

О. С. Габриелян  
И. Г. Остроумов



Настольная  
книга  
учителя химии

10 класс

О. С. Gabriелян  
И. Г. Остроумова

**Настольная книга  
учителя химии  
10 класс**

Москва  
2001  
«Блик и К°»

**ББК 24. 1я 72**  
**Г 12**

Пособие предназначено в первую очередь для учителей химии, работающих по курсу заслуженного учителя РФ О. С. Gabrielyana, и не только для них. Оно будет полезно каждому учителю химии, а также студентам старших курсов педагогических вузов.

**ББК 24. 1я 72**  
**Г 12**

**ISBN 5 – 94181 – 008 – 3**

**© «Блик и К» 2001 г.**

**© Gabrielyan O. S.**  
**© Oстроумов И. Г.**

## ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ЕЕ МЕСТО И ЗНАЧЕНИЕ В СИСТЕМЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**ЦЕЛИ УРОКА.** Раскрыть более подробно, чем в курсе 9-го класса, предмет органической химии. Повторить особенности органических соединений в сравнении с неорганическими. Показать роль органической химии в жизни современного общества и роль последнего в становлении и развитии первой.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** крахмал, известковая вода,  $\text{CuO}$ , безводный  $\text{CuSO}_4$ , пробирка с газоотводной трубкой, спиртовка. Демонстрационные образцы: коллекции органических веществ, материалов и изделий из них.

### I. Вступительное слово учителя

Изучение нового раздела химии учитель начинает с объяснения самого термина и предмета изучения органической химии. В конце XVIII – начале XIX в. в науке химии господствовало учение под названием «*витализм*» (от латинского *vita* – *жизнь*). Сторонники витализма утверждали, что любые вещества живой природы могут образовываться в живых организмах только под действием особой «жизненной силы». Благодаря этому учению исследования строения и свойств растительных и животных веществ выделились в отдельный раздел химии. Шведский химик Йёнс Якоб Берцелиус назвал его органической химией, а предмет ее изучения – органическими веществами.

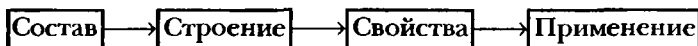
С развитием и совершенствованием химического эксперимента стало ясно, что органические вещества могут быть синтезированы из неорганических (или, как их называли раньше, минеральных) вне всякого живого организма, в колбе или пробирке. Сначала немецкий химик Фридрих Вёлер получил органическую щавелевую кислоту и мочевины из неорганических исходных веществ. Затем немецкий



химик-органик Адольф Вильгельм Герман Кульбе в 1845 г. синтезировал уксусную кислоту из углерода. Решающим для витализма оказался 1854 г. Француз Пьер Эжен Марселен Бертло гидратацией этилена в присутствии серной кислоты синтезировал этиловый спирт, получившийся до этого только брожением углеводов, а также искусственным путем получил аналоги природных жиров. «Химия не нуждается в жизненной силе!» – вынесет Бертло приговор витализму.

С тех пор органической химией стали называть науку о способах получения, строении, свойствах и применении соединений углерода.

Учитель записывает на доске логическую цепочку:



Это мотивация, причинно-следственная связь, идеология всего курса.

На сегодняшний день органическая химия – один из самых крупных и важных разделов химии. Это объясняется следующими обстоятельствами:

1. Число известных органических соединений увеличивается в геометрической прогрессии и на сегодняшний день превышает 18 млн., в то время как неорганических веществ известно немногим более 100 тысяч.

2. Большинство современных промышленных процессов в химической индустрии – это реакции и получение органических веществ. Это лекарственные препараты и средства повышения производительности сельского хозяйства, полимерные материалы и красители, пищевые добавки и косметические средства. Много из того, что мы видим вокруг себя – одежда и пластмассы, строительные материалы и мебель, средства гигиены и бытовая химия, содержимое аптечки и топливо автомобилей, – все это продукция **основного** (многоотоннажного) или **тонкого** органического синтеза.

3. Неорганическая природа по-своему красива, но сурова: крутые скалы и водная гладь, золотой песок и бескрайняя снежная равнина. Но она мертва без органической химии – основы жизни на Земле. Большинство процессов, протекающих в живых организмах и обеспечивающих их существование, – химические реакции органических веществ. Органическая химия – это химия жизни.

4. Химики научились синтезировать очень сложные природные вещества: углеводы, белки, нуклеиновые кислоты. На помощь органическому синтезу в этих случаях приходит биотехнология: крупные молекулы конструируют из более простых «кирпичиков» «специально обученные» микроорганизмы и клеточные культуры. На основе достижений органической химии **геновая инженерия** нашла способ «пересадки» генов одного живого организма другому, в результате чего последний приобретает новые полезные свойства. Не исключено, что когда-нибудь живая материя будет создана искусственным путем.

## **II. Особенности строения и свойств органических соединений**

В настоящее время число синтетических органических соединений несравнимо больше веществ, встречающихся в природе. Почему же все-таки органическая химия сохранила свою обособленность? Причина этого – в особенностях строения соединений углерода.

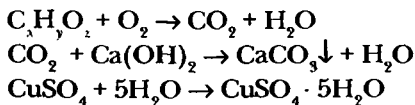
Учитель обращает внимание учащихся на специфику органических соединений.

1. Углерод – единственный элемент Периодической системы, атомы которого способны образовывать очень длинные цепочки, соединяясь друг с другом. Этим объясняется великое множество органических веществ. В отличие от неорганических молекул, органические могут иметь огромную относительную молекулярную массу, достигающую нескольких миллионов.

2. Наиболее важными с теоретической точки зрения считают соединения углерода и водорода (**углеводороды**). Все остальные классы органических веществ можно рассматривать как производные углеводородов, в которых часть атомов водорода замещена на другие атомы или группы атомов.

Поскольку органические вещества, как правило, содержат помимо углерода водород, при горении они образуют углекислый газ и воду. Целесообразно продемонстрировать опыт, подтверждающий наличие углерода и водорода в органическом веществе. В пробирку с газоотводной трубкой, закрепленную в лапке штатива, помещают 1–2 г крахмала, сверху насыпают тонкий слой порошка оксида меди (II), а около отверстия помещают немного безводного  $\text{CuSO}_4$ .

Газоотводную трубку опускают в пробирку с известковой водой. Пробирку нагревают, наблюдая за помутнением известковой воды в результате выделения углекислого газа. На холодных стенках пробирки конденсируются капельки воды, которые при попадании на них свежeproкаленного белого порошка сульфата меди (II) превращают безводную соль в кристаллогидрат голубого цвета. Уравнения реакций можно записать так:



3. Наиболее распространенным типом связи между атомами в органических веществах является **ковалентная связь**. Ребятам предлагается вспомнить, какие еще типы связей им известны. Ковалентная связь определяет в свою очередь тип кристаллической решетки большинства соединений – **молекулярная**. Попутно можно вспомнить о других типах кристаллических решеток, характерных для неорганических веществ: ионной, атомной, металлической. Какими свойствами обладают вещества с молекулярными кристаллическими решетками? Они легкоплавки, летучи, растворимы в органических растворителях.

4. Еще одной причиной многообразия органических соединений является **изомерия**. Это явление очень редко встречается в неорганической химии. Ребята с помощью учителя вспоминают определение:

**Изомерами называются вещества, имеющие одинаковый состав, но различное химическое строение.**

Подробнее изомерию еще предстоит изучить на следующих уроках.

### III. Взаимосвязь науки и жизни на примере развития органической химии

Эта часть урока, как видно из названия, имеет больше возможности для раскрытия взаимосвязи теории и практики.

Учитель может начать этот этап урока с раскрытия влияния практических потребностей общества на развитие органической химии, на темпы этого процесса и его основные направления.

Так, продолжает учитель, в период с XVII в. по первую половину XIX в. развитие органической химии определялось, в первую очередь, потребностями медицины в новых лекарствах, поэтому вполне логично, что важные открытия в области химии в то время делали фармацевты. Имеется, правда, и замечательное исключение из этого правила — микробиологические исследования Л. Пастера заложили фундамент для возникновения стереохимии. Будет неплохо, если учитель напомнит старшеклассникам о том, что с именем этого великого ученого связаны столь знакомые всем процессы пастеризации и, конечно, создание прививки против бешенства.

Со второй половины XIX в., подчеркивает учитель, наметился прочный союз органической химии с промышленностью, в первую очередь с производством синтетических красителей. Перед химиками была поставлена задача расшифровки строения известных природных красителей (ализарина, индиго и др.), создания синтетических красителей и способов их производства. И химики-органики блестяще справились с этой задачей — разработали промышленные способы получения синтетических красителей, так или иначе связанных с анилином (их так и называют «анилиновые»).

Развитие анилиноокрасочной промышленности послужило мощным стимулом для исследований ряда бензола и нафталина, которые служили ей сырьем. Переломным моментом на этом направлении явилось в 1868 г. сообщение о том, что К. Гребе и К. Либерман получили синтетический ализарин — ценный краситель, который до этого получали из корней растения марены. Были освобождены от посадки марены тысячи гектаров пашни, но не только — создание синтетического ализарина оказало большое влияние на производство каменноугольной смолы и др. химических производств. Триумфом в создании синтетических красителей стало открытие промышленного синтеза «короля красок» — индиго в результате работ А. Байера.

Параллельно с производством красителей развивались химико-фармацевтическая промышленность и производство взрывчатых веществ, которые используют в качестве сырья ароматические соединения. Поэтому конец XX в. ознаменовался бурным развитием нефтехимии, т. к. важнейшим источником органических соединений стала нефть. Появились практически важные каталитические способы

превращения органических соединений, созданные П. Сабатье во Франции, В. Н. Ипатьевым и Н. Д. Зеленским — в России.

Теория химического строения получила новый импульс в результате открытий, связанных с изучением строения атома. Были разработаны методы физико-химических и физических исследований молекул и, прежде всего, рентгено-структурный анализ.

С развитием квантовой химии появились вычислительные методы, позволяющие с помощью расчетов делать заключения о строении и свойствах органических соединений.

Органическая химия в XX в. приобрела огромное практическое значение и, в первую очередь, для переработки нефти, синтеза полимеров, синтеза и получения биологически активных веществ. В результате из органической химии выделились в самостоятельные дисциплины такие ее направления, как нефтехимия, химия полимеров, биоорганическая химия.

Современная органическая химия, включает учитель, имеет сложную структуру. Основу ее составляет прикладная органическая химия, которая занимается выделением из природного, искусственного и синтетического сырья важнейших органических соединений. Решает эти задачи органическая химия в тесном взаимодействии с другими естественными науками и, прежде всего, с аналитической химией, которая позволяет судить о степени очистки, гомогенности, индивидуальных особенностях органических соединений. В свою очередь, аналитическая химия с этой целью использует различные химические, физико-химические и физические методы исследования.

Сознательный подход к решению задач, стоящих перед прикладной и аналитической органической химией, обеспечивается опорой их на теоретическую органическую химию, которая, прежде всего, занимается дальнейшей разработкой теории строения, а также изучением закономерностей протекания органических реакций.

Такая структура органической химии диктуется, в первую очередь, запросами жизни общества. Именно этим объясняется, например, то обстоятельство, что в современной органической химии ускоренно развивается химия гетероциклических соединений, т. к. именно она является основой химии синтетических и природных лекарств.

**ЦЕЛИ УРОКА.** Познакомить учащихся с работами предшественников А. М. Бутлерова и дать общее представление об основных положениях его теории. Показать универсальный характер теории строения, т. е. применимость её основных положений для неорганической химии на примере неорганических изомеров и взаимного влияния атомов в молекулах неорганических веществ, назвать основные направления развития теории строения.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** модели молекул Стюарта — Бриглеба.

## I. Первые теории строения органических соединений

Изучению теории строения органических соединений А. М. Бутлерова предшествует небольшой исторический экскурс, иллюстрирующий состояние химии «природных веществ» в начале XIX в., представления ученых того времени о том, как устроены органические молекулы. Если данный материал не уместается в рамки урока, его можно рассмотреть на заседании химического кружка или предложить ребятам в качестве рефератов.

Трудно себе представить, какой хаос царил в органической химии в начале XIX в.. Ученые умели определять качественный и количественный состав веществ, но не имели представления о том, как атомы слагаются в молекулы, не пользовались привычными для нас формулами, не знали валентности, химические реакции описывали словами, а не формулами.

Исторически первой обобщающей теорией в органической химии стала *теория этерина*<sup>1</sup>, сформулированная в 20-х гг. XIX в. французским химиком Жаном Батистом Дюма. Он полагал, что этерин является составной частью некоторых более сложных соединений и напоминает в этом отношении неорганическое вещество аммиак:

$C_2H_4$	этерин	$NH_3$	аммиак
$C_2H_4 \cdot HCl$	хлористый этил	$NH_3 \cdot HCl$	хлористый аммоний
$C_2H_4 \cdot H_2O$	этиловый спирт	$NH_3 \cdot H_2O$	гидроксид аммония
$C_2H_4 \cdot H_2SO_4$	этилсерная кислота	$NH_3 \cdot H_2SO_4$	гидросульфат аммония

<sup>1</sup>Этерином в то время называли этилен  $C_2H_4$ .

Значение теории этерина состояло в том, что она впервые позволила рассматривать различные органические вещества с единой точки зрения. Ж. Дюма показал, что состав органических соединений, так же, как и неорганических, подчиняется некоторым закономерностям.

Теория этерина просуществовала недолго. В 1832 г. немецкие ученые Фридрих Велер и Юстус Либих опубликовали статью «Исследование радикала бензойной кислоты», положившей начало новой теории строения – *теории радикалов*. Термин «радикал» ввел в химию француз Антуан Лоран Лавуазье. Так он называл какую-либо группу атомов, не изменяющуюся в ходе химических реакций.

Вёлер и Либих изучали свойства бензальдегида, вещества, которое в то время называли «горькоминдальное масло». Было установлено, что под действием различных реагентов бензальдегид превращается в новые соединения, причем группа атомов  $C_7H_5O$  переходит из одного вещества в другое без изменения. Этот радикал ученые назвали бензоилом.

$C_7H_5OH$	бензальдегид
$C_7H_5OOH$	бензойная кислота
$C_7H_5OCl$	хлористый бензоил
$C_7H_5OBr$	бромистый бензоил
$C_7H_5ONH_2$	бензамид

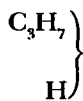
Теория радикалов сразу же была распространена на другие ряды веществ. Берцелиус назвал открытие немецких химиков «началом новой эпохи в растительной химии».

Тем не менее теория радикалов рассматривала строение органических веществ очень поверхностно. На смену ей пришли новые теоретические воззрения, среди которых наиболее заметное место занимала *теория типов* Огюста Лорана и Шарля Жерара.

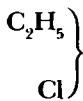
Ученые высказали предположение, что все органические вещества можно разделить на четыре типа и рассматривать их как производные неорганических веществ: водорода, хлороводорода, воды и аммиака.

$\begin{array}{c} H \\ \vdots \\ H \end{array} \}$	$\begin{array}{c} H \\ \vdots \\ Cl \end{array} \}$	$\begin{array}{c} H \\ \vdots \\ H \end{array} \} O$	$\begin{array}{c} H \\ \vdots \\ H \\ \vdots \\ H \end{array} \} N$
тип водорода	тип хлороводорода	тип воды	тип аммиака

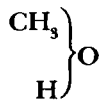
Формулы органических веществ стали записывать «типическими формулами»:



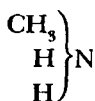
пропан  
(тип водорода)



хлорэтан  
(тип хлороводорода)



метиловый спирт  
(тип воды)



метиламин (тип аммиака)

По мере открытия новых органических соединений к четырем типам Жерара добавлялись новые типы, возникло неоднозначное отнесение одних и тех же веществ к тому или иному типу. Сам Жерар считал, что теория типов отражает лишь способность органических веществ вступать в реакции, но не затрагивает их строения. Тем не менее она явилась первым шагом к созданию учения о валентности, без чего было бы невозможно создание теории химического строения.

В середине XIX в. английский ученый Уильям Одлинг предположил, что атомы и радикалы имеют «емкость насыщения», т. е. могут присоединять определенное число других атомов. Эту способность Одлинг предложил обозначать штрихами ( $\text{H}'$ ,  $\text{O}''$ ,  $\text{N}'''$ ,  $\text{CH}_3'$ ), а его соотечественник Эдуард Франкленд в 1853 г. ввел термин *валентность* (от латинского *valentia* – сила).

Представления о валентности были обобщены и развиты немецким химиком Фридрихом Августом Кекуле. Именно этот ученый впервые сформулировал важнейшие положения органической химии:

- углерод в органических веществах всегда четырехвалентен;
- атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя длинные цепи.

Однако Кекуле вслед за Жераром считал, что формулами можно изобразить лишь химические превращения, а не строение веще-



ства, утверждал, что одно и то же вещество может быть изображено различными формулами.

Постепенное накопление экспериментального материала и попыток его теоретического осмысления подготовило создание первой *научной* теории строения органических соединений, автором которой явился выдающийся русский химик Александр Михайлович Бутлеров.

## II. Теория химического строения А. М. Бутлерова

Учащимся будет интересен один примечательный факт из биографии А. М. Бутлерова. Химия была главным увлечением Саши с раннего детства. Будучи учащимся частного пансиона в Казани, он однажды устроил на кухне оглушительный взрыв. В наказание учителя несколько дней водили его по пансиону с табличкой на груди. На табличке была надпись: «Великий химик». Эти слова оказались пророческими!

Основные положения теории строения можно изложить в свете трех положений, данных в учебнике. В ходе беседы и модельного эксперимента учитель поясняет каждое положение.

1. Необходимо подчеркнуть, что термин «*химическое строение*» предложен именно Бутлеровым. Под строением (или *структурой*) он понимал порядок связи атомов в молекуле в соответствии с их валентностью, взаимное расположение атомов. Свойства вещества зависят не только от того, атомы каких элементов и в каком количестве входят в его состав, но и от химического строения молекул. По свойствам вещества можно предположить его структуру, и, наоборот, по химическому строению предсказать свойства.

2. Явление изомерии учащимся знакомо по материалу 9-го класса. Если в кабинете есть набор моделей молекул Стюарта — Бриглеба, можно попросить ребят сделать маленькое открытие. Учитель дает одному из учеников 4 атома углерода и 10 атомов водорода и просит составить из всех этих атомов *одну* молекулу. Как правило, получается бутан нормального строения. Ученик записывает структурную формулу полученной молекулы на доске. Другой ученик получает другое задание: из того же набора атомов составить молекулу, отличающуюся от первой, — и убеждается после долгих попыток, что это можно сделать единственным способом. Учитель отражает разветвленное

строение молекулы с помощью структурной формулы изобутана и закрепляет навык работы с моделями молекул, когда просит учащихся составить возможные изомеры из двух атомов углерода, шести атомов водорода и одного атома кислорода. И в этом случае получаются два изомера – этиловый спирт и простой эфир (диметиловый). По просьбе учителя учащиеся сами дают определение изомеров.

3. Для иллюстрации третьего положения теории химического строения учитель констатирует, что физические свойства изображенных на доске изомеров различаются. В качестве доказательства он может привести температуры кипения:

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$
н-бутан	изобутан	этиловый спирт	диэтиловый эфир
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}: -0,5$	$-11,7$	$78,4$	$-23,7$

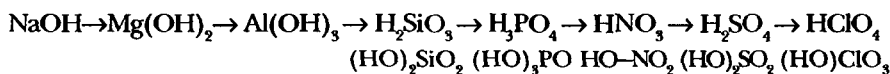
Для какой пары изомеров температуры кипения различаются больше? Для этанола и диметилового эфира различны даже агрегатные состояния! Затем учитель ставит проблему: химические свойства какой пары изомеров различаются в большей степени? Как правило, учащиеся не ошибаются и называют именно вторую пару. Учитель поясняет: окружение атома кислорода во второй паре изомеров различно, один из них имеет связь  $\text{O—H}$ , а другой – нет. Для пары бутан – изобутан таких серьезных различий нет, они относятся к одному и тому же классу веществ. Следовательно, заключают учащиеся, абсолютно был прав великий русский химик, когда утверждал, что атомы в молекулах соединений влияют друг на друга.

В молекуле этилового спирта один атом водорода связан через атом кислорода с помощью ковалентной полярной связи, в силу чего этот водородный атом более подвижен, чем атомы, связанные с атомом углерода. В молекуле же диметилового эфира все водородные атомы одинаково связаны с атомом углерода.

