делает яд незаметным».*

15.2. Антиоксиданты

Среди всех пищевых добавок некоторые эксперты выделяют консерванты и антиоксиданты, считая их особенно опасными. Больше всех досталось лимонной кислоте (Е330), которую некоторые эксперты считают канцерогенной (может вызывать рак!). А вот многие косметологи прославляют фруктовые кислоты, которые омолаживают кожу. И, как было сказано выше, та-

* **Парацельс** — Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493–1541) — немецкий врач и естествоиспытатель. Основатель *ятрохимии*. Выдвинул положение о гармонии химических функций организма и болезнях как нарушении этой гармонии. Ввёл в медицинскую практику употребление препаратов ртути, сурьмы, меди, железа, мышьяка; применял лекарства, выделенные из растений, развил представления о дозировке лекарств. В 1537 г. получил перегонкой концентрированную уксусную кислоту.

кие кислоты являются естественными консервантами соков и самих плодов.

Так кто же прав? Прав Парацельс.

Антиоксиданты — это вещества, которые способны легко окисляться, и поэтому они предохраняют от окисления наши клеточные структуры. Многочисленные исследования показывают, что многие заболевания, процессы старения начинаются именно с окислительного повреждения наших клеток. Так что антиоксиданты нам жизненно необходимы. И в первую очередь те, которые входят в состав природных (натуральных) продуктов питания.

Важнейшим, всем известным антиоксидантом является витамин С (аскорбиновая кислота). Способность витамина С легко окисляться позволяет использовать его в качестве антиоксиданта при изготовлении мясных полуфабрикатов (для предотвращения окисления и побурения мяса), для предотвращения окисления липидов рыбы, для стабилизации молока, маргарина, майонеза.

Антиоксидантом является и жирорастворимый витамин А. Как антиоксидант, витамин А препятствует канцерогенному действию бенз-а-пирена (он содержится в любой обугленной корочке), подавляет мутации, уменьшает вредное воздействие УФ-лучей, радиации.

Антиоксидантами являются и многие фруктовые кислоты, в том числе лимонная кислота. Она входит в состав любой клеточки нашего организма. Именно она совместно с семью другими кислотами ускоряет окислительные процессы обмена веществ, в результате которых

- усваиваются компоненты нашей пищи;
- обезвреживаются и выводятся из организма различные токсины (яды);
- выделяется и запасается биологическая энергия, которая необходима нам для существования.

Поэтому нам очень часто хочется «кисленького», а во время болезни наилучшее питьё — кисленький морс из натуральных ягод. Вот там изобилие фруктовых кислот, природных антиоксидантов. Смотрите только, чтобы на упаковке не было обозначения Е.

Антиоксиданты обозначаются Е300—Е399. Особо опасных веществ среди них нет, хотя многие эксперты считают таковыми производные многих витаминов, так как их передозировка может привести к нежелательным последствиям. Помните? *«Одна только доза делает яд незаметным»*.

Почему же их считают вредными?

Потому что **они получены искусственно**, и их дозу в продуктах питания устанавливает человек, а не природа!

15.3. Эмульгаторы

Знаете ли Вы, что первая пища человека — молоко — приготовленная заботливой Природой эмульсия. А эмульсия — это смесь двух жидкостей, которые (вот парадокс!) не могут смешиваться друг с другом. Например, вода и масло. Для перемешивания нужен помощник — эмульгатор. В молоке такими веществами являются лецитин и некоторые белки молока. Искусственно полученный лецитин обозначается Е322, т. е. он «по совместительству» ещё и антиоксидант!

Лецитин был впервые выделен из яичного желтка, поэтому желтки яиц часто используют для приготовления различных соусов (майонез), кондитерских кремов и приправ.

Эмульгаторы обозначаются как Е450—Е499 и Е1000. Большинство из них — искусственно полученные вещества, но шарахаться от них не следует, поскольку

они получаются из пищевых кислот: уксусной, лимонной, винной, молочной, сорбиновой (последняя входит в состав рябины) или сахарозы.

Так для чего нужны эмульгаторы? Они помогают маслу перейти в измельчённое состояние, а в таком состоянии отдельные капельки не видны и продукт (майонез, молоко, сливочное масло) становится однородным, не расслаивается. Кроме того, такие измельчённые компоненты лучше усваиваются. Но нет в мире совершенства! Измельчённые продукты и быстрее портятся. Поэтому, если продукт содержит эмульгатор, нужно строго соблюдать условия и сроки хранения его.

15.4. Красители

Нам нравится, когда кондитерские изделия ярко и красиво окрашены. Но хорошо ли это? Скорее нет, чем да. Дело в том, что природные красители очень неустойчивы и, для того чтобы окрасить продукт во что-то яркое, приходится использовать синтетические вещества. Многие из них опасны для здоровья. Наиболее опасными считаются **E121** и **E123** (амарант) — красного цвета. Примерно половина опасных и подозрительных веществ — искусственно полученные красители.

Значит, слишком ярко окрашенные (недаром говорят — «ядовитый» цвет!) продукты питания должны быть тщательно изучены на предмет нежелательных веществ.

Глава 16. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС). ПОЛИМЕРЫ

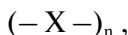
16.1. Понятие о полимерах

Высокомолекулярные соединения (ВМС) — это вещества с очень большой молекулярной массой, обычно она превышает 10 000.

Вопрос. Какие неорганические вещества можно отнести к ВМС?

Например, силикагель, некоторые алюмосиликаты являются неорганическими ВМС. К органическим ВМС можно отнести белки, натуральный каучук, целлюлозу, крахмал. Но все эти соединения, кроме белков, следует отнести и к полимерам.

Полимеры — это вещества, длинные молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев:



где: **X** — элементарное звено полимера, а **n** — число таких звеньев (степень полимеризации).

ЗАДАНИЕ 16.1. Составить формулы полимеров, о которых шла речь в данном пособии.

Названия этих веществ вы увидите ниже, например каучук, крахмал, полиэтилен, вискоза. Рассмотрим свойства и применение этих и других полимеров.

16.2. Классификация полимеров.

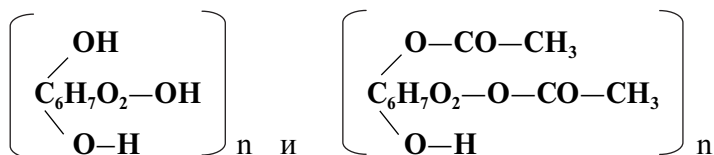
Способы получения

Полимеры могут быть природными, искусственными и синтетическими.

Натуральные полимеры синтезировала сама природа. Они составляют основу окружающего нас мира живых существ. Клетчатка (целлюлоза) составляет основу клеток всех растений, крахмал запасают те же растения в качестве источника энергии. Без белковых молекул вообще невозможна сама жизнь. Кроме этих важнейших полимеров в природе встречаются и другие «длинные» молекулы: каучук, пектин, гликоген и др. Всё это — природные полимеры.

Если природный полимер подвергнуть химической обработке, то можно получить *искусственный* полимер. Например, если натуральный каучук обработать серой, получается искусственный полимер — резина.

Чаще всего исходным природным полимером для получения искусственных полимеров служит целлюлоза. Смысл химической обработки заключается в том, чтобы очистить целлюлозу от примесей и перевести её в растворимое состояние. Так, целлюлоза не растворяется ни в воде, ни в ацетоне. Но сложный эфир целлюлозы (диацетат целлюлозы) хорошо растворим в ацетоне. Если полученный раствор выпустить через тончайшие отверстия (фильтры) в шахту с горячим воздухом, то ацетон испаряется и получают нити — *ацетатный шёлк*. Если тот же раствор пропускать через щель, получается плёнка (киноплёнка). В этом случае составы исходного и конечного полимеров отличаются друг от друга:



Если целлюлозу растворять при помощи сероуглерода, то из полученного раствора *вискозы* выделится полимер того же состава, что и исходный, только полимерные цепи будут у него короче (рис. 24).

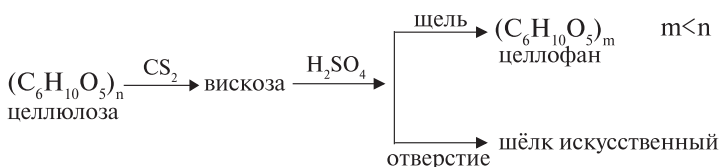
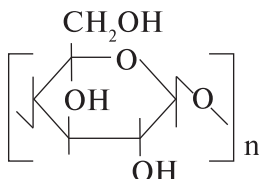


Рис. 24. Схема получения искусственных полимеров

Так получают нити (вискозный шёлк) и прозрачную, хрустящую, блестящую плёнку (*целлофан*).

Вопрос. Как при помощи ацетона различить ацетатный и вискозный шёлк?

Целлюлоза, вискозный шёлк, целлофан имеют одинаковое элементарное звено:

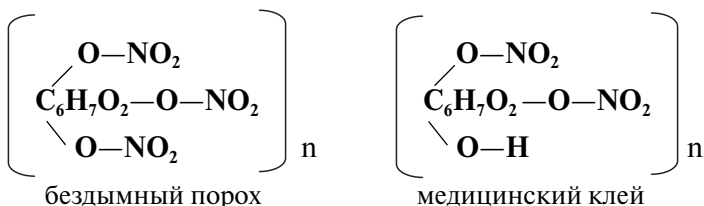


Но у целлюлозы «n» больше. В результате: механическая прочность целлофана, особенно во влажном состоя-

нии, мала. В данном случае составы исходного и полученного полимера — одинаковы, а свойства разные.

Целлофан — это хрустящий, блестящий прозрачный материал. Он легко пропускает воду, но совершенно не пропускает жиры. Для повышения водостойкости целлофан лакируют, т. е. покрывают эфирами целлюлозы. Свойства этих эфиров зависят как от состава, так и от числа замещённых ОН-групп.

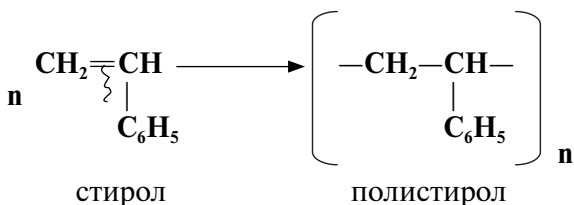
Так, раствор **динитрат**целлюлозы используется в качестве медицинского клея, а **тринитрат**целлюлоза входит в состав взрывчатых веществ (пироксилин, бездымный порох):



Впрочем, все нитраты целлюлозы — горючие вещества, а ацетаты целлюлозы — негорючие.

Полиэтилен является *синтетическим* полимером. Такие полимеры в настоящее время получили наибольшее распространение. Они синтезируются из алкенов, спиртов, кислот и других веществ. В этом случае исходные вещества *не являются* полимерами!

Основными способами получения синтетических полимеров являются реакции *полимеризации*:

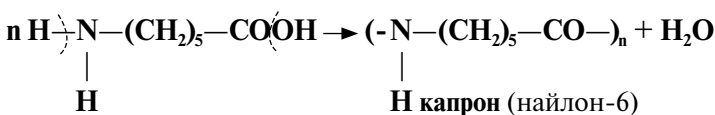


В реакции полимеризации из тысяч молекул мономеров образуется одна большая молекула полимера, состав которого совпадает с составом мономера. В таких реакциях нет побочных продуктов!

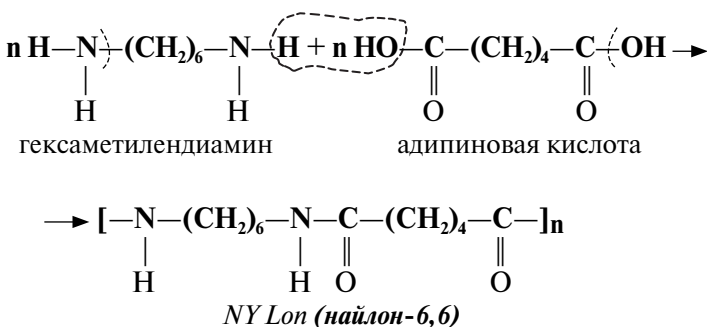
ЗАДАНИЕ 16.2. Составьте уравнения реакций полимеризации этилена, пропилена, бутадиена, хлорвинила. Назовите полученные полимеры.

Другим способом получения синтетических полимеров является реакция *поликонденсации*. В таких реакциях выделяются побочные продукты: NH_3 , H_2O и др.

Примеры реакции поликонденсации:



или *сополиконденсации*:



Название последнего полимера происходит от названий городов, в которых в 30-е годы прошлого сто-

летия работал *Карозерс** — создатель первых полиамидных волокон: Нью-Йорк и Лондон.

Реакция поликонденсации происходит при образовании крахмала, целлюлозы из моносахаридов, а также белков из аминокислот (сополиконденсация).

При помощи реакций полимеризации и поликонденсации можно получить самые разнообразные по внешнему виду и свойствам полимеры. Изменяя состав и строение исходных мономеров, можно получать полимеры с заранее заданными свойствами.

ЗАДАНИЕ 16.3. Найдите образцы ваты, крахмала, целлофана, полиэтилена. Сравните их внешний вид, попробуйте ответить на вопрос: почему так различаются свойства этих веществ? К какому типу полимеров — природный, искусственный, синтетический — относится каждый из этих полимеров?

16.3. Свойства и применение полимеров

Свойства полимеров любого типа зависят:

- от строения элементарного звена,
- от степени полимеризации,
- от строения полимерной цепи.

Некоторые из этих факторов будут рассмотрены ниже.

* **КАРОЗЕРС Уоллес Хьюм** (27.04.1896–29.04.1937) — американский химик. С 1929 г. разрабатывал методы поликонденсации гликолей или диаминов с дикарбоновыми кислотами, которые привели к созданию (1936) метода синтеза первого полиамида, на основе которого было организовано (1939) производство первого синтетического волокна — нейлона.

По строению цепи полимеры делят на: линейные, разветвлённые, пространственные (сетчатые) и другие (рис. 25).

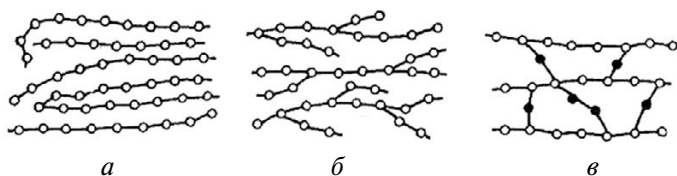


Рис. 25. Строение молекул полимеров:
а — линейная, б — разветвлённая, в — сетчатая

Например, установлено, что крахмал состоит из двух фракций: линейной и разветвленной.

Линейная фракция крахмала называется «амилоза». Она способна скручиваться в спираль, витки которой удерживаются водородными связями (рис. 26).

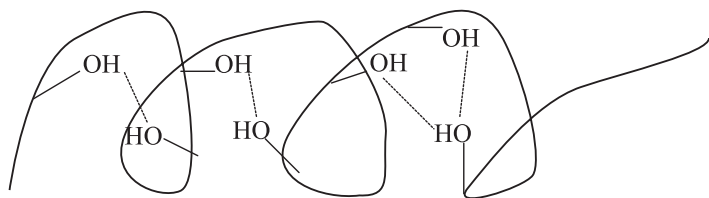


Рис. 26. Схема строения спирали амилозы

В спиралевидные молекулы амилозы могут *на холоду* затягиваться молекулы иода, причём чем длиннее молекула амилозы, тем больше иода затягивается, тем интенсивнее окрашивание. Поэтому амилоза даёт знаменитую реакцию с йодом — синюю окраску.

Амилопектин (тоже крахмал!) имеет разветвлённое строение (рис. 27).

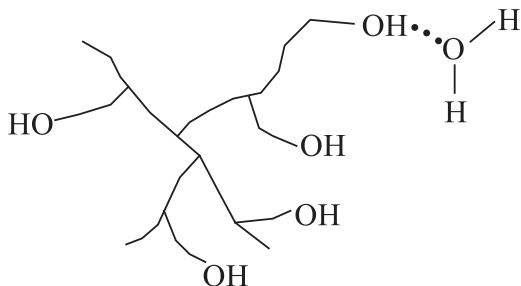


Рис. 27. Схема строения амилопектина

В результате: *амилоза* (одна составная часть крахмала) плохо растворима в воде (водородные связи образуются внутри её молекулы), а *амилопектин* (другая составная часть крахмала) за счёт водородных связей способен связывать до 300 % (!) влаги.

Целлюлозу из-за многочисленных водородных связей, которые образуются между полимерными цепями, можно отнести к сетчатым полимерам. И хотя и у крахмала, и у целлюлозы элементарным звеном является остаток глюкозы, отношение к воде у этих веществ различно: крахмал частично растворяется в горячей воде, целлюлоза совершенно нерастворима в воде.

Синтетические *полимеры линейного и разветвленного строения*, как правило, растворяются в подходящих растворителях, легко плавятся и застывают. Процессы плавления и отвердевания можно проводить многократно. Это свойство пластмасс называется **термопластичностью**, и его следует учитывать на практике. Так, если в стаканчики из полиэтилена или полистирола налить очень горячую воду, то они потеряют свою форму. На таких предметах стоит маркировка «Для холодных продуктов».

Сетчатые полимеры нерастворимые и неплавкие. Часто именно при плавлении происходят реакции,

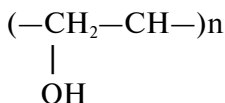
в результате которых между полимерными цепями возникают дополнительные связи, делающие структуру сетчатой, жёсткой. Такие полимеры отличаются высокой прочностью, необратимо застывают, расплавить их невозможно (это свойство называется **терморективностью**). К таким полимерам относятся: фенол-формальдегидные смолы, мочевиноформальдегидные смолы. На их основе получают гигиенические покрытия для кухонной мебели, ручки для кухонной утвари, посуды и другие.

Вопрос. К каким полимерам относятся натуральный каучук и резина, полученная из него? Из какого полимера можно получить резиновый клей? Сделать шины?

Свойства полимеров, предметов получаемых из них, зависят от формы выпуска. Уже упоминалось, что из вискозы можно получить *нить* и *плёнку*. Свойства того и другого различны. Кроме того, из полимерной крошки можно получить *клей*, *пластмассу*, *пенопласт* и другие изделия.

Важнейшими потребительскими свойствами полимеров, которые используются для упаковки, является их *водопроницаемость* и *жиропроницаемость*. Зависимость этих свойств полимера от его химического строения вполне определённая: чем полярнее плёнка, чем больше в составе её макромолекул гидроксогрупп (**ОН**), тем выше её водопроницаемость и ниже жиропроницаемость.

Так, поливиниловый спирт, «щедро усыпанный» гидроксогруппами

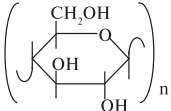


растворяется в воде, и из него можно делать *растворимые* упаковки для лекарственных форм, стиральных порошков.

Вопрос. Какая из плёнок — целлофан или полиэтилен — имеет большую водопроницаемость? Жиропроницаемость? Почему? Свой ответ сверьте с табл. 21.

Таблица 21

Свойства некоторых полимерных плёнок

Плёнка	Состав элементарного звена	Водопроницаемость	Жиропроницаемость
Целлофан	 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array} \right)_n$	250 – 400	500
Полиэтилен низкого давления ПЭНП	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	4 – 5	0,1 – 0,3
Полиэтилен высокого давления ПЭВП	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	8 – 10	0,1 – 0,3
Полипропилен	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	8 – 10	24
Полихлорвинил (ПХВ)	$(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$	8 – 12	500
Полистирол	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	7 – 10	24
Полиамид	$(-\text{NH}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{CO}-)_n$	20 – 30	500
Лавсан	$(-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)_n$	7 – 15	500

При этом учтите, что водопроницаемость дана в условных единицах и измерена при одинаковых условиях по истечении 24 часов после начала эксперимента: чем больше цифра, тем большее количество воды проникает сквозь пленку. Жиропроницаемость выражена при помощи промежутка времени, по истечении которого на обратной стороне плёнки появится жир. Таким образом, в этом случае чем больше цифра, тем хуже жир проникает сквозь плёнку.

Вопрос. Какие ещё полимерные плёнки обладают высокой *жиропроницаемостью* (см. табл. 21)?

Легко заметить, что наибольшую водопроницаемость имеют полимеры, содержащие функциональные группы, которые могут образовывать водородные связи с молекулами воды. Кроме того, наличие полярных групп и связей ($C=O$, $C-Cl$, $C-O-$ и т. д.) снижает сродство плёнки к жиру, а значит и жиропроницаемость. Поэтому лавсан, ПВХ и целлофан имеют низкую жиропроницаемость и могут использоваться для хранения жирных продуктов. При хранении подобных продуктов в полиэтиленовых пакетах уже через 20–30 минут (особенно в тёплом месте) вся поверхность пакета замасливается. В тонком слое выступившего жира идут процессы окисления, жир внутри пакета приобретает неприятный вкус и запах. Поэтому **в полиэтиленовых пакетах жиры и жирные продукты хранить не рекомендуется!**

Таким же образом учитывают и водопроницаемость плёнок. Так, для хранения гигроскопичных продуктов (соль, сахар, мука) используют плёнки с низкой водопроницаемостью. Но эти же плёнки мало пригодны в том случае, когда при хранении продукта выделяет-

ся влага, например при хранении хлеба или овощей, фруктов. В этом случае избыток влаги, скапливающейся внутри пакета, провоцирует гниение продукта.

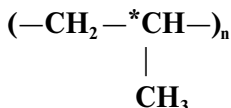
Рассмотрим свойства некоторых упаковочных материалов.

Целлофан. Это дешёвый и гигиеничный материал (целлофановые плёнки не пропускают микроорганизмы). Большим недостатком является его низкая прочность, особенно во влажном состоянии. Он не только «расползается» под действием влаги, но и после высушивания становится хрупким, легко ломается. Дело в том, что в процессе производства целлофан для смягчения обрабатывается глицерином, который смывается водой. Используется для упаковки цветочных букетов, лёгких и дешёвых кондитерских изделий, которые не боятся воды. Для упаковки предметов, которые нужно хранить долго, не пригоден. Если хотите посмотреть на целлофан, возьмите подарочную коробку конфет или упаковку с чаем. Внешняя оболочка сделана из тонкого целлофана.

Полиэтилен. Этот полимер используется для получения упаковок влажных или, наоборот, сухих, гигроскопичных продуктов. Его нельзя использовать для хранения пахучих продуктов и соков: он пропускает кислород и ультрафиолетовые лучи, которые разрушают витамины. Полиэтилен часто используют в сочетании с бумагой и фольгой, что повышает прочность и красочность упаковки.

Очень часто полиэтиленовые пакетики (мягкие, не хрустящие) неправильно называют «целлофановыми» и упаковывают в них любые пищевые продукты. Помните: в таких пакетиках жирные продукты хранить нельзя! А в целлофановых — можно и нужно. А вот «мокрые» продукты в целлофане — нельзя.

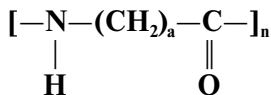
Полипропилен. Этот полимер и изделия из него по многим свойствам похожи на полиэтилен. Соответственно, похоже и его применение. Но в макромолекуле полипропилена имеется третичный атом углерода (*):



Из-за этого быстрее идут процессы окисления и старения полимера. Он со временем становится более жёстким и хрупким. Преимуществом полипропилена является то, что он более прочен, чем полиэтилен, и из него делают более тонкие плёнки, а также пакеты для массивных грузов. Он более термостоек: выдерживает нагревание до 140–160 °С, т. е. в упаковке из полипропилена можно замораживать, стерилизовать и разогревать пищевые продукты.

Лавсан. Это очень прочная плёнка, имеющая высокую теплостойкость и хорошие защитные свойства: низкая водо- и газопроницаемость, высокая жиростойкость. Плёнки прозрачны, имеют красивый блеск, слегка шуршат, очень прочные (такой пакетик трудно разорвать). Широкий температурный интервал эксплуатации, от –200 до +255 °С, позволяет использовать лавсановые плёнки для упаковки быстрозамороженных (например, жидким азотом) продуктов. Эти продукты можно разогревать и стерилизовать, не снимая упаковки. Из него делают пакеты («рукава») для запекания пищевых продуктов. Лавсановые плёнки применяются для упаковки мясомолочных продуктов, предназначенных для длительного хранения. Недостаток — высокая стоимость.

Полиамидные плёнки имеют широкий спектр действия, в зависимости от величины «а»:



Чем больше «а», т. е. чем длиннее метиленовая цепь (CH₂), тем выше влагостойкость и ниже жиростойкость плёнки. Но даже полиамид-12 (у которого а=11) имеет жиростойкость намного большую, нежели у полиэтилена. Поэтому полиамидные плёнки применяются для хранения самых разнообразных продуктов: жиров, колбас (в виде оболочек), мороженого мяса и рыбы. Высокая термостойкость этих плёнок позволяет разогревать и стерилизовать продукт, не снимая упаковки и даже... выпекать в ней хлеб.

Лавсан и полиамиды составляют основу синтетических волокон (см. гл. 16.4).

Таким образом, состав и строение макромолекул полимеров оказывает существенное влияние на их потребительские и прочие свойства.

Зная некоторые свойства полимеров, можно научиться их распознавать, а значит, правильно использовать. В табл. 22 приведены некоторые свойства важнейших полимерных плёнок, которые позволяют их идентифицировать.

Таблица 22

Свойства некоторых полимерных плёнок и волокон

Плёнка	Прочность	Отношение к огню	Отношение к растворителям
Полиэтилен	Прочен	Горит, пламя окрашивается в синеватый цвет; запах парафина	Не растворяется

Поли- стирол	Хрупок	Горит, коптит, вытягивается нитьями. Запах цветов	Растворяется в бензоле
ПХВ, саран	Прочен	Вне пламени не горит. Запах хлороводорода	Не растворя- ется
Целло- фан	Непрочен в мокром виде	Хорошо горит, запах бумаги	Не растворя- ется
Лавсан	Очень прочен	Вне пламени не горит. образу- ет твёрдый комок. Резкий запах.	Растворяется в дихлорэтане
Поли- амид	Очень прочен	Плохо горит. Об- разует твёрдый комки. Неприят- ный запах	Растворяется в муравьиной кислоте

В быту широко используют не только плёнки, но и полимерную посуду, тару, пластмассовые изделия. Они дешёвы, легки, легко формуются и, самое главное, химически и биологически инертны. Поэтому пища, сохраняемая в такой таре, дольше не портится, в ней не разрушаются витамины. Особенно часто используются изделия из полиэтилена, полистирола, ПХВ.

Так, *полистирол* используется для создания корпусов холодильников, кухонной аппаратуры и одноразовой посуды. Из него делают стаканчики, так как эта посуда дешевле и гигиеничнее бумажной. При использовании этих изделий надо знать, что полистирол, как и полипропилен, на свету быстро стареет: желтеет и трескается.

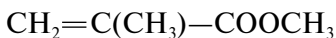
Вопрос. Что общего в строении полистирола и полипропилена?

Полистирол имеет низкую термостойкость: уже при температуре 60–80 °С он деформируется. Легко адсорбирует жиры (почему?), поэтому его нелегко отмыть от жировых пятен. Эти недостатки уменьшаются при получении сополимеров, введением пластификаторов (вещества, которых вводят в состав полимерных материалов для придания эластичности и пластичности), антиоксидантов (веществ, которые задерживают процессы окисления). Так получают *ударопрочный полистирол*.

Из полистирола делают пенопласты, которые применяют для перемещения хрупких предметов, теплоизоляции, подвесных потолков.

Все виды искусственной кожи, обивочные материалы для мебели, кресел, которые устанавливаются на транспорте, крупногабаритную тару для бутылок и другой продукции делают из ПХВ. Это довольно «коварный» полимер, поскольку при разложении выделяет ядовитый мономер винилхлорид, и ПХВ не предназначен для длительного хранения пищевых продуктов. Кроме того, при его сжигании выделяются крайне токсичные продукты сгорания, в том числе диоксин — генетический яд.

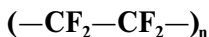
В заключение следует упомянуть про органическое стекло (плексиглас), которое получают из метилметакрилата — метилового эфира непереломной акриловой кислоты:



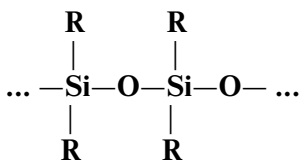
Это прозрачный, прочный и, самое главное, небьющийся материал, им сейчас заменяют неорганическое стекло там, где это возможно. Исходя из этой кислоты получают акриловые краски, заменитель шерсти — полиакрилонитрил:



В последнее время широкое применение получили антиадгезионные (антипригарные) покрытия. *Адгезия — процесс слипания двух тел, поверхностей.* Следовательно, такие покрытия предупреждают прилипание, пригорание пищи к поверхности посуды. Такое покрытие должно быть неполярным, чтобы пища не смачивала это покрытие. Указанные покрытия делают из фторопластов (*тефлона*):



и кремнийорганических полимеров:



Иногда такие покрытия выдерживают нагревание до 250 °С, но выше — разлагаются. Очень часто они имеют невысокую механическую прочность и сравнительно легко удаляются при помощи абразивных средств. Поэтому при использовании посуды с тефлоновым покрытием нельзя перегревать её, удалять остатки пищи металлическими щётками, абразивными порошками.

Полимеры, несомненно, позволяют сохранить продукты питания, получить красивую и прочную одежду. Однако они сильно загрязняют окружающую среду, так как не разрушаются микроорганизмами, не гниют, могут сохраняться десятилетиями. Чтобы этого избежать, в качестве сополимера в состав некоторых полимеров вводят углекислый газ. Такие карбонатные

звенья в макромолекуле повышают чувствительность полимера к свету, и он довольно быстро разлагается. Разрабатываются и другие способы решения этой сложной экологической проблемы.

16.4. Волокна и ткани

Прошли те времена, когда человек одевался и обувался исключительно в натуральные материалы: льняные и шёлковые ткани, шкуры животных, из которых шили шубы, делали обувь. Сейчас с трудом можно найти одежду и обувь, которой не коснулась «рука химии»*.

Так из чего делается современная одежда и обувь? Основой многих видов одежды и обуви является ткань, а основу ткани составляют волокна.

Волокна — это высокомолекулярные соединения, представляющие собой прочные нити, которые используются в производстве тканей и других изделий.

По происхождению волокна делятся на натуральные и химические. Основу натуральных волокон составляют природные высокомолекулярные соединения (ВМС).

Вопросы. Что такое ВМС? Какие вам известны натуральные ВМС?

Натуральные волокна можно разделить на растительные, животные. *Животные волокна* — это волокна *белкового* происхождения: шерсть и шёлк. *Растительные волокна* являются *целлюлозными* волокнами, так как основным химическим веществом таких волокон является полисахарид целлюлоза.

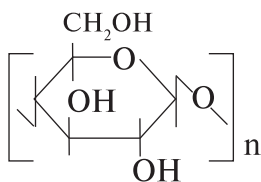
* «Широко простирает химия руки свои в дела человеческие». (М. В. Ломоносов)

Наибольшее распространение имеет хлопок, который скрывается под красивым и модным названием «коттон». Его получают из семян растения хлопчатника (в переводе с латыни обозначает «дерево, дающее волокно») (рис. 28).



Рис. 28. Растение хлопок, хлопковое волокно и изделия из хлопка

Хлопок содержит до 96,5 % целлюлозы



где $n = 10\text{--}15$ тыс.

Наличие многочисленных ОН-групп в молекуле целлюлозы обуславливает высокую *гигроскопичность* хлопка, которая составляет 7–8 %.

Всё волокно хлопка пронизано порами различного размера, в результате общая поверхность хлопка составляет до 100 м^2 на грамм волокна, что сопоставимо с площадью поверхности кожи животных и человека. Именно через поры влага и воздух проникают в волокно, и именно поэтому мы чувствуем себя комфортно в одежде из хлопка даже в жару.

Хлопчатобумажные ткани (х/б) являются самыми распространёнными. Это объясняется наличием у них хороших эксплуатационных свойств: высокая прочность на разрыв, небольшой вес (ткани лёгкие),

устойчивость к износу, термостойкость; хлопчатобумажные ткани отличаются необходимыми санитарно-гигиеническими свойствами (гигроскопичность, воздухопроницаемость).

Меньшее распространение имеют льняные ткани, которые содержат волокна, добываемые из растения лён (рис. 29).



Рис. 29. Растение лён, льняное волокно и изделия из него

Льняное волокно более прочное и гигроскопичное, чем хлопковое, но более грубое.

Животные волокна — это волокна *белкового* происхождения: шерсть и шёлк.

К *шерсти* относят волосяной покров ряда животных: овец, кроликов, верблюдов, ангорской козы и др. Наибольшее значение имеет овечья шерсть.

Химическую основу шерстяного волокна составляет белок кератин. Шерстяное волокно (волосы) имеет сложное строение, похожее на колос (рис. 30).

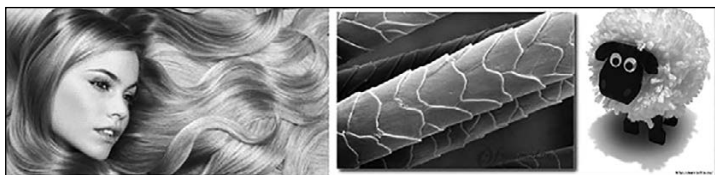


Рис. 30. Строение шерстяного волокна

Между чешуйками шерстяного волокна задерживается воздух, поэтому шерстяные и меховые изделия прекрасно сохраняют тепло.

Особенностью структуры шерсти является то, что поверхностный чешуйчатый слой «колоса» гидрофобен, а внутренние слои гидрофильны. В целом шерсть гидрофильна, в стандартных условиях шерсть поглощает 15–16 % влаги (хлопок — 8 %). В результате масса шерстяных изделий увеличивается в несколько раз.

С поглощением воды связана скорость сушки изделий: так, шерстяные изделия высушиваются в 5 раз медленнее, чем нейлоновые. Влажность волокна способствует понижению его прочности, вызванному ослаблением ионных связей между ионами —COO^- и —NH_3^+ и разрывом водородных связей между цепями кератина. Изделия из шерстяных волокон редко подвергаются стирке, так как они легко поддаются усадке и форма их с трудом восстанавливается.

Особенно сильно шерсть разрушается под действием щёлочи, даже в очень слабых растворах шерсть быстро растворяется. Поэтому щелочные моющие средства для неё непригодны (см. гл. 17).

По сравнению с хлопчатобумажными и льняными тканями они обладают рядом преимуществ: хорошей теплозащитностью и воздухопроницаемостью, малой сминаемостью и загрязняемостью, медленной намокаемостью, пластичностью и т. д.

Натуральный шёлк вырабатывается гусеницей тутового шелкопряда. По химическому составу он относится к белковым веществам неоднородного состава: он состоит из 70–80 % белка — *фибрина* и 20–30 % шёлкового клея серицина. **Натуральный шёлк** устойчив к действию света и погоды по сравнению с другими

волокнами. Фиброин не растворяется в воде, но она вызывает его набухание (он поглощает ~ 11 % влаги). Фиброин тоже разрушается под действием щёлочи. Очень дорогое волокно, но из него получают очень красивые ткани.

Искусственные волокна получают путём обработки природного полимера целлюлозы химическими реагентами. Для получения таких волокон используют в основном *древесную целлюлозу* (может быть также использована целлюлоза из хлопкового пуха, соломы, камыша, бамбука — любого растения).

Вискозное волокно (*вискоза*) — самое натуральное из всех химических волокон. В зависимости от назначения вискоза изготавливается с блестящей или матовой поверхностью. Вискозной ткани можно придать характер «шёлка», «хлопка» или «шерсти», изменяя блеск, тонкость и придавая извитость волокнам. Утолщённые нити могут придать вискозному полотну вид льняного.

Сейчас практически во все хлопчатобумажные ткани и трикотаж в целях экономии хлопка добавляют до 10–20 % вискозного волокна. Такие ткани сохраняют многие свойства хлопковых. Это бельевые и сорочечные ткани, трикотаж.

Вискозные волокна используют также в смесях с шерстью, их добавляют к синтетическим тканям для улучшения санитарно-гигиенических свойств изделий.

Синтетические волокна формируют из синтетических полимеров, полученных в результате химического синтеза, т. е. в результате реакций полимеризации или поликонденсации.

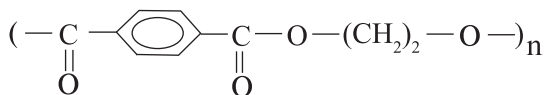
Синтетические волокна имеют важные **преимущества** перед природными, натуральными волокнами:

они обладают повышенной прочностью, эластичностью, устойчивостью к износу и усадке, меньшей сминаемостью. В настоящее время появилась возможность создавать *волокна с заранее заданными свойствами*. Исследование строения макромолекулы полимера позволяет предсказать её свойства. Поэтому, анализируя желаемые свойства будущего волокна, можно предсказать, какое строение должен иметь данный полимер. Дело за малым: разработать технологию его синтеза. В настоящее время получены волокна с бактерицидными свойствами, с заданной прочностью, гигроскопичностью и другими полезными свойствами.

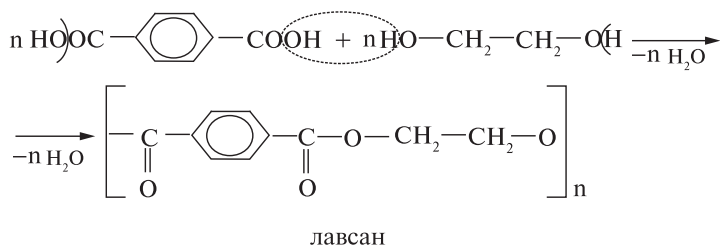
Недостаток синтетических волокон — низкая гигроскопичность, которая составляет $\sim 0,4 \%$. Поэтому так некомфортно мы себя чувствуем летом в одежде из синтетики, и обычно синтетические волокна используют в смеси с натуральными волокнами.

Синтетические волокна используют в смеси с натуральными волокнами для придания им определённых свойств (прочности, несминаемости, устойчивости к истиранию и т. д.).

К *полиэфирным* волокнам (на этикетках пишут «полиэстер») относится **лавсан** — полиэтиленгликоль-терефталат:



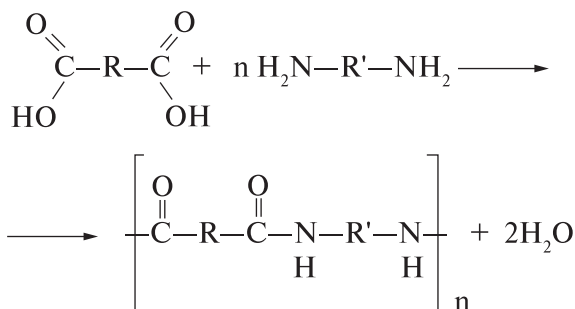
Он образуется в результате реакции поликонденсации терефталевой кислоты с этиленгликолем. Это сырьё для производства волокна *лавсан*:



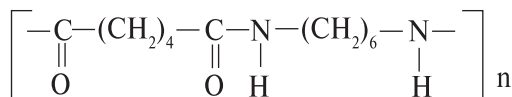
Волокно **лавсан*** относится к группе полиэфирных волокон. Это волокно отличает прочность и несминаемость, отсутствие усадки и растяжения. Его используют в тканях военного ассортимента в смесях с хлопком, шерстью и другими волокнами. Сейчас это весьма распространённая группа волокон и тканей из них, причём свойства этих материалов существенно различаются в зависимости от состава, а состав зависит от того, какие вещества использовались для синтеза данного полиэфира.

Полиамидные волокна — синтетические аналоги белков, поскольку строение амидной связи в точности соответствует пептидной связи. Дело в том, что белковые волокна, такие как шёлк и паутина, являются самыми прочными в природе. Поэтому первооткрыватель полиамидного волокна **найлон** Карозерс сознательно синтезировал это волокно из двухосновной кислоты и диаминa:

* **Лавсан** назван в честь места своего «рождения» — Лаборатория **Высокомолекулярных Соединений Академии Наук СССР**.

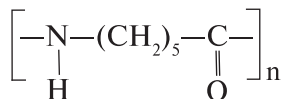


Полученное волокно по прочности превосходило все известные до 1939 г. волокна и было тут же засекречено: из него делали корд для шин, стропы для парашютов. Накануне войны это было «золотое» открытие. В настоящее время этим словом обозначают любое полиамидное волокно, помечая цифрами число атомов углерода между атомами азота, например, полученный Карозерсом полиамид называется **найлон-6,6**:



Найлон-6,6 отличается высокой прочностью, упругостью, используется для парашютов (~ 50 % нейлона).

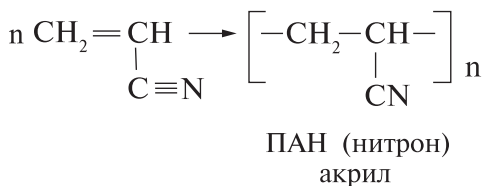
Капрон — первое отечественное синтетическое волокно, также было получено из аминокислоты, т. е. содержало амидную связь. Его производство было налажено в СССР в конце 40-х годов. Капрон (найлон-6) является полимером аминокaproновой кислоты:



Полиамидные волокна обладают повышенной прочностью и устойчивостью к истиранию. Эти волокна

входят в состав носков, плащей, курток. Немаловажно, что из них получают прочные и непромокаемые ткани для зонтиков, палаток, курток и др.

Нитрон (ПАН — полиакрилонитрил). Это волокно карбоцепного типа, получают из акрилонитрила:



Является в настоящее время одним из лучших синтетических волокон. Имеет внешний вид натуральной шерсти меринуса, но превосходит её по теплоизоляционным свойствам. Волокно мягкое, эластичное, прочное, несминаемое, устойчиво к действию света, кислот, органических растворителей, плесени, моли, бактерий. Флаги России, которые развеваются над официальными зданиями, над Кремлём, сделаны из акрила. «Полушерстяные» изделия и изделия из искусственной шерсти также сделаны из ПАН.

Волокна из ПАН используются как в чистом виде, так и в смеси с другими волокнами для изготовления костюмных и пальтовых тканей, защитной одежды, искусственного меха. ПАН идёт на изготовление брезентов, искусственной кожи.

В Ы В О Д Ы по главе 16

Все полимеры имеют очень большую молекулярную массу (это ВМС) и обычно состоят из длинных молекул. Свойства полимеров зависят от строения их молекул, числа элементарных звеньев и других факто-

ров. Синтетические полимеры всё чаще заменяют изделия из натуральных материалов. В настоящее время разработаны способы получения полимеров с заранее заданными свойствами.

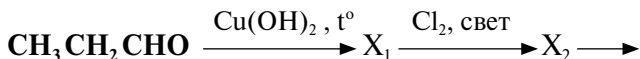
Изделия из полимеров окружают нас со всех сторон: это посуда и мебель, одежда и обувь, сложная и не очень техника и т. д.

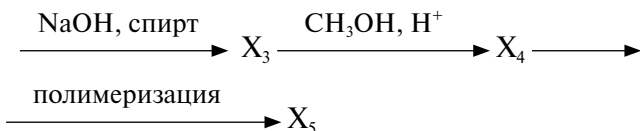
ВОПРОСЫ и УПРАЖНЕНИЯ к главе 16

1. Какие вещества относятся к ВМС, полимерам?
2. По каким признакам классифицируют полимеры? Привести примеры каждого класса, составить формулу элементарного звена.
3. К какому классу полимеров можно отнести крахмал, ацетатный шелк, пироксилин, бутадиеновый каучук? Составьте уравнения реакций их получения.
4. Можно ли из крахмала получить вязкозный шёлк, полиэтилен? Написать схему возможного превращения.
5. Полиэтиленовые пакеты обычно называют «целлофановыми». Различаются ли эти полимеры по составу или свойствам? Какие продукты питания целесообразно хранить в этих упаковках? Почему?

Задания ЕГЭ

6. Полипропилен получают из пропилена реакцией:
1) поликонденсации; 2) изомеризации;
3) полимеризации; 4) этерификации.
7. Природным полимером является:
1) полиэтилен; 2) ПВХ;
3) крахмал; 4) полистирол.
8. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующее превращение:





При написании уравнений реакций используйте структурные формулы органических веществ.

9. Установите соответствие между названием полимера и схемой его получения:

НАЗВАНИЕ ПОЛИМЕРА	СХЕМА ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ
А) дивиниловый каучук:	1) $n\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 2) $n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Б) полистирол:	3) $n\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_3$
В) капрон:	4) $n\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} +$ $+ \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
Г) полиэтиленгли- кольтерефталат.	5) $n\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$

10. Установите соответствие между названием полимера и способом его получения:

НАЗВАНИЕ ПОЛИМЕРА	СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
А) полипропилен;	1) вулканизация;
Б) фторопласт;	2) полимеризация;
В) фенолоформаль- дегидная смола;	3) изомеризация;
Г) изопреновый каучук.	4) поликонденсация;
	5) сополимеризация.

11. Установите соответствие между названием полимера и формулой исходного вещества:

НАЗВАНИЕ ПОЛИМЕРА	ФОРМУЛА ИСХОДНОГО ВЕЩЕСТВА
А) полистирол;	1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
Б) фторопласт;	2) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
В) полипропилен;	3) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_3$
Г) изопреновый каучук.	4) $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 5) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Глава 17. ХИМИЯ СТИРКИ

Любое моющее средство содержит ПАВ. Что это такое? Это — поверхностно-активные вещества. Рассмотрим строение их молекул и свойства.

17.1. Поверхностно-активные вещества (ПАВы)

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — это вещества, которые снижают поверхностное натяжение жидкостей, так как молекулы ПАВ адсорбируются на их поверхности, «расталкивают» поверхностные частицы жидкостей, не давая им «цепляться» друг за друга.

Молекулы ПАВ, если посмотреть на них в микроскоп, похожи на булавки с круглой головкой и длинным остриём. «Голова» молекулы взята у *гидрофильного* вещества, т. е. такого, которое любит воду (слово «гидрофильный» происходит от греческих слов «хидор» — вода и «филия» — любовь).

Длинный хвостик в молекуле ПАВ позаимствован у жира. Жиры воды «боятся» и не растворяются в ней, поэтому их называют *гидрофобными* (от греческого слова «фобос» — страх).

Таким образом, молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной), поэтому схематически такую молекулу изображают так (рис. 31):



или

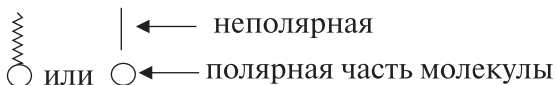


Рис. 31. Условная схема строения молекулы ПАВ

Самым известным ПАВ является *мыло*.

Вопрос. Что такое мыло?

Мыло — это соли натрия или калия высших карбоновых кислот (рис. 32).

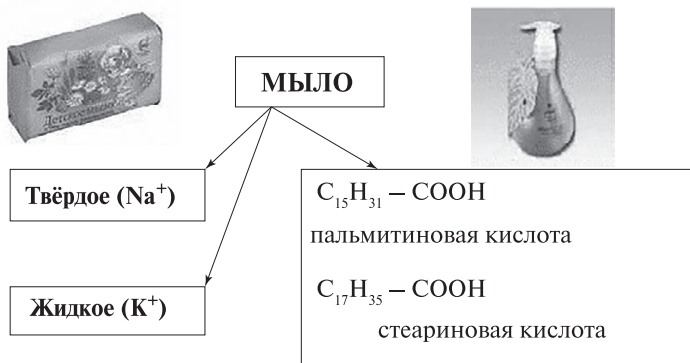


Рис. 32. Состав мыла

ЗАДАНИЕ. Напишите формулу твёрдого мыла. Укажите в ней гидрофильную и гидрофобную часть молекулы. Подсказка (рис. 33).

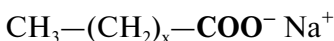
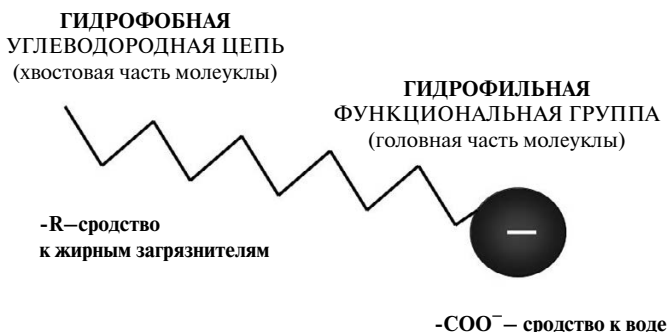


Рис. 33. Строение молекулы мыла

Если ПАВ вводят в какую-либо систему, их молекулы ориентируются на поверхности раздела фаз: полярная часть молекулы обращена к полярной фазе, а неполярная часть — к неполярной (рис. 34).

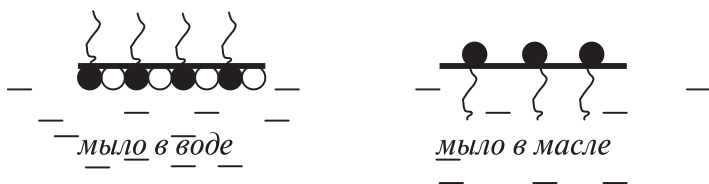


Рис. 34. Молекулы ПАВ на поверхности различных смесей

Другими словами, в присутствии воды все эти молекулы-булавки окунаются головками в воду и, прижимаясь друг к другу, образуют тонкую гибкую пленку, способную закрываться и удерживать воздух либо другие тела. На этом основано моющее действие мыла (см. гл. 17.2 и рис. 35 и 36).

За счёт накопления ПАВ в поверхностном слое жидкости происходит уменьшение поверхностного натяжения раствора и облегчается смачивание, а значит, проведение различных технологических процессов: стирки, крашения, химической чистки одежды, мытья посуды.

17.2. Моющие средства

Моющее средство, детергент (лат. detergeo — «мою») — средство из арсенала бытовой химии, служащее для очистки чего-либо от загрязнения. Основным действующим компонентом является поверхностно-активное вещество (ПАВ) или смесь ПАВ.

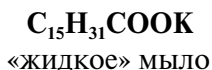
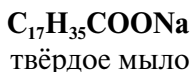
Наиболее распространены три вида детергентов: мыло, стиральный порошок и жидкие моющие средства: гели и шампуни. Стиральные порошки и жидкие моющие средства называют СМС — синтетические моющие средства.

Рассмотрим их состав, строение и свойства.

Важнейшим ПАВ является обыкновенное мыло.

Мылами называются смеси растворимых солей высших жирных кислот с 10–20 углеродными атомами в молекуле.

Натриевые соли (в основном пальмитиновой и стеариновой кислот) входят в состав твёрдого мыла, а калийные соли — в состав жидкого мыла (см. рис. 32), например:



Сам пальмитат калия — твёрдое вещество, но это вещество хорошо растворяется в смеси спирта и воды, образуя раствор, который используется в качестве жид-

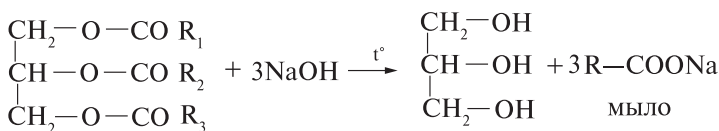
кого мыла. Такие мыла используются для мытья рук, входят в состав пятновыводных средств, применяемых в химчистке.

Основным сырьём для получения мыла являются жиры и синтетические жирные кислоты. **Получение мыла** основано на реакциях превращения кислот в соли. Например, синтез мыла из синтетических высших карбоновых кислот (ВЖК) основан на реакции нейтрализации этих кислот в щелочной среде:



Вопрос. За счёт какого процесса Na_2CO_3 создаёт щелочную среду?

Другой распространённый способ получения мыла основан на **омылении жиров**. В настоящее время мыло получают омылением жиров щёлочью:



В производстве мыла используются разнообразные жиры, богатые *предельными* кислотами (говяжий или бараний жир), а также гидрогенизированные жиры (саломас). Жиры практически нерастворимы ни в воде, ни в водном растворе щёлочи, поэтому реакция омыления идёт медленно.

Производство мыла связано с расходом пищевых жиров. Кроме того, мыло имеет ряд *недостатков*:

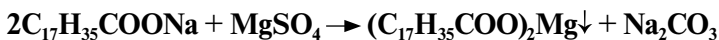
- наилучшее моющее действие мыла проявляют при температуре 80–95 °С, а это вредно для белковых волокон (шёлка, шерсти), синтетических волокон — они свёртываются, становятся жёсткими, непрочными;

- мыльный раствор имеет щелочную реакцию среды, так как мыло подвергается гидролизу, особенно в горячей воде:



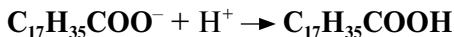
Получившаяся щёлочь «щиплет» глаза, разъедает кожу рук, некоторые ткани (из шерсти, шёлка). Поэтому к стеарату натрия (он составляет около 60 % хозяйственного мыла) добавляют вещества, которые уменьшают нежелательное действие чистого мыла. Так получают туалетные мыла и другие моющие составы;

- жировое мыло плохо моет в жёсткой воде, так как мыло реагирует с солями кальция и магния (именно эти соли делают воду жёсткой), образуя нерастворимые соединения:



При этом до 70 % мыла уходит на умягчение воды. Кроме того, оседая на ткань, кальциевое мыло снижает её прочность, гигроскопичность, внешний вид (ткань приобретает сероватый оттенок, застирывается);

- моющая способность мыла снижается в солёной воде, например морской;
- мыла не могут использоваться в кислой среде, так как она приводит к разложению мыла с выделением в воде нерастворимых жирных кислот:



Это заставило химиков искать новые вещества, молекулы которых построены по «образу и подобию» мыла, но не имеющие перечисленных выше недостатков мыла.

Такие вещества входят в состав **синтетических моющих средств (СМС)**, которые в настоящее время получили широкое распространение. СМС — это сложная *смесь*, которая состоит из нескольких компонентов.

В состав синтетических моющих средств (СМС) входят сульфопроизводные углеводов и спиртов. Если в состав сложного эфира входят высшие спирты, содержащие более 10 углеродных атомов, то образуются ПАВ, составляющие основу синтетических моющих средств (СМС), которые разлагаются микроорганизмами (МКО) и поэтому считаются «экологически чистыми».

Сульфаты высших спиртов проявляют свойства сильной кислоты (ведь это — производное серной кислоты), легко реагируют со щелочами, образуя вещества типа $R-O-SO_3Na$. Например, вещество *натрий лаурилсульфат* $C_{12}H_{25}-O-SO_3Na$ входит в состав многих жидких моющих средств: шампуни, пена для ванн, кухонные бальзамы и др. Такие *синтетические моющие средства* (СМС) имеют нейтральную реакцию среды ($pH = 7$), так как *натрий лаурилсульфат* как соль сильной кислоты и сильного основания *не подвергается гидролизу*. Кроме того, поскольку его соли кальция и магния хорошо растворимы в воде, СМС прекрасно стирает в жёсткой воде.

ЗАДАНИЕ ЕГЭ. Верны ли следующие суждения о моющих средствах (СМС):

- А) среда водных растворов СМС кислая;
- Б) СМС сохраняют свои моющие свойства и в жёсткой воде?

Моющее действие мыла и моющих средств — сложный процесс, идущий в несколько стадий (рис. 35):

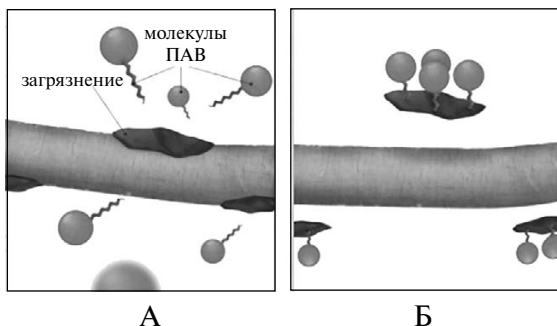


Рис. 35. Схема моющего действия ПАВ

- адсорбция ПАВ на поверхности загрязнений и смачивание этой поверхности моющим раствором (рис. 35, А);
- дробление крупных частиц загрязнения на более мелкие; в результате площадь поверхности увеличивается, и процесс ускоряется;
- отрыв грязевых частиц органического или минерального происхождения от очищаемой поверхности (рис. 35, Б).

После этого отдельные нерастворимые в воде частицы загрязнения переводятся в моющий раствор и стабилизированные поверхностно-активным веществом частицы образуют суспензию или эмульсию (рис. 36).

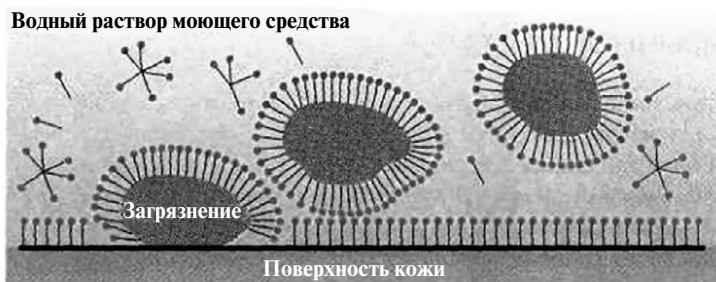


Рис. 36. Водный раствор моющего средства

Частицы, покрытые ПАВ, удерживаются в моющем растворе при помощи пены, которую стабилизирует тоже ПАВ. Поэтому устраняется возможность их повторного осаждения и прилипания к отмываемой поверхности. Образуется эмульсия между водой, мыльными молекулами-булавками (ПАВ) и частичками грязи. Для молекул-булавок это желанная добыча. Они тут же нападают на эти частички и окружают их, оставляя головки в контакте с водой. В результате происходит как бы растворение грязи, и вместе с промывочными водами она полностью удаляется с изделия.

В Ы В О Д Ы по главе 17

Все моющие средства содержат ПАВы, которые обеспечивают надёжное мытьё, стирку и очистку любых поверхностей от загрязнений. (Да здравствует мыло душистое!)

УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Подведём итог при помощи заданий ЕГЭ.

1. Из предложенного перечня выберите 2 реакции, которые при обычных условиях происходят наиболее быстро (при затруднении см. Самоучитель 2-1, гл. 4):

- 1) коррозия металлов на воздухе;
- 2) брожение глюкозы;
- 3) реакция нейтрализации;
- 4) взаимодействие водорода с бромом;
- 5) взаимодействие растворов гидрокарбоната натрия и гашёной извести.

2. Реакциям обмена и замещения соответствуют схемы:

- А) $\text{NaHCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ и $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3$
Б) $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
В) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HNO}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{KOH}_{(\text{водн.})}$
Г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{Na}$
Д) $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaOH}$ и $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2$

3. С водородом, бромом и бромоводородом будет реагировать кислота:

- А) муравьиная; Б) олеиновая;
В) стеариновая; Г) уксусная.

4. Из перечисленных ниже кислот

- А) муравьиная; Б) олеиновая;
В) акриловая; Г) стеариновая;
Д) линолевая; Е) бензойная

к непредельным кислотам относятся:

- 1) АВГ; 2) ВДЕ; 3) ВГД; 4) БВД.

5. Скорость реакции омыления сложного эфира
 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

не зависит от:

- 1) концентрации спирта;
- 2) концентрации щёлочи;
- 3) температуры;
- 4) концентрации эфира.

(При затруднении см. Самоучитель 2-1, гл. 4.)

6. С аммиачным раствором оксида серебра реагируют все вещества в ряду:

- 1) бутин-1, этилен, ацетальдегид;
- 2) пропин, бутин-2, этаналь;
- 3) муравьиная кислота, пропин, глюкоза;
- 4) формальдегид, пропен, бутин-1.

7. В водных растворах свойства слабой кислоты проявляет:

- 1) фенол; 2) щавелевая кислота; 3) этанол;
- 4) этаналь; 5) *n*-крезол.

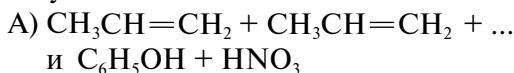
8. Все углеводы:

- 1) сладкие на вкус;
- 2) растворимы в воде;
- 3) являются электролитами;
- 4) твёрдые вещества.

9. К тому же классу соединений, что и нитроглицерин, относятся:

- 1) пентаацетилцеллюлоза; 2) диэтиловый эфир;
- 3) ацетальдегид; 4) метилформиат;
- 5) крезол.

10. Реакциям полимеризации и замещения соответствуют схемы:



- Б) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}$ и $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{Cl}_2$
В) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \dots$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{Cl}_2$
Г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Br}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{Na}$
Д) $n\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + \text{KOH}_{(\text{спирт.})}$

Задание от автора: в названиях каких веществ встречается «ацет»? Составьте формулы этих веществ, покажите генетическую связь между ними.

Качественные реакции

1. Установите соответствие между двумя веществами и признаком реакции, протекающей между ними:

ВЕЩЕСТВА

ПРИЗНАК
РЕАКЦИИ

- | | |
|---|---|
| А) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и FeCl_3 | 1) обесцвечивание |
| Б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и Ca | раствора; |
| В) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ и Br_2 | 2) образование |
| Г) бутadiен-1,2 и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | раствора синего |
| Д) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ и $\text{Ag}_2\text{O} (\text{NH}_3)$ | цвета; |
| Е) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 3) выделение газа; |
| Ж) CH_3COOH и Zn | 4) появление фи-
олетового окра-
шивания; |
| | 5) выпадение кир-
пично-красного
осадка; |
| | 6) реакция не идёт; |
| | 7) образование
осадка. |

2. Установите соответствие между двумя веществами и реагентом, при помощи которого их можно различить:

ВЕЩЕСТВА	РЕАГЕНТ
А) циклогексанол и фенол;	1) бромная вода;
Б) пропанол-1 и этиленгликоль;	2) лакмус;
В) муравьиная и пропионовая кислоты;	3) раствор соды;
Г) стеариновая и олеиновая кислоты*;	4) гидроксид меди (II);
Д) метанол и фенол;	5) аммиачный раствор оксида серебра;
Е) пропанол-2 и пропаналь;	6) гидроксид натрия;
Ж) пропин и пропен;	7) хлорид железа (II);
З) этилацетат и уксусная кислота;	8) уксусная кислота;
И) фенол и толуол;	9) хлорид железа (III);
К) метиламин и анилин*	10) натрий;
Л) уксусная и пропеновая кислоты;	11) медь;
М) этиленгликоль и глюкоза.	12) KMnO_4

3. Установите соответствие между двумя веществами и реагентом, при помощи которого их можно различить:

ВЕЩЕСТВА	РЕАГЕНТ
А) бутан и бутадиен-1,3;	1) AgCl
Б) уксусная и муравьиная кислота;	2) HCl
В) бензол и толуол;	3) KMnO_4
Г) этанол и этаналь;	4) H_2O (дистиллированная)
Д) крахмал и белок;	5) $\text{I}_{2(\text{aq})}$ (водный раствор йода)
Е) пропан и пропин;	

* Вообще-то, эти вещества можно различить по внешнему виду (агрегатному состоянию), но такого ответа нет!

- Ж) глюкоза и сахароза; 6) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
З) анилин и фенол. 7) $\text{FeCl}_3(\text{p-p})$
8) HNO_2
9) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

4. Из предложенного перечня выберите два вещества, при нагревании которых со свежеосаждённым гидроксидом меди (II) образуется осадок красного цвета:

- 1) глицерин; 2) сахароза;
3) формалин; 4) глюкоза.

Получение и применение

1. Установите соответствие между веществом и способом его получения:

ВЕЩЕСТВО

СПОСОБ

ПОЛУЧЕНИЯ

- | | |
|----------------------|--|
| А) алюминий; | 1) из синтез-газа; |
| Б) метанол; | 2) в доменных печах; |
| В) бензол; | 3) электролиз расплава боксита в криолите; |
| Г) чугун; | 4) риформинг; |
| Д) сернистый газ; | 5) обжиг пирита; |
| Е) водород; | 6) ректификация нефти; |
| Ж) аммиак; | 7) каталитическое окисление бутана; |
| З) бензин; | 8) электролиз раствора поваренной соли; |
| И) уксусная кислота. | 9) синтез из простых веществ. |

2. Установите соответствие между веществом и технологическим приёмом, который используется при его получении:

ВЕЩЕСТВО	ТЕХНОЛОГИЯ
А) азот;	1) поглощение оксида
Б) серная кислота	серы (VI) водой;
(конц.);	2) разбавление олеума;
В) метанол;	3) горение аммиака;
Г) оксид азота (II).	4) ректификация воздуха;
	5) каталитическое окисле-
	ние аммиака;
	6) сухая перегонка древесины

3. Установите соответствие между веществом и областью его применения:

ВЕЩЕСТВО	ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ
А) стирол;	1) получение полиэфиров;
Б) этиленгликоль;	2) получение фенола;
В) изопропил-	3) производство мар-
бензол;	гарина;
Г) синтез-газ;	4) производство метанола;
Д) этанол;	5) получение каучука;
Е) формальдегид;	6) в качестве растворителя;
Ж) хлоропрен;	7) производство волокон;
З) пирит;	8) производство серной
И) кумол;	кислоты;
К) пропен;	9) получение
Л) нитробензол;	<i>n</i> -пропилового спирта;
М) бензол;	10) получение глицерина;
Н) метанол;	11) получение гекса-
О) дивинил;	хлорана;
П) уксусная	12) получение анилина;
кислота;	13) получение пластмасс;
Р) целлюлоза.	14) консервирование ПП;
	15) получение формальде-
	гида;
	16) получение капрона.

4. Установите соответствие между веществом и опасностью, которая связана с его использованием:

ВЕЩЕСТВО

- А) фенол;
- Б) перманганат калия;
- В) бензин;
- Г) глицерилтринитрат.

ВИД ОПАСНОСТИ

- 1) легковоспламеняющаяся жидкость;
- 2) ядовитое вещество;
- 3) окисляющий реактив;
- 4) взрывчатое вещество;
- 5) легковоспламеняющееся вещество.

Литература

1. Ленинджер, Альберт Л. Основы биохимии: В 3 т. / Под ред. акад. В. А. Энгельгардта и проф. Я. М. Варшавского. — Т. 1. Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 367 с.; Т. 2. Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 368 с.; Т. 3. Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 320 с.

2. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии: В 2 кн. — Кн. 1. 2-е изд-е, пер. М.: Химия, 1974. 624 с.; Кн. 2. 2-е изд-е, пер. М.: Химия, 1974. 744 с.

3. Скурихин, И. М. Всё о пище с точки зрения химика: Справ. издание / И. М. Скурихин, А. П. Нечаев. — М.: Высш. шк., 1991. — 288 с.

4. Химическая энциклопедия: В 5 т. / с т. 1 — Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. — М.: Сов. энцикл., 1988. — по т. 5 — Редкол.: Зефилов Н. С. (гл. ред.) и др. — М.: Большая Российская энцикл., 1999.

12+

Издание для дополнительного образования

Евгения Николаевна Френкель
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. САМОУЧИТЕЛЬ.
Эффективная методика, которая поможет
сдать экзамены и понять химию

Подписано в печать 12.10.2017. Формат 84×108/32.

Усл. печ. л. 21,84. Тираж экз. Заказ №

Общероссийский классификатор продукции ОК-005-93,
том 2—953000, книги, брошюры.

ООО «Издательство АСТ»
129085, г. Москва, Звездный бульвар, д. 21, стр. 1, комн. 39

Макет подготовлен редакцией



Для заметок



Е. Н. Френкель — автор многочисленных учебных пособий, разработала свою, оригинальную методику обучения, где главный упор делается не на зубрежку, а на понимание предмета, умение мыслить, сопоставлять, анализировать и делать выводы. Поэтому ее ученики за короткое время осваивают и усваивают то, что в школе изучают два-три года. Самоучителями автора уже воспользовались сотни людей, и не только в России.

Почему этот самоучитель так популярен:

в книге есть множество схем химических реакций, которые позволяют быстро усвоить материал

текст построен так, что вы получаете информацию и сразу же выполняете задания в режиме «вопрос — ответ»

все задания взяты из сборников «Федерального института педагогических измерений» (ФГБНУ «ФИПИ»)

после каждой главы даны упражнения и задачи, которые закрепляют полученные знания

Методика, которая делает обучение увлекательным!

ISBN 978-5-17-092232-1



ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА АСТ

vk.com/prime_ast
instagram.com/prime.ast
facebook.com/praim.ast