

## Глава 13. Кислородсодержащие производные углеводов

### 13.1 Общая характеристика кислородсодержащих органических веществ.

В данной главе рассмотрены соединения, состоящие из углерода, водорода и кислорода. Большинство из них являются производными углеводов, получающихся или из углеводов или через промежуточные стадии.

Важнейшими классами этих веществ являются спирты, фенолы, альдегиды, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, жиры, углеводы, за счет большого хозяйственного значения, а также, значительной роли в биохимических процессах и жизни природы в целом. Несмотря на относительно простой химический состав, эти вещества характеризуются большим многообразием свойств, за счет наличия в них разнообразных функциональных групп ( $-\text{OH}$ ;  $-\text{CHO}$ ;  $-\text{COOH}$  и др.). Одновременное содержание нескольких, причем разных функциональных групп (в углеводах и др.), приводит к большому разнообразию химических свойств и полифункциональности этих веществ. Эти вещества генетически взаимосвязаны, а их переходы от одного класса веществ к другому иллюстрирует химическую эволюцию.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Почему кислородсодержащие органические вещества объединяют в единую группу химических соединений?
2. Приведите названия трех групп классов кислородсодержащих органических веществ и примеры веществ, к ним относящихся.
3. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль кислородсодержащих органических веществ.
4. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих применение кислородсодержащих органических веществ.

### 13.2 Общая характеристика спиртов.

**Спирты** – органические вещества, молекулы которых содержат одну или несколько гидроксидных групп (ОН), связанных с углеводородным радикалом; или **спирты** – это производные углеводородов в молекулах, которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксидную группу.

Особое место среди гидроксидных производных углеводородов занимают вещества, содержащие бензольное кольцо, в котором атомы водорода замещены на группу ОН.

Вещества, в молекулах которых гидроксогруппа (ОН) связана непосредственно с бензольным кольцом, называются **фенолами**.

Спирты имеют сложную классификацию.

По числу гидроксогрупп их подразделяют на *одно-* (содержат одну гидроксидную группу), *двух-*, *трех-* и *полиатомные* спирты.

Метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$  является *одноатомным* спиртом; этиленгликоль  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$  *двухатомен*; глицерин  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$  *трехатомный* спирт.

По характеру углеводородного радикала различают *предельные*, *непредельные* и *ароматические* спирты.

Предельные одноатомные спирты образуют гомологический ряд метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (подробнее см.13.3).

К непредельным спиртам относится 2-оксипропен-1 или аллиловый спирт  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ .

Бензиловый спирт ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ) – ароматический спирт; группа (ОН) не связана с бензольным ядром, она находится в боковой цепи.

По тому, с каким атомом углерода связана гидроксидная группа, спирты подразделяют на *первичные*, *вторичные* и *третичные*.

**Первичным** называется спирт, в молекуле которого гидроксогруппа связана с первичным атомом углерода. Им является пропанол-1:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ .

**Вторичным** называется спирт, в молекуле которого гидроксогруппа связана с вторичным атомом углерода. К ним относится  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$  – пропанол-2.

( ) к вторичным спиртам.

**Третичным** называется спирт, в молекуле которого гидроксогруппа связана с третичным атомом углерода. Им является третичный бутиловый спирт  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$



#### **Задания для самостоятельной работы**

1. Что такое спирты (два аспекта)?
2. Все ли вещества, состоящие из углерода, водорода и кислорода, содержащие гидроксогруппу, связанную с углеводородным радикалом, являются спиртами?
3. Чем первичные спирты отличаются от вторичных (приведите примеры)?
4. Существуют ли четверичные спирты; почему?

### 13.3 Общая характеристика предельных одноатомных спиртов. Простые эфиры.

**Предельными одноатомными спиртами** называют органические вещества, в молекулах которых содержится одна гидроксогруппа, связанная с предельным углеводородным радикалом. Они образуют гомологический ряд с общей формулой  $C_nH_{2n+1}$ ; иногда их обозначают формулой:  $R - OH$ , где  $R$  – предельный углеводородный радикал. Принципы номенклатуры изложены в 9.7.

$CH_3OH$  (метиловый спирт, метанол)

$CH_3CH_2OH$  ( $C_2H_5OH$ ) (этиловый спирт, этанол)

$CH_3(CH_2)_2OH$  ( $C_3H_7OH$ ) (пропиловый спирт, пропанол-1)

$CH_3(CH_2)_3OH$  ( $C_4H_9OH$ ) (бутиловый спирт, бутанол-1)

$CH_3(CH_2)_4OH$  ( $C_5H_{11}OH$ ) (амиловый [пентиловый] спирт, пентанол-1)

$CH_3(CH_2)_5OH$  ( $C_6H_{13}OH$ ) (гексиловый спирт, гексанол-1)

$CH_3(CH_2)_6OH$  ( $C_7H_{15}OH$ ) (гептиловый спирт, гептанол-1)

$CH_3(CH_2)_7OH$  ( $C_8H_{17}OH$ ) (октиловый спирт, октанол-1)

$CH_3(CH_2)_8OH$  ( $C_9H_{19}OH$ ) (нониловый спирт, нонанол-1)

$CH_3(CH_2)_9OH$  ( $C_{10}H_{21}OH$ ) (дециловый спирт, деканол-1)

..... и др.

Для предельных одноатомных спиртов характерна изомерия строения углеводородной цепи, положения функциональной группы (в данном случае  $OH$ ) и межклассовая изомерия. Их изомерами являются *предельные простые эфиры*.

Органические вещества, молекулы которых состоят из двух предельных углеводородных радикалов, связанных атомом кислорода, называются **предельными простыми эфирами**.

Предельные простые эфиры, как предельные одноатомные спирты имеют общую формулу  $C_nH_{2n+2}O$ . Общая формула предельных простых эфиров  $R_1-O-R$ , где  $R_1$  и  $R$  – предельные углеводородные радикалы, разные или одинаковые в одной молекуле.

Диметиловый эфир  $CH_3-O-CH_3$ ; метилэтиловый эфир  $CH_3-O-C_2H_5$  (являются простыми предельными эфирами). Простые эфиры горят, разлагаются, вступают в реакции по углеводородному радикалу. Гидролизу они практически не подвергаются.

Рассмотрим изомерию на примере веществ, формула которых  $C_4H_{10}O$

1. Как *предельные одноатомные спирты*.

1.1.  $CH_3-CH_2-CH_2-OH$  (бутанол-1, первичный бутиловый спирт)

1.2.  $C^4H_3-C^3H_2-C^2H-C^1H_3$

$\backslash OH$  (бутанол-2, вторичный бутиловый спирт, атом углерода под номером 2 является вторичным, так как связан с двумя атомами углерода).

1.3.  $C^1H_3-C^2H-C^3H_2-OH$

$\hookrightarrow CH_3$  (2-метилпропанол-2, первичный изобутиловый спирт)

1.4.  $C^1H_3-C^2H-C^3H_2-OH$

$HO \leftarrow CH_3$  (2-метилпропанол-2; третичный бутиловый спирт; атом углерода под номером 2 в этой формуле является третичным, так как связан с тремя атомами углерода).

2. Как *простые эфиры*.

2.1.  $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$  (метилпропиловый эфир)

2.2.  $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$  (диэтиловый эфир)

2.3.  $CH_3-O-CH-CH_3$  (метилизопропиловый эфир)

$\hookrightarrow CH_3$

Первые гомологи (от  $C_1$  до  $C_{12}$ ) являются жидкостями при обычных условиях; от  $C_{13}$  до  $C_{20}$  – мазеобразные вещества; остальные гомологи – твердые вещества. Метанол, этанол и пропанол хорошо растворяются в воде. С ростом молярной массы спирта растворимость в воде уменьшается.

Между молекулами предельных одноатомных спиртов возникает водородная связь:



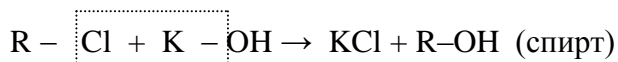
Природа водородной связи рассмотрена в разделе 3.6.

Химические свойства предельных одноатомных спиртов многообразны. Они связаны, с одной стороны наличием гидроксогруппы, а, с другой – наличием предельного углеводородного радикала.

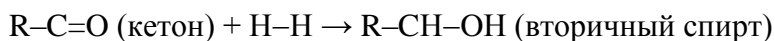
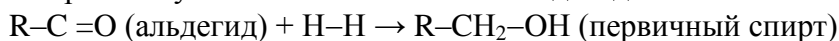
Эти вещества (как и все органические соединения) горят, разлагаются. Спирты взаимодействуют со щелочными металлами, образуя алкоголяты, подвергаются дегидрогенизации, дегидратации, частичному окислению, реагируют с галогеноводородами, вступают в реакцию этерификации.

Способность спиртов реагировать с металлами является проявлением «кислотности» спирта. Но их кислотность выражена слабо, она меньше, чем у воды и у самого «кислого» спирта этого ряда – метанола она в 10 раз меньше, чем у воды; у вторичных и особенно, у третичных, «кислотность» спирта уменьшается.

Способы получения спиртов весьма многообразны. Их получают при окислении парафинов в особых условиях, например из метана получают метанол (см. 12.3). В генетическом отношении интересным способом является получение спиртов омылением моногалогенопроизводных:



Спирты получают восстановлением альдегидов или кетонов водородом:



Наибольшее практическое значение имеют метанол и этанол.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Чем предельные одноатомные спирты отличаются от других спиртов (приведите формулы и названия двух веществ, к нимотносящихся)?
2. Назовите виды изомерии, характерные для предельных одноатомных спиртов.
3. Какие вещества являются изомерами предельных одноатомных спиртов (обоснуйте)?
4. Почему метанол жидкость (обоснуйте на основе представлений о водородной связи)?

#### 13.4. Метиловый спирт, метанол.

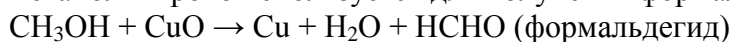
##### 1. Физические свойства, влияние на организм человека.

Метанол – легкоподвижная жидкость со специфическим «алкогольным» запахом", хорошо растворим в воде, так как с молекулами образует водородные связи. Он обладает сильным отравляющим действием на организм человека. При попадании небольших количеств метанола в организм человека он поражает органы зрения (человек слепнет), большое количество этого вещества приводит к смерти.

2. *Химические свойства (рассмотрите самостоятельно).*

##### 3. Применение и получение.

Метанол широко используется для получения формальдегида:



Его применяют как растворитель, как активный реагент в органическом синтезе.

В промышленности метанол получают из синтез-газа при высокой температуре над катализатором, которым является CuO (оксид меди(II)):  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

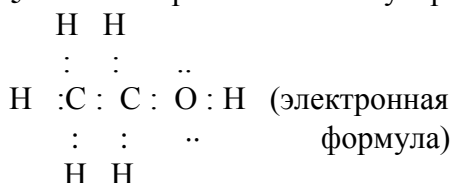
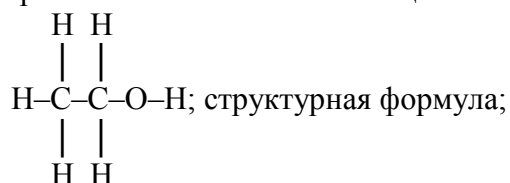
Его получают при окислении метана (см. 12.3).

##### Задания для самостоятельной работы.

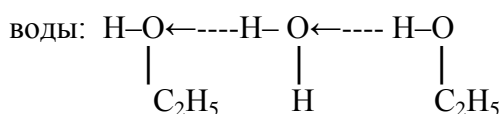
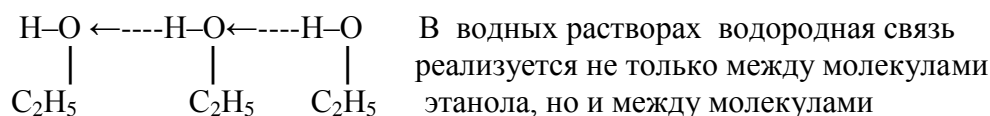
1. Напишите уравнения реакций взаимодействия метанола с натрием, гидроксидом натрия (укажите условия); с уксусной кислотой.
2. Приведите два примера, иллюстрирующих экологическую роль метанола.
3. Приведите два примера, иллюстрирующих применение метанола.

### 13.5. Этиловый спирт (этанол).

**Общая характеристика.** Этанол, винный или этиловый спирт – важнейшее в практическом отношении вещество.  $C_2H_5OH$  – эмпирическая молекулярная формула;



$MC_2H_5OH = 46$  г/моль. Между молекулами этанола (в абсолютном, т.е. 100%-ном спирте) реализуется водородная связь:



Спирт, содержащий 4 ... 4,5%-га воды, называется **ректификатом**.

Эта смесь постоянно кипящая (*азеотропная*), она не может быть разделена при перегонке. Выделить воду из ректификата можно только особыми водоотнимающими средствами (безводным хлоридом кальция, безводным сульфатом меди(II), оксидом кальция).

Для доказательства наличия группы OH в молекуле этанола можно провести количественный опыт. На один моль этанола действуют натрием. Обнаружено, что 1 моль натрия реагирует с 1 моль этанола с образованием 11,2 л  $H_2$  (н.у.). Следовательно, выделился 1 моль атомов водорода, а из эмпирической формулы видно, что моль этанола содержит 6 моль атомов водорода. Вывод: в молекуле этанола один атом водорода занимает особое положение, что и предполагает наличие гидроксогруппы.

Изомер этанола – диметиловый эфир  $CH_3-O-CH_3$ ; (простой предельный эфир).

#### **Физические свойства.**

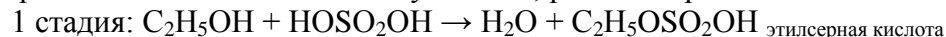
Этанол – бесцветная жидкость со специфическим «алкогольным» запахом. Он смешивается с водой в любых отношениях; его  $P = 0,79$ ;  $T_{\text{кип}} = 351,3$  К для абсолютного спирта, у ректификата  $T_{\text{кип}} = 351,15$  К. Способность неограниченной растворимости в воде связана с тем что между молекулами этанола и воды возникают водородные связи. При смешивании воды и этанола наблюдается явление «контракции» – уменьшения общего объема; так смешав 48 мл воды с 52 мл спирта 96,3 мл смеси.

#### **Химические свойства.**

1. Горит слабосветящимся пламенем, выделяя большое количество энергии  
 $C_2H_5OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$ ;  $\Delta H < 0$
2. Разлагается  $C_2H_5OH \rightarrow C, H_2O$ , другие вещества.
3. Взаимодействует со щелочными металлами, образуя этилаты (алкоголяты):  
 $2 C_2H_5OH + 2 K \rightarrow H_2 \uparrow + 2 C_2H_5OK$
4. Абсолютный спирт взаимодействует с сухими щелочами; реакция обратима (алкоголяты гидролизуются):  $C_2H_5OH + KOH \rightleftharpoons H_2O + C_2H_5OK_{\text{этилат калия}}$   
(реакция не характерна для одноатомных спиртов)

5. Вступает в реакции дегидратации, подвергаясь полной и частичной дегидратации. Реакция протекает при нагревании, катализатор – серная кислота.

5.1. Полная (*внутримолекулярная*) дегидратация состоит в том, что от одной молекулы спирта отщепляется **одна** молекула воды; реакция протекает в две стадии:



Суммарно:  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{этанол}} \xrightarrow{\text{т. серная кислота}} \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4_{\text{этен}}$

5.2. Частичная (межмолекулярная) дегидратация: от двух молекул спирта отщепляется одна молекула воды. Для ее проведения нужно брать меньшее количество серной кислоты, чем в случае полной дегидратации. Протекает в две стадии. Стадия 1 – см. 5.1.

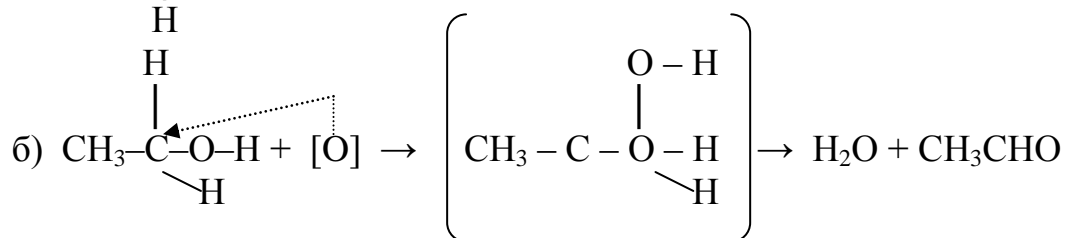
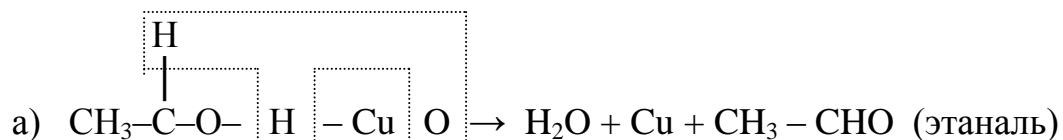
Стадия 2.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OH} + \text{HO C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Суммарно:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{этанол}} \xrightarrow{\text{т. серная кислота}} \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_{\text{диэтиловый эфир}}$

Примечание: совокупность реакций 5.1-5.2 иллюстрируют механизм гомогенного катализа ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  + катализатор; она и этанол – жидкости, т.е. процесс – гомогенный)

6. Подвергается дегидрогенизации (отщепление  $\text{H}_2$ );  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{т. Ni}} \text{CH}_3\text{CHO}_{\text{этаналь}} + \text{H}_2$

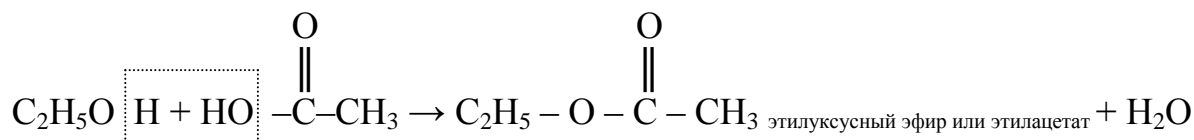
7. Окисляется. Этот процесс можно охарактеризовать схемами



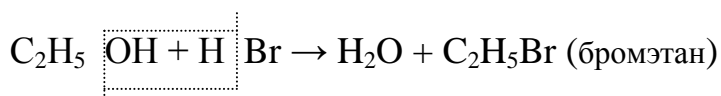
[O] – условное обозначение окислителя

промежуточный продукт, двухатомный спирт, неустойчив

8. Вступает в реакцию этерификации с кислотами



9. Взаимодействуют с галогеноводородами; реакция обратима, её можно сместить в сторону образования галогенопроизводных, если её вести в присутствии водоотнимающих средств, например при добавлении концентрированной серной кислоты, хлорида кальция и т.д.



10. Совместная дегидратация и дегидрогенизация (см. получение дивинила 11.9).



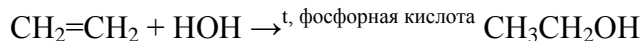
Этанол вступает и в другие химические реакции.

**Получение и применение.** Этанол в промышленности получают:

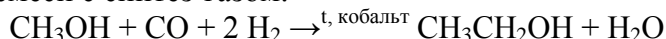
1. Брожением углеводов:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (глюкоза)  $\xrightarrow{\text{дрожжевые грибки}}$   $2 \text{CO}_2 \uparrow + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Если для брожения используют глюкозу, полученную при гидролизе целлюлозы, то такой спирт называют *гидролизным*. Для пищевых или медицинских целей этанол получают из глюкозы полученной при гидролизе крахмала, сахарозы и т.д.

2. Прямой гидратацией этилена; процесс ведется при высокой температуре, катализатор –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , нанесенная на силикагель (катализатором может быть и серная кислота):



3. Из метанола в смеси с синтез-газом:



В лаборатории этанол можно получать из галогенопроизводных этана или восстановлением этанала (реакции интересны в генетическом отношении).



Трудно назвать область промышленности где бы этанол не находил применения.

Как растворитель он используется для обработки различных деталей в машиностроении, в приборостроении и т.д. Используют его для экстракции (выделения) различных веществ из природных смесей, в том числе и из растений. Этанол обладает обеззараживающим действием, поэтому широко применяется в медицине.

Способность этанола к сгоранию используется в двигателях внутреннего сгорания, где он может быть достойным конкурентом бензинов, тем более что является экологически более чистым веществом. Этиловый спирт широко применяется как реактив в органическом синтезе, в частности для получения синтетического каучука, сложных эфиров, альдегидов, уксусной кислоты и других веществ. Применяется этанол и в пищевой промышленности, в том числе для приготовления алкогольных напитков.

Следует помнить, что этиловый спирт оказывает вредное воздействие на организм, поэтому при длительном и неумеренном употреблении алкогольных напитков возникают трудноизлечимые заболевания, в т.ч. алкоголизм.

**Задания для самостоятельной работы.**

1. Почему этанол – предельный одноатомный спирт (обоснуйте экспериментально)?

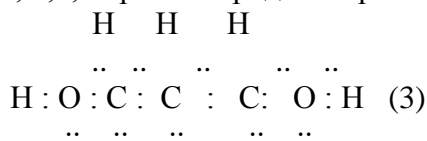
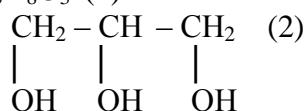
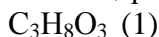


2. Чем полная дегидратация отличается от частичной? (обоснуйте)
3. Рассчитайте массу (г) воды, содержащейся в 4 л спирта-ректификата (содержание воды – 4%-та; плотность – 0,8.). Ответ – 128 г.
4. Какова экологическая роль этанола? (два обоснованных примера).
5. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих применение этанола.

### 13.6 Полиатомные спирты. Глицерин.

Спирты, молекулы которых содержат две и более гидроксидных группы, называются **полиатомными**.

Глицерин, 1,2,3-пропантриол, 1,2,3-триоксипродан характеризуется формулами:



1 – эмпирическая; 2 – графическая; 3 – электронно-графическая формулы.  $M_{\text{глицерина}} = 92 \text{ г/моль}$

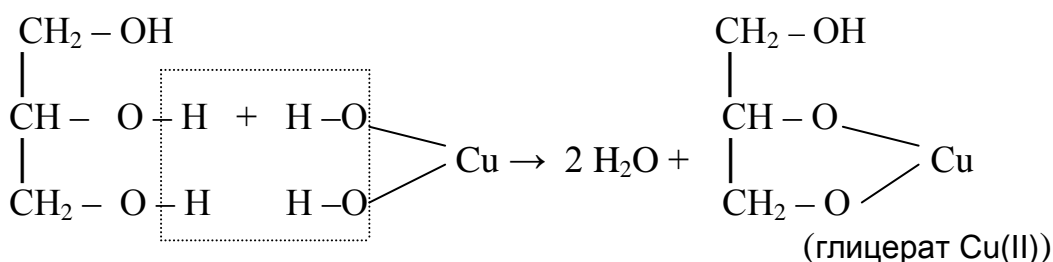
Глицерин – маслянистая жидкость, без цвета и запаха, сладкая на вкус, смешивается с водой в любых отношениях, образуя с молекулами воды водородные связи. Тяжелее воды; растворим в этаноле и метаноле.  $T_{\text{кип}} = 563 \text{ К}$ .

Глицерин обладает всеми химическими свойствами спиртов: он горит, разлагается при нагревании, взаимодействует с активными металлами, подвергается дегидрогенизации и дегидратации, вступает в реакции этерификации. Как и другие многоатомные спирты обладает более сильными кислотными свойствами по сравнению с предельными одноатомными спиртами.

Усиление кислотных свойств глицерина связано с взаимным влиянием OH-групп (аналогично этиленгликолю (см. 10.10), он проявляет более сильные кислотные свойства т.к.

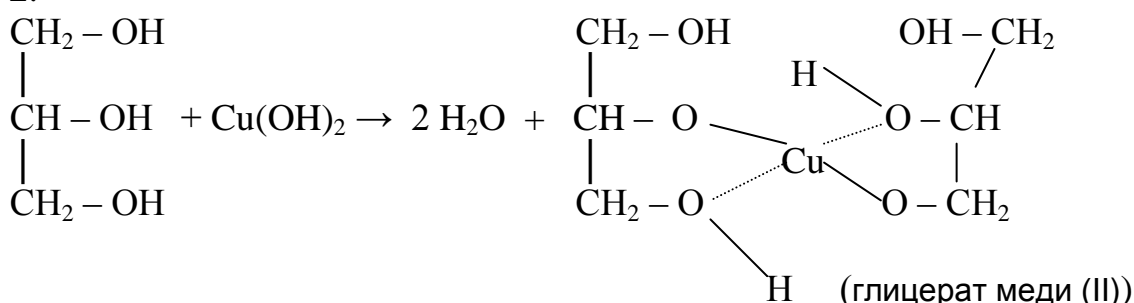
содержит три гидроксогруппы. Глицерин взаимодействует не только со щелочами, но и с нерастворимыми гидроксидами как осно'вного, так и амфотерного характера: реагирует с гидроксидом меди(II) и др. Уравнение это можно записать упрощенно (1), а также с

1.



или

2.

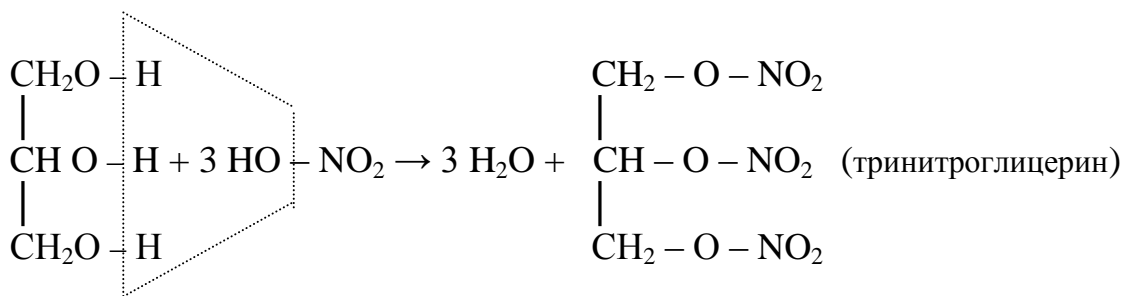


позиций теории комплексных соединений (2).

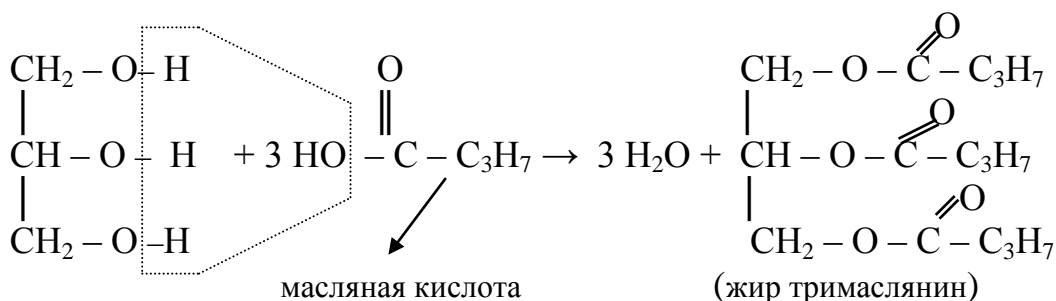
В целях упрощения можно использовать первую (1) форму записи. Эта реакция является **характерной** на многоатомные спирты, её признак образование раствора ярко-синего цвета.

2. Вступает в реакции этерификации с органическими и неорганическими кислотами:

## 2.1. Взаимодействие с азотной кислотой



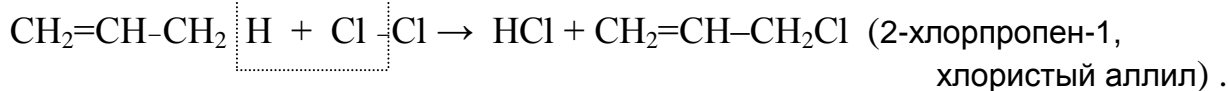
## 2.2. Реагирует с жирными кислотами, образуя жиры-триглицериды:



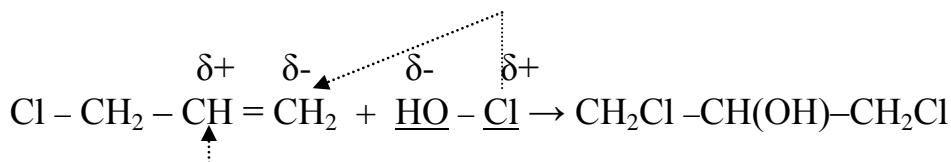
Уравнения реакций, иллюстрирующие другие свойства глицерина (горение, разложение, взаимодействие с галогеноводородами и др.) – напишите *самостоятельно*. В целом при ответе на вопрос о глицерине и его свойствах можно ограничиться тем, что приведено в данном параграфе.

Получают глицерин при гидролизе жиров (см. 13.19). Можно его получить и при брожении гексоз (см. 13.22). Его получают и синтетическим путем из пропилена.

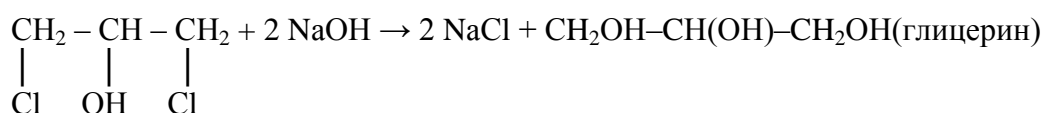
При высокой температуре (около 773 К) пропилен вступает в реакцию замещения с хлором; хлор замещает водород в метильном радикале (радикальный механизм):



На хлористый аллил действуют хлорноватистой кислотой [HClO] (один из методов), получая дихлоргидрин глицерина:



Из дихлоргидрида глицерина при его омылении гидроксидом натрия получают глицерин.



Глицерин находит широкое применение: в пищевой промышленности, в ситцепечатании, для изготовления типографской краски, в производстве разных смол и пластмасс, для получения нитроглицерина (взрывчатого вещества и ценного лекарственного препарата: 1 % раствор нитроглицерина в спирте применяется для лечения заболеваний сердца) и др.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Почему глицерин относят к полиатомным спиртам?
2. Почему глицерин может смешиваться с водой в любых отношениях?
3. К какому классу веществ относятся продукты взаимодействия глицерина с жирными кислотами? Напишите схему реакции глицерина с масляной кислотой.
4. Приведите обоснованный пример, иллюстрирующий экологическую роль глицерина.
5. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих применение глицерина.
6. У этанола или глицерина сильнее выражены кислотные свойства; почему?

### 13.7. Фенолы. Карболовая кислота.

**Фенолами** называют вещества, в молекулах которых гидроксидная группа связана непосредственно с бензольным кольцом.

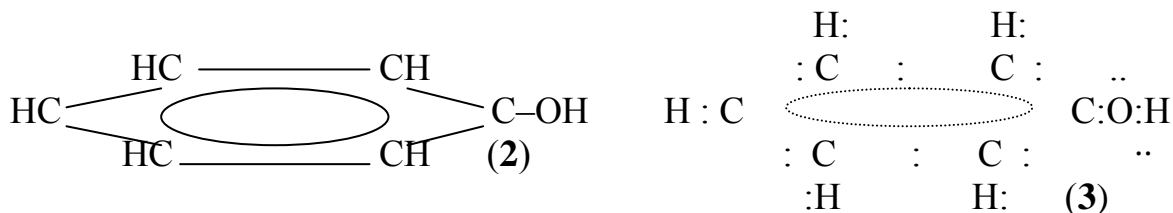
Существует большое разнообразие веществ, относящихся к фенолам.

В довузовских образовательных учреждениях изучают самый простой фенол – карболовую кислоту, которую традиционно называют фенолом.

Ниже рассматривается характеристика фенола или карболовой кислоты (бензенола, монооксибензола).

#### I. Общая характеристика.

Фенол характеризуется формулами:  $C_6H_5OH$  – эмпирическая молекулярная формула;



Полуструктурная формула – 2; упрощенная электронная формула – 3.

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола рассмотрено в 10.10 (химические свойства фенола определяются характером этого влияния)  $M_{C_6H_5OH} = 94$  г/моль.

**Физические свойства.** Фенол – твердое кристаллическое вещество, бесцветное, плохо растворимое в холодной воде, с повышением температуры растворимость увеличивается и при  $T = 353$  К он смешивается с водой в любых отношениях. Фенол бесцветен, но за счет окисления на воздухе имеет цвет от розового до черного  $T_{пл} = 316$  К, с водой образует кристаллогидрат.

**Химические свойства.** Фенол разлагается и горит при определенных условиях. Другие химические свойства фенола определяются с одной стороны гидроксидной группой, а, с другой стороны, наличием бензольного ядра.

1. Бензольное ядро сильно поляризует связь Н–О в гидроксогруппе, поэтому у фенола достаточно ярко выражены кислотные свойства (отсюда название – карболовая кислота), т.е. фенол диссоциирует, но является слабой кислотой (слабее угольной).



2. Реагирует со щелочами (нерастворимый в воде фенол растворяется в водном растворе щелочи).  $C_6H_5OH + KOH \rightarrow H_2O + C_6H_5OK$  фенолят калия

3. С активными металлами:  $2 C_6H_5OH + 2 K \rightarrow H_2 + 2 C_6H_5OK$  фенолят калия

Возможны другие реакции по гидроксидной группе: реакция этерификации, с галогеноводородами и др.

По бензольному ядру фенол вступает в реакции замещения и в реакции присоединения.

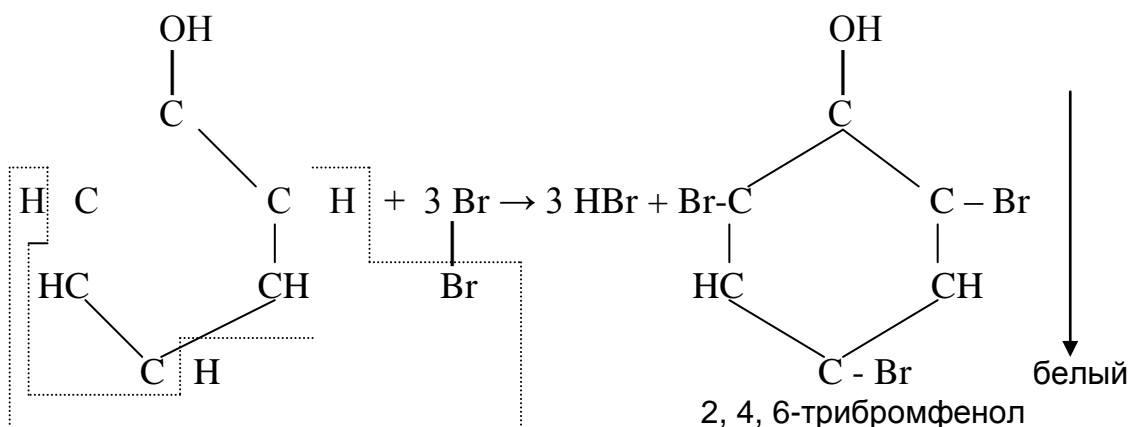
4. Каталитическое гидрирование – реакция присоединения:



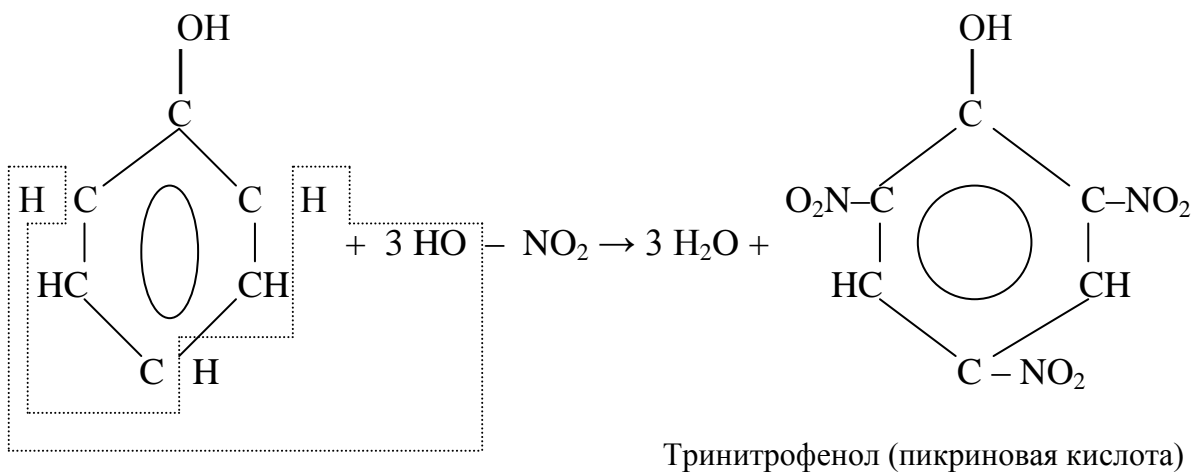
5. Легче чем бензол, вступает в реакцию замещения с электрофильными реагентами: с галогенами, азотной кислотой (содержит гидроксогруппу – о заместитель 1-го рода):

5.1. С галогенами, направляя 3 атома заместителя в положения 3, 4, 6:



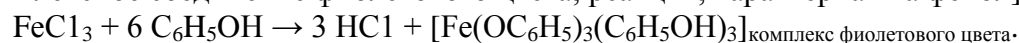


5.2. Реагирует с концентрированной азотной кислотой:



6. Вступает в реакции сополиконденсации с формальдегидом, образуя различные фенолформальдегидные смолы (см. 11.6).

7. Взаимодействует с растворимой солью железа(III), [с хлоридом или др.; образуется комплексное соединение фиолетового цвета; реакция, характерная на фенол]:



Для фенола характерны и другие химические свойства.

### Получение, применение.

1. В промышленности фенол получают из каменноугольной смолы.

2. Его можно получить и из бензола по схеме:



Карболовая кислота ядовита и является антисептиком. Водный раствор фенола (содержит до 8%-ов фенола при обычной температуре) используется для борьбы с болезнями мелкого рогатого скота (овец, коз). Фенол применяют как реактив в химической лаборатории, в производстве смол и пластмасс (в частности, фенолформальдегидных и др.) для получения лекарственных и взрывчатых веществ. Обращаться с фенолом нужно очень осторожно: он негативно воздействует на организм человека и на окружающую среду. Фенол нельзя выбрасывать на свалку, в водопроводную и канализационную системы и др.

### Задания для самостоятельной работы.

1. Почему кислотные свойства фенола выражены более ярко, чем у этанола?
2. Фенол или бензол легче реагируют с бромной водой; почему?
3. Напишите уравнение взаимодействия фенола с азотной кислотой.
4. Приведите три обоснованных примера использования фенола.
5. Поясните, почему фенол требует осторожного с ним обращения.

### 13.8. Общая характеристика альдегидов и кетонов.

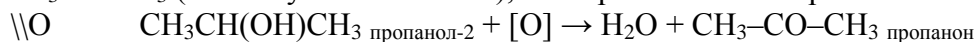
**Альдегиды** – органические вещества, в молекулах которых содержится альдегидная функциональная группа ( $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$ ), связанная с углеводородным радикалом.

Альдегидная функциональная группа состоит из карбонильной группы ( $=\text{C}=\text{O}$ ), которая связана с одним атомом водорода.

Межклассовыми изомерами, содержащими как и альдегиды, карбонильную группу, являются *кетоны*.

**Кетоны** – органические вещества, в молекулах которых содержится карбонильная группа, связанная с двумя углеводородными радикалами.

Самым простым по строению и практически важным является ацетон (пропанон, диметилкетон)  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$  (его получение см. 11.2), или при окислении пропанола-2:



У кетонов много общих свойств с альдегидами, но, в отличие от них, они не окисляются в «мягких» условиях: не реагируют гидроксидом меди(II) и аммиачным раствором оксида серебра(I).

По характеру углеводородного радикала альдегиды подразделяют на предельные, непредельные и ароматические:  $\text{HCHO}$  метаналь – предельный;  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$  акролеин – непредельный, а  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  бензойный альдегид – ароматический. Существуют многоатомные альдегиды, которые содержат две или более альдегидных групп.

В колледжах изучают предельные одноатомные альдегиды, или альдегиды ряда метанала. Они образуют гомологический ряд с общей формулой:

$\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$  или  $\text{R}-\text{CHO}$ , или  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ ; где R – предельный углеводородный радикал.

$\text{HCHO}$ ; H – метаналь;

$\text{CH}_3\text{CHO}$ ;  $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$  метаналь, муравьиный альдегид, формальдегид;

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ;  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$  этаналь, уксусный альдегид, ацетальдегид;

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ ;  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$  пропаналь, пропионовый альдегид;

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ ; пентаналь, валериановый альдегид;

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ ; гексаналь, капроновый альдегид; и др.

Принципы номенклатуры изложены в 10.7

Для альдегидов характерна изомерия строения углеводородной цепи, межклассовая и другие виды изомерии. Как отмечалось выше, наиболее близкими по свойствам межклассовыми изомерами являются кетоны, но альдегидам изомерны и циклические одноатомные спирты (начиная с  $\text{C}_3$ ), непредельные одноатомные спирты (начиная с  $\text{C}_2$ ) и т.д. Рассмотрим формулы возможных изомеров для веществ с формулой  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

Как альдегиды: **1.**  $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CHO}$  пропаналь; больше изомеров – альдегидов нет.

Как кетоны: **2.**  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$  пропанон; больше изомеров – кетонов, нет.

Как непредельные спирты (одноатомные)

**3.**  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$  (1-оксипропен-2)

**4.**  $\text{C}^1\text{H}_3-\text{C}^2=\text{C}^3\text{H}_2$ ; 2-оксипропен-1

$\text{O}-\text{H}$  этот спирт неустойчив, он таутомеризуется в кетон, т.е. пропанон и 2-оксипропен-1 являются таутомерами.



5.  $\text{HO}-\text{C}^1\text{H}=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^3\text{H}_3$  1-оксипропен-1: спирт неустойчив, таутомеризуется в пропаналь, поэтому 1 и 5 – таутомеры.

Как циклические спирты: 6.  $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH})_{\text{циклопропанол}}$   
 $\backslash \text{CH}_2 /$  Других изомеров у этого вещества нет.

**Физические свойства** альдегидов закономерно изменяются: метаналь – газ, альдегиды с  $\text{C}_2 - \text{C}_{13}$  являются жидкостями, а остальные альдегиды – твердые вещества.

**Химические свойства:** альдегиды горят, разлагаются при нагревании, восстанавливаются водородом, легко окисляются в мягких условиях [им характерна реакция «серебряного зеркала» и окисление оксидом меди(II)]; они вступают в различные реакции присоединения и т.д. Практически наиболее важные формальдегид и ацетальдегид.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Поясните, чем альдегиды отличаются от кетонов, что у них общего.
2. Поясните, как установить, в какой склянке содержится этаналь, а в какой – ацетон опытным путем.
3. Поясните, как доказать, что пропанон и пропаналь являются изомерами.
4. Напишите формулы двух гомологов метанала; обоснуйте свой ответ.

### 13.9. Формальдегид

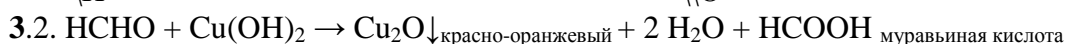
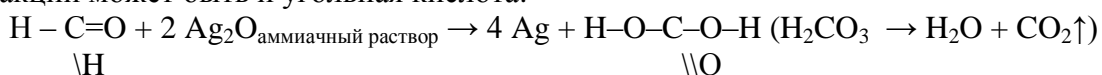
**1. Общая характеристика, физические свойства.** Формулы метаноля, формальдегида, муравьиного альдегида:  $\text{CH}_2\text{O}$ ;  $\text{HCHO}$   $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ ;  $M_{\text{CH}_2\text{O}} = 30$  г/моль; (электронную формулу составьте *самостоятельно*).

Формальдегид – бесцветный газ с резким удушливым запахом, тяжелее воздуха. Хорошо растворяется в воде. Водный раствор метаноля называют формалином. Товарный формалин представляет собой 40 % раствор формальдегида в воде;  $T_{\text{конд}} = 252$  К.

**Химические свойства.** Горит, разлагается (1, 2) [как и все органические вещества]; (схемы реакций напишите *самостоятельно*).

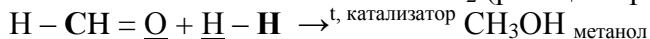
**3.** Из-за наличия карбонильной группы, связанной с атомами водорода легко окисляется в "мягких" условиях [способен к реакции серебряного зеркала и окислению гидроксидом меди(II)]:

**3.1.**  $\text{HCH}=\text{O} + \text{Ag}_2\text{O}_{\text{аммиачный раствор}} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{HCOOH}$  муравьиная кислота; Продуктом этой реакции может быть и угольная кислота:

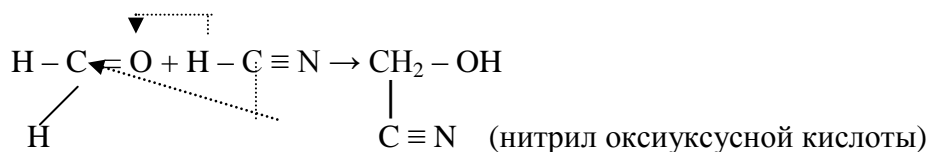


Реакции 3.1 и 3.2 являются качественными на альдегидную группу.

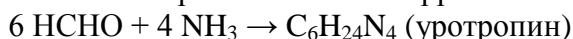
**4.** Метаналь восстанавливается  $\text{H}_2$  (реакция присоединения по карбонильной группе)



**5.** Метаналь вступает в другие реакции присоединения (циановодород и др.)



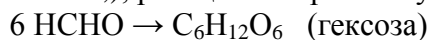
**6.** При легком нагревании вступает в реакцию с аммиаком, образуя уротропин, который является хорошим ингибитором кислотной коррозии стали.



**7.** Полимеризуется, образуя полиформальдегид (сухой, при  $t_{\text{повышен}}$ , карбонил железа – , катализатор):  $(2+n)\text{CH}_2=\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{C}-\text{O}-[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n-\text{C}=\text{O}$  полиформальдегид



**8.** Реакция альдолиза (водный раствор;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – катализатор): образуются сахароподобные вещества – гексозы; реакцию впервые осуществил А.М. Бутлеров:



**9.** Вступает в реакцию диспропорционирования (щелочная среда; *реакция Канниццаро*):



**10.** Формальдегид вступает в реакции поликонденсации с фенолом, образуя фенолформальдегидные смолы (см. 10.6)

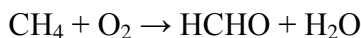
Формальдегид реагирует и с другими химическими соединениями.

**Получение и применение.**

Генетически формальдегид получают окислением метаноля



Получают его в особых условиях окислением метана:



Метаналь находит широкое применение. Его растворы используют для консервации биологических препаратов, которые применяют в биологических лабораториях, зоологических музеях, моргах, медицинских лабораториях и т.д. Большие количества формальдегида используют для получения смол (фенолформальдегидных, карбамидных и др.); из него получают уротропин и другие вещества. Метаналь является исходным

сырьем для получения лекарственных препаратов, синтетического каучука, взрывчатых веществ.

Формальдегид в больших количествах оказывает отрицательное воздействие на организм человека и на окружающую среду. Поэтому необходимо осторожно обращаться с этим веществом и не допускать его попадания в окружающую среду.

**Задания для самостоятельной работы.**

1. Почему формальдегид можно применять при изготовлении зеркал?
2. Почему формальдегид газ, а метанол, незначительно отличаясь от первого молярной массой, является жидкостью?
3. Из углерода, водорода и кислорода минимальным числом стадий получите метаналь.
4. Приведите три обоснованных примера использования метанала.
5. Приведите обоснованный пример, иллюстрирующий экологическую роль метанала.

### 13.10 Ацетальдегид.

Этаналь, ацетальдегид, уксусный альдегид;  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ;  $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$

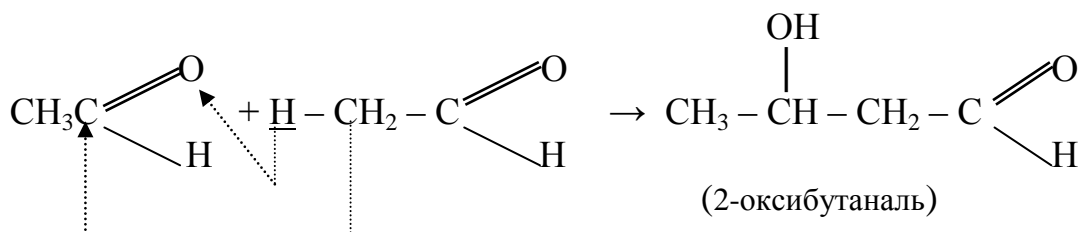
\H; гомолог метанала,

обладает свойствами, типичными для альдегидов.

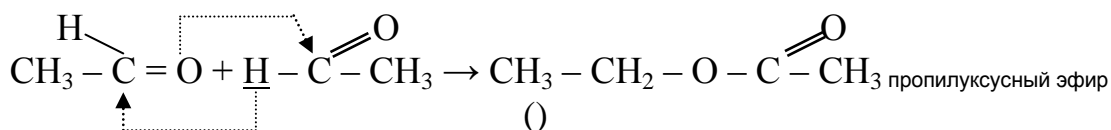
Это бесцветная жидкость с резким запахом  $T_{\text{кип}} = 294 \text{ K}$ . Хорошо растворяется в воде.

Этаналь горит, разлагается, легко окисляется (образует уксусную кислоту), вступает в реакции присоединения (с водородом, синильной кислотой и другими веществами), вступает в реакцию диспропорционирования в щелочной среде (образует ацетат и этанол).

1. Вступает в реакцию альдольной конденсации.



2. Конденсируется с образованием сложного эфира:



*Напишите* уравнения реакций горения, серебряного зеркала, окисления этанала гидроксидом меди(II), восстановления водородом и уравнение реакции диспропорционирования.

Этаналь вступает и в другие реакции.

Получают этаналь реакцией Кучерова из ацетилена (см. 11.8). Можно его получать и окислением этанола (см. 13.5).

Уксусный альдегид применяют для получения уксусной кислоты, пластмасс, в том числе и фенопластов. Он является сырьем для получения лекарственных препаратов и других соединений. Ацетальдегид токсичен, горюч, а, следовательно, пожаро- и взрывчатоопасен, поэтому требует осторожного обращения.

#### Задания для самостоятельной работы.

1. Напишите формулы двух гомологов и одного изомера уксусного альдегида, назовите их.

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия этанала с гидроксидом меди(II), перманганатом калия в кислой среде, с водородом.

3. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих применение ацетальдегида (три примера).

4. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль этанала.

### 13.11. Общая характеристика карбоновых кислот.

**Карбоновыми** называют **кислоты**, молекулы которых содержат в своем составе одну или несколько карбоксильных групп ( $-\text{COOH}$ ), связанных с углеводородным радикалом.

Карбоновые кислоты имеют сложную классификацию: по характеру углеводородного радикала, по числу карбоксидных групп и др. По *характеру углеводородного* радикала различают предельные, непредельные, ароматические и другие кислоты. По числу карбоксильных групп их подразделяют на *одно-, двух-, трех- и полиосновные* кислоты.

К предельным относят предельные одноосновные карбоновые кислоты (уксусная  $-\text{CH}_3\text{COOH}$  и др.). Олеиновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  (цис-изомер) – непредельная одноосновная кислота; ее соли – олеаты. Бензойная кислота:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ; ее соли – бензоаты, относят к одноосновным карбоновым ароматическим кислотам.

Щавелевая ( $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ; соли – оксалаты) и адипиновая ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ; соли – адипинаты) являются двухосновными предельными карбоновыми кислотами и др.

Существуют органические вещества, в которых кроме карбоксильных групп содержатся и другие функциональные группы. Эти соединения являются полифункциональными, т.е. они проявляют свойства, характерные для нескольких классов органических соединений. Ими являются, оксикислоты, аминокислоты (см. 14.4), кетокислоты и др.

Оксикислоты кроме карбоксильной группы содержат и гидроксидную группу. Оксикислотой является молочная кислота  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ , играющая большую роль в экологическом отношении. Она образуется при *молочнокислом* брожении глюкозы (13.22).

К кетокислотам относят пировиноградную кислота  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$  (содержит группу  $=\text{C}=\text{O}$ ); она, играет большую роль в обмене углеводов и жиров

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Какие признаки характерны для предельных одноосновных карбоновых кислот?
2. Назовите классы карбоновых кислот исходя из особенностей углеводородных радикалов; напишите формулы кислот, относящихся к ним.
3. Назовите классы карбоновых кислот по числу карбоксильных групп, напишите формулы кислот, принадлежащих к каждому классу этих веществ.
4. Что такое полифункциональные химические соединения, приведите примеры (формулы и названия веществ).

### 13.12. Общая характеристика предельных одноосновных карбоновых кислот.

Органические вещества, содержащие одну карбоксильную функциональную группу (-COOH), связанную с предельным углеводородным радикалом, называются **одноосновными, предельными карбоновыми кислотами**. Они образуют гомологический ряд с общей формулой **C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH** или **R-COOH**; первый гомолог вместо радикала содержит один атом водорода.

HCOOH – муравьиная, метановая кислота (соли – формиаты)

CH<sub>3</sub>COOH – уксусная, этановая кислота (ацетаты)

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH – пропионовая, пропановая кислота (пропионаты)

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH – масляная, бутановая кислота (бутираты)

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOH – валериановая, пентановая (валерианаты)

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH – капроновая, гексановая кислота (капронаты)

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOH – энантовая, гептановая кислота (энантаты)

.....

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>COOH – пальмитиновая, гексадекановая кислота (пальмитаты)

.....

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH – стеариновая, октадекановая кислота (стеараты) и др.

Для предельных одноосновных карбоновых кислот характерна изомерия *строения* углеводородной цепи, *межклассовая* изомерия и др.. Одним из межклассовых изомеров этих кислот являются сложные эфиры (R – O – C – R

∥O Возможны изомеры и других

классов органических веществ (в данном пособии не рассматриваются).

Рассмотрим изомерию этих соединений на примере C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O

Как карбоновые кислоты:

//O

1. CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–C–OH масляная (бутановая) кислота

2. CH<sub>3</sub>–CH–C //O 2-метил-пропионовая (изомасляная кислота)  
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  \O–H

Изомеров как кислот у этого вещества больше нет.

Как сложные эфиры.

//O

3. H–C–O–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> пропилформиат; пропиловый эфир муравьиной кислоты; муравьино-пропиловый эфир

//O

4. H–C–O–CH–CH<sub>3</sub> изопропилформиат; изопропиловый эфир муравьиной кислоты; муравьино-изопропиловый эфир  
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

5. CH<sub>3</sub>–C–O–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> этилацетат; этиловый эфир уксусной кислоты; уксусно-этиловый эфир

//O

6. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>–C–O–CH<sub>3</sub> метилпропионат; метиловый эфир пропионовой кислоты; пропионово-метиловый эфир  
 $\begin{array}{c} //O \\ \\ \end{array}$

Для предельных одноосновных карбоновых кислот наиболее применима *историческая* (тривиальная) номенклатура. *Систематическое* название строится по обычным принципам номенклатуры: нумерация начинается с атома углерода карбоксильной

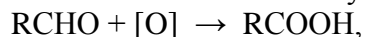
группы; к названию углеводорода основной цепи прибавляется окончание «овая» и слово «кислота».

Характер изменения **физических** свойств в гомологическом ряду аналогичен таковому для других рассмотренных рядов: кислоты с  $C_1 - C_3$  представляют собой легкоподвижные жидкости, хорошо растворимые в воде, обладающие характерным «острым» запахом; кислоты с  $C_4 - C_8$  являются маслянистыми жидкостями с неприятным запахом, плохо растворимые в воде при этом, с ростом молярных масс их растворимость уменьшается; остальные кислоты – твердые, аморфные вещества, практически не растворимые в воде.

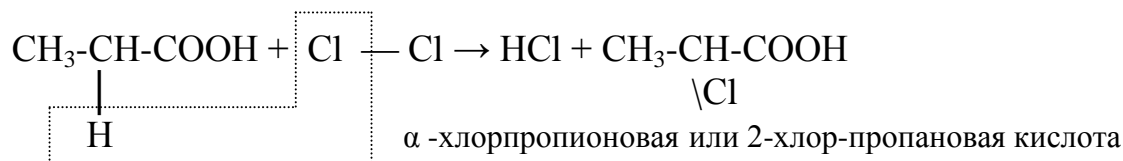
**Химические свойства** кислот этого ряда определяются общими свойствами органических веществ (горят, разлагаются), наличием карбоксидной группы (растворимые кислоты обладают всеми свойствами кислот: изменяют окраску индикаторов, диссоциируют, реагируют с основаниями, с металлами, с солями более слабых, чем сами кислот и т.д.; это слабые электролиты. Главной особенностью карбоновых кислот является их способность вступать в реакции этерификации со спиртами, (хотя неорганические кислородные кислоты так же способны этим реакциям). Эти кислоты по предельному углеводородному радикалу вступают в реакции замещения с галогенами в альфа-положение (углерод связан с карбоксильной группой); возможна и реакция дегидратации. Рассмотрим уравнения взаимодействия пропионовой кислоты с хлором:

Получают карбоновые кислоты различными способами. Рассмотрим некоторые из них.

1. Окисление соответствующих альдегидов:



2. Гидролиз природных сложных эфиров (жиров см.13.18).



3. Окисление предельных одноатомных спиртов в особых условиях.

4. Окисление парафинов в соответствующих условиях.

Существуют и другие способы получения этих соединений.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Назовите признаки, характерные для предельных одноосновных карбоновых кислот.

2. Назовите виды изомерии, характерные для предельных одноосновных карбоновых кислот; проиллюстрируйте на примере уксусной кислоты.

3. Назовите важнейшие способы получения предельных одноосновных карбоновых кислот.

### 13.13. Муравьиная кислота.

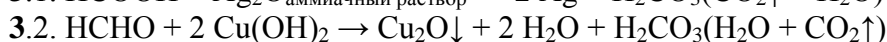
Метановая или муравьиная кислота характеризуется формулами:

HCOOH (1);  $\text{H}-\underline{\text{C}}=\text{O}$  (2); 1 – молекулярная, эмпирическая; 2 – графическая формулы;  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ; электронную формулу изобразите *самостоятельно*.

Из структурной формулы видно что, это вещество имеет свойства и кислот, и альдегидов (в ее составе содержится и карбоксильная группа (связана с атомом водорода) и альдегидная группа (связана с группой OH).  $\text{Mn}_2\text{CO}_2 = 46$  г/моль.

**Физические свойства; нахождение в природе:** Муравьиная кислота – легкоподвижная жидкость, тяжелее воды, без цвета, с резким специфическим запахом, смешивается с водой в любых отношениях. Попадая на кожу, вызывает ожог. Большое ее количество содержится в стеблях крапивы и в секрете муравьев, поэтому она и получила свое название. Жжение от крапивы и от укуса муравьев связано с действием муравьиной кислоты.

**Химические свойства.** горит и разлагается (1 и 2; схемы реакций запишите *самостоятельно*). 3. Как альдегид вступает в реакцию серебряного зеркала (3.1) и окисляется гидроксидом меди(II) [3.2]; продукт окисления – угольная кислота (следовательно, метановая кислота является альдегидом угольной кислоты)



4. Вступает в реакции присоединения; рассмотрим это свойство на основе восстановления водородом: возможно образование формальдегида, а при более глубоком восстановлении – метанола (муравьиная кислота в этом случае проявляет свойства альдегида):



4.2.  $\text{HCOOH} + 2 \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$  метанол. Возможны и другие реакции, в которых муравьиная кислота проявляет свойства альдегидов.

Кислотные свойства HCOOH: 5. Диссоциирует: (самая сильная из всех предельных карбоновых кислот, но, она – *слабая* кислота:  $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$

6. Изменяет окраску индикаторов (*назовите* цвет лакмуса и метилоранжа в ней и *поясните*, что это доказывает);



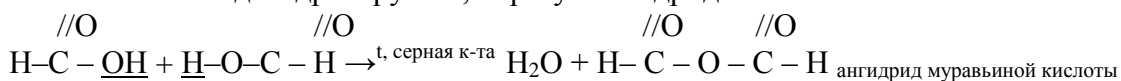
8. Взаимодействует с активными металлами:

$2 \text{HCOOH} + \text{Ca} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + \text{Ca}(\text{OOC})_2$  формиат кальция (формулу этой соли можно записать:  $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$  или  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ ; с позиций неорганической химии правильное –  $\text{Ca}(\text{OOC})_2$ ).

9. Вступает в реакции этерификации:



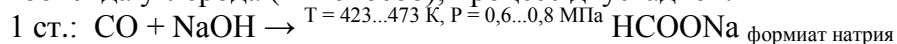
10. Частично дегидратируется, образуя ангидрид:



11. Разлагается до воды и монооксида углерода (CO ангидрид муравьиной кислоты):



**Получение и применение:** В *промышленности* муравьиную кислоту получают из монооксида углерода (1-й способ); процесс двустадийен:





2-й способ: окисление формальдегида:  $2 \text{HCHO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HCOOH}$

Муравьиную кислоту *применяют* как восстановитель, как протраву при крашении, реактив в химических лабораториях. Ее используют в кожевенном, консервном, спиртовом, и пивоваренном производствах; в медицине. На ее основе готовят катализаторы для синтеза различных органических веществ.

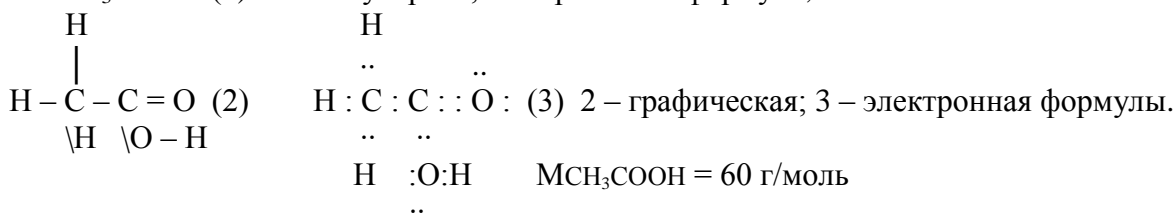
### Задания для самостоятельной работы.

1. Почему метановая кислота проявляет свойства и кислот и альдегидов?
2. Докажите, что муравьиная кислота является альдегидом.
3. Докажите наличие кислотных свойств муравьиной кислоты.
4. Приведите три обоснованных примера использования муравьиной кислоты.

### 13.14. Уксусная кислота.

#### 1. Общая характеристика и физические свойства:

$\text{CH}_3\text{COOH}$  (1) – молекулярная, эмпирическая формула;

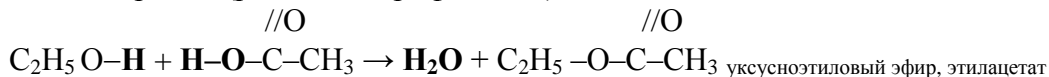


Жидкость, без цвета, с резким специфическим запахом, кислого вкуса, смешивается с водой в любых отношениях, что объясняется способностью уксусной кислоты образовывать водородные связи



#### Химические свойства.

1. Горит:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
2. Разлагается:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{другие продукты}$
3. Диссоциирует:  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
4. С активными металлами:  $2 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Ca} \rightarrow \text{H}_2\uparrow + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , ацетат кальция
5. С солями более слабых кислот:  $\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
6. С основаниями:  $\text{KOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$
7. Со спиртами (реакция этерификации):



8. С галогенами:  $\text{HCH}_2\text{COOH} + \text{Cl}-\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  монохлоруксусная кислота

9. Дегидратация:  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{H} + \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$  уксусный ангидрид

10. С целлюлозой:  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n + 3n \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 3n \text{H}_2\text{O} + [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OOCCH}_3)_3]_n$

Образуется триацетилцеллюлоза; обычно вместо уксусной кислоты используют уксусный ангидрид. Для этановой кислоты характерны и другие свойства.

#### Получение, применение. Способов получения уксусной кислоты много.

1. В *лаборатории* применяют товарные образцы; но ее получают из ацетатов, воздействием сильных кислот:  $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{KCl}$

2. В *промышленности* получают окислением ацетальдегида:



3. Этановая кислота образуется при «скисании» виноградного вина.

4. Синтетически уксусную кислоту получают из метана или карбида кальция по схеме:

метан → этин → ацетальдегид → уксусная кислота  
карбид кальция  $\uparrow$  (*напишите уравнения соответствующих реакций*).

Уксусная кислота – ценнейшее для деятельности человека вещество, поэтому находит в ней широкое применение. Ее используют как пищевое (столовый уксус) и консервирующее средство; для борьбы с накипью. Этановая кислота применяется в различных синтезах органических соединений: винилацетата, ацетилцеллюлозы, аминокислоты, сложных эфиров, красителей, лекарственных веществ, гербицидов и др.

**Задания для самостоятельной работы.**

1. Напишите формулу изомера уксусной кислоты, относящегося к классу сложных эфиров, назовите его.
2. Почему уксусная кислота неограниченно растворяется в воде?.
3. Получите уксусную кислоту из метана минимальным числом стадий.
4. Что такое уксус и назовите области его применения (обоснуйте)?
5. Какова экологическая роль уксусной кислоты (два обоснованных примера)?

### 13.15 Мыла.

**Мыла** – натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот. Ими являются пальмитаты, стеараты, олеаты и некоторые другие натриевые и калиевые соли. Натриевые соли – твердые, а калиевые – жидкие мыла. Состав видов мыл выражается формулами:

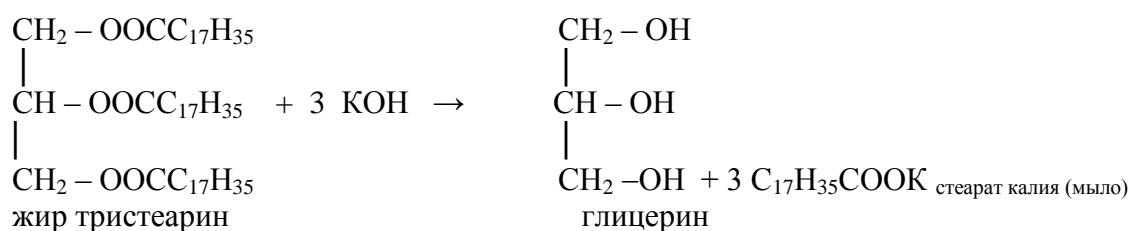
$C_{17}H_{35}COONa$  (К) стеарат натрия (калия);  $C_{17}H_{33}COONa$  (К) олеат натрия (калия)  
 $C_{15}H_{31}COONa$  (К) пальмитат натрия (калия) и т.д. Эти соли растворимы в воде. В пищеварительном тракте животных образуются эти соли и из пищеварительной системы всасываются в лимфу и в таком виде разносятся по организму.

Наиболее важным свойством мыл является их способность к гидролизу, при этом возникает щелочная среда и из-за того, что жирные кислоты являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), такие водные растворы обладают моющими свойствами, что используется человеком при совершении водных гигиенических процедур, стирки одежды и др.  $C_{17}H_{35}COOK + HOH \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COOH + KOH$

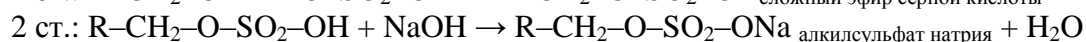
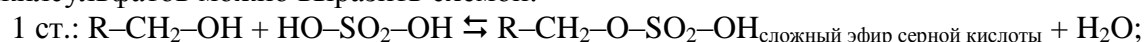
Мыла взаимодействуют с растворимыми солями многовалентных металлов (кальциевыми, магниевыми и др.) при этом образуется осадок. Это свойство мыла является отрицательным с точки зрения хозяйственной деятельности человека, так как резко повышает расход мыла.  $C_{17}H_{35}COOK + CaCl_2 = 2 KCl + Ca(OOCC_{17}H_{35}) \downarrow$  стеарат кальция

Мыла обладают и другими химическими свойствами.

Получают мыла при омылении жиров щелочами, либо взаимодействием жирных кислот со щелочами:



Сырьем для производства мыла являются кальцинированная сода (или гидроксиды натрия либо калия) и жиры: животные (отходы мясной промышленности) растительные (подсолнечное, хлопковое, кунжутное и др.). Вместо жиров применяют синтетические жирные кислоты с большой молекулярной массой, которые получают при окислении парафинов. Производство мыла относится к многотоннажным производствам, поэтому требует большого количества пищевого сырья. Кроме того, в жестких водах моющее свойство мыл резко снижается и резко возрастает расход мыла. Поэтому возникла проблема замены пищевого сырья на непищевое. Решение этой проблемы двояко. С одной стороны, окислением углеводов получают жирные предельные кислоты содержащие 15-21 атомов углерода, нейтрализуют их или гидроксидами натрия (калия), либо кальцинированной содой, получая мыла. С другой стороны, мыла заменяют синтетическими моющими средствами (СМС), разновидностью которых являются **алкилсульфаты** – соли сложных эфиров высших спиртов и серной кислоты. Получение алкилсульфатов можно выразить схемой:



Полученные соли обладают высокими моющими свойствами, их кальциевые и магниевые соли растворимы в воде, поэтому эти вещества не уменьшают своего моющего действия не только в жесткой, но и в морской воде. Но алкилсульфаты, в отличие от обычных мыл, плохо разлагаются в окружающей среде, накапливаются в ней (плохо «усваиваются» природной средой), поэтому возникает проблема предотвращения попадания этих веществ в окружающую среду.

**Задания для самостоятельной работы.**

1. Назовите группу веществ, которые являются мылами.
2. Напишите уравнение реакции, обуславливающее использование мыл.
3. Какое свойство мыл негативно для человека с экономической точки зрения (запишите уравнение реакции, характеризующей это свойство мыл).
4. Приведите обоснованный пример, иллюстрирующий экологическую роль мыл.
5. Напишите схему получения алкилсульфатов и назовите область их применения.
5. Что позитивно и негативно в применении синтетических моющих средств?

### 13.16. Общая характеристика сложных эфиров.

**Сложные эфиры** – это продукты реакции этерификации. Их общая формула:



где (R–C–) – остаток кислоты, а (–O–R<sub>1</sub>) – остаток спирта. R – радикал; может быть предельным, непредельным, ароматическим. Сложные эфиры, содержащие предельные углеводородные радикалы, являются межклассовыми изомерами предельных одноосновных карбоновых кислот (см. 13.12).

Номенклатура сложных эфиров: называется радикал, соответствующий спирту, и остаток соответствующей кислоты; например метилацетат (CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>), или дается название спирта, слово эфир и название кислоты в родительном падеже: метиловый эфир уксусной кислоты (*синоним* предыдущего названия); или называют радикал, потом кислоту с окончанием «ый» и слово «эфир», например метилуксусный эфир; и, наконец, называют кислоту, используя связующую букву «о», потом радикал, с окончанием «ый» и слова эфир, т.е. уксуснометиловый эфир.

Химические свойства сложных эфиров, с одной стороны, зависят от характера радикала: они, как и все органические вещества, горят и разлагаются; с другой стороны, им присуще особое свойство – они подвергаются гидролизу либо водой (собственно гидролиз) либо раствором щелочи (омыление)



Получают сложные эфиры реакцией этерификации (см. 11.3).

Сложные эфиры – легколетучие ароматными вещества, поэтому их применяют в парфюмерии, кондитерском деле, при изготовления прохладительных напитков и др..

В технике большое значение имеет метиловый эфир метакриловой кислоты, который используют для получения плексигласа. Велика роль специфических сложных эфиров, относящихся к жирам (см. 13.17).

#### **Задания для самостоятельной работы.**

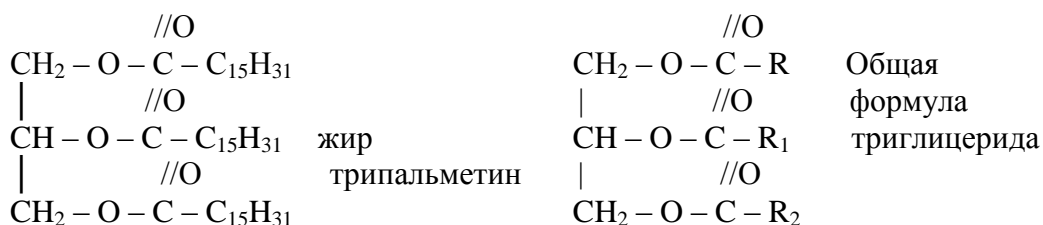
1. Какой признак, отличает сложные эфиры от органических веществ?
2. Запишите формулу этилпропионата; приведите еще три синонимических названия.
3. Приведите два обоснованных примера использования сложных эфиров.

### 13.17 Жиры.

Сложные эфиры высших жирных кислот и некоторых спиртов называют **липидами** или **жирами**.

Липиды – жироподобные вещества. Среди жиров большое значение имеют **глицериды** – сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот.

Примеры глицеридов: тримаслянин, трипальмитин, тристеарин триолеин и др.

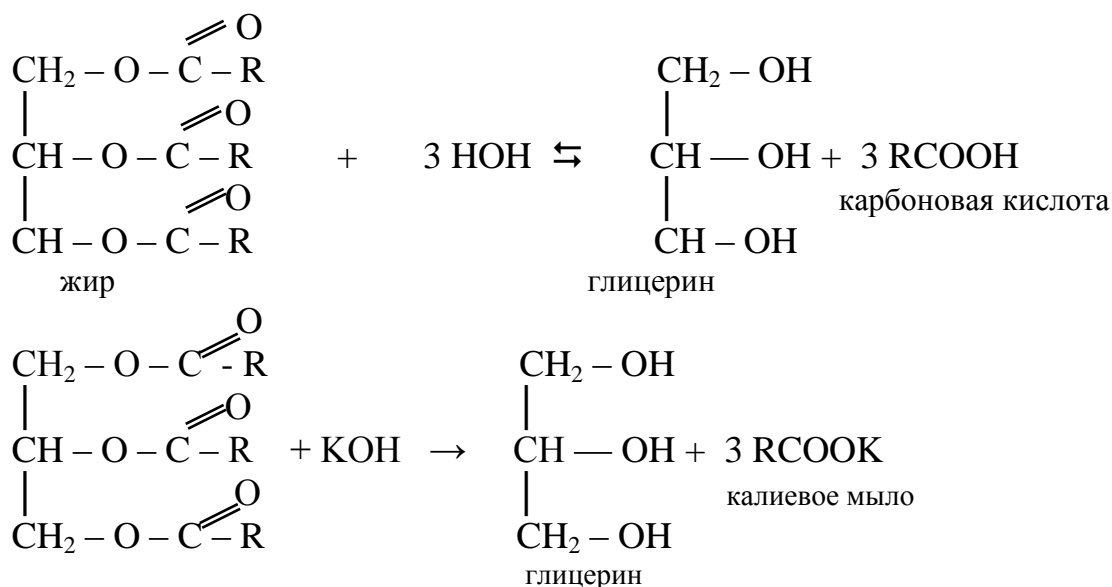


R – радикалы; могут быть одинаковыми или разными, предельными и непредельными.

Жиры – твердые или жидкие (маслообразные) вещества. Предельные жиры – твердые; непредельные – жидкие. Жиры нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях (бензин, эфир и др.).

Жиры, как и другие органические вещества, горят и разлагаются. В организмах жиры подвергаются медленному окислению (при дыхании). Этот процесс сопровождается выделением большого количества энергии, при этом образуется большое количество воды. Это свойство используется организмами и для накопления энергии (функция запасаения) и для получения энергии (энергетическая функция) и для запасаения воды животными пустынь.

Жиры, как сложные эфиры, подвергаются гидролизу и омылению:

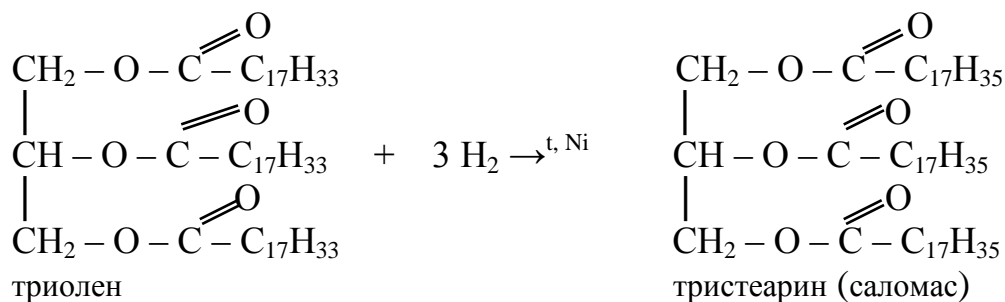


*Напишите* уравнения реакции гидролиза и омыления триолеина и тристеарина. Это свойство жиров используется организмами при переваривании пищи (в пищеварительной системе или внутри клеток). Человек использует эти реакции для получения жирных кислот, мыла и глицерина.

**Непредельные жиры** – жиры, содержащие непредельные углеводородные Радикалы – способны к реакциям присоединения, окисления в «мягких» условиях, полимеризации. Полимеризация жидких жиров используется при «высыхании» масляных красок, которые готовятся на основе жидких жиров (олифы).

Способность к реакциям присоединения используется в промышленности для гидрогенизации жиров. За счет этой реакции получают твердый технический жир «саломас», когда достигают полного превращения непредельных жиров в предельные. Если проводят частичную гидрогенизацию, то получают легкоплавкие жиры, которые затем используют для приготовления *маргарина*.

Гидрогенизацию жидких жиров ведут при повышенных температурах ( $T = 448 - 463 \text{ K}$ ) в присутствии никелевого катализатора).



В настоящее время ставится задача замены пищевых жиров как сырья для техники на синтетические продукты. Но решению этой задачи мешает то, что синтетические моющие средства хуже разлагаются микроорганизмами, чем отработанные мыла.

**Маргарин** – искусственный твердый легкоплавкий жир, получаемый из жидких (непредельных) жиров.

Существует большое число разновидностей маргарина (растительный, животный, сливочный и др.). Это связано с тем, что жидкий жир подвергают гидрогенизации в разной степени, и в разные сорта маргарина добавляют различный комплекс вкусовых добавок. Маргарин часто используют в качестве заменителя животных жиров; в составе диетического питания и др.

Применение жиров состоит в том, что являются ценными продуктами питания. Из натуральных жидких жиров получают разные сорта маргарина. Их используют для приготовления олифы, масляных красок, как смазочные материалы и т.д.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Какова главная особенность органических соединений, являющихся липидами?
2. Что такое глицериды, запишите формулы твердого и жидкого триглицерида.
3. Что такое маргарин и для чего его производят?
4. Приведите четыре примера, иллюстрирующих экологическую роль жиров (используйте учебник общей биологии).

### 3.18. Общая характеристика углеводов, моносахаров, пентоз.

**Углеводы** – органические вещества, состоящие из углерода, водорода, кислорода, обладающие общей формулой  $C_n(H_2O)_m$  (кроме дезоксирибозы).

Существует и ряд соединений, которые, имея такую же общую формулу, к углеводородам не относятся, например:  $CH_2O$  – формальдегид,  $C_2H_4O_2$  – уксусная кислота и т.д. Углеводы очень многообразная группа соединений, имеет сложную классификацию. Однако их можно разделить на три группы:

моносахариды (монозы), дисахариды (диозы или олигосахариды) и полисахариды (полиозы).

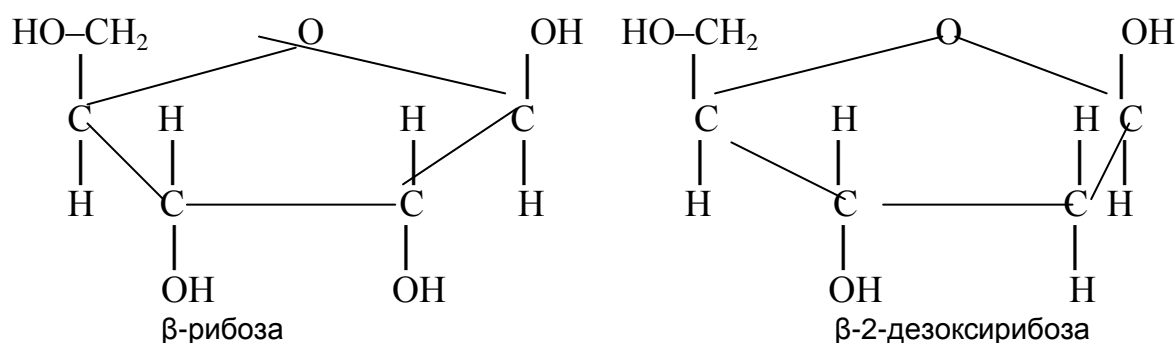
**Моносахаридами (монозами)** называют углеводы с общей формулой  $C_n(H_2O)_n$  (исключение составляет дезоксирибоза).

Монозы – весьма многообразная группа соединений, относящихся к разным классам органических веществ. Различают несколько классификаций моноз.

1. Монозы делят по числу атомов углерода в молекуле. Наибольшее практическое значение имеют *пентозы* и *гексозы*.

**Пентозы** – моносахариды, молекулы которых содержат пять атомов углерода.

Из пентоз наибольшее значение имеют *рибоза* и *дезоксирибоза*. Необходимо знать их



циклические формулы.

Остатки этих углеводов входят в состав нуклеиновых кислот.

Гексозы – моносахариды, молекулы которых содержат шесть атомов углерода.

Общая формула гексоз:  $C_6H_{12}O_6$ . Существует большое число изомеров гексоз.

Гексозы подразделяют на два класса: альдозы и кетозы.

**Альдозы** – многоатомные спирто-альдегиды: содержат одну альдегидную и пять гидроксидных групп.

Альдозой (среди гексоз), имеющей наибольшее практическое значение, является *глюкоза*.

**Кетозы** – углеводы, являющиеся многоатомными спирто-кетонами (для гексоз они содержат одну карбонильную группу и пять гидроксогрупп).

Кетозой (среди гексоз), имеющей наибольшее практическое значение, является *фруктоза*.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Какие органические вещества относятся к углеводам?
2. Назовите основные группы классов углеводов.
3. Все ли вещества с общей формулой  $C_n(H_2O)_m$  являются углеводами (обоснуйте)?
4. Какие углеводы являются моносахаридами.
5. Назовите важнейшие классы моносахаридов, отличающихся друг от друга по числу атомов углерода в молекуле.
6. Напишите циклические формулы важнейших пентоз.



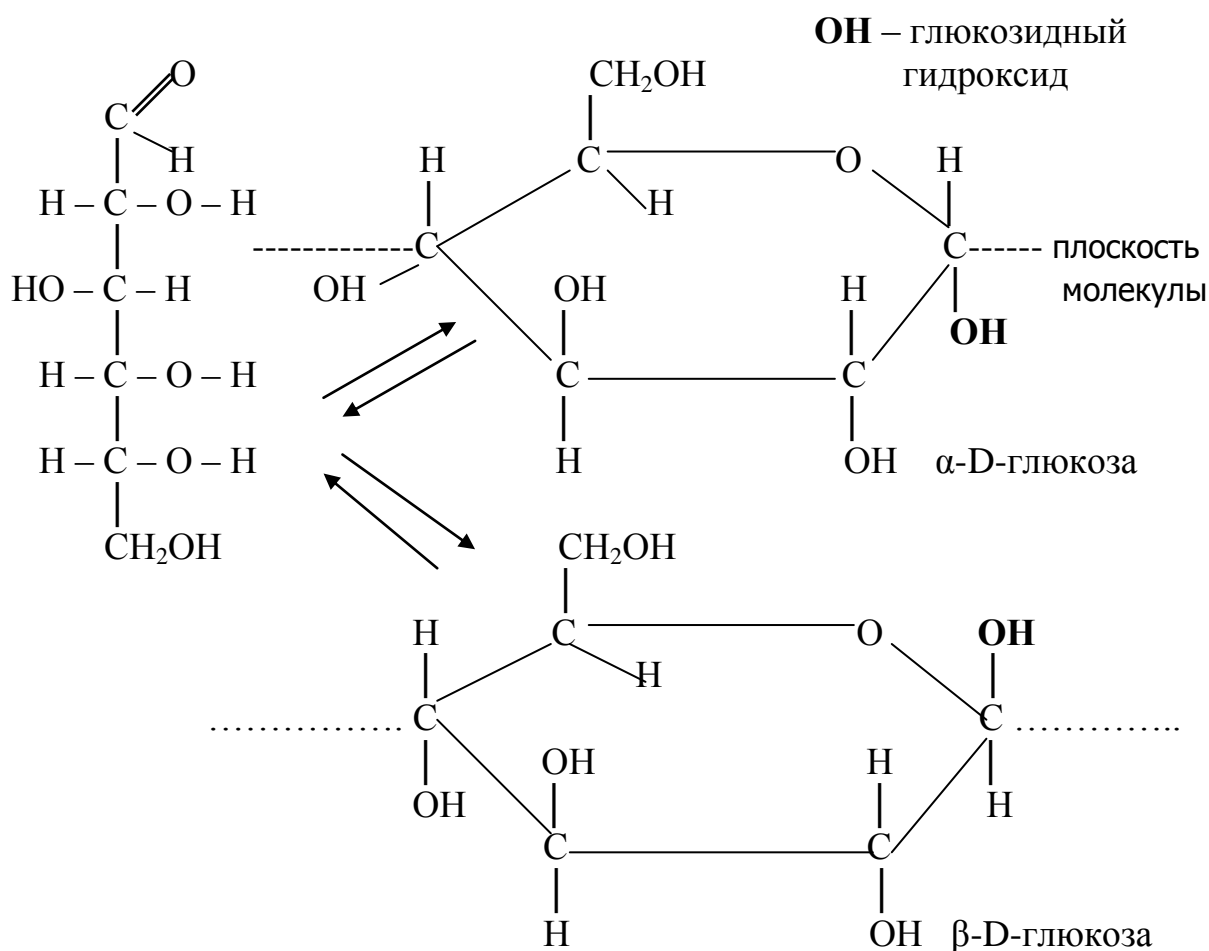
7. Назовите класс веществ, к которым принадлежит: а) фруктоза; б) глюкоза; ответ обоснуйте.

### 13.19. Глюкоза (виноградный сахар).

**Общая характеристика. Физические свойства.** Глюкоза в природе существует в виде открыто-цепных и циклических форм. Это вещество оптически активное, т.е. оно в растворах может смещать плоскость поляризованного луча либо вправо (D-форма), либо влево (L-форма).

Циклические формы могут быть двух видов:  $\alpha$ - (альфа-) и  $\beta$ - (бэта-) формы.

Циклические формы возникают за счет перемещения атома водорода от гидроксида 5-го (4-го) атомов углерода к карбонильному кислороду; возникает новый гидроксид, называемый «*глюкозидным*», и от положения последнего относительно плоскости молекулы зависит форма циклической молекулы глюкозы: если *глюкозидный* гидроксид находится «под плоскостью молекулы», то эта форма является  $\alpha$ -формой; если над ней, то  $\beta$ -формой.



Шестичленный цикл называют «пираноза», поэтому  $\alpha$ -D-глюкозу называют  $\alpha$ -D-глюкопираноза; в целях упрощения ее называют  $\alpha$ -глюкоза (альфа-глюкоза)

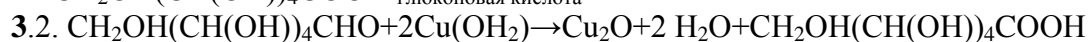
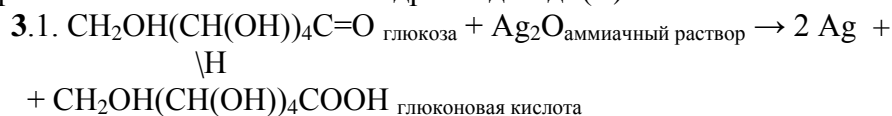
Альфа-глюкоза в растворе смещает плоскость поляризованного луча вправо. Глюкоза является полифункциональным веществом, т.е. проявляет свойства альдегидов и многоатомных спиртов.

Глюкоза – твердое бесцветное (белое) кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде, без запаха, сладкого вкуса,  $T_{пл} = 419$  К. После расплавления способна образовывать стеклообразное состояние (карамель).

**Химические свойства.** Как и все органические вещества, глюкоза горит и разлагается. (1 и 2). В организмах подвергается медленному окислению (аэробная фаза дыхания), этот

процесс протекает очень легко, поэтому глюкоза является важнейшим соединением, обеспечивающим организм энергией.

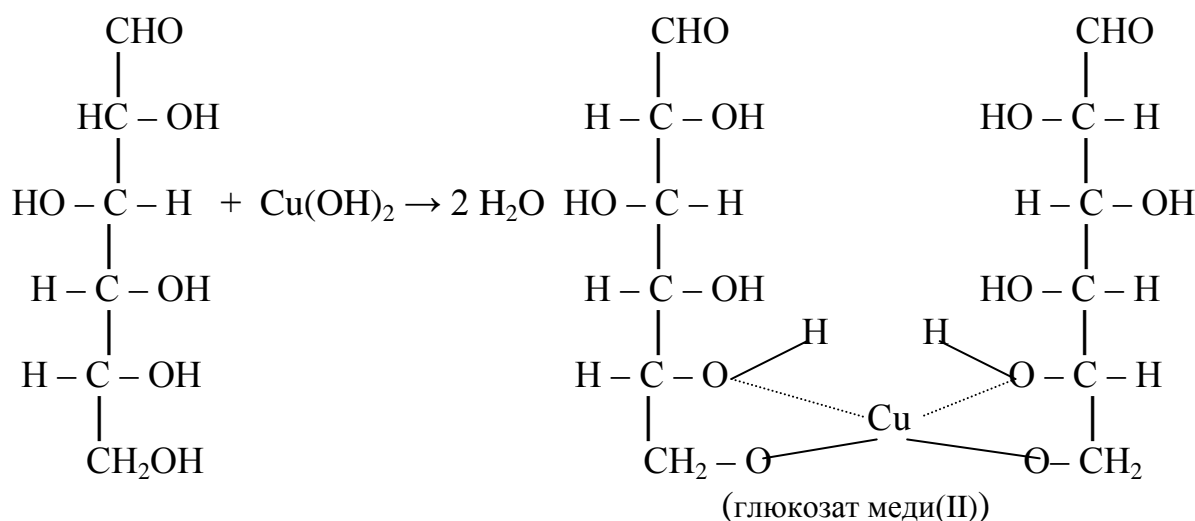
3. Глюкоза легко окисляется в «мягких» условиях, т.е. способна к реакции «серебряного зеркала» и восстанавливает гидроксид меди(II).



Реакция 3.2 протекает в 2 стадии. Эта реакция связана с совместным присутствием альдегидной и гидроксигрупп.

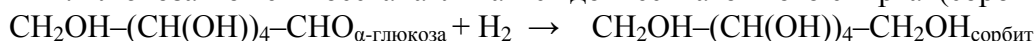
1 ст. Сначала гидроксид меди реагирует с глюкозой, как многоатомный спирт, образуя комплексное соединение ярко-синего цвета (глюкозат меди(II)):

2. ст. Глюкозат меди(II) подвергается окислению: сначала он распадается и из двух

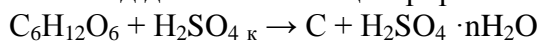


молекул глюкозата меди получается одна условная молекула оксида меди(I) [оранжевого цвета], одна молекула глюконовой кислоты и три молекулы глюкозы. Раствор сначала зеленеет, а потом наблюдается выпадение либо оранжево-красного, либо кирпично-красного осадка оксида меди(I). Эта реакция является характерной на альдозы, в частности на глюкозу. Уравнение этой стадии *запишите* самостоятельно.

4. Глюкоза может восстанавливаться до шестиатомного спирта (сорбита):



5. Под действием концентрированной серной кислоты разлагается на углерод и воду:



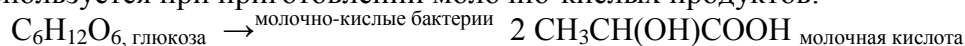
6. Глюкоза вступает в реакции этерификации так как в составе своих молекул содержит 5 гидроксигрупп.

Возможны и другие превращения глюкозы как альдегида и как многоатомного спирта. Кроме этого для глюкозы характерны и специфические свойства.

7. В организмах и в смеси различных веществ (в пищевых продуктах и др.) она подвергается спиртовому брожению, что применяется для получения «пищевого» и «гидролизного» спирта (этанола):  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{\text{глюкоза}} \xrightarrow{\text{дрожжевые грибки}} 2 \text{CO}_2\uparrow + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

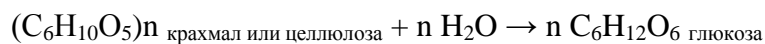
этанол  
8. В определенных условиях (в присутствии сульфата натрия) вместо этанола образуется глицерин:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{\text{глюкоза}} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}_{\text{глицерин}} + \text{CH}_3\text{CHO}_{\text{этаналь}} + \text{CO}_2\uparrow$

9. В анаэробных условиях глюкоза подвергается молочнокислому брожению. Это используется при приготовлении молочнокислых продуктов:



Молочно-кислое брожение происходит в организмах, (например в мышечных тканях), когда необходимо совершение быстрой работы (бег, тяжелая физическая работа и др.).

**Получение и применение.** Получают глюкозу из природных источников. Она содержится в плодах многих растений (винограда, яблок и др.) В промышленности глюкозу в больших количествах получают при гидролизе крахмала, и целлюлозы по схеме:



Глюкоза легко усваивается организмом человека и вступает в процессы обмена веществ, поэтому является ценным продуктом питания. Ее применяют как лекарственное средство; используют для получения этанола и др.

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Назовите основные формы, в виде которых существует глюкоза в природе; напишите соответствующие формулы.

2. Какое свойство глюкозы доказывает ее принадлежность к альдозам; напишите уравнения реакций (две стадии).

3. Обоснуйте две области применения глюкозы.

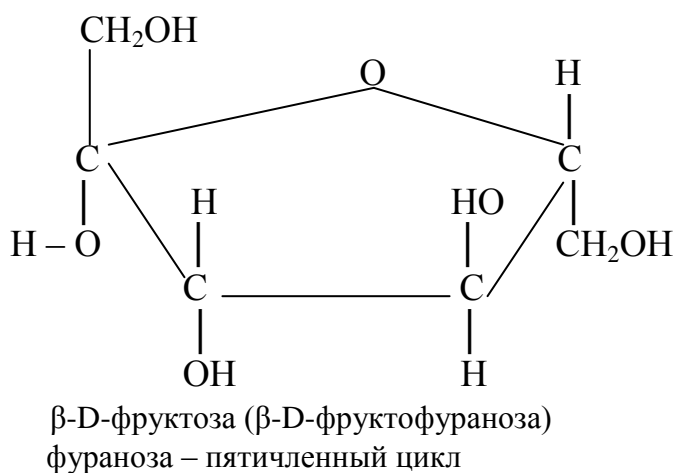
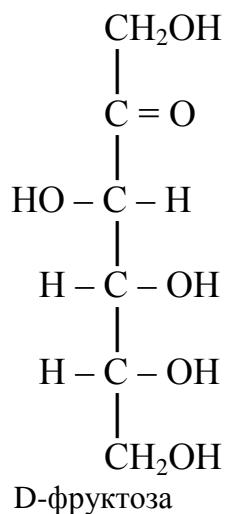
4. В чем состоит экологическая роль глюкозы (два обоснованных примера).

5. Рассчитайте объем газа (н.у.), выделяющегося при полном брожении 1,8 кг глюкозы.

Ответ – 224 л.

### 13.20. Фруктоза (фруктовый сахар).

Фруктоза относится к кетозам. Для нее, как и для глюкозы, характерны открытоцепные и циклические формы. Ниже приведены наиболее часто встречающиеся формы молекул фруктозы:



Для фруктозы характерны и другие формы молекул.

Фруктоза белое (бесцветное) кристаллическое вещество; хорошо растворима в воде. Как и другие углеводы (моносахариды и дисахариды), способна образовывать перенасыщенные растворы. Она слаще глюкозы и сахарозы (примерно в 300 раз).  $T_{\text{пл}} = 375 \dots 377 \text{ K}$ .

Фруктоза обладает всеми химическими свойствами многоатомных спиртов, способна восстанавливаться водородом, но в отличие от глюкозы не окисляется гидроксидом меди(II) и аммиачным раствором оксида серебра.

В организмах способна изомеризоваться в глюкозу.

Фруктоза содержится в плодах растений, в пчелином меде. Ее можно получить при гидролизе полисахарида инулина в присутствии серной кислоты.

Фруктовый сахар – ценный продукт питания. Ее используют в лечебном питании для снижения потребления сахарозы.

#### Задания для самостоятельной работы.

1. Как опытным путем отличить фруктозу от глюкозы?
2. Почему фруктоза не окисляется гидроксидом меди(II)?
3. Приведите два обоснованных примера использования фруктозы.
4. Приведите один обоснованный пример, иллюстрирующий экологическую роль фруктозы.

13.21. Дисахариды. Сахароза (тростниковый, свекловичный сахар).

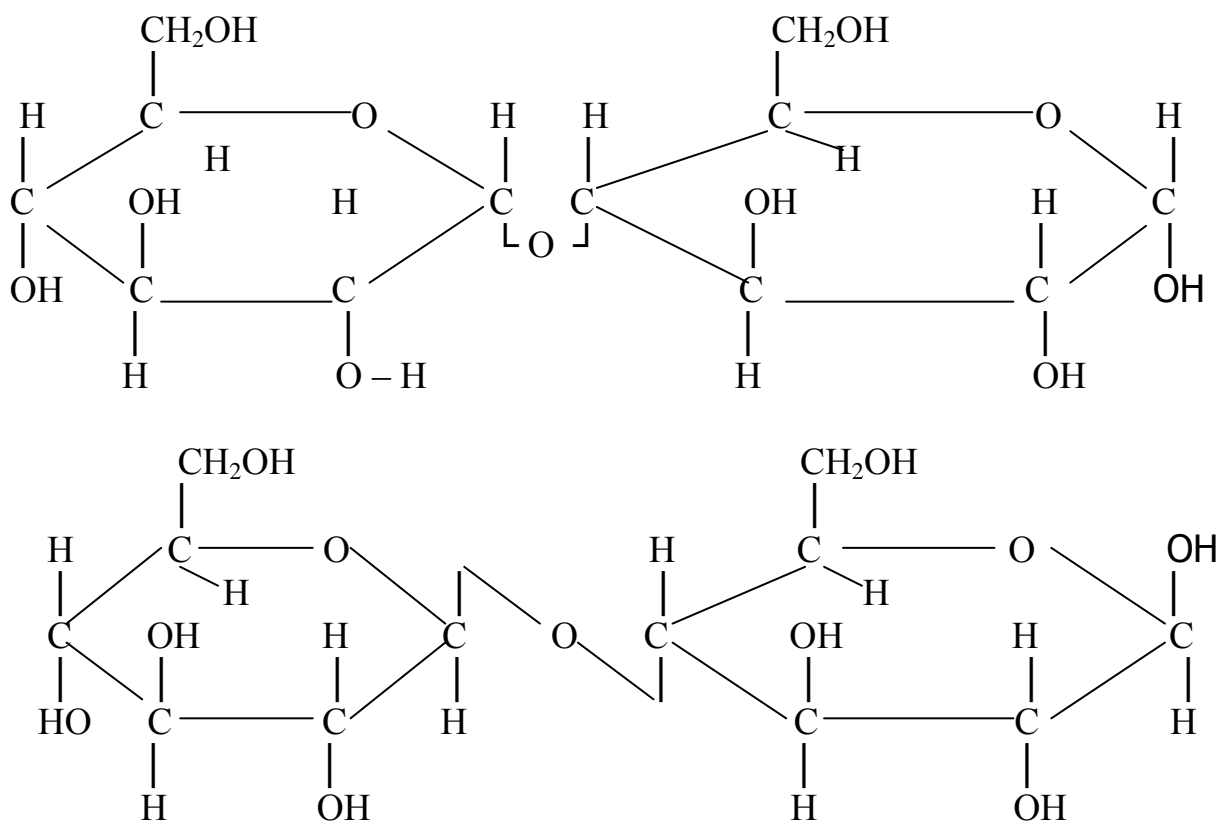
**Дисахаридами** называют углеводы, получающиеся при реакции диконденсации (взаимодействии двух молекул) моносахаридов.

Дисахариды относят к олигосахаридам.

Общая формула дисахаридов:  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

Свойства дисахаридов зависят от того, какие моносахариды участвовали в образовании их молекул. По способности дисахаров к реакции «серебряного зеркала» их подразделяют на *восстанавливающие* и *невосстанавливающие* сахара. К *восстанавливающим* сахарам относят мальтозу (солодовый сахар) (1) и целлобиозу (2). Оба эти дисахариды являются продуктами диконденсации глюкозы, причем первый получается из  $\alpha$ -D-, а второй из  $\beta$ -D-глюкозы:

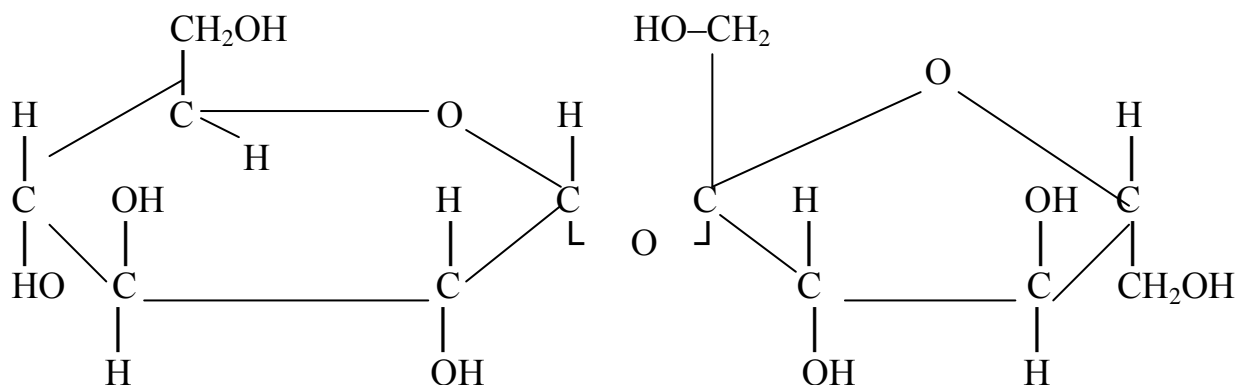
ОН – глюкозидный гидроксид, за счет его наличия в молекуле, циклическая форма



молекулы второго звена может переходить в открытоцепную форму, образуя альдегидную форму и эти дисахариды способны к окислению аммиачным раствором оксида серебра или гидроксидом меди(II).

К невосстанавливающим сахарам относится сахароза.

**Сахароза** – дисахарид, образующийся при взаимодействии  $\alpha$ -D-глюко-пиранозы и  $\beta$ -D-фруктофуранозы. В составе ее молекул нет глюкозидного гидроксида, поэтому молекула сахарозы не может превращаться в открыто-цепную форму, у которой имеется альдегидная группа.



(в холодной – хуже; в горячей – очень хорошо). Имеет сладкий вкус. Способна образовывать перенасыщенные растворы (сиропы).

$$T_{пл} = 453 \text{ K.}$$

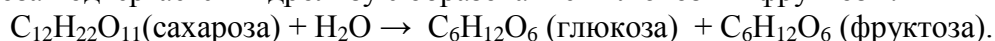
Сахароза, как и все органические вещества, горит, разлагается. Наблюдать горение сахара можно при введении в сахарозу табачного пепла.

Тростниковый сахар разлагается концентрированной серной кислотой на углерод и воду.

Сахароза, как многоатомный спирт, реагирует с основаниями.

С гидроксидом кальция образуется растворимый сахарат кальция. Эта реакция используется в производстве сахарозы для ее отделения от других органических соединений.

Сахароза подвергается гидролизу с образованием глюкозы и фруктозы:



Эта реакция протекает при нагревании; катализатор – серная кислота.

*Поясните*, способен ли гидролизат сахарозы восстанавливать гидроксид меди(II) или аммиачный раствор оксида серебра; *обоснуйте* свое мнение.

Сахароза вступает и в другие химические превращения.

Сахарозу синтетическим путем не получают. Ее выделяют из природного сырья, которым является или сахарная свекла или сахарный тростник. Производство сахарозы является химическим, но отличается от других химических производств тем, что основной продукт этого производства не синтезируют, а используют химические методы выделения этого вещества из природных смесей.

Для получения сахарозы сырье измельчают и обрабатывают горячей водой (убивают живые ткани, за счет чего сахароза свободно диффундирует в воду). Горячая вода – хороший растворитель сахарозы, поэтому большая часть последней из сырья поступает в раствор. Далее твердую часть сырья отделяют от экстракта, выжимают, получая «жом», который используют в корм животным.

Полученный жидкий экстракт обрабатывают «известковым молоком» (*что это такое*). Сахароза с гидроксидом кальция образует растворимый сахарат кальция, а другие органические соединения выпадают в осадок в виде соединений кальция. Образуется суспензия, которую фильтруют. Осветленный раствор (раствор сахарата кальция) обрабатывают углекислым газом, который разрушает сахарат кальция, за счет чего сахароза переходит из осадка в раствор. Образовавшийся карбонат кальция выпадает в осадок. Суспензию карбоната кальция фильтруют, получая при этом очищенный раствор сахара.

Полученный раствор сахарозы выпаривают, кристаллизуют и высушивают. Первичным продуктом является «сахарный песок» разной степени окраски (от светло-желтого, до коричневого). Этот продукт можно использовать и как товар, и как сырье для получения различных сортов сахарозы.

Первичный сахарный песок подвергают кристаллизации и получают различные разновидности товарной сахарозы (очищенный «сахарный песок», рафинад и др.)

Сахар ценный продукт питания. Попадая в организм человека, он подвергается гидролизу и является источником глюкозы и фруктозы.

Избыток сахарозы оказывает вредное воздействие на организм человека. Известно, что избыточные углеводы перерабатываются в жиры, что может привести к ожирению. Избыточное употребление сахара приводит к заболеванию зубов, провоцирует диабет и т.д.

### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Что такое дисахариды? Назовите их классы по их способности к реакции серебряного зеркала; приведите при меры таких сахаридов.

2. Может ли сахароза реагировать с основаниями?
3. Будет ли гидролизат сахарозы восстанавливать гидроксид меди(II) или аммиачный раствор оксида серебра; почему?
4. Чем производство сахарозы принципиально отличается от других химических производств?
5. Почему производство сахарозы является крупнотоннажным?



### 13.22 Общая характеристика полисахаридов. Крахмал.

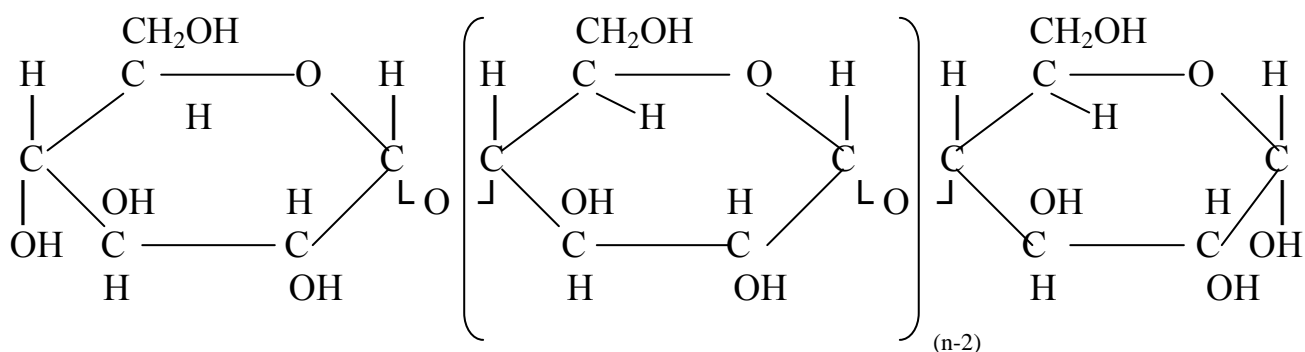
**Полисахаридами** называют углеводы, являющиеся продуктами реакции поликонденсации моносахаридов.

Наибольшее распространение имеют полисахариды на основе гексоз. Их общая формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

К этой группе полисахаридов относят крахмал, гликоген (животный крахмал), целлюлозу (клетчатку), инулин и др. В колледжах изучают крахмал и целлюлозу.

**Крахмал** – полисахарид, являющийся продуктом реакции поликонденсации  $\alpha$ -D-глюкопиранозы ( $\alpha$ -глюкозы)

Крахмал состоит из открытых неразветвленных цепей – амилазы (ее в крахмале содержится до 30%-ов), а также из открыто-цепных разветвленных молекул, имеющих боковые цепи – амилопектина (его содержание в крахмале до 70%-ов). Ниже приведена формула амилозы (в общем виде)



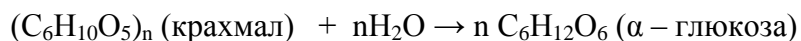
Молекулы крахмала глобулярны, т.е. свернуты в клубок. Молекулярная масса, достигает 100000 (амилоза) и до 1000000 (амилопектин).

Крахмал – твердое, белое, кристаллическое или аморфное вещество, нерастворимое в воде, но способное образовывать в ней коллоидные растворы (как золи, так и гели). Это связано с тем, что молекулы воды проникают внутрь глобулярных молекул крахмала, увеличивают их в объеме и эти молекулы способны переходить во «взвешенное» состояние. Кроме этого, между молекулами воды и гидроксидными группами, входящими в состав молекул крахмала, образуются водородные связи, которые также способствуют образованию коллоидных систем.

Как и другие органические вещества, крахмал разлагается при нагревании и может гореть в определенных условиях.

Крахмал разлагается концентрированной серной кислотой на углерод и воду.

Он способен к гидролизу, конечным продуктом которого является  $\alpha$ -глюкоза:



В технике процесс гидролиза крахмала реализуется при повышенных температурах в присутствии катализатора (разбавленной серной кислоты). В организмах – при температуре тела в присутствии различных ферментов (птиалина, амилазы, мальтазы и др.).

Крахмал с иодом образует комплексное соединение сине-фиолетового цвета. Эта реакция используется для качественного установления крахмала и, кроме того, в химическом анализе в иодометрическом определении различных веществ.

Для крахмала характерны и другие химические свойства.

Крахмал – важное органическое соединение, имеющее большое значение в жизни природы и человека. Для человека и многих животных крахмал является ценным продуктом питания. Он входит в состав хлеба, картофеля и практически всех продуктов растительного происхождения. У растений крахмал является важнейшим запасным

веществом. Крахмал – основной источник глюкозы. Следует отметить, что для каждого вида растений характерен свой вид крахмала. Следует помнить, что избыточное употребление крахмала также как и сахарозы может нанести вред организму, т.е. питание должно быть рациональным и сбалансированным.

Крахмал используют и в быту и в технике (крахмалят белье; изготавливают различные виды декстриновых клеев и др.)

**Задания для самостоятельной работы.**

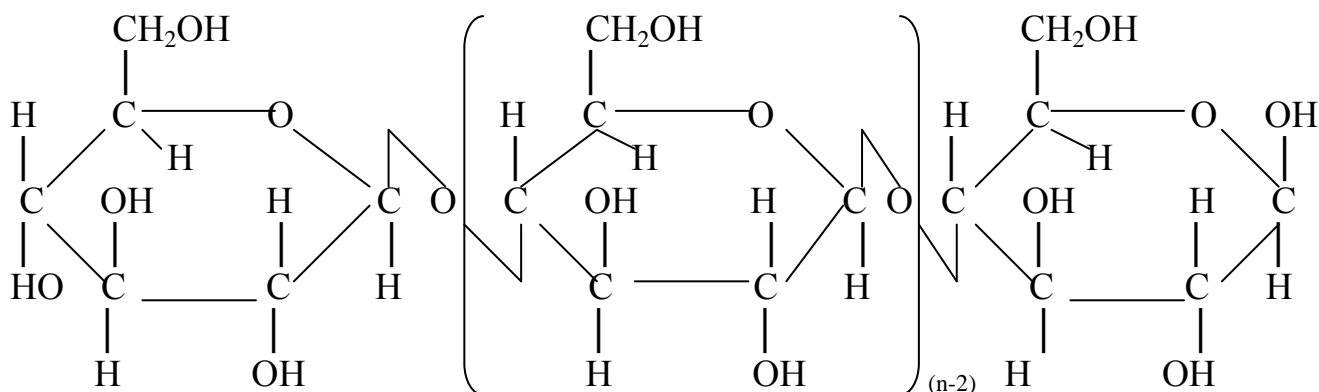
1. Чем полисахариды отличаются от других углеводов?
2. Охарактеризуйте особенности строения молекул крахмала способствующие образованию им коллоидных растворов.
3. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль крахмала.
4. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих применение крахмала.

### 13.23. Целлюлоза (клетчатка).

Полисахарид, являющийся продуктом реакции поликонденсации  $\beta$ -D-глюкозы называется *клетчаткой (целлюлозой)*.

$(C_6H_{10}O_5)_n$  или  $\{C_6H_7O_2(OH)_3\}_n$  – эмпирическая формула

Ее строение можно выразить формулой:



Молекулы целлюлозы линейны,  $M_r$  более 1000000.

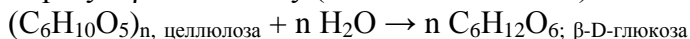
В природе целлюлоза находится в комплексе с другими веществами, которые делают более прочными структуры из нее, например, с лигнином и другими веществами. Линейность (фибрилярность) молекул целлюлозы является причиной образования волокнистых структур и позволяет использовать целлюлозу для изготовления искусственных волокон. Целлюлоза не растворима в воде и в большинстве растворителей, но хорошо растворяется в растворе хлорида цинка и в реактиве Швейцера (аммиачном комплексе гидроксида меди(II) в воде, т.е. в водном растворе  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ )

Химически целлюлоза инертнее крахмала, но, тем не менее, в определенных условиях, она вступает в химические реакции.

Клетчатка горит светящимся пламенем, выделяя характерный запах «ожженной бумаги». Это позволяет отличить хлопчатобумажные волокна от синтетических или шерстяных волокон.

Под действием концентрированной серной кислоты она «обугливается» так как разлагается на углерод и воду.

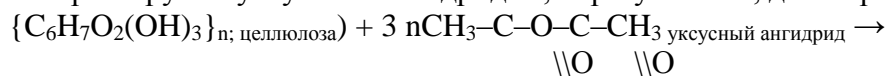
В более жестких условиях (кипячение в разбавленных растворах серной кислоты) подвергается гидролизу, образуя  $\beta$ -D-глюкозу (в конечной стадии)



Целлюлоза у большинства животных, включая человека, не подвергается гидролизу, поэтому не служит пищей; у жвачных животных выработались приспособления (особое строение желудка, микрофлора и т.д.), способствующие перевариванию целлюлозы.

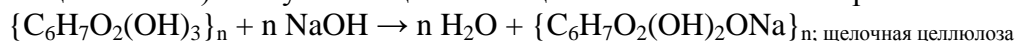
Глюкоза, получаемая в технике из целлюлозы, используется затем для получения этанола, который в этом случае называется «гидролизным». Целлюлоза достаточно активно вступает в реакции этерификации, образуя сложные эфиры.

Она реагирует с уксусным ангидридом, образуя моно-, ди- и триацетаты целлюлозы



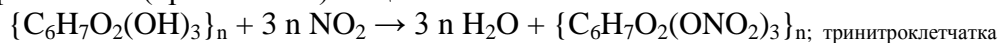
Ацетаты целлюлозы используют для изготовления волокон, пленок и т.д.

Целлюлоза реагирует со щелочами, образуя «щелочную целлюлозу», которая применяется для получения простых эфиров целлюлозы (метил-, этил- и бутилцеллюлозы). Получение щелочной целлюлозы можно изобразить схемой



Целлюлозу применяют для получения ксантогената, из которого потом получают вискозное волокно.

Действием азотной кислоты на клетчатку получают тринитроклетчатку, являющуюся взрывчатым (бризантным) веществом.



Для целлюлозы характерны и другие свойства.

Целлюлоза имеет огромное значение в жизни природы (особенно растений) и в хозяйственной деятельности человека. Она входит в состав клеточных оболочек растительных клеток, придавая им механическую прочность (наряду с другими соединениями, например лигнином),

Природная клетчатка, входящая в состав древесины, древесных форм растений используется для изготовления мебели, строительных деталей (оконные рамы, двери, дверные проемы, детали декоративного убранства и т.д.), используют дерево и для изготовления скульптур (например, работы С.В. Коненкова).

Целлюлозу очищают и используют для изготовления различных сортов бумаги, изготавливают естественные (хлопок, лен и т.д.) и искусственные волокна (вискозное волокно, медно-аммиачный шелк и т.д.), получают целлулоид и целлофан.

Из клетчатки получают гидролизный спирт, нитроклетчатку и другие вещества. В местах, где растет лес, древесину используют как топливо (что не очень рационально).

Следует обратить внимание на экологическое воздействие химических производств, связанных с целлюлозой, например производство бумаги. Как и другие производства, их следует организовывать так, чтобы в окружающую среду из оборудования этих производств попадало как можно меньше выбросов. Решению этой проблемы способствует, возможно, более полная утилизации всех веществ, образующихся в производствах по переработке древесины (клетчатки.).

#### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Почему клетчатка относится к полисахаридам?
2. Чем физические свойства клетчатки отличаются от таковых для крахмала; почему?
3. Почему клетчатка не является продуктом питания для человека?
4. Приведите три обоснованных примера использования клетчатки человеком.
5. Приведите три обоснованных примера, иллюстрирующих экологическую роль клетчатки.