В заключение учитель показывает значение теории строения и её универсальный характер, т. е. применимость и для неорганических

ких веществ. Например, явление изомерии (2-е положение), хотя и не столь часто встречается в мире неорганических веществ, однако имеет место и там: изомерны, например тиомочевина  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  и роданид аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и цианат аммония  $\text{NH}_4\text{OCN}$ .

3-е положение теории строения о взаимном влиянии атомов в молекулах также соблюдается для неорганических веществ. Например, это можно заметить, если сравнить между собой свойства гидроксидов элементов одного (например, третьего) периода Периодической системы Д. И. Менделеева:




---

щелочь → нерастворимое основание → амфотерный гидроксид →  
 → нерастворимая кислота → кислота средней силы →  
 сильная кислота → очень сильная кислота

---

Ослабление основных свойств, т. е. способность диссоциировать с образованием ионов  $\text{OH}^-$  и усиление кислотных свойств, т. е. способность диссоциировать с образованием ионов  $\text{H}^+$

Учитель поясняет, что все гидроксиды содержат гидроксильную (гидроксо- или окси) группу  $\text{OH}$  (отсюда и название этого типа соединений), однако по-разному диссоциируют. Причина этого обусловлена различием влияния атомов и групп атомов друг на друга.

Учитель подчеркивает, что свойства соединений в свете современных представлений определяются не только составом их молекул и химическим строением, но также их пространственным и электронным строением.

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть строение атома углерода и на этой основе повторить Периодическую систему и строение атома: физический смысл номера элемента, номера периода, номера группы, распределение электронов в атоме по уровням и орбиталям. Дать понятие о нормальном и возбужденном состояниях атома углерода и на этой основе охарактеризовать его четырехвалентность.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** воздушные шары продолговатой (3 штуки) и округлой (2 штуки) формы.

## I. Электронное строение атома углерода

Изучение материала в курсе химии 9 класса начиналось с формирования у учащихся умения характеризовать свойства элемента по его положению в Периодической системе. Этот дедуктивный подход (от общего к частному) закреплялся в неорганической химии при изучении свойств элементов главных подгрупп. У ребят уже сформировалось представление о значении Периодического закона не только для классификации элементов, но и для предсказания свойств образованных ими веществ на основании строения атома. В 10 классе происходит своеобразная «передача эстафеты» от одного великого обобщения другому: от Периодического закона к теории строения органических веществ А. М. Бутлерова. Поэтому учитель, в очередной раз подчеркивая значение работ Д. И. Менделеева в химии, при самом непосредственном участии ребят проверяет «выживаемость» их знаний в области строения атома и его влияния на свойства элемента.

Беседа проходит в форме беседы. На свой короткий вопрос учитель должен получить не менее лаконичный и обоснованный ответ, при необходимости конкретизировать или уточнить его. Вопросы учителя могут быть такого плана (на первые два—три вопроса учитель оформляет ответ так, чтобы ребята поняли, что от них требуется).

1. Каков заряд ядра атома углерода? (Заряд ядра атома углерода равен плюс шести, поскольку этот элемент в Периодической системе Д. И. Менделеева имеет порядковый номер 6.)

2. Каково число протонов в ядре атома углерода? (Число протонов в ядре равно порядковому номеру элемента, то есть шести.)

3. Сколько нейтронов содержится в ядре изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ ? (Число нейтронов равно разности между массовым числом атома и числом протонов в ядре, то есть  $12 - 6 = 6$ .)

4. Сколько электронов в атоме углерода?

5. Сколько энергетических уровней в атоме углерода?

6. Каково число электронов на внешнем электронном уровне?

7. Изобразите общую электронную формулу атома углерода?

8. Что такое орбиталь?

9. Какие формы электронных орбиталей вы знаете?

10. Какие орбитали и сколько их составляют внешний электронный уровень углерода?

11. Как записать квантовые диаграммы атома углерода в основном и возбужденном состояниях? Каково число неспаренных электронов в том и другом случае?

Перед тем как перейти к вопросу о механизме образования ковалентной связи, учитель с помощью воздушных шаров демонстрирует формы  $s$ - и  $p$ -орбиталей. Если  $s$ -орбиталь вполне наглядно изображает шарик округлой формы, то для «изготовления» объемной восьмерки понадобится шар продолговатый. Его несильно надувают, сжимают посредине пальцами, сжатыми в кольцо, и несколько раз поворачивают одно из образующихся облаков. С помощью трех шаров можно изобразить взаимно перпендикулярное расположение осей трех  $p$ -орбиталей, скрепив их за узлы.

## II. Образование и типы ковалентных связей по способу перекрывания орбиталей

Учитель напоминает, что движущей силой образования химических связей между атомами является их стремление завершить внешний электронный уровень до устойчивой оболочки благородного газа (для водорода это два электрона, для углерода — восемь). Одним из возможных путей такого процесса является обобществление электронов. Два атома предоставляют друг другу «в пользование» свои электроны, образуя ковалентную связь. Как же происходит обобществление электронов?

При сближении двух атомов (например, водорода) друг с другом их  $s$ -орбитали начинают перекрываться. В месте перекрывания возникает избыточная электронная плотность, т. е. участок простран-

ства, где вероятность встретить электрон увеличивается. Условно считают, что между атомами образуется общая электронная пара. Дальнейшее сближение атомов невозможно по причине взаимного отталкивания одноименно заряженных ядер и глубже расположенных электронных слоев (например, для атомов углерода). Но и для разрыва образовавшейся связи требуется затратить некоторое количество энергии — тем большее, чем прочнее связь. Эта энергия в расчете на 1 моль вещества называется энергией связи и измеряется в кДж/моль.

С помощью тех же шаров учитель демонстрирует образование ковалентной полярной связи за счет перекрывания двух  $s$ -орбиталей,  $s$ - и  $p$ -орбиталей. Если шарики достаточно прозрачны, площадь их соприкосновения имеет более темную окраску, что создает иллюзию повышенной электронной плотности. Сильно приблизить шарики друг к другу не удастся: возрастают силы отталкивания. Слегка надавливая на шары, учитель показывает, как атомы колеблются относительно положения равновесия. Равновесное расстояние между центрами ядер двух атомов называется длиной химической связи.

Теперь в руках учителя две « $p$ -орбитали». Если предположить, что на каждой из них располагается по одному неспаренному электрону, могут ли они образовать ковалентную связь? Да, для этого орбитали должны перекрываться. Каким образом? В случае двух  $s$ -орбиталей такого вопроса (благодаря их высокосимметричной геометрической форме) не возникало. Первый вариант перекрывания очевиден: оси двух  $p$ -орбиталей совпадают — расположены вдоль одной прямой. Второй способ перекрывания необычен: оси орбиталей параллельны, возникает не одна, а две области перекрывания. Нетрудно догадаться, что свойства образующихся химических связей в том и другом случае будут различны. Если электронная плотность ковалентной связи расположена на линии, соединяющей центры ядер двух атомов, то это —  $\sigma$ -связь. Если же электронная плотность лежит вне этой линии, то по механизму перекрывания это  $\pi$ -связь.

Можно ли отнести ковалентные связи образованные  $s$ - $s$ - и  $s$ - $p$ -орбиталями к  $\sigma$ - или  $\pi$ -типу? Учитель просит ребят применить использовать при ответе на этот вопрос только что данные определения. Получается, что указанные связи относятся к  $\sigma$ -типу, и это действительно так.

Для закрепления пройденного материала учитель предлагает (дома или на уроке) учащимся выполнить следующие задания.

### ***Задание 1***

При образовании ковалентных связей атомы водорода и углерода стремятся завершить свои внешние электронные уровни до оболочки благородных газов. Каких? Сколько электронов на внешнем уровне у атомов этих благородных газов?

### ***Задание 2***

Длины связи в молекулах  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  равны соответственно 0,074 нм; 0,142 нм; 0,200 нм; 0,228 нм. С чем связано возрастание длинны связи в этом ряду?

### ***Задание 3***

Орбитали какого типа перекрываются при образовании связей  $\text{H}-\text{Cl}$ ,  $\text{H}-\text{H}$ ,  $\text{Cl}-\text{Cl}$ ? Какие из этих связей полярны, а какие неполярны?

**ЦЕЛИ УРОКА.** Дать понятие о гибридизации как о процессе выравнивания атомных орбиталей по форме и энергии. Рассмотреть три валентных состояния атома углерода, как следствие  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ -гибридизации.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** воздушные шары продолговатой формы (4 штуки), спички.

## **I. Понятие гибридизации. Первое валентное состояние атома углерода**

При проверке домашнего задания учитель акцентирует внимание на строении внешнего электронного уровня атома углерода: какие орбитали и сколько их составляют этот уровень, распределение электронов по орбиталям в основном и возбужденном состояниях, форма  $s$ - и  $p$ -электронных облаков, взаимное расположение осей  $p$ -орбиталей. Учитель отмечает, что для атома углерода в органических веществах наиболее характерна валентность, равная четырем. Для этого при образовании химических связей атом должен перейти в возбужденное состояние, при котором один из  $2s$ -электронов перемещается на  $2p$ -орбиталь. В качестве примера рассматривается молекула метана. Учащиеся, как правило, легко отвечают на поставленные вопросы:

1. Сколько химических связей в молекуле метана?
2. Каков тип связи C—H?
3. К какому типу относятся эти связи (к  $\sigma$ - или  $\pi$ -типу)?
4. За счет перекрывания орбиталей какого типа происходит образование связей углерод–водород?

Ответ ребят на последний вопрос логичен: три связи образованы за счет перекрывания  $p$ -орбиталей углерода и  $s$ -орбитали атомов водорода, четвертая связь — результат перекрывания двух  $s$ -орбиталей. Учитель создает проблемную ситуацию. Очевидно, что в таком случае одна из связей C—H будет отличаться от трех остальных: по энергии, длине, направленности. Однако с помощью современных методов исследования доказано, что все связи в метане абсолютно равноценны! Почему? Для объяснения этого факта выдвинута гипотеза, называемая **теорией гибридизации**.



Исходя из того, что все связи в метане равноценны, остается предположить, что образованы они одинаковыми орбиталями атома углерода. Но ведь  $s$ - и  $p$ -облака существенно отличаются друг от друга! Значит, в соединениях у углерода уже нет орбиталей такой формы, они усредняются по форме и энергии. Такое явление и принято называть гибридизацией.

Учитель должен подчеркнуть два момента:

1) при гибридизации число орбиталей не изменяется, т. е. из одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей образуется четыре новых;

2) на каждой из орбиталей новой формы остается по одному неспаренному электрону, за счет которых и образуются четыре связи C—H.

Кстати, о форме гибридных орбиталей. Она напоминает гантель, но с разновеликими сферами. Точка между сферами с нулевой электронной плотностью совпадает с центром ядра атома углерода.

Следующий важный момент объяснения — пространственное расположение осей гибридных орбиталей. К нему можно подойти с помощью следующего задания. Учитель просит ребят расположить две спички так, чтобы их «хвостики» соприкоснулись, а головки были на максимальном удалении друг от друга (максимально оттолкнулись). Сделать это легко — спички лежат на одной прямой. То же самое надо проделать с тремя спичками, получается фигурка, напоминающая товарный знак «мерседеса». Теперь четыре спички. Чаще всего ребята показывают крест. Тогда учитель демонстрирует четыре воздушных шарика, скрепленных за «хвостики». Находясь в свободном полете, они максимально отталкиваются друг от друга, макушки шаров направлены к вершинам тетраэдра. Ошибка ребят была в том, что они располагали спички на плоскости, а не в трехмерном пространстве. Поскольку на каждой из гибридных орбиталей находится отрицательно заряженный электрон, они стремятся расположиться в пространстве наиболее выгодным образом, т. е. на максимальном удалении. При этом угол между осями будет равен  $109^{\circ}28'$ , а сами оси направлены к вершинам тетраэдра.

Осталось присвоить новым орбиталям символьное обозначение. Каждая из них называется  $sp^3$ -орбиталь, а соответствующее валентное состояние углерода —  $sp^3$ -гибридизацией. Расшифровать это обозначение учитель просит самих учащихся.

## II. Второе валентное состояние атома углерода

Существуют органические вещества, в которых атом углерода связан не с четырьмя, а с тремя соседними атомами, оставаясь при этом четырехвалентным. Как такое может быть? Только в том случае, если с одним из соседей углерод связан *двойной* связью. Ребятам уже знакомы такие вещества, например, этилен. Валентное состояние атомов углерода в этилене уже другое. Учитель объясняет, что здесь гибридизации подвергаются не четыре, а только три орбитали атома углерода:  $s$ - и две  $p$ -орбитали. Отсюда и тип взаимодействия орбиталей называют  $sp^2$ -гибридизацией. Четвертое гантелеобразное  $p$ -облако остается негибридизованным.

Сняв один из шаров с « $sp^3$ -вязанки», учитель показывает, что оси трех гибридных  $sp^2$ -орбиталей располагаются в одной плоскости под углом  $120^\circ$ . Связывая материал с темой предыдущего урока, учитель объясняет механизм образования  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в этилене, обращает внимание на различия в природе связей между атомами углерода (боковое перекрывание, прочность, доступность для реагентов), проводит сравнение с одинарной C—C связью в этане (длина, энергия, полярность).

## III. Третье валентное состояние атома углерода

Следуя логике изложения, учитель просит ребят назвать органическое вещество, в котором атом углерода связан только с двумя соседними атомами. Из знакомых учащимся веществ это ацетилен. В этом соединении атомы углерода пребывают в третьем валентном состоянии — состоянии  $sp$ -гибридизации. Дальнейшие рассуждения полезно проводить с помощью ребят. Совместно необходимо дать ответы на следующие вопросы.

1. Сколько орбиталей подвержены гибридизации в третьем валентном состоянии?
2. Как расположены в пространстве оси  $sp$ -гибридных орбиталей, исходя из принципа их взаимного отталкивания?
3. Сколько и каких орбиталей осталось негибридизованными?
4. Как расположены в пространстве оси двух негибридизованных  $p$ -орбиталей по отношению друг к другу и осям  $sp$ -орбиталей?

Теперь из двух атомов углерода в состоянии  $sp$ -гибридизации необходимо сконструировать молекулу ацетилена. Каждый углерод-

ный атом образует две  $\sigma$ -связи (с соседними атомами углерода и водорода) и две  $\pi$ -связи (друг с другом). Длина тройной связи еще короче межъядерного расстояния в этилене, энергия связи  $C\equiv C$  также возрастает, однако  $\pi$ -связь и в этом случае остается более доступной для атаки реагентов и менее прочной по сравнению с  $\sigma$ -связью.

Поскольку понятие гибридизации будет в дальнейшем закреплено при изучении соответствующих классов углеводородов, вдаваться в тонкости электронного и пространственного строения гомологов этана, этена и этина нецелесообразно. На уроке и после проверки домашнего задания учащиеся должны четко усвоить основные моменты теории гибридизации.

1. Как такового процесса гибридизации (в динамике) реально не существует, эта теория призвана описывать валентные состояния атома углерода в существующих молекулах (в статике).

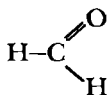
2. Определить тип гибридизации атома углерода в любой молекуле очень легко по числу атомов-соседей. Если углерод связан с четырьмя другими атомами, он находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (сумма надстрочных индексов  $1+3=4$ ), с тремя атомами — в  $sp^2$ -гибридизации ( $1+2=3$ ), с двумя —  $sp$ -гибридизация ( $1+1=2$ ).

3. Оси  $sp^3$ -гибридных орбиталей расположены в пространстве под углом  $109^\circ 28'$  и направлены по вершинам тетраэдра, оси  $sp^2$ -гибридных орбиталей лежат в одной плоскости под углом  $120^\circ$ , оси  $sp$ -орбиталей совпадают — угол  $180^\circ$ .

Закрепить полученные знания можно, используя задания следующих типов.

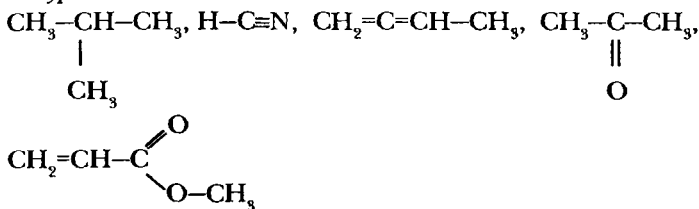
**Задание 1.** Определите тип гибридизации каждого атома углерода в молекулах веществ, структурные формулы которых записаны.

*1-й уровень*



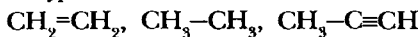
# ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМА УГЛЕРОДА

## 2-й уровень

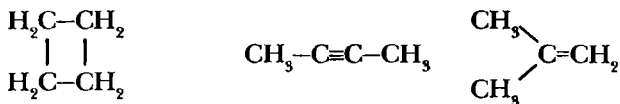


**Задание 2.** За счет перекрывания орбиталей какого типа образованы все ковалентные связи в молекулах следующих веществ.

### 1-й уровень



## 2-й уровень



**Задание 3.** Какой тип гибридизации не существует и почему:  
 $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^4$ ?

**цели урока.** Познакомить с принципами классификации органических соединений по строению углеродной цепи и по функциональным группам и на этой основе дать первоначальный обзор основных классов органических соединений.

**оборудование:** модели молекул Стюарта — Бриглеба, схема классификации органических соединений.

## **I. Общие принципы классификации органических соединений**

Учитель начинает объяснение нового материала с напоминания о том, насколько велико число известных органических соединений. В этом безбрежном океане легко утонуть не только школьнику, но и опытному химику. Поэтому ученые всегда стремятся классифицировать какое-либо множество «по полочкам», навести порядок в своем хозяйстве. Кстати, не мешает это делать и каждому из нас со своими вещами, чтобы в любой момент знать, где что находится.

Классифицировать вещества можно по разным признакам, например, по составу, строению, свойствам, применению — по столь привычной логической системе признаков. Т. к. в состав всех органических соединений входят атомы углерода, то, очевидно, важнейшим признаком классификации органических веществ может служить порядок их соединения, т. е. строение. По этому признаку все органические вещества разделены на группы в зависимости от того, какой остов (скелет) образуют углеродные атомы, включает ли этот остов какие-либо иные атомы, кроме углерода.

Поскольку знания десятиклассников по органической химии еще очень скудны, при объяснении материала желательно иметь схему, изготовленную в виде плаката или заранее изображенную на доске (рис. 1). Учитель, двигаясь сверху вниз по схеме, поясняет новые для учащихся термины, широко используя при этом прием этимологии (происхождения) химических терминов. Тем самым в ходе объяснения осуществляется принцип гуманитаризации обучения.

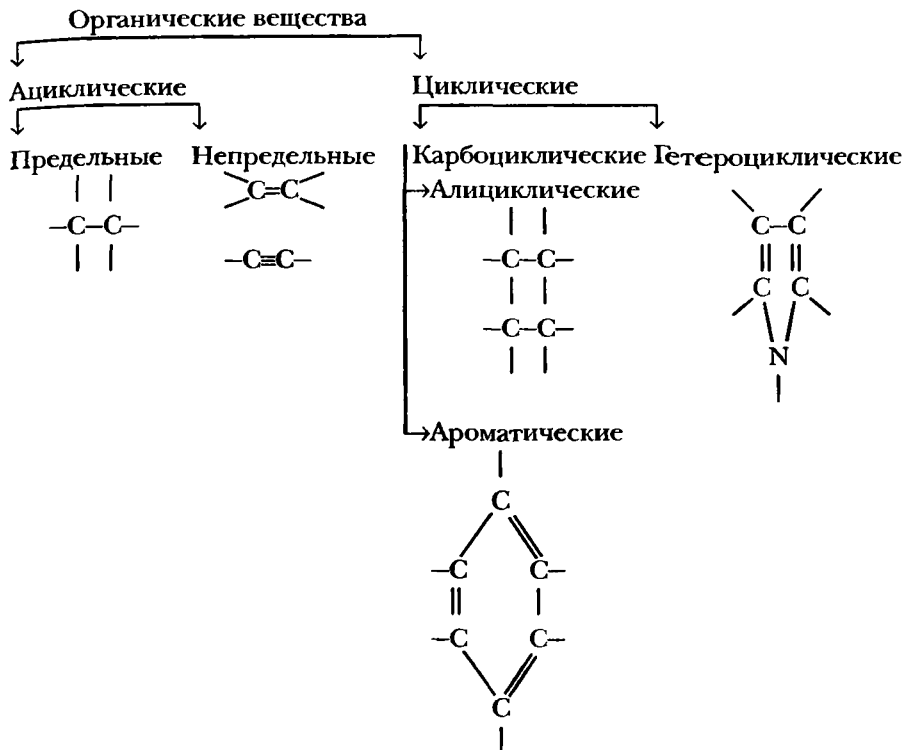


Рис 1. Классификация органических соединений

Такое объяснение может быть представлено, например, т. к. известно, что атомы углерода, соединяясь друг с другом, могут образовывать цепи различной длины. Если такая цепь не замкнута, вещество относится к группе **ациклических** (нециклических) соединений. Замкнутая цепочка углеродных атомов позволяет назвать вещество **циклическим**.

Атомы углерода в цепочке могут быть связаны как простыми (одинарными), так и двойными, тройными (кратными) связями. Если в молекуле есть хотя бы одна кратная углерод-углеродная связь, она называется **непредельной** или **ненасыщенной**, в противном случае – **предельной** (насыщенной).

Если замкнутую цепочку циклического вещества составляют только атомы углерода, оно называется **карбоциклическим**. Однако вместо одного или нескольких атомов углерода в цикле могут оказать-

ся атомы других элементов, например азота, кислорода, серы. Их иногда называют **гетероатомами**, а соединение — **гетероциклическим**.

В группе карбоциклических веществ есть особая «полочка», на которой расположены вещества с особым расположением двойных и одинарных связей в цикле. С одним из таких веществ — бензолом — учащиеся уже встречались в курсе 9-го класса. Бензол, его ближайшие и дальние «родственники» называются **ароматическими** веществами, а остальные карбоциклические соединения — **алициклическими**.

Важнейшая задача данного урока — познакомить учащихся с основными терминами, применяющимися при классификации органических веществ, но требовать полного понимания каждого термина на данном этапе преждевременно. Ребята просто должны уметь отнести вещества на основании их химического строения к той или иной группе. Кроме того, в дальнейшем при изучении отдельных классов веществ целесообразно возвращаться к данной схеме и акцентировать внимание на том, к какой группе соединений относятся вещества изучаемого класса. В этом случае трудные термины данного урока наполнятся конкретным содержанием и лучше запомнятся.

## II. Основные классы органических соединений

Эту часть урока учитель может построить в плане повторения материала курса 9-го класса. Учащиеся накануне получают домашнее задание вспомнить, какие классы органических веществ они изучали в прошлом году. Ребята по очереди выходят к доске, пишут название класса (в порядке их изучения), формулу и название одного из представителей класса, например:

Предельные углеводороды (алканы):  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ , этан.

Непредельные (этиленовые) углеводороды (алкены):  $\text{CH}_2\text{=CH}_2$ , этилен.

Этот процесс учитель прерывает рядом добавлений. Например, после рассмотрения алкенов он сообщает, что в молекуле углеводорода может быть не одна, а две и более двойных связей. Очень важными с практической точки зрения являются вещества, содержащие две двойные связи — **диеновые углеводороды** или **алкадиены**. Учитель дописывает на доске название класса, формулу и название **бутадиена-1,3**. Если не возникнет вопроса, можно не заострять внимание на номенклатурных правилах построения этого названия — всему свое время. Аналогично после бензола, как представителя ароматических углеводородов,

учитель приводит пример одного из алициклов, например циклогексана. Следует обратить внимание на следующие моменты: а) несмотря на схожесть структуры, бензол и циклогексан относятся к *разным* типам веществ (по схеме классификации); б) отсюда следует, как важно показывать в циклических молекулах наличие кратных связей.

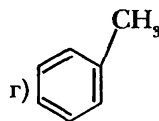
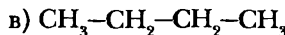
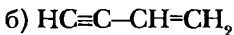
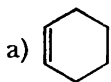
После того как на доске появились названия всех классов углеводородов, необходимо сформулировать понятие **функциональная группа**. Многие учащиеся вспоминают **гидроксильную, альдегидную, карбоксильную группы, аминогруппу**. На доске появляются формулы представителей класса **спиртов, альдегидов, карбоновых кислот**. Учитель дополняет этот перечень **простыми и сложными эфирами, кетонами, аминами и нитросоединениями**.

Учащиеся пытаются ответить на вопрос, что они понимают под терминами **би- или полифункциональные соединения**. В качестве примера бифункционального соединения учитель приводит формулу аминокислоты *глицина*. В завершение обзора он еще раз поясняет, что собой представляют **гетероциклические вещества**, и записывает формулы *тифидина* (проводя аналогию с бензолом) и *морфолина* (аналогия с циклогексаном).

Знакомство с основными классами органических соединений не предполагает запоминания этого материала всеми учащимися, это под силу только сильным ребятам. Однако общее знакомство с этим материалом необходимо для понимания логики дальнейшего изложения курса. Учитель рекомендует изготовить на плотной бумаге карточку-шпаргалку с таблицей 3 из учебника. В будущем она пригодится для распознавания классов веществ, при составлении их названий. Научить ребят пользоваться этой таблицей можно при выполнении следующих заданий.

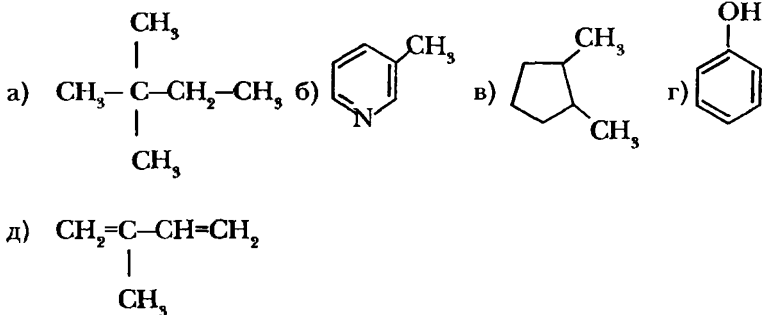
**Задание 1.** Воспользовавшись схемой классификации органических соединений, определите по формулам классы, к которым относятся следующие вещества.

*1-й уровень*



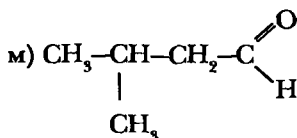
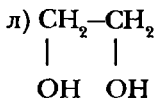
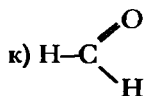
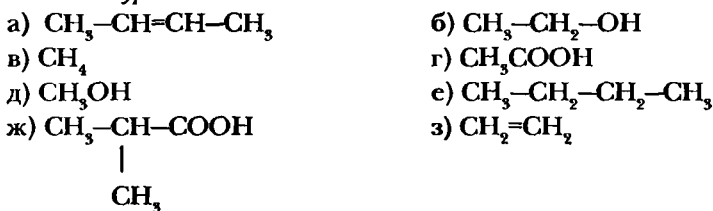


2-й уровень

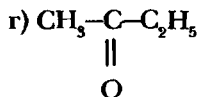
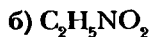


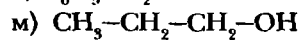
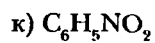
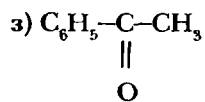
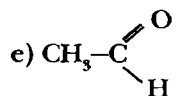
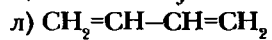
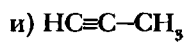
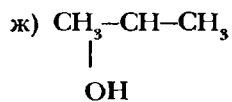
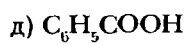
**Задание 2.** Воспользовавшись карточкой-шпаргалкой, распределите указанные формулы веществ по классам и назовите классы соединений, к которым они относятся.

1-й уровень



2-й уровень





**ЦЕЛИ УРОКА.** Познакомить старшеклассников с предшественницами номенклатуры ИЮПАК: тривиальными названиями и рациональной номенклатурой. Дать общее представление об основных принципах формирования названий органических соединений по международной номенклатуре. Вспомнить эту номенклатуру для неорганических соединений.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** схема классификации органических соединений.

## I. Общие правила номенклатуры ИЮПАК

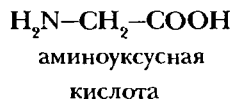
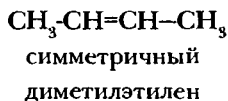
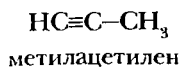
Прежде всего учитель просит ребят дать определение понятия «номенклатура», а в случае затруднений раскрывает смысл этого термина сам. **Номенклатура** — это система названий, употребляющихся в какой-либо науке.

Используя гуманитарный прием этимологизации химических терминов, учитель может, например, свое объяснение построить следующим образом.

На заре развития органической химии известных веществ живой природы было достаточно мало. Ученые той поры могли позволить себе придумывать для каждого вещества собственное название, которое часто даже не укладывалось в одно слово, да еще и не одно. Например, этилен называли «двууглеродистый водород», «маслородный газ» или «этерин». Такие названия чаще всего отражали происхождение вещества или наиболее яркое его свойство: уксусная кислота, горькоминдальное масло (бензальдегид), глицерин (от греческого *glykys* – сладкий), формальдегид (от латинского *formica* – муравей). Такие названия именуются **тривиальными**. Они широко распространены в химии для обозначения веществ простого строения. Химики и сейчас редко называют ацетилен этином, а муравьиную кислоту метановой.

С накоплением экспериментального материала выяснилось, что многие вещества обладают похожими свойствами, т. е. принадлежат к одной группе (классу) соединений. На все вещества данного класса стали распространять названия вещества, открытого первым.

Так появились классы парафинов, олефинов, алкоголей, гликолей. Чтобы подчеркнуть родственные связи таких веществ стали использовать **рациональную номенклатуру**, согласно которой соединение рассматривалось как производное наиболее типичного представителя класса:



Рациональная номенклатура удобна для обозначения веществ простого строения и нередко применяется в наше время.

Затем учитель формулирует проблему. Число известных органических соединений растет в геометрической прогрессии. Химикам разных стран стало трудно общаться, поскольку одни и те же вещества имели различные названия, а под одним названием подразумевали несколько веществ. Возникли большие сложности с названиями сложных молекул. Чтобы разрешить эту проблему, химики всех стран, входящих в Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), создали специальный комитет, который выработал основы *единой для всех органических веществ* номенклатуры. Эту номенклатуру называют **международной или номенклатурой ИЮПАК**.

Учитель подчеркивает, что это очень лаконичная, но удобная и красивая номенклатура. Для того чтобы уметь пользоваться ею, нужно совсем немного: хорошо знать названия первых представителей гомологического ряда предельных углеводородов (от этана до декана) и нескольких простейших предельных радикалов (метил, этил, пропи́л). Поэтому учащиеся заранее получают задание вспомнить эти названия из курса химии 9-го класса. Очень рекомендуем перерисовать на плотную бумагу еще одну карточку-подсказку, приведенную ниже (табл. 1).

Детальное знакомство с правилами номенклатуры ИЮПАК целесообразно проводить в теме «Предельные углеводороды», дополняя и конкретизируя их по мере изучения последующих классов веществ. На данном уроке учитель излагает только общие положения.

1. Основу названия вещества составляет название предельного углеводорода с тем же числом углеродных атомов, что и в самой длинной цепи ациклической молекулы (см. карточку-подсказку).

2. Положение заместителя, функциональных групп и кратных связей в главной цепи обозначается с помощью цифр.

3. Заместители, функциональные группы и кратные связи называются в названии с помощью *префиксов* (те же приставки, но специфические, химические) и *суффиксов*.

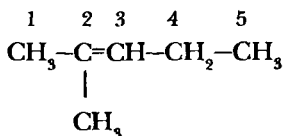
4. При написании названия все цифры отделяются друг от друга запятыми, а от букв – дефисами.

Таблица 1. Названия алканов и алкильных заместителей

Состав алкана	Название	Алкильный радикал	Название радикала
$\text{CH}_4$	Метан	$\text{CH}_3$	Метил
$\text{C}_2\text{H}_6$	Этан	$\text{C}_2\text{H}_5$	Этил
$\text{C}_3\text{H}_8$	Пропан	$\text{C}_3\text{H}_7$	Пропил
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Бутан	$\text{C}_4\text{H}_9$	Бутил
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	Амил
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	Гексил
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	Гептан	$\text{C}_7\text{H}_{15}$	Гептил
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	Октан	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	Октил
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	Нонан	$\text{C}_9\text{H}_{19}$	Нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Децил
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Алкан	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	Алкил

Для закрепления основных положений номенклатуры ИЮПАК учитель предлагает учащимся *не составлять название по формуле, а расшифровать* название вещества, формула которого записана на доске.

### Пример 1



С помощью учителя ребята дают название соединению  
**2-метилпентен-2**

и разбирают алгоритм, с помощью которого они пришли к этому названию.

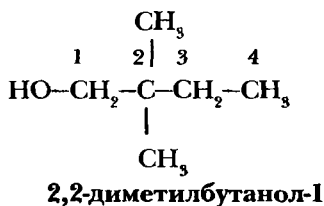
1. В главной цепочке пять углеродных атомов, поэтому основа названия – пентан (по названию соответствующего алкана).

2. Так как в молекуле имеется двойная связь, суффикс *-ан* в основе названия изменяется на *-ен*.

3. После основы названия указано положение двойной связи в цепи: она начинается от второго углеродного атома.

4. В главной цепи имеется один заместитель – метил  $\text{CH}_3$ . Он называется перед основой названия с указанием положения в цепи: при втором углеродном атоме.

Закрепление приведенного алгоритма проводится с помощью примера 2



1. Поскольку в главной цепи четыре атома углерода, основа названия – бутан.

2. В молекуле имеется функциональная группа – гидроксильная. На ее присутствие указывает суффикс *-ол*, а на положение в цепи – цифра 1 после основы названия.

3. В главной цепи есть два заместителя – метильные группы. На число этих групп указывает частица *ди-*, а на положение в цепи – две цифры 2. Следует еще раз обратить внимание на то, что цифра 2 повторяется дважды (почему?), между цифрами есть запятая, цифра от букв отделена дефисом.

Для того чтобы у ребят не сложилось представления о номенклатуре ИЮПАК как о применимой исключительно только к неорганической химии, будет целесообразно провести небольшое внутрипредметное повторение по номенклатуре неорганических веществ, например для бинарных соединений, используя в целях гуманизации графические приемы уроков русского языка.

Например:

«(-) элемент -  $\widehat{\text{ид}}$ » + «(+) элемент -  $\underline{\text{а}}$ » (с. о).

В начале называется электроотрицательный элемент с суффиксом *-ид*, затем электроположительный элемент в родительном падеже и его степень окисления, если она переменная, например:

$\overset{+6}{\text{SO}_3}$  — оксид серы (VI),  $\overset{+3}{\text{FeCl}_3}$  — хлорид железа (III)

и предложить ребятам дать названия для веществ с формулами:

$\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ .

**ЦЕЛИ УРОКА.** Раскрыть основное положение теории строения на явление изомерии. Дать общее представление о типах изомерии. Показать основные направления развития теории строения на примере стереоизомерии.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** модели молекул Стюарта – Бриглеба или шаростержневые, цветной пластилин, спички, пара перчаток, семена тмина, мятная жевательная резинка, три пробирки.

### I. Теория строения и явление изомерии

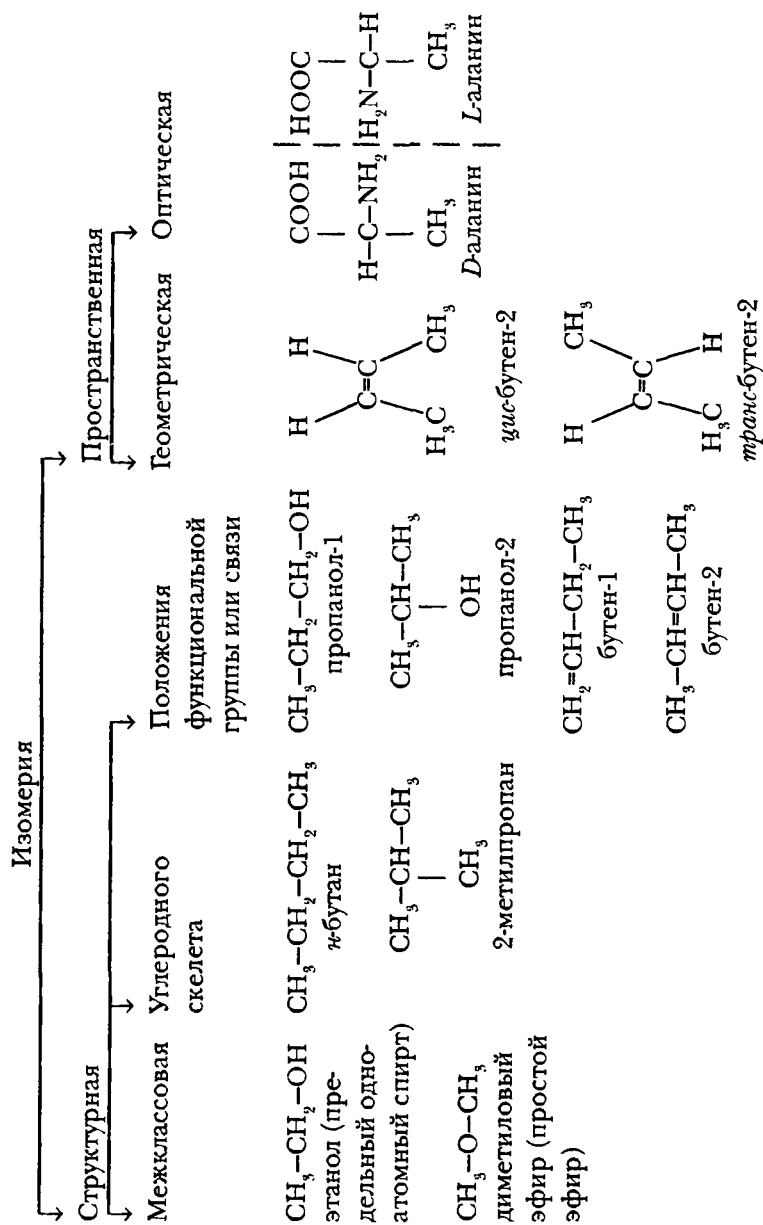
В начале урока учитель просит учащихся дать определение изомерии и изомерам и объяснить причину их существования, а затем переходит к объяснению. Явление **изомерии** (от греческих слов *isos* – равный и *meros* – доля, часть) было открыто в 1823 г. Ю. Либихом и Ф. Вёлером на примере солей двух неорганических кислот: циановой и гремучей.



В 1830 г. Ж. Дюма распространил представление об изомерии на органические соединения. Термин **изомер** появился годом позже, и предложил его «патриарх органической химии» Й. Берцелиус. Поскольку в области строения как органических, так и неорганических веществ в то время царил полный хаос, открытию не придали особого значения.

Научное объяснение явлению изомерии было дано А. М. Бутлеровым в рамках теории строения, в то время как ни теории типов, ни теория радикалов не раскрывали сути этого явления. Бутлеров усматривал причину изомерии в том, что атомы в молекулах изомеров связаны в различном порядке. Теория строения позволяла предсказать число возможных изомеров и их структуру, что было блестяще подтверждено на практике самим Бутлеровым и его последователями.





**Рис. 2. Типы изомерии**

## II. Типы изомерии

Поскольку некоторые сведения об изомерии учащимся уже известны, учитель просит привести простейшие примеры, иллюстрирующие это явление, и предложить признак, по которому можно было бы ее классифицировать. Очевидно, что это – строение молекул изомеров.

Именно этот признак, положенный в типологию изомерии, отражен с помощью следующей схемы (рис. 2).

Учитель объясняет материал, обращаясь к этой схеме.

Различают два типа изомерии: **структурную** и **пространственную** (или **стереоизомерию**). Структурными называются изомеры, имеющие *различный порядок связи атомов* в молекуле. Пространственные изомеры имеют одинаковые заместители у каждого атома углерода, но отличаются их *взаимным расположением в пространстве*.

Структурная изомерия бывает трех видов: *межклассовая*, изомерия, связанная со строением *углеродного скелета*, и изомерия *положения функциональной группы* или *кратной связи*.

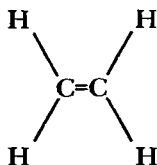
*Межклассовые изомеры* содержат различные функциональные группы и принадлежат к разным классам органических соединений. Учитель обращает внимание на то, что физические и химические свойства межклассовых изомеров значительно отличаются.

*Изомерия углеродного скелета* наиболее знакома учащимся. Они уже без особого труда соберут из модели молекул изомеров бутана или пентана. Их физические свойства различны, а химические – похожи, т. к. эти вещества относятся к одному классу.

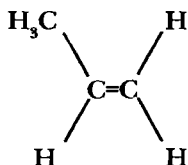
*Изомерия положения функциональной группы* или положения *кратных связей* также не вызывает сложностей. Физические свойства таких изомеров различны, а химические – похожи.

*Пространственная изомерия* – новый и достаточно сложный для понимания материал. Если есть возможность, учитель объясняет геометрическую изомерию с использованием шаростержневых моделей молекул, если нет – делает рисунки на доске.

Учитель просит ребят вспомнить структурную формулу этилена и изображает ее на доске:

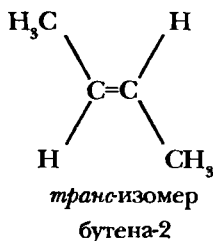
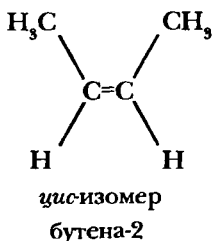
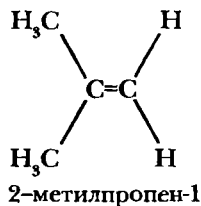
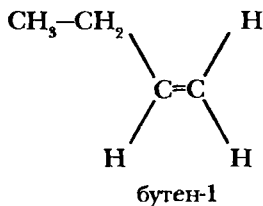


Можно упомянуть, что молекула этилена плоская и поворот атомов относительно двойной связи невозможен. Учитель предлагает ребятам построить на основе этилена молекулу следующего гомолога – пропилена. Учащиеся приходят к выводу, что, поскольку все атомы водорода в этилене равноценны, это можно сделать единственным образом:



и убеждаются, что изомеров у пропена нет.

Появление метильной группы дает возможным написание уже четырех изомерных бутенов.



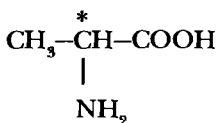
Первая пара изомеров – пример изомерии углеродного скелета. А вот вторая пара имеет совершенно одинаковый порядок связи атомов в молекулах, но концевые метильные группы имеют различ-

ное расположение в пространстве. Положение по одну сторону от линии двойной связи называется *цис*-положение (*цис*-изомер), а по разные стороны – *транс*-положение (*транс*-изомер). Геометрические изомеры имеют различные физические константы, но похожие химические свойства.

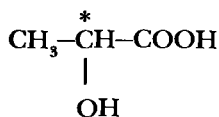
Оптические изомеры могут иметь только вещества, имеющие асимметрический атом углерода. Учитель просит записать определение:

**Асимметрическим центром называется атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями.**

В качестве примера молекул с асимметрическим центром приводится  $\alpha$ -аланин или молочная кислота. Ребята находят асимметрический центр и помечают его звездочкой.

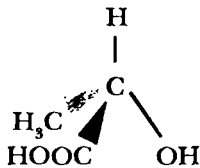
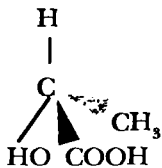


2-аминопропановая кислота  
( $\alpha$ -аланин)



2-оксипропановая кислота  
(молочная кислота)

Оптические изомеры являются зеркальным изображением друг друга подобно двум ладоням, их невозможно совместить так, чтобы они совпали.



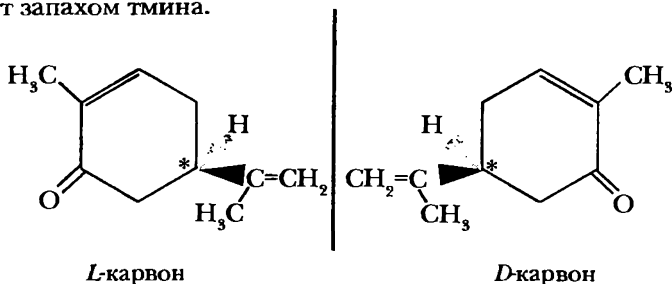
Ребята устали, самое время отдохнуть. Учитель демонстрирует пару перчаток как модель оптических изомеров. Затем просит учащихся скатать из пластилина два набора по пять шариков одинакового размера и разного цвета, а затем показывает, как надо соединить первый набор спичками, чтобы получить тетраэдрическую модель. Для получения зеркальной модели из второго набора нужно сделать точно такую же «молекулу», но поменять местами два любых шарика.

Учащиеся убеждаются, что получились разные молекулы, они отличаются друг от друга.

Заканчивая объяснение нового материала, учитель рассказывает о значении оптической изомерии в природе. Несмотря на то что физические и химические свойства оптических изомеров практически идентичны, эти вещества могут существенно отличаться по своей биологической активности, совместимости с другими природными соединениями, даже по вкусу и запаху.

Если останется время, можно провести занимательный эксперимент.

Вкус и запах мятной жвачки обусловлен присутствием вещества, называемого *L-карвон*. По изображенной на доске формуле ребята отыскивают асимметрический атом углерода и помогают учителю написать формулу оптического изомера. Он называется *D-карвон* и обладает запахом тмина.



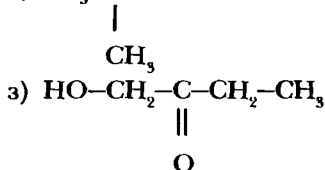
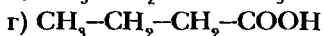
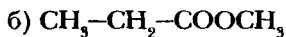
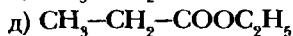
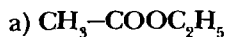
Большинство людей различают запах мяты и тмина. Можно это проверить. Учитель кладет в одну пробирку таблетку мятной жвачки, во вторую – 10 семян тмина, в третью – либо тмин, либо жвачку. Затем помощник оборачивает пробирки бумагой, пишет номера 1, 2, 3 и просит нескольких ребят понюхать содержимое каждой пробирки по очереди и сказать, какие пробирки пахнут одинаково, а в какой запах отличается. Пока старшеклассники с удовольствием тренируют обоняние, можно вскользь упомянуть, что мятная жвачка даже рядом с мятой не лежала. Этот аромат ей придает карвон или ментол, получаемый синтетически.

Главным итогом урока должно стать умение ребят решать задачи следующего типа: распознавать изомеры по структурным формулам веществ; определять тип изомерии; выяснять вопрос о наличии

в молекуле асимметрического центра и существовании оптических изомеров. Примеры таких задач приведены ниже.

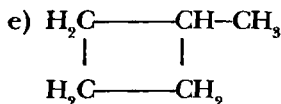
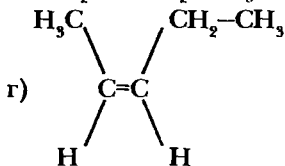
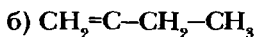
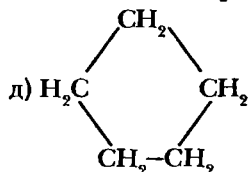
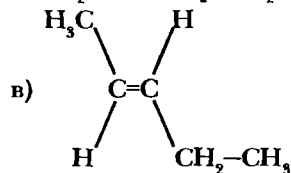
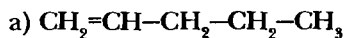
### Задание 1

Какие из веществ, структурные формулы которых приведены ниже, являются изомерами?



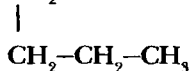
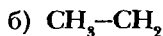
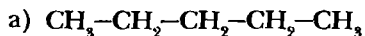
### Задание 2

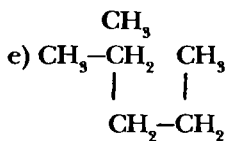
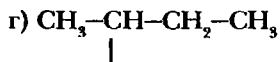
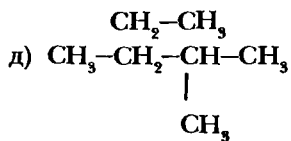
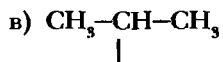
Приведены структурные формулы шести изомеров. Укажите для каждой пары тип изомерии.



### Задание 3

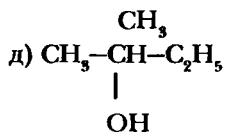
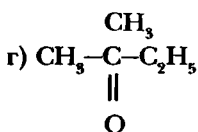
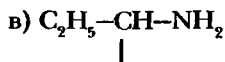
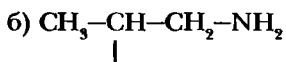
Какие из приведенных формул соответствуют изомерам, а какие – одному и тому же веществу?





#### Задание 4

Имеют ли оптические изомеры следующие соединения?



**ЦЕЛИ УРОКА.** Познакомить учащихся с основными типами реакций в органической химии: реакциями замещения, присоединения, отщепления, изомеризации, – в сравнении с аналогами из неорганической химии.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** металлы: натрий, магний; раствор фенола, уксусная кислота, этиловый спирт,  $H_2SO_4$  (конц.), бромная вода. Пробирки с газоотводной трубкой, спиртовка.

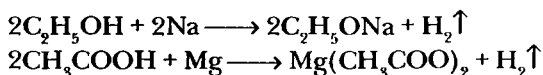
## I. Классификация реакций в органической химии

В начале объяснения нового материала целесообразно вспомнить классификацию реакций в неорганической химии. Неорганические реакции классифицировали по нескольким признакам: по числу и составу исходных веществ и продуктов (реакции соединения, разложения, замещения и обмена), по тепловому эффекту (экзо- и эндотермические), по изменению степени окисления атомов, по обратимости процесса, по фазе (гомо- и гетерогенные), по использованию катализатора (каталитические и некаталитические). Все эти признаки классификации сохраняются и для органических реакций, однако необходимо обратить внимание на ряд особенностей органических реакций. Они касаются главной классификации реакций – по структурному признаку.

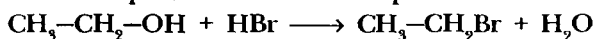
Многие процессы в органической химии можно формально отнести к одному из четырех типов: замещение, присоединение, отщепление и изомеризация. Особенности каждого типа учитель рассматривает в сравнении с неорганическими реакциями.

**1. Реакции замещения.** Учащиеся вспоминают, какие процессы в неорганической химии называли реакциями замещения. Отличительный признак таких реакций – взаимодействие *простого вещества со сложным*. Такие реакции есть и в органической химии. Учитель демонстрирует взаимодействие металлического натрия с этиловым спиртом или магния с уксусной кислотой, записывая на доске уравнения реакций.

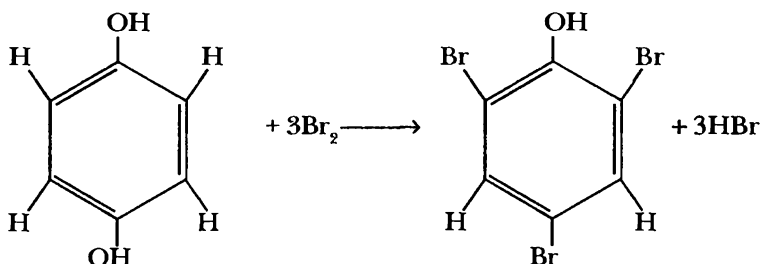




Однако понятие «замещение» в органике шире, чем в неорганической химии. Если в молекуле исходного вещества какой-либо атом или функциональная группа заменяются на другой атом или группу, это тоже реакции замещения, хотя с точки зрения неорганической химии процесс выглядит как реакция обмена:



В качестве демонстрационного эксперимента учитель показывает реакцию бромирования фенола. При добавлении к 2–3 мл 1%-ного водного раствора фенола нескольких капель бромной воды образуется белый осадок 2,4,6-трибромфенола:



Три атома водорода в бензольном кольце замещаются на атомы брома.

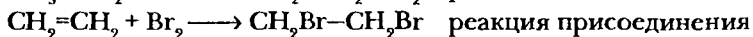
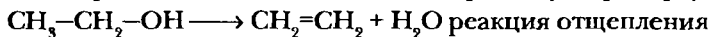
**2. Реакции присоединения.** Учитель просит ребят «вслушаться» в звучание термина «присоединение» и сравнить его со словом «соединение». Быть может кто-нибудь обратит внимание, что «присоединение» подразумевает прибавление чего-то меньшего к чему-то главному, а соединение – сочетание равнозначных фрагментов. Для того чтобы вступить в реакцию присоединения, органическая молекула должна иметь *кратную связь* (или цикл), эта молекула будет *главной* (*субстрат*). Молекула попроще (часто неорганическое вещество, *реагент*) присоединяется по месту разрыва кратной связи или раскрытия цикла.

Демонстрационный эксперимент можно объединить с иллюстрацией следующего типа реакций – отщепления.

**3. Реакции отщепления.** В англоязычной транскрипции их называют реакциями *элиминирования* (от английского *eliminate* – *устранять*). Такие реакции немного напоминают реакции разложения в неорганической химии, но также имеют специфику. Их можно рассматривать как процессы, обратные присоединению, поскольку в результате чаще всего образуются кратные связи или циклы. Быть может, при объяснении этого материала имеет смысл ввести и сопоставить термины гидрирование-дегидрирование, гидратация-дегидратация, гидрогалогенирование-дегидрогалогенирование, галогенирование-дегалогенирование:

Реакции присоединения	Реакции отщепления
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$ гидрирование	$\text{CH}_3-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2$ дегидрирование
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ гидратация	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ дегидратация
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ гидрохлорирование	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ дегидрохлорирование
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ бромирование	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br} + \text{Zn} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 +$ $+ \text{ZnBr}_2$ дебромирование

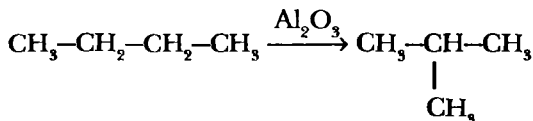
Оба типа реакции учитель демонстрирует в одном эксперименте. В пробирку с газоотводной трубкой поместить 2-3 мл этанола, осторожно добавить 1 мл концентрированной серной кислоты и нагревать в пламени спиртовки до кипения смеси. Газоотводную трубку опустить в пробирку с бромной водой или разбавленной настойкой иода, наблюдая за обесцвечиванием раствора (осторожно, избегайте обратного всасывания бромной или иодной воды в нагреваемую пробирку!).



**4. Реакции изомеризации.** В органической химии существуют реакции, в которых исходное органическое соединение сохраняет свой молекулярный состав (ничего не присоединяет, не отщепляет и не замещает), но изменяет химическое строение. Учитель выясняет у учащихся, как называются вещества, имеющие одинаковый состав,

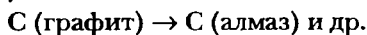
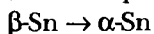
но различное химическое строение? Верно, изомеры. Поэтому такие процессы называются реакциями *изомеризации*.

Наиболее простой и наглядный пример реакции изомеризации – превращение бутана нормального строения в изобутан при нагревании в присутствии катализатора:



Превращение алканов с неразветвленной цепью в углеводороды с разветвленным углеродным скелетом за счет реакции изомеризации – очень важный промышленный процесс, называемый *риформингом*. Он используется для повышения качества низкосортных марок бензина (увеличение *октанового числа*).

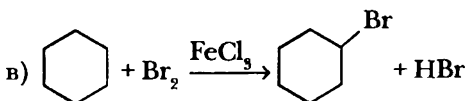
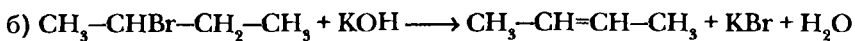
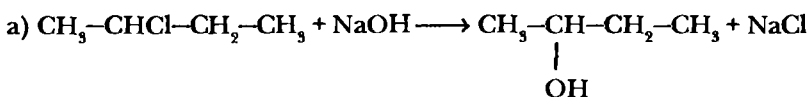
В качестве аналога неорганических реакций, которые протекают без изменения состава реагирующих веществ, можно назвать реакции аллотропизации:

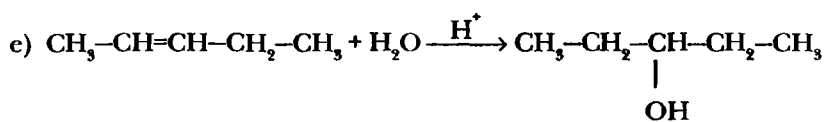
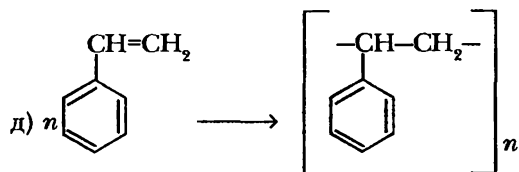
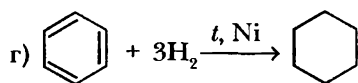


Кроме приведенных базовых типов реакций на практике часто встречаются другие термины, отражающие специфику процесса: *окисление, восстановление, конденсация, пиролиз, полимеризация, крекинг*.

Главным итогом урока должно стать умение школьников определять тип реакции по химическому уравнению.

**Задание.** К какому типу относятся следующие реакции?





# ТИПЫ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ЧАСТИЦ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

цели урока. В продолжение развития понятий о типах химических реакций раскрыть способы разрыва ковалентной связи в органических соединениях. Дать общее представление об электрофилах и нуклеофилах. Начать формирование понятия о мезомерном и индуктивном эффектах как о проявлении взаимного влияния атомов в молекулах. Познакомить учащихся с механизмами органических реакций.

## I. Способы разрыва ковалентной связи в органических соединениях

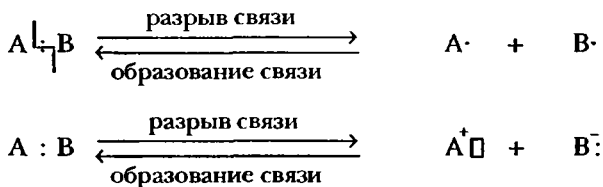
Учитель еще раз просит учащихся вспомнить особенности строения органических веществ. Он обращает внимание на то, что наиболее характерна для органических соединений ковалентная связь и молекулярное строение. Затем проводится беседа по вопросам:

- какая связь называется ковалентной?
- что такое общая электронная пара?
- каков механизм образования общей электронной пары?
- какие разновидности ковалентной связи вы знаете?
- чем отличается ковалентная полярная связь от неполярной?
- что такое  $\sigma$ -связь?
- за счет перекрывания каких орбиталей может образовываться  $\sigma$ -связь?
- какая связь называется  $\pi$ -связью?
- орбитали какого типа могут образовывать  $\pi$ -связь?

С помощью учителя ребята вспоминают, что существует два способа образования ковалентной связи: обменный и донорно-акцепторный. Первый предполагает обобществление по одному неспаренному электрону каждого атома. По второму способу один атом (донор) поставляет для образования связи неподеленную пару электронов, а второй (акцептор) – свободную (*вакантную*) орбиталь. В обоих

случаях результат один: атомы вступают в ковалентную связь за счет образования общей электронной пары.

Сущность любой химической реакции заключается в образовании новых молекул из тех же самых атомов, из которых образованы исходные вещества. Следовательно, одни связи должны разорваться, другие – образоваться. Формально **разрыв ковалентной химической связи – это процесс, обратный ее образованию.**



Как следует из схемы, в результате разрыва связи могут образовываться как частицы с неспаренным электроном (атомы или радикалы), так и заряженные частицы – ионы (катионы или анионы). В первом случае общая пара электронов «поровну» делится между связанными атомами. Такой разрыв называется **гомолитическим**. Во втором случае оба электрона ковалентной связи остаются у одного атома, атома более электроотрицательного элемента. Это **гетеролитический разрыв связи**.

## II. Типы реакционноспособных частиц в органической химии

Учитель подчеркивает, что, как правило, осколки молекулы (радикалы и ионы), образующиеся после разрыва связи, живут очень короткое время. Они стабилизируются, образуя связи с другими атомами и группами, т. е. проявляют **высокую реакционную способность**. Однако эти реакционноспособные частицы в прямом смысле разборчивы в своих связях. Для стабилизации радикала им нужна частица с неспаренным электроном. Анион или атом с неподделенной парой электронов ищет для образования связи атом с вакантной орбиталью. Катиону необходим «партнер» с избытком электронной плотности. На основании этого все реагенты в органической химии делятся на три группы:

$R\cdot$  – радикальный реагент (радикал);

$A^+$  – электрофильный реагент (электрофил),

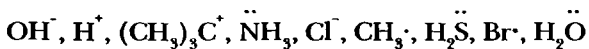
электро + фил = любящий электрон, отрицательный заряд;

$B^-$  – нуклеофильный реагент (нуклеофил),

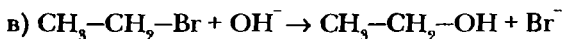
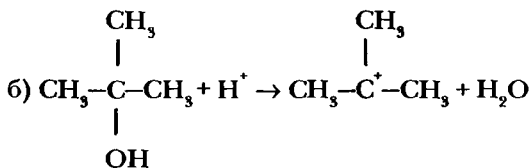
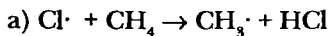
нуклеос + фил = любящий протон, положительный заряд.

На ребят обрушился большой объем новой информации и терминологии. Прежде чем двигаться дальше, необходимо закрепить материал. Это можно сделать путем решения несложных заданий.

**Задание 1.** Среди указанных частиц определите радикальные, электрофильные и нуклеофильные реагенты:



**Задание 2.** Определите реагент и его тип, а также способ разрыва связи в субстрате.

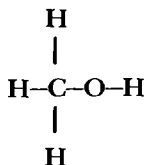


### 3. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений

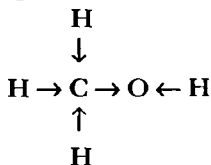
Учитель просит ребят назвать основные положения теории строения органических соединений А. М. Бутлерова и актуализирует, что на этом этапе урока будет более детально рассмотрено 3-е положение — о взаимном влиянии атомов в молекуле.

В одной из научных статей в 1863 г. Бутлеров писал: «Атомы водорода, соединенные с углеродом, ведут себя относительно реагентов... иначе, чем соединенные с кислородом». Учитель иллюстрирует это положение примером.

Молекулярная формула метилового спирта  $\text{CH}_4\text{O}$ . Три атома водорода в молекуле этого вещества связаны с углеродом, а один — с атомом кислорода, что наглядно демонстрирует структурная формула:

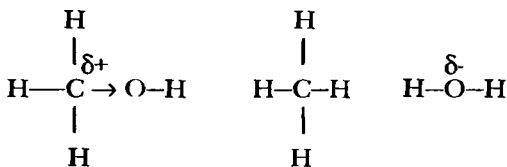


Очевидно, что три атома водорода метильной группы в химических реакциях будут вести себя иначе, чем водород гидроксильной группы. Развить мысль дальше помогают ребята. Какой тип связи между атомами в молекуле метанола? Ковалентные полярные. Какой из трех элементов наиболее электроотрицателен, а какой — наименее? Соответственно кислород и водород. Какая связь в молекуле является самой полярной? Связь  $\text{O}-\text{H}$ , поскольку разность электроотрицательностей этих элементов максимальна. Смещение электронной плотности вдоль линии  $\sigma$ -связей в молекуле называют **индуктивным эффектом** и часто изображают стрелками:



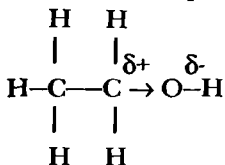
Учитель предлагает рассмотреть молекулу метилового спирта как сочетание двух групп: метильной и гидроксильной. Обе группы оказывают друг на друга определенное влияние. Каким образом? За счет полярности связи между ними. Гидроксильная группа *притягивает* к себе электронную плотность ковалентной связи. Такое влияние называется **отрицательным индуктивным эффектом** и обозначается  $-I$ . Метильная группа *подает* электронную пару более электроотрицательному кислороду, т. е. обладает **положительным индуктивным эффектом** ( $+I$ ). В результате на атоме кислорода образуется частичный отрицательный заряд, на атоме углерода — частичный положительный.





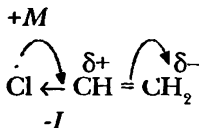
В метане по сравнению с метанолом атом углерода не имеет заряда  $\delta^+$ , поскольку атом водорода не обладает отрицательным индуктивным эффектом. Величина заряда  $\delta^-$  на атоме кислорода в воде меньше, чем в метиловом спирте, так как отсутствует  $+I$ -эффект метильной группы.

Индуктивный эффект быстро затухает в цепочке атомов. Например, отрицательный индуктивный эффект гидроксильной группы мало сказывается на электронном состоянии дальнего атома углерода в этиловом спирте:



Вместе с тем существуют электронные эффекты, распространяющиеся на большее число атомов в цепочке. Такие эффекты называются **мезомерными**, они связаны со смещением электронной плотности кратных связей или неподеленных пар электронов.

На примере хлорэтена учитель объясняет понятие положительного мезомерного эффекта ( $+M$ ). Атом хлора более электроотрицателен, чем атом углерода, он обладает отрицательным индуктивным эффектом ( $-I$ ). Вместе с тем у хлора имеется неподеленная пара электронов на  $p$ -орбитали. В непосредственной близости с атомом хлора расположена двойная связь. В результате отталкивания от  $p$ -электронов галогена электронная плотность двойной связи смещается к дальнему углеродному атому. Такой эффект атома хлора называется **положительным мезомерным**.



В результате положительного мезомерного эффекта хлора двойная связь **поляризуется**, что определяет ее реакционную способность, например, в реакциях присоединения.

Существуют также функциональные группы, обладающие отрицательным мезомерным эффектом ( $-M$ ).

Вопрос о типах электронных эффектов в органической химии очень сложен для учащихся и на раннем этапе изучения предмета усваивается с трудом, поэтому не следует добиваться полного понимания всех тонкостей вопроса. Методическая целесообразность введения данных понятий связана с тем, что при последующих обращениях к этому вопросу (правило Марковникова в алкенах, ориентация электрофильного замещения в ароматическом кольце, сравнение силы карбоновых кислот) первичные знания об индуктивных и мезомерных эффектах наполняются все новым и новым содержанием и тем самым лучше усваиваются.

#### IV. Понятие о механизме химической реакции

Урок, посвященный рассмотрению механизмов реакций в органической химии, учитель начинает с повторения вопроса о типах реакций и реакционных частиц. Учащиеся вспоминают понятия реакций замещения, присоединения, элиминирования, классифицируют реакционные частицы на радикальные, нуклеофильные и электрофильные. В любой химической реакции происходит разрыв одних химических связей и образование других. Связь в исходном соединении (субстрате) может разрываться под действием:

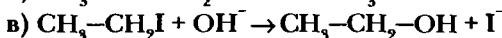
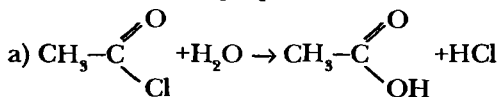
- реагента;
- температуры;
- электромагнитного излучения.

В зависимости от того, какие реакционные частицы участвуют в процессе и что происходит с субстратом, различают несколько основных механизмов реакций в органической химии, они перечислены в учебнике. Строго говоря, под механизмом понимают последовательность отдельных стадий протекания реакции с указанием промежуточных частиц, образующихся на каждой из этих стадий. При изучении отдельных классов веществ некоторые из названных механизмов будут рассмотрены подробно. На данном уроке учителю достаточно пояснить, что реакции радикального замещения или при-

соединения происходят под действием свободных радикалов, нуклеофильные реакции – с участием нуклеофильных реагентов, а электрофильные предполагают начальную атаку субстрата электрофилом.

Для закрепления материала рекомендуется отрабатывать новые понятия с использованием уравнений реакций, написанных учителем.

**Задание.** Даны три реакции:



1. Определите тип каждой реакции.
2. Укажите две-три (*1-й уровень*) или четыре (*2-й уровень*) электрофильные частицы.
3. В каждой реакции определите субстрат и реагент.
4. Каков механизм каждой реакции?

## ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

**ЦЕЛИ УРОКА.** Дать более полное представление о гомологическом ряде, химическом и электронном строении, изомерии и номенклатуре алканов. Развивать умение давать названия органических соединений по номенклатуре ИЮПАК на углеводородах этого класса.

### I. Понятие углеводородов

Учитель предлагает ребятам «расшифровать» термин **углеводород**. Это не представляет никакого труда: углеводородами называются органические соединения, состоящие из атомов двух элементов – углерода и водорода. Это самые простые органические вещества, что отнюдь не умаляет их значения. Напротив, по определению немецкого химика Карла Шорлеммера, «органическая химия есть химия углеводородов и их производных».

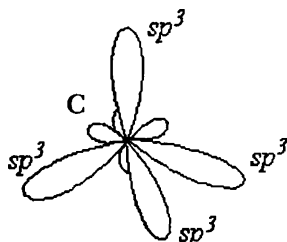
Общую формулу углеводородов можно представить в виде  $C_xH_y$ , где  $x$  и  $y$  связаны между собой определенным соотношением, определяющим класс углеводорода. Единственный углеводород – метан – имеет в своем составе один атом углерода; в остальных углеводородах число  $x$  колеблется от двух до нескольких тысяч.

Общую классификацию органических веществ, рассмотренную в §5 учебника (см. рис. 1 данного пособия), можно распространить и на углеводороды. Учитель обращает внимание на то, что изучение углеводородов начинается с самого простого класса – ациклических предельных соединений, называемых **алканами**.

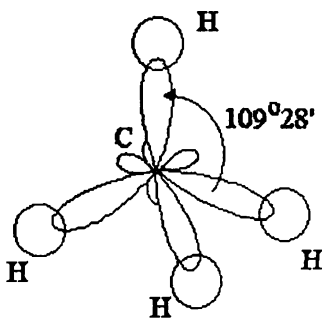
### II. Электронное и пространственное строение молекулы метана

Простейший углеводород – метан – известен людям очень давно. Его называли болотным или рудничным газом.

Атом углерода в метане находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Учащиеся вспоминают, что углерод в данном случае имеет четыре равноценные гибридные орбитали, оси которых направлены к вершинам правильного тетраэдра. Угол между осями этих орбиталей составляет  $109^\circ 28'$ . Учитель изображает на доске строение атома углерода в  $sp^3$ -гибридном состоянии.



Важно подчеркнуть, что электронное строение атома углерода определяет пространственное расположение атомов в молекуле метана. Все четыре ковалентные связи C–H образованы за счет перекрывания  $sp^3$ -орбиталей атома углерода и  $s$ -орбитали водорода. Все связи в молекуле метана относятся к  $\sigma$ -типу. Центры ядер атомов водорода лежат в вершинах правильного тетраэдра, валентный угол H–C–H составляет  $109^\circ 28'$ .



Для более конкретного восприятия пространственной структуры метана учитель демонстрирует объемную модель молекулы (шаростержневую или Стюатра — Бриглеба), дает ребятам домаш-

нее задание собрать аналогичную модель из спичек и пластилиновых шариков.

### III. Гомологический ряд предельных углеводородов

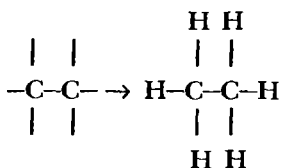
Эту часть урока учитель начинает с упоминания об уникальном свойстве атома углерода образовывать за счет связи друг с другом длинные цепочки. Если все оставшиеся валентности углерода при этом будут заняты атомами водорода, это и будут углеводороды, которые принято называть предельными, парафиновыми, насыщенными или алканами. Учитель дает определение алканов и расшифровывает значение всех синонимов.

Слово «предельные» означает, что атомы углерода связаны с максимальным (предельным) числом атомов водорода. Насыщенный углеводород не имеет в своем составе двойных или тройных углерод-углеродных связей. Термин «парафины» происходит от латинского словосочетания *parum affinis*, что означает *не обладающий сродством*.

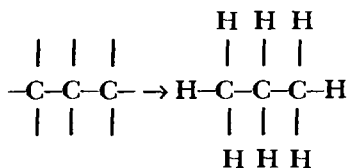
Таким образом, предельные углеводороды составляют особую группу, класс органических соединений. При переходе к повторению понятия гомологического ряда, учитель проводит следующую аналогию. Любая область знания имеет раздел, называемый *таксономией* (дословно: располагать по порядку, по закону). Он занимается классификацией тех объектов, которые изучает данная наука. В биологии, например, типы животных делятся на классы, классы – на отряды, те – на семейства, которые подразделяются на рода, род делится на виды. В неорганической химии существует свое деление веществ на классы. Какие? Учащиеся называют оксиды, основания, кислоты, соли. Внутри этих классов есть своя градация.

В органической химии все вещества данного класса можно выстроить в ряд, называемый гомологическим.

Пусть два атома углерода образовали друг с другом ковалентную неполярную связь. У каждого остается по три свободных валентности, неспаренных электрона. Если все эти валентные возможности насыщены атомами водорода, мы получим углеводород **этан**. Аналогично учитель строит молекулу **пропана**:



этан



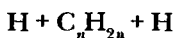
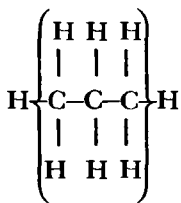
пропан

Далее повторяются понятия «гомологический ряд», «гомологическая разность» и «гомологи».

Поскольку строение молекул подобно, похожи и их химические свойства. В чем различие в составе таких веществ? Из структурных формул хорошо видно, что они отличаются на группу  $-\text{CH}_2-$ , одну или несколько.

**Гомологическим рядом** называется совокупность органических соединений, обладающих подобным строением и свойствами и отличающихся друг от друга по составу на одну или несколько групп  $-\text{CH}_2-$  (гомологическая разность). Представители одного гомологического ряда называются **гомологами**.

С небольшой помощью учителя, «разделившего» молекулу пропана на фрагменты фигурными скобками, ребята выводят общую формулу алканов:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .



Формулы этана и пропана, приведенные выше, называются *полными структурными формулами*. Чаще всего нет необходимости так подробно изображать структуру вещества. Вполне информативны *сокращенные структурные формулы*, в которых связи С–Н «свернуты», не показаны. Для упомянутых этана и пропана они выглядят привычно:

$\text{CH}_3\text{—CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$  или даже  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Важно подчеркнуть, что оба варианта равноценны. Ведь, как правило, учитель не придает особого значения тому или иному способу написания сокращенной структурной формулы, а ребята пытаются запомнить, нужен в формуле «штрих» или нет.

Еще один способ обозначения органических веществ – *молекулярные формулы*. Они показывают только *состав* молекулы, но не отражают *порядок связей* атомов. Этан имеет молекулярную формулу  $\text{C}_2\text{H}_6$ , пропан –  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

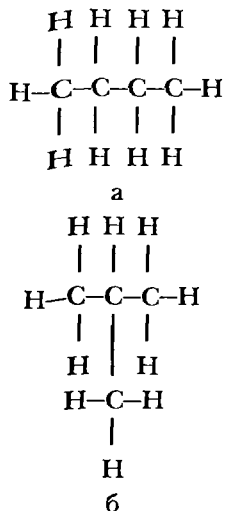
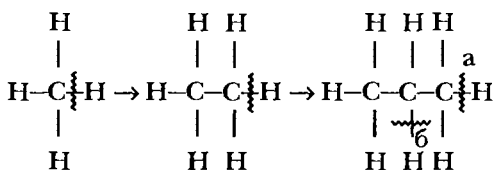
Учитель проверяет, как ребята выполнили задание изготовить карточки с названиями и формулами первых 10 членов гомологического ряда алканов, просит приносить эти карточки на последующие уроки.

## VI. Изомерия и номенклатура алканов

Научить ребят составлять структурные формулы гомологов и изомеров – очень важная задача данного урока. К ее решению можно подойти таким способом.

Учитель, пользуясь масштабными моделями молекул, предлагает вернуться к родоначальнику гомологического ряда алканов – метану. Все связи C–H в молекуле равноценны. Если одну из этих связей разорвать таким образом, что каждый атом получит назад свой ранее обобществленный электрон, образуется две частицы: атом водорода и метильный радикал. Как называется такой разрыв связей в органической химии? Это гомолитический разрыв. Теперь соединим между собой два метильных радикала. Получим гомолог метана – этан. В этом углеводороде так же, как в метане, все атомы водорода эквивалентны. Заменой любого из них на метильный радикал получаем единственный третий гомолог состава  $\text{C}_3\text{H}_8$  – пропан. Атомы водорода в этом алкане уже не одинаковы: шесть из них расположены у крайних углеродных атомов, а два – у среднего. Если мы формально заменим любой из шести «крайних» атомов H на радикал  $\text{CH}_3\text{—}$ , получим бутан нормального строения – *n*-бутан. Если такой замене подвергнуть один из двух «центральных» атомов водорода – это уже другая молекула, другое вещество того же состава  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  – изобутан.



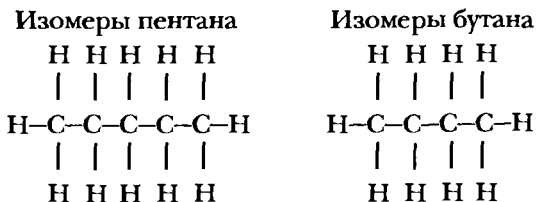


Учитель спрашивает, как называются вещества, имеющие один и тот же состав, но различное химическое строение? Конечно же, это изомеры. И здесь еще раз закрепляются понятия о структурной изомерии.

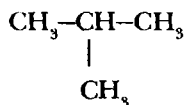
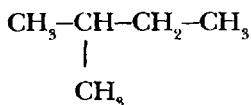
Изомеры бутана имеют *различный порядок связи атомов в молекуле*. Это *структурная изомерия*.

Такой вид структурной изомерии, в котором представители одного гомологического ряда отличаются порядком связи атомов углерода в молекуле, называется **изомерией углеродного скелета**.

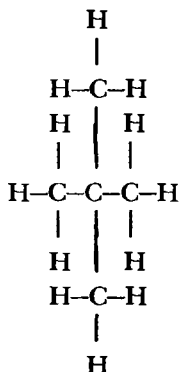
На примере изомеров пентана, построенных аналогично из *n*-бутана и изобутана, учитель закрепляет различие в понятиях «изомер» и «гомолог». Любой из двух бутанов по отношению к любому пентану – гомолог, но не изомер! Пентаны «доводятся» друг другу изомерами, но не являются гомологами.



ГОМОЛОГИ



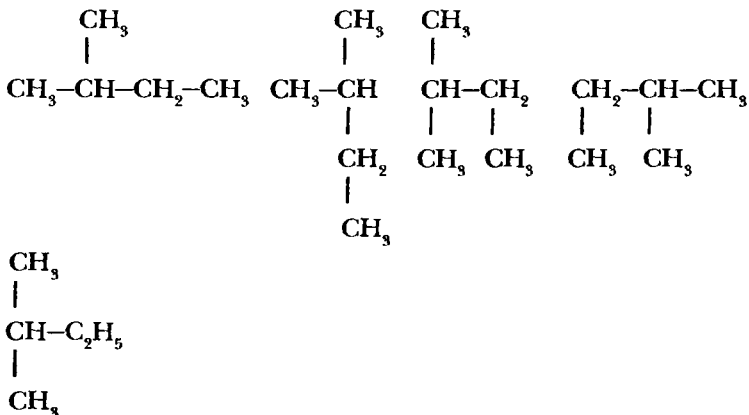
гомологи



На данном этапе целесообразно ввести понятия **первичного**, **вторичного**, **третичного** и **четвертичного** атомов углерода на примере структур, изображенных на доске. Такая классификация проводится по числу **соседних углеродных атомов**, связанных с данным. Пентан нормального строения имеет два первичных и три вторичных атома углерода; изопентан – три первичных, один вторичный и один третичный атом; последний изомер – четыре первичных и один четвертичный атом углерода.

Для того чтобы учащиеся при написании формул всех возможных изомеров указанного состава не изображали лишние структуры, а также избежали некоторых распространенных ошибок в номенклатуре алканов, полезно с применением модели молекулы (например, изопентана) пояснить следующее. Реальная молекула занимает в пространстве любое положение и форму, которую позволяет ей свободное вращение относительно связей С–С. Изобразить же ее структурную формулу на плоскости (на доске или в тетради) мы можем произвольным, удобным для нас способом. От этого изопентан не перестанет быть изопентаном, не превратится в другой изомер.

Это все пентаны!



Для того чтобы была однозначность в присвоении каждому веществу своего собственного имени, и по названию можно было воспроизвести формулу вещества, напоминает учитель, химики пользуются особой системой названий — **химической номенклатурой**, и подчеркивает, что, как уже знают учащиеся, наиболее универсальна и понятна на любом языке так называемая **международная номенклатура (IUPAC)**. Учащиеся называют первую из изображенных структур и убеждаются, что и все остальные имеют то же самое название — 2-метилбутан. Это одно и то же вещество! Верно и обратное: каждому названию может соответствовать единственное вещество.

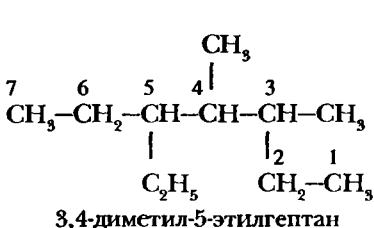
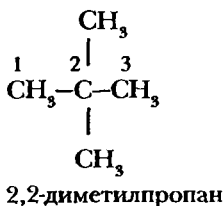
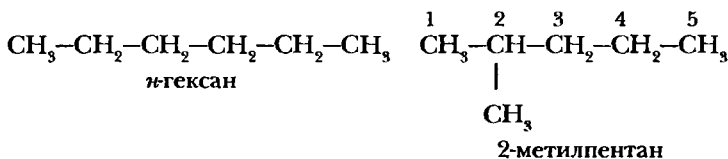
Учитель подчеркивает, что составлять названия алканов и по названию изображать структурные формулы — увлекательное занятие. Особенно если учащиеся работают рационально. Для этого необходимо строго придерживаться следующего алгоритма.

1. Выбрать в молекуле самую длинную цепочку углеродных атомов.
2. Пронумеровать цепочку с того конца, к которому ближе разветвление молекулы.
3. Основа названия — название углеводорода с тем же числом углеродных атомов, что и в самой длинной цепи (помогает карточка-подсказка).
4. Перед основной названия перечислить все заместители основной цепи с указанием номеров углеродных атомов, при которых

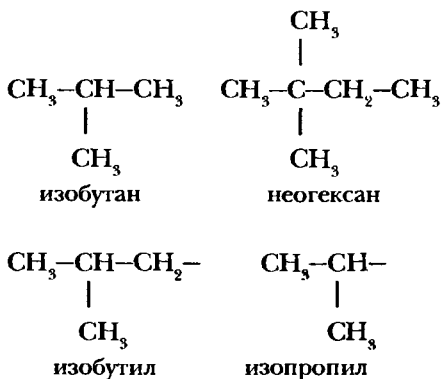
они стоят. Если одинаковых заместителей несколько, перед их названиями ставят приставки *ди-, три-, тетра-* и т. д.

5. Все цифры друг от друга отделяются запятыми, буквы от цифр — дефисом, название пишется в одно слово (без пробелов). Если при одном углеродном атоме имеется не один, а два заместителя, его цифра повторяется в названии дважды (например, 2,2-диметилбутан, а не 2 диметил бутан).

Перечисленные правила иллюстрируются следующими примерами:



Для особо интересующихся химией учащихся учитель напоминает, что часто при названии углеводородов и радикалов используют некоторые термины иной номенклатуры — *рациональной*. Полезно запомнить, что при наличии в алкане или алкильном заместителе фрагмента  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  к его названию можно добавить префикс *изо-*, фрагмента  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  — префикс *нео-*:



Учащиеся должны уметь составлять структурные формулы всех изомерных углеводородов предложенного им состава. Это требует определенного навыка.

Изображать формулы возможных изомеров следует, начиная с единственного изомера нормального строения. Затем, укорачивая цепочку последовательно на один углеродный атом, изображать формулы изомеров с разветвленным углеродным скелетом. Если на первых парах возникают ошибки в определении числа атомов водорода, лучше сначала нарисовать «голый» углеродный скелет (пересчитайте атомы углерода!), а затем «навесить» на него водородные атомы, учитывая четырехвалентность атома углерода.

Как не написать «лишние» формулы изомеров? Нужно сразу называть изображенный алкан: двух одинаковых названий быть не должно.

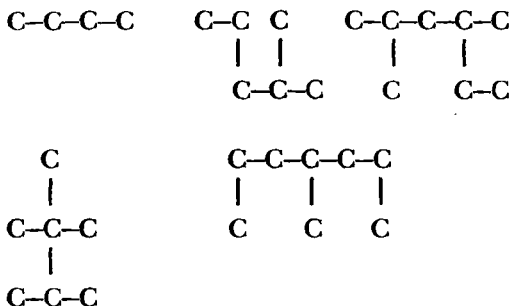
Структурную формулу по названию изображать еще проще. Начинать нужно с основы названия — цепочки «голых» углеродных атомов, которую нумеруют слева направо. Затем размещают радикалы и наконец добавляют в цепочку атомы водорода, учитывая четырехвалентность атома углерода.

Усвоение учащимися материала данного урока очень важно, поскольку это основа успешного постижения номенклатуры и изомерии остальных классов органических соединений. Необходимо отработать основные типы заданий в классе и дома, только после этого можно переходить к изучению дальнейшего материала.

**Задание 1***1-й уровень*

1. Какая из приведенных общих формул углеводородов соответствует алканам:  $C_n H_{2n-2}$ ,  $C_n H_{2n}$ ,  $C_n H_{2n+2}$ ,  $C_n H_{2n-6}$ ?

2. Составьте структурные формулы предельных углеводородов по приведенным углеродным скелетам:



3. Какие углеводороды являются гомологами бутана: метан, этилен, изобутан, бензол, пентан?

4. Напишите молекулярные формулы углеводородов: пропана, гексана, октана; радикалов: метила, этила, пропила.

*2-й уровень*

1. Укажите формулы алканов и назовите эти вещества:  $C_6H_{12}$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_{13}H_{26}$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_9H_{20}$ .

2. Какие из перечисленных углеводородов содержат третичный атом углерода: этан, 2-метилбутан, 3,3-диметилпентан, 2,3-диметилгексан?

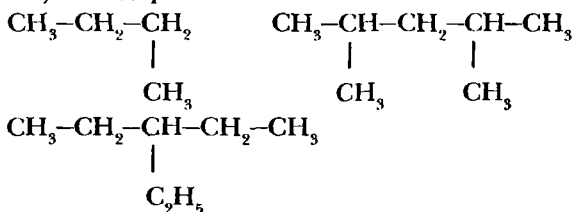
3. В каком состоянии гибридизации все атомы углерода в алканах:  $sp^2$ -,  $sp$ -,  $sp^3$ -?

4. Укажите пары гомологов: этан и этилен; пропан и этан; бутан и изобутан; гексан и гептан; метан и октан.

**Задание 2***1-й уровень*

1. Составьте структурные формулы изомеров пентана и назовите их.

2. Назовите по международной номенклатуре следующие предельные углеводороды:



3. У каких алканов отсутствуют изомеры: метан, этан, пропан, бутан?

*2-й уровень*

1. Составьте структурные формулы всех изомеров гексана и назовите их.

2. Составьте структурные формулы всех изомеров октана, имеющих один четвертичный атом углерода, и назовите их.

3. Напишите структурные формулы всех изомеров алкана, плотность паров которого по воздуху 2,48.

### ***Задание 3***

Составьте структурные формулы следующих алканов:

*1-й уровень*

2-метилгексан; 3-метил-3-этилпентан; 2,3,4-триметилгексан.

*2-й уровень*

2,2,3,4-тетраметилгептан; 2,3-диметил-3-изопропилгексан; 2-метил-3,3-диэтилоктан.

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть основные способы лабораторного и промышленного получения алканов. Познакомить учащихся с таким важнейшим источником алканов, как нефть. Дать понятие о биогазе. Рассмотреть физические свойства предельных углеводородов.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** кристаллические  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KMnO}_4$ , прибор для получения газов, пробирки. Демонстрационные образцы: газовая зажигалка с прозрачным резервуаром, бензин (авиационный или для зажигалок), вазелин, парафин, сырая нефть из школьного набора, парафиновая свеча, модели молекул Стюарта – Бриглеба.

## I. Способы получения алканов

Учитель, опираясь на знания учащихся из курса неорганической химии, напоминает, что способы получения алканов, как и любых других практически значимых веществ, можно разделить на промышленные и лабораторные (рис. 3).

Важнейшими природными источниками предельных углеводородов являются полезные ископаемые — нефть и газ. Обычно они обнаруживаются вместе в нефтеносных слоях, расположенных между слоями горных пород.

Вопрос о природных источниках углеводородов — благодатный материал для межпредметных связей. Почему бы не «поэкзаменовать» ребят по географии? В настоящее время природный газ и сырая нефть добывается на всех континентах, кроме Антарктиды. Каких? (Южная и Северная Америка, Евразия, Африка, Австралия). Крупнейшими поставщиками природного газа на мировой рынок являются Россия, Алжир, Иран, США. Лидерами по добыче нефти являются Россия, Саудовская Аравия, Кувейт, Иран, Азербайджан. В качестве занимательного материала учитель может сообщить ребятам следующее.

Залежи сырой нефти и газа возникли 100–200 миллионов лет назад в толще Земли. Происхождение нефти — одна из сокровенных тайн природы. Свои «за» и «против» приводят сторонники неорганической теории ее происхождения, которой придерживался знамени-



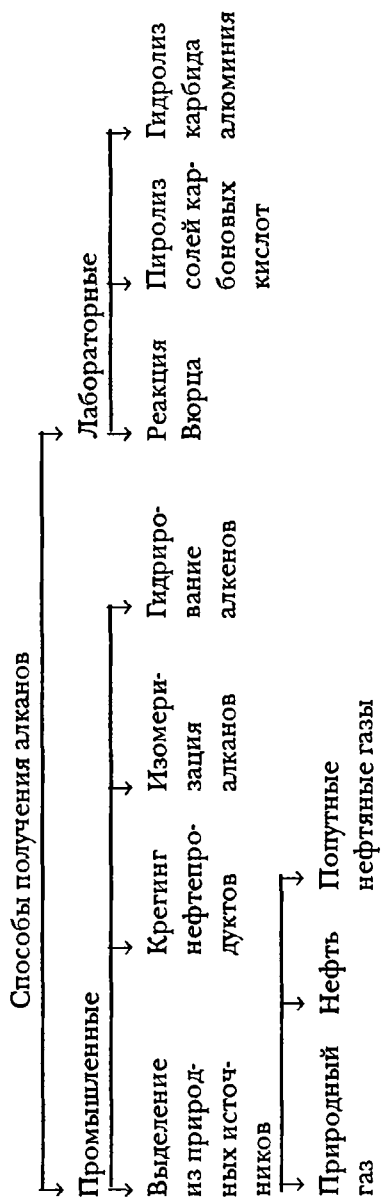


Рис. 3. Способы получения предельных углеводородов

тый Д. И. Менделеев. Большинство же ученых склоняется к органической теории, у истоков которой стояли выдающиеся русские ученые М. В. Ломоносов и Н. Д. Зелинский.

Современная наука имеет веские доказательства того, что в доисторические времена микроскопические морские растения и животные оказались включенными в осадочные породы, образовавшиеся на дне моря. В результате все более глубокого погребения под толщей осадочных пород органические вещества подверглись воздействию высоких температур и давления, что привело к их термическому разложению и образованию нефти и газа.

Нефть известна человечеству с древних времен. На берегу Евфрата она добывалась 6–7 тыс. лет до н. э. Использовалась она для освещения жилищ, для приготовления строительных растворов, в качестве лекарств и мазей, при бальзамировании. Нефть в древнем мире была грозным оружием: огненные реки лились на головы штурмующих крепостные стены, горящие стрелы, смоченные в нефти, летели в осажденные города. Нефть являлась составной частью зажигательного средства, вошедшего в историю под названием «греческого огня». В средние века она использовалась главным образом для освещения улиц.

В начале XIX в. в России из нефти путем перегонки было получено осветительное масло, названное керосином, который использовался в лампах, изобретенных в середине XIX в. В тот же период в связи с ростом промышленности и появлением паровых машин стал возрастать спрос на нефть, как источник смазочных веществ. Внедрение в конце 60-х гг. прошлого века бурения нефтяных скважин считается зарождением нефтяной промышленности.

На рубеже XIX–XX вв. были изобретены бензиновый и дизельный двигатели. Это привело к бурному развитию добычи нефти и ее переработки.

Нефть — это «сгусток энергии». С помощью всего лишь 1 мл ее можно нагреть на один градус целое ведро воды, а для того чтобы вскипятить ведерный самовар, нужно менее половины стакана нефти. По концентрации энергии в единице объема нефть занимает первое место среди природных веществ. Даже радиоактивные руды не могут конкурировать с ней в этом отношении, т. к. содержание

в них радиоактивных веществ настолько мало, что для извлечения 1 мг ядерного топлива надо переработать тонны горных пород.

Нефть — это не только основа топливно-энергетического комплекса любого государства. Учитель напоминает ребятам знаменитые слова Д. И. Менделеева: «Топить можно и ассигнациями!» В каждой капле нефти содержится более 900 различных химических соединений, более половины химических элементов Периодической системы. Это действительно чудо природы, основа нефтехимической промышленности. Примерно 90% всей добываемой нефти используется в качестве топлива. Несмотря на «свои 10%», нефтехимический синтез обеспечивает получение многих тысяч органических соединений, которые удовлетворяют насущные потребности современного общества. Недаром люди уважительно называют нефть «черным золотом», «кровью Земли».

В промышленности, технике и быту индивидуальные (химически чистые) углеводороды используются нечасто. Вполне достаточно иметь смесь алканов, близких по молекулярной массе. Например, природный газ главным образом состоит из метана (88–95%), этана (3–8%), пропана (0,7–2%) и бутана (0,2–0,7%) с примесью неорганических газов. Для получения практически ценных веществ из нефти ее подвергают **ректификации** — разделению на фракции, что подробно описано в учебнике. Фракция — это смесь веществ, температуры кипения которых находятся в определенном заданном интервале.

Переходя к рассмотрению процессов промышленной переработки нефтепродуктов, учитель начинает с сообщения о том, что наиболее ценной фракцией прямой перегонки нефти является бензин. Однако выход этой фракции не превышает 17–20% от массы сырой нефти. Возникает проблема: как удовлетворить все возрастающие потребности общества в автомобильном и авиационном топливе? Решение было найдено в конце XIX в. русским инженером Владимиром Григорьевичем Шуховым. В 1891 г. он впервые осуществил промышленный **крекинг** керосиновой фракции нефти, что позволило увеличить выход бензина до 65–70% (в расчете на сырую нефть)! Только за разработку процесса термического крекинга нефтепродуктов благодарное человечество золотыми буквами вписало имя этого уникального человека в историю цивилизации. Однако немногие знают, что Шуховым в Саратове были созданы речные наливные баржи для пе-

ревозки нефти. Эти суда впервые в мире собирались из отдельных секций, что позволяло спускать их со стапелей в очень короткий срок. Для загрузки и разгрузки баржи В. Г. Шухов использовал не мускульную силу, как было до тех пор, а паровые насосы. На бакинских нефтяных промыслах Владимир Григорьевич изобрел первый трубопровод для перекачки нефти с подогревом, это позволило избежать кристаллизации парафина на стенках труб и образования парафиновых пробок.

Процесс **изомеризации** алканов нормального строения называется также **риформингом**. Он имеет очень большое значение для повышения качества бензиновой фракции, получаемой после первичной перегонки сырой нефти. Каталитическая изомеризация протекает по ионному механизму.

Учитель завершает рассмотрение промышленных способов получения алканов проблемной ситуацией. Добыча и потребление нефти уже давно превратились из чисто экономического вопроса в особую форму межгосударственных политических отношений. Казалось бы, нефтедобывающим странам экономически выгодно наращивание добычи и продажи нефти. Однако в этом случае цены на сырье упадут и вместо прибыли будут приносить убытки. Каждое государство имеет определенную квоту на объем продажи «черного золота», которая является предметом острейшей борьбы крупнейших нефтяных монополий и ведущих промышленно развитых стран.

Вместе с тем добыча и потребление нефти ежегодно увеличивается в среднем на 8%. По оценкам специалистов разведанных запасов хватит только на ближайшие 50–70 лет. Нельзя ли использовать современные растительные и животные остатки для производства если не нефти, то хотя бы газа (он называется **биогазом**)? Оказывается, это вполне возможно и уже в значительных масштабах используется во многих развивающихся странах (Индия, Китай). На заводах по производству биогаза в качестве сырья используются отходы животного и растительного происхождения, которые перегнивают в генераторах под действием анаэробных бактерий (рис. 4). Подобно природному газу, биогаз состоит главным образом из метана. Его можно использовать непосредственно для отопления жилищ, приготовления пищи или получения электроэнергии с помощью электрогенератора. Остатки растительных и животных отходов после получения биогаза могут

использоваться в качестве высокоэффективных экологически чистых удобрений, т. к. содержат значительное количество связанного азота.

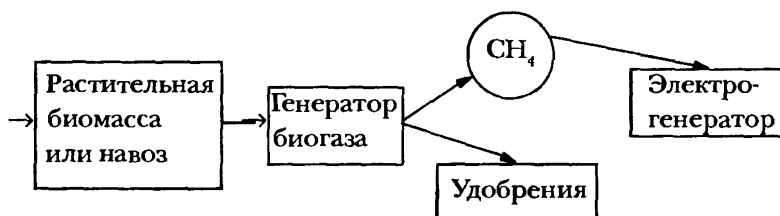
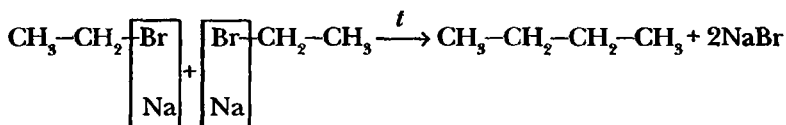


Рис. 4. Получение и использование биогаза

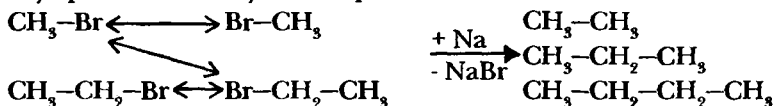
Из лабораторных способов получения алканов наиболее часто в задачах различного типа встречается синтез Вюрца и пиролиз солей карбоновых кислот со щелочами.

Французский химик, член Парижской академии наук Шарль Адольф Вюрц в 1855 г. разработал универсальный способ синтеза предельных углеводородов нагреванием галогеналканов с металлами (натрием, цинковой пылью). Кстати, помимо приведенной реакции Ш. Вюрц внес огромный вклад в развитие органической химии, в его честь назван минерал вюрцит.

Для наглядности в уравнении реакции Вюрца учитель показывает, как под действием металла образуются радикалы, которые соединяются между собой в молекулу нового алкана. Этот процесс удобно изобразить и с помощью моделей молекул.

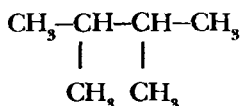


Сильным учащимся, очевидно, будет по силам решить проблемную ситуацию: «Какие вещества получатся, если в реакцию Вюрца ввести два различных галогеналкана?» Очевидно, возможны три различных комбинации двух галогеналканов, которые должны привести к синтезу трех конечных углеводородов:

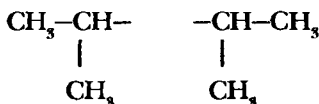


Более сложна для учащихся обратная задача, например: какой галогеналкан следует взять в реакцию Вюрца, чтобы получить 2,3-диметилбутан? Решение лучше осуществлять от обратного:

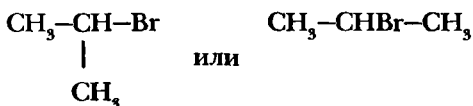
– изобразить формулу требуемого продукта



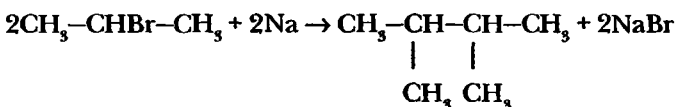
– разделить ее пополам (на два радикала)



– добавить к радикалам атом галогена

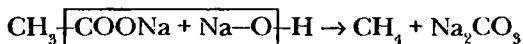


Это 2-бромпропан:



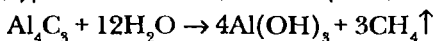
Замечательная особенность реакции Вюрца – удвоение числа атомов углерода в продукте по сравнению с исходным веществом.

Особенность другого лабораторного способа получения алканов состоит в уменьшении числа углеродных атомов на единицу. Речь идет о **пиролизе** (нагревании вещества, приводящем к его разложению) солей карбоновых кислот со щелочью. Учитель демонстрирует эту реакцию, нагревая в пробирке с газоотводной трубкой смесь ацетата натрия с гидроксидом натрия. Учащиеся констатируют, что метан нерастворим в воде (его можно собрать в пробирку методом вытеснения воды), не обесцвечивает раствор перманганата калия, горит бледно-голубым пламенем.



Написав на доске левую половину уравнения, учитель предлагает ребятам определить, какое неорганическое вещество (обведенное в рамочку) выделяется в качестве побочного продукта (карбонат натрия). Можно вспомнить, что функциональная группа карбоновых кислот называется карбоксильной. В этой реакции производное карбоновой кислоты (соль) теряет карбоксильный фрагмент, поэтому реакция называется **декарбоксилированием**.

Примером специфического способа получения алканов является **гидролиз** карбида алюминия. Этимология слова *гидролиз* (от греческого слов *hydor* — вода и *lysis* — разложение, распад) позволяет определить такие реакции, как процесс разложения сложного соединения на два или более новых вещества под действием воды.



## II. Физические свойства алканов

Учитель обращает внимание ребят на то, что *в любом гомологическом ряду с увеличением числа атомов углерода в цепи (т. е. с увеличением относительной молекулярной массы) возрастают температуры плавления, кипения, плотность веществ*. Это одно из подтверждений закона природы о переходе количества в качество. Таким образом, алканы могут существовать в трех различных агрегатных состояниях. Учащиеся вспоминают типы агрегатных состояний, различия между ними с точки зрения межмолекулярного взаимодействия и степени упорядоченности молекул. Учитель на доске обобщает ответы, записывая схему (рис. 5).



Рис. 5. Агрегатные состояния вещества

Учитель демонстрирует образцы алканов. Газообразный углеводород увидеть непросто, но в газовой зажигалке под давлением про-

пан и бутан являются бесцветными жидкостями. При нажатии на клапан на волю с легким шипением вырываются бесцветные газообразные алканы, практически лишенные запаха. Если зажечь зажигалку, то алканы горят слегка окрашенным пламенем.

Жидкие предельные углеводороды (бензин) уже имеют запах. Учитель приливает несколько миллилитров бензина в пробирку с водой. Границу раздела видно плохо, обе жидкости бесцветны. При интенсивном встряхивании пробирки образуется мутная эмульсия, которая быстро расслаивается: предельные углеводороды нерастворимы в воде. Если бросить в пробирку кристаллик перманганата калия, водный слой окрасится. Окраска не исчезнет, поскольку алканы не реагируют с водным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

Вазелин — смесь жидких и твердых предельных углеводородов. Можно убедиться, что алканы с большой молекулярной массой жирные на ощупь. Парафин — смесь твердых углеводородов, имеет аморфное состояние. Учитель показывает, что кусочек парафина плавает на поверхности воды (его плотность меньше единицы) и легко плавится (при нагревании воды в пробирке кусочек парафина превратится в жидкость). Однако предельные углеводороды легко растворяются в неполярных органических растворителях, жидкие алканы смешиваются друг с другом.

Все газообразные и жидкие алканы образуют взрывоопасные смеси с воздухом, поэтому в быту с ними надо обращаться очень осторожно.

Для закрепления материала рекомендуется решить ряд задач на способы получения алканов, а также вспомнить задачи на нахождение формулы вещества по массовым долям элементов (алгоритм решения приведен в книге для учителя, 9 класс, глава «Органические вещества», а также ниже).

### **Алгоритм решения задач на вывод формулы вещества**

1. Обозначить формулу вещества с помощью индексов  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и т. д. по числу элементов в молекуле.

2. Если в условии не дана массовая доля одного элемента, вычислить ее как разность 100% и массовых долей всех остальных элементов.



3. Найти отношение индексов  $x : y : z$  как отношение частных от деления массовой доли элемента на его относительную атомную массу. Привести частные от деления к отношению целых чисел. Определите простейшую формулу вещества.

4. В задачах на нахождение формул **органических веществ** часто требуется сравнить относительную молекулярную массу простейшей формулы с  $M_r$  истинной, найденной по условию задачи (чаще всего плотности по воздуху или по водороду). Отношение этих масс дает число, на которое надо умножить индексы простейшей формулы.

**Пример.** Углеводород, плотность паров которого по водороду равна 15, содержит 80,0% углерода. Найдите его молекулярную формулу.

Дано:

Решение:

$$\omega(C) = 80,0\%$$

$$D_{H_2}(\text{в-ва}) = 15$$

Формула — ?

1. Обозначим формулу углеводорода  $C_xH_y$ .

2. Вычислим массовую долю водорода в соединении:

$$\omega(H) = 100\% - \omega(C) = 100\% - 80,0\% = 20,0\%$$

3. Найдем отношение индексов  $x : y$

$$x : y = \frac{\omega(C)}{A_r(C)} : \frac{\omega(H)}{A_r(H)} = \frac{80,0}{12} : \frac{20,0}{1} = 6,67 : 20 = \frac{6,67}{6,67} : \frac{20,0}{6,67} = 1 : 3$$

Простейшая формула соединения  $CH_3$ .

4. Рассчитаем относительную молекулярную массу углеводорода:

$$M_r(C_xH_y) = 2 \cdot D_{H_2}(\text{в-ва}) = 2 \cdot 15 = 30$$

Сравним ее с относительной молекулярной массой простейшей формулы:

$$M_r(CH_3) = 12 + 3 = 15$$

$$\frac{M_r(C_xH_y)}{M_r(CH)} = \frac{30}{15} = 2$$

Выяснили, что число атомов обоих элементов в простейшей формуле надо увеличить в два раза. Истинная формула вещества  $C_2H_6$ .

**Задание 1**

*1-й уровень*

Объемные доли компонентов природного газа одного из месторождений составляют: 92% метана, 5% этана, 2% пропана, 0,7% ок-

сида углерода (IV) и 0,3% азота. Определите объемы каждого углеводорода в 120 м<sup>3</sup> природного газа.

#### *2-й уровень*

Объемные доли алканов в природном газе равны: метан — 91%, этан — 6%, пропан — 2%, бутан — 1%. Вычислите массовые доли газов и рассчитайте объем воздуха, который потребуется для сжигания 1 м<sup>3</sup> природного газа такого состава (условия нормальные, объемная доля кислорода в воздухе 20%).

### **Задание 2**

#### *1-й уровень*

1. Какие продукты получаются при крекинге предельного углеводорода состава C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> (тетрадекан)?

2. Какие вещества получатся при нагревании с натрием следующих веществ: а) иодметан; б) 1-бромпропан.

3. Напишите уравнение реакции изомеризации *n*-бутана.

4. Какие вещества получатся при нагревании пропионата натрия CH<sub>3</sub>—CH<sub>2</sub>—COONa с гидроксидом натрия? Напишите уравнение реакции.

#### *2-й уровень*

1. Напишите уравнение крекинга следующих алканов:

а) *n*-декан; б) 2,3-диметилбутан.

2. Напишите реакции Вюрца, с помощью которых можно получить следующие углеводороды:

а) *n*-гексан; б) 2,5-диметилгексан.

3. При изомеризации предельного углеводорода нормального строения образуется 2,2,4-триметилпентан. Определите исходный углеводород.

4. Составьте уравнения реакций получения указанных углеводородов нагреванием соли соответствующей кислоты со щелочью:

а) пропан; б) 2-метилпропан.

### **Задание 3**

#### *1-й уровень*

1. Вычислите массовые доли углерода в четырех первых представителях гомологического ряда алканов.

2. Определите формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором 75%, а водорода – 25%.

*2-й уровень*

1. Вычислите массовые доли водорода в четырех первых представителях гомологического ряда алканов. Сделайте вывод о дальнейшем изменении массовой доли водорода следующих гомологов.

2. Массовая доля углерода в углеводороде составляет 82,76%. При нормальных условиях 10 л этого газа имеют массу 25,88 г. Составьте структурные формулы изомеров углеводорода и назовите их по международной номенклатуре.

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть химические свойства алканов: реакции замещения, отщепления, окисления и разрыва цепи, — в плане развития полученных ранее первоначальных теоретических представлений.

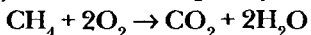
Раскрыть важнейшие области практического применения алканов.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** парафин, гранулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (или кусочки неглазурованного фарфора, пемзы), бромная вода, пробирки, пробка с газоотводной трубкой, кристаллизатор. Демонстрационные образцы: газовая зажигалка с прозрачным резервуаром, бензин (авиационный или для зажигалок), вазелин, парафиновая свеча, фантики от конфет (парафиновая бумага), модели молекул Стюарта — Бриггса.

## I. Химические свойства алканов

Учитель может начать объяснение материала с одного из главных свойств алканов — реакции горения.

Человек постоянно находится в окружении многочисленных химических реакций, протекающих вокруг него и в нем самом. Порой мы просто не обращаем внимания на эти химические явления. Когда мы зажигаем на кухне газ или щелкаем зажигалкой, едем в автомобиле или смотрим по телевизору трагические последствия взрыва в шахте, мы свидетели реакции **горения алканов**. Как и большинство органических веществ, предельные углеводороды при горении образуют водяные пары и углекислый газ.

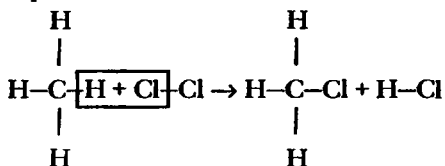


Если не было возможности продемонстрировать горение метана или парафиновой свечи и обнаружить продукты сгорания, можно провести эти опыты на данном уроке.

Учитель просит ребят вспомнить, как классифицируются реакции по тепловому эффекту. Что такое экзотермическая реакция? Эндотермическая? Учащиеся без труда определяют, что горение метана — экзотермический процесс. Будет верным, если ученики среди экзотермических реакций выделяют и такую их разновидность, как **реакции горения**, которые протекают не только с выделением теплоты, но и света. Учитель дописывает в уравнение тепловой эффект

реакции (880 кДж/моль), спрашивает, как называются такие уравнения (термохимические). При горении предельных углеводородов выделяется большое количество теплоты, что предопределяет их использование в качестве топлива.

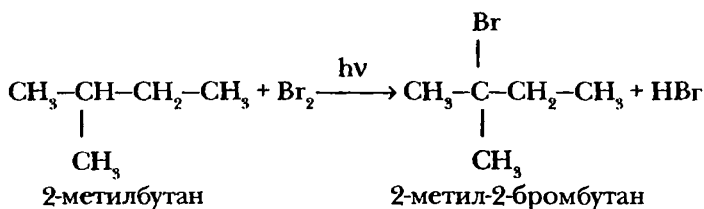
**Важно подчеркнуть, что строение молекулы вещества во многом определяет его химические свойства.** Это очень важное положение впервые высказано автором теории химического строения А. М. Бутлеровым. Учитель предлагает ребятам вспомнить строение молекулы метана. Атомы углерода и водорода полностью исчерпали свои валентные возможности. Каким же образом можно из метана получить другое вещество? Для этого нужно разорвать связь С–Н и заменить водород другим атомом или группой атомов. Таким образом, для алканов характерны реакции замещения. Какие существуют типы разрыва химической связи? Гомолитический и гетеролитический. Если разрыв связи С–Н происходит по гомолитическому механизму, т. е. через образование радикалов, то это реакции **радикального замещения**. Схема такой реакции выглядит очень просто:



При достаточном количестве галогена реакция продолжается до образования полизамещенных продуктов: дихлорметана ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), трихлорметана ( $\text{CHCl}_3$ ), тетрахлорметана ( $\text{CCl}_4$ ). В качестве галогена в таких реакциях можно использовать только хлор и бром. Реакция с фтором протекает со взрывом и приводит к разрушению молекулы алкана, а иод, как менее активный галоген, к такому превращению не способен.

Химику, в отличие, например, от технолога, недостаточно знать, какие продукты получатся из исходных веществ. Ему важно иметь представление, как происходит превращение (это и называется **механизмом реакции**). Взаимодействие метана с хлором протекает только при сильном нагревании. Какую роль играет электромагнитное излучение в этой реакции?

Учитель отмечает, что данная реакция протекает по цепному радикальному механизму. В классах с углубленным изучением химии или для учащихся с высоким уровнем подготовки имеет смысл рассмотреть механизм радикального замещения на данном уроке. Он подробно изложен в §3 учебника. Именно механизм реакции объясняет, почему при бромировании алканов более сложного строения атом галогена замещает водород при *наименее гидрированном* атоме углерода.



Большая роль в изучении цепного радикального механизма реакций принадлежит советскому ученому, академику Н. Н. Семенову. За работы в этой области он единственный из наших соотечественников в 1956 г. получил Нобелевскую премию по химии.

Такой же механизм радикального замещения характерен и для реакции нитрования предельных углеводородов. Эту реакцию в 1888 г. открыл русский химик-органик Михаил Иванович Коновалов, чье имя реакция носит и поныне. По меткому выражению Н. Д. Зелинского, Коновалов «оживил химических мертвецов», коими в то время считались парафиновые углеводороды (учащиеся вспоминают: «парафин» означает «малоактивный»).

Урок, посвященный химическим свойствам алканов, получится пресноватым без демонстрационного эксперимента. Но что можно показать, кроме горения углеводородов? Оказывается, достаточно несложно продемонстрировать крекинг алканов. Понятие «крекинг» ребятам уже знакомо. Подготавливая прибор для получения газов, учитель попутно выясняет, как учащиеся запомнили сущность этого процесса.

В пробирку помещают примерно 1 см<sup>3</sup> парафина. Расплавляют его на водяной бане, затем добавляют 2 см по высоте пористого материала (силикагель, кусочки кирпича или стекловата). Сорбент дол-

жен пропитаться парфином. Затем в пробирку помещают катализатор: гранулы оксида алюминия, пемзы или неглазурованного фарфора. Собрав прибор для получения газов в соответствии с рисунком 6, сильно прогревают катализатор. Затем необходимо слегка прогреть сорбент с парафином для образования паров алканов. Горелку следует перемещать от катализатора к сорбенту и обратно до тех пор, пока не наберется 2–3 пробирки газа. Первую можно не использовать, т. к. в ней содержится много воздуха. Пробирки закрыть пробками. Во избежание обратного засасывания жидкости нагревание прекращать только после того, как газоотводная трубка будет вынута из воды!

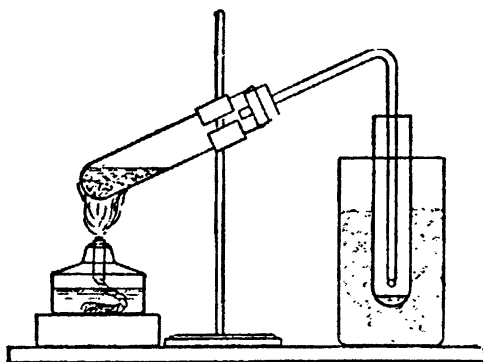


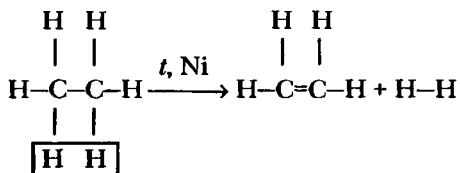
Рис. 6. Прибор для демонстрации крекинга алканов

Ребятам предлагается вопрос: как обнаружить, прошел ли процесс крекинга? Обнаружить в газоотводных продуктах алканы с меньшей молекулярной массой сложно: качественных реакций на предельные углеводороды нет. Однако помимо алканов продуктами крекинга являются непредельные углеводороды. Они должны обесцвечивать бромную воду, в чем можно убедиться практически.

Вообще при нагревании алканов без доступа воздуха с ними происходят самые разнообразные превращения, причем практически важные, используемые в промышленности. Учитель приводит реакции **пиролиза** с образованием углерода (сажи) и водорода, а также ацетилена.

Итак, исходя из парафинов, можно получить углеводороды с двойной и тройной связью. Но это не все. Алканы с шестью и более атомами углерода в цикле в присутствии катализатора превращаются в ароматические углеводороды за счет отщепления четырех молекул водорода. Процесс называется **ароматизацией** алканов и используется в промышленности для повышения качества бензина и получения аренов.

Для гомологов метана возможно протекание еще одного практически важного процесса: реакции **дегидрирования**. Такая реакция также протекает в присутствии катализатора при повышенной температуре и приводит к образованию этиленовых углеводородов, о которых пойдет речь на следующих уроках:



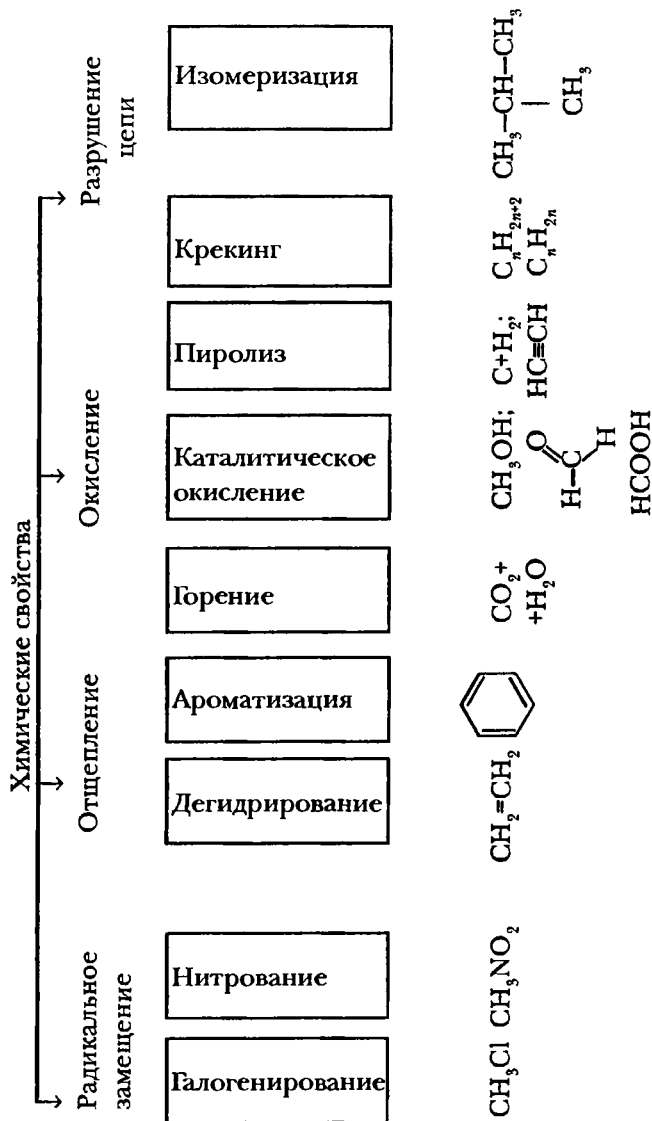
В заключение учитель обобщает информацию о химических свойствах алканов (рис. 7). Прежде всего, при комнатной температуре это весьма инертные соединения, не взаимодействующие с агрессивными веществами (концентрированными кислотами, щелочами, окислителями типа перманганата калия). Наиболее типичны для алканов реакции **радикального замещения** (галогенирования, нитрования). При нагревании предельные углеводороды претерпевают реакции дегидрирования, а также разложения (крекинг, пиролиз).

## II. Применение предельных углеводородов

Подобно тому как строение вещества определяет его реакционную способность, свойства во многом обуславливают области применения соединения. В заключение урока учитель суммирует знания школьников об областях применения предельных углеводородов.

Газообразные алканы — это не только бытовое и промышленное топливо, но и сырье для химической промышленности. Из них получают галогенопроизводные, в том числе полностью фторированные углеводороды (фреоны), являющиеся хладагентами бытовых и промышленных холодильников и кондиционеров. Метан идет на про-





Примеры продуктов

Рис. 7. Типы химических свойств передельных углеводородов

изводство ацетилена. И кислородосодержащих соединений, из этана и пропана получают непредельные углеводороды и далее полимерные материалы. Жидкие углеводороды — это, прежде всего, топливо для двигателей различного типа (сверхзвуковой самолет потребляет до 100 л керосина в минуту!), растворители, сырье для получения алкенов.

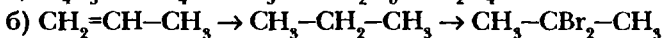
Учитель просит ребят внимательно понаблюдать за горением спички. Древесина пропитана парафином, чтобы горение было равномерным и более медленным. Присмотревшись, можно увидеть, как плавится парафиновый слой. Если провести ногтем или ребром монеты по фантику от конфеты (нужно найти парафинированные), соскребается белый налет: бумага покрыта тонким слоем парафина для придания водо- и жиरोотталкивающих свойств.

Задания для закрепления материала данного урока могут включить цепочки превращений и задачи на расчет по химическому уравнению. Необходимо обратить внимание учащихся на необходимость указания условий протекания реакций в цепочках превращений.

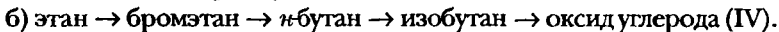
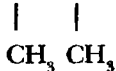
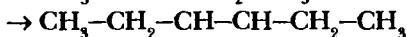
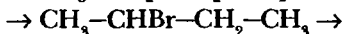
### **Задание 1**

При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения? При необходимости укажите условия протекания реакций.

*1-й уровень*



*2-й уровень*



### **Задание 2**

*1-й уровень*

Какой алкан был подвергнут бромированию, если продуктом реакции является 2-бромбутан? Напишите уравнение реакции и укажите условия ее протекания.

*2-й уровень*

Напишите уравнения реакции Коновалова для этана, пропана и изобутана. В каком случае будет наблюдаться наибольший выход продукта?

**Задание 3**

*1-й уровень*

Какой объем метана (при нормальных условиях) можно получить при гидролизе 28,8 г карбида алюминия?

*2-й уровень*

Какой объем этана был подвергнут каталитическому дегидрированию, если выделившегося водорода хватило для восстановления вольфрама из 11,6 г оксида вольфрама (VI)?

**ЦЕЛИ УРОКА.** Познакомить учащихся с гомологическим рядом, химическим и электронным строением, изомерии и номенклатуре алканов. Развивать полученные ранее первоначальные теоретические представления об изомерии (в том числе и геометрической) и умения давать названия соединениям по номенклатуре ИЮПАК.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** модели молекул Стюарта – Бриглеба.

## 1. Понятие непредельных углеводородов

Учитель начинает урок с выяснения вопроса, как учащиеся поняли термин «предельные» углеводороды. Разумеется, коль существуют углеводороды предельные, должны быть и непредельные. К **непредельным углеводородам** относятся вещества, содержащие в своем составе *кратные* углерод-углеродные связи: двойную  $C=C$  или тройную  $C\equiv C$ . Термин «непредельные» объясняется способностью этих соединений вступать в реакции присоединения с разрывом кратных связей, превращаясь при этом в предельные (насыщенные) углеводороды или их производные. Простейшими непредельными углеводородами являются соединения с одной двойной связью. Первый представитель этого класса углеводородов — этилен  $CH_2=CH_2$ .

Впервые этилен был получен в 1669 г. немецким химиком Иоганном Иохимом Бехером нагреванием этилового спирта с концентрированной серной кислотой. Современники не смогли по достоинству оценить открытие ученого. Ведь Бехер не только синтезировал новый углеводород, но и **впервые применил химический катализатор** (серная кислота) в процессе реакции. До этого в научной практике и повседневной жизни применялись только биологические катализаторы природного происхождения — ферменты. Проводя связь между общей, неорганической и органической химией, учитель просит ребят вспомнить, что такое катализатор, какие каталитические процессы изучались в курсе неорганической химии, назвать катализаторы, которые в них использовались.

Этилен более 100 лет после его открытия не имел собственного названия. В конце XVIII в. выяснилось, что при взаимодействии

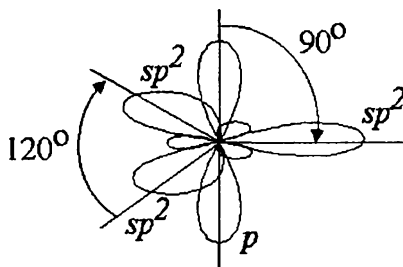
с хлором «газ Бехера» превращается в маслянистую жидкость, после чего его называли **олефином**, что значит **рождающий масло**. Затем это название распространилось на все углеводороды, которые имели подобное этилену строение.

**Этиленовыми (олефиновыми) углеводородами или алкенами называются углеводороды, содержащие в своем составе одну двойную углерод-углеродную связь  $C=C$ .**

## II. Электронное и пространственное строение этилена

Учитель пишет на доске структурную формулу любого алкана. В каком состоянии гибридизации находятся атомы углерода в этом состоянии? С этого вопроса можно начать повторение весьма сложного для понимания материала — валентные состояния атома углерода. Все углеродные атомы имеют одинаковый тип гибридизации —  $sp^3$ . Каково взаимное расположение осей  $sp^3$ -гибридных орбиталей в пространстве? Какие еще типы гибридизации ребята знают?

В этилене оба атома углерода, связанные двойной связью, находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Учитель напоминает, что в этом состоянии атом углерода имеет три  $sp^2$ -гибридные орбитали и одну негибридизованную  $p$ -орбиталь. Оси  $sp^2$ -орбиталей лежат в одной плоскости. Угол между ними составляет  $120^\circ$ . Ось  $p$ -орбитали перпендикулярна этой плоскости (рис. 8).



Каждый атом за счет перекрывания  $sp^2$ -орбиталей образует три  $\sigma$ -связи: с двумя атомами водорода и соседним атомом углерода. При параллельном расположении осей  $p$ -орбиталей двух атомов возникает их боковое перекрывание с образованием второй углерод-углеродной связи  $\pi$ -типа (рис. 9).

Рис. 8. Взаимное расположение орбиталей атома углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации

$\pi$ -Связь менее прочна и более доступна для атаки электрофильных реагентов по сравнению с  $\sigma$ -связью. Однако суммарная энергия двойной связи больше, чем одинарной.

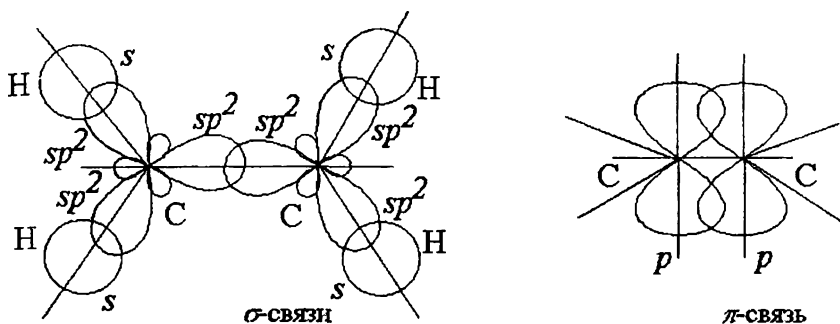


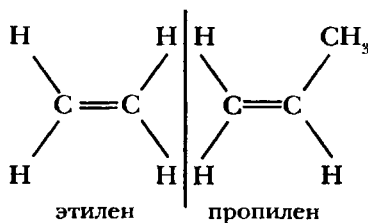
Рис. 9.  $\sigma$ - и  $\pi$ -Связи в молекуле этилена

Электронное строение молекулы этилена определяет ее пространственное строение. Центры ядер всех шести атомов расположены в одной плоскости, перпендикулярной плоскости  $\pi$ -связи. Все валентные углы  $\angle \text{HCC}$ ,  $\angle \text{HCH}$  близки к  $120^\circ$ . Длина двойной связи значительно меньше длины одинарной и составляет 0,133 нм. Благодаря двоевязанности атомов углерода, свободное вращение относительно связи  $\text{C}=\text{C}$  невозможно.

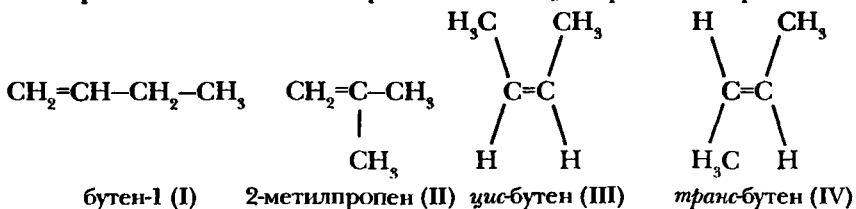
### III. Гомологический ряд алкенов. Изомерия и номенклатура

Этилен, подобно метану, является родоначальником целого ряда углеводородов сходного строения — гомологического ряда алкенов. Как и в случае алканов, два ближайших гомолога отличаются по составу на группу —  $\text{CH}_2$ —, называемую гомологической разностью. Учитель демонстрирует, как получить формулу следующего представителя гомологического ряда этиленовых углеводородов. Для этого один из атомов водорода в молекуле этилена нужно заменить на метиловый радикал. Поскольку все водородные атомы в этилене одинаковы (эквивалентны), существует только один изомер состава  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

Этот углеводород носит название **пропилен** или, в соответствии с международной номенклатурой, **пропен**.



Аналогичным образом можно построить из молекулы пропена структурные формулы следующего гомолога — бутена. Учитель просит ребят внимательно посмотреть на структуру  $C_4H_6$  и обратить внимание, что атомы водорода в ней уже не эквивалентны! Их можно разделить на группы группы: три водорода метильной группы, один атом H у центрального углерода и два водородных атома при C(1). Уже этот факт позволяет предположить, что изомеров у бутена несколько! Поочередно заменяя на метильную группу атомы водорода каждого типа, учитель изображает формулы бутена-1, 2-метилпропена. Эти изомеры отличаются строением углеродного скелета. Теперь остается заменить на метил атомы водорода при C(1), сначала «верхний», потом «нижний». Будут ли это различные вещества, разные изомеры? Да, поскольку **вращение относительно двойной C=C связи** (в отличие от одинарной) **невозможно!** Ученики вспоминают, что такой тип изомерии называется **геометрической** или **цис-транс-изомерией**.



Пары структур (I) и (III), а также (I) и (IV) демонстрируют еще один, новый по сравнению с алканами тип изомерии — **изомерию положения двойной связи**.

Преподаватели со стажем знают, что некоторые моменты, тривиальные для учителя, совсем не очевидны для учащихся. На них нуж-





На приведенных выше примерах учитель показывает особенности номенклатуры алкенов. Самая длинная цепь *должна содержать двойную связь* и нумеруется с того конца, к которому она ближе. При расположении кратной связи в центре цепи, нумерацию ведут от атома углерода, к которому ближе разветвление. В основе названия — наименование алкана с тем же числом углеродных атомов, при этом суффикс *-ан* меняется на *-ен*. Положение и названия заместителей указываются перед основной названия, а положение двойной связи в цепи — после. Если необходимо указать тип пространственного изомера, перед названием добавляют префиксы *цис*- или *транс*-.

Простейшие алкены, наряду с международными терминами, (этен, пропен и бутен), часто обозначают исторически сложившимися названиями (этилен, пропилен, бутилен):  $\widehat{\text{ан}} \rightarrow \widehat{\text{илен}}$ .

При отщеплении одного атома водорода от молекул алкенов образуются неопределенные радикалы общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ , простейшие из которых называются: винил  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  и аллил  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ .

В заключение урока учитель должен на ряде примеров закрепить умение учащихся составлять структурные формулы алкенов и давать им названия. Особое внимание для 2-го уровня следует уделить написанию структур геометрических изомеров.

### Задание 1

Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

*1-й уровень*

*Цис*-бутен-2; 2-метилпентен-2; *транс*-гексен-3.

*2-й уровень*

2,3-диметилбутен-1; *транс*-4-метилпентен-2; *цис*-4-метил-4-этилгексен-2.

### Задание 2

Напишите структурные формулы всех возможных изомеров пентена (*1-й уровень*) или гексена (*2-й уровень*), назовите углеводороды по международной номенклатуре.

**Задание 3**

*1-й уровень*

Плотность паров этиленового углеводорода по водороду равна

28. Определите его молекулярную формулу. Сколько изомеров имеет данный алкен?

*2-й уровень*

Массовая доля углерода в углеводороде составляет 85,7%, его пары в 2,41 раза тяжелее воздуха. Определите молекулярную формулу углеводорода, приведите формулы двух его гомологов.

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть промышленные и лабораторные способы получения алкенов. Развивать общие представления о типах химических реакций и механизмах их протекания на химических свойствах этиленовых углеводородов. Дать представление о химии полимеров и реакциях полимеризации. Познакомить с пластмассами и их значением в жизни современного общества.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** этиловый спирт,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), бромная вода, раствор  $\text{KMnO}_4$ , прибор для получения газов. Демонстрационные образцы: пленка и изделия из полиэтилена, полипропилена, тефлона, поливинилхлорида; модели молекул Стюарта — Бриглеба.

### I. Получение этиленовых углеводородов

В отличие от предельных углеводородов алкены встречаются в природе нечасто. При объяснении способов получения углеводородов данного класса учитель придерживается общей схемы. Все способы получения алкенов делятся на две группы: промышленные и лабораторные (рис. 10).

Промышленные способы — это уже изученные ранее крекинг и дегидрирование алканов. Учитель предоставляет ученикам возможность самим написать схемы крекинга ряда предельных углеводородов, например, октана, бутана, 2,3-диметилбутана. В первом случае следует обратить внимание, что из возможных изомеров бутена, различающихся положением двойной связи, преимущественно образуется бутен-2. Аналогично при каталитическом дегидрировании бутана в смеси продуктов также преобладает бутен-2.

Все лабораторные способы получения алкенов основаны на реакциях *элиминирования*. При этом от двух *соседних* атомов углерода отщепляются два атома или группы, а освобождающиеся валентности образуют  $\pi$ -связь.

Термины «дегидрогалогенирование», «дегидратация», «дегалогенирование» учащиеся часто путают, запоминают с трудом и произносят «с разбегу», с третьей попытки. Надо обязательно разобрать слово по косточкам, расшифровав каждую его часть.

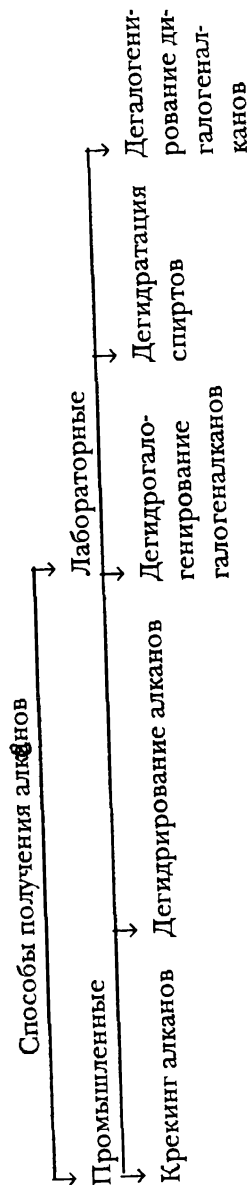


Рис. 10. Способы получения этиленовых углеводородов

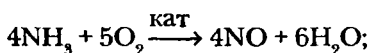
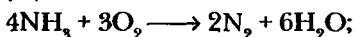
Например, реакция дегидрогалогенирования:

де + гидро + галоген + ирование = удалять + водород + галоген + (действие)

Что получилось? Отщепление галогеноводорода.

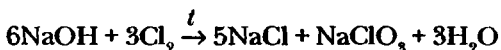
При рассмотрении реакции дегидрогалогенирования учитель делает акцент на двух принципиально важных моментах.

1. В органических реакциях, как и в неорганической химии, большое значение имеют условия проведения процесса. Подчас от этого зависит строение образующихся продуктов. Например, на воздухе аммиак горит с образованием азота, а окисление в присутствии катализатора позволяет из тех же исходных веществ получить оксид азота (II):

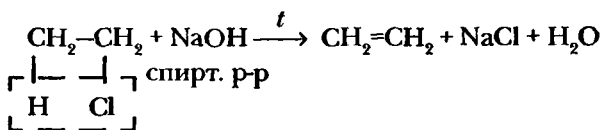


Следовательно, делают умозаключение учащиеся, катализаторы изменяют не только скорость химической реакции, но и ее направление. Направление реакции зависит также и от условий ее проведения.

Например, при взаимодействии гидроксида натрия с хлором при комнатной температуре в качестве одного из продуктов образуется гипохлорит натрия, а при нагревании — хлорат натрия:

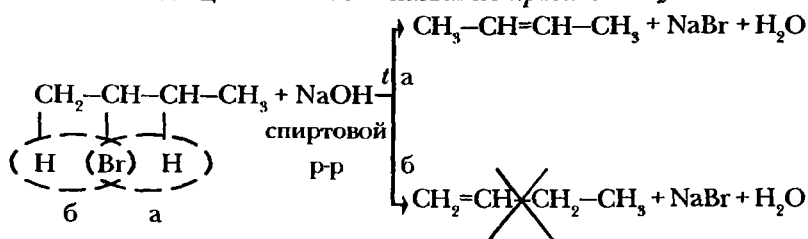


В органической химии влияние условий проведения реакции (температура, растворитель, присутствие и тип катализатора) еще более заметно. Возвращаясь к получению алкенов, учитель обращает внимание на то, что отщепление галогеноводорода происходит под действием *спиртового раствора щелочи* при нагревании. Использование водного раствора приводит к образованию совсем другого продукта.



В качестве исходных веществ для такой реакции лучше брать хлор — или бромалканы, а также гидроксиды натрия или калия.

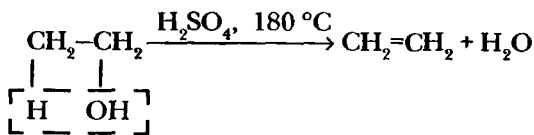
2. Если есть возможность отщепления галогеноводорода несколькими различными способами, преимущественно реализуется тот, при котором атом водорода отщепляется от *наименее гидрированного* (с меньшим числом водородных атомов) атома углерода, т. е. образуется алкен с *большим* числом алкильных заместителей при двойной связи. Эта закономерность открыта в 1875 г. выдающимся русским химиком, учеником и полным тезкой Бутлерова Александром Михайловичем Зайцевым и носит название *правило Зайцева*.



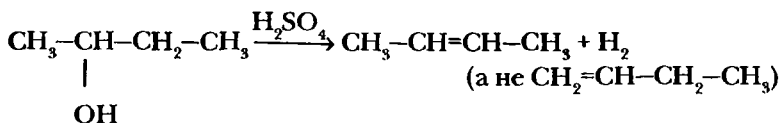
По существу **реакция дегидратации** — полная аналогия реакции дегидрогалогенирования. У учителя есть возможность еще раз отработать все использованные выше приемы, закрепить материал:

— «расшифровка» термина дегидратация: отщепление молекулы воды. Четверо из пяти школьников пишут это слово через «о», следует обратить внимание на правильное написание;

— важность условий проведения реакции: при температуре ниже 180 °С в качестве основного продукта получается диэтиловый простой эфир. Учитель напоминает, что именно в этой реакции впервые был использован катализ концентрированной серной кислотой:

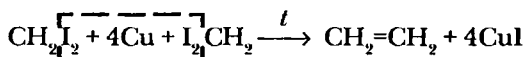


— отщепление молекулы воды для вторичных и третичных спиртов также определяется правилом Зайцева.



В качестве лабораторного способа получения можно привести и реакцию дегалогенирования (отщепления двух атомов галогена) дигалогеналканов, пример которой дается в учебнике. Вместо цинка в качестве металла может быть использован натрий или магний. Учитель просит сравнить данную реакцию с реакцией Вюрца, найти общие черты и различия между ними.

Для учащихся классов с углубленным изучением химии учитель может рассказать о том, что строение этилена было установлено А. М. Бутлеровым в 1860 г. Он исследовал взаимодействие диiodметана с металлами, получил этилен и сделал вывод, что между атомами углерода в продукте реакции должна быть двойная связь. Только в этом случае сохраняется четырехвалентность углерода.



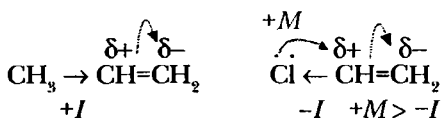
## II. Химические свойства этиленовых углеводородов

Следуя логической цепочке курса СОСТАВ → СТРОЕНИЕ → СВОЙСТВА → ПРИМЕНЕНИЕ, учитель акцентирует внимание на том, что свойства алкенов коренным образом отличаются от свойств алканов. Конечно же, это связано с наличием в **этиленовых** соединениях двойной связи. Если для алканов наиболее типичны процессы радикального замещения, то алкены склонны к реакциям **присоединения, окисления и полимеризации**. Учителю в объяснении материала и учащимся для лучшего запоминания поможет опорный конспект (рис. 11).

**1. Реакции присоединения.** Учитель обращает внимание, что из двух химических связей, которыми связаны  $sp^2$ -гибридные атомы углерода в алкенах, наиболее подвижна, доступна для атаки и менее прочна  $\pi$ -связь. Именно она и «привлекает внимание» частиц реагентов. Поскольку двойная связь — это избыточная электронная плотность, то реагент должен быть *электрофильным*, реакция присоединения также будет носить *электрофильный характер*.

При рассмотрении данного материала настало время практического применения знаний об электронных эффектах, их значении при определении строения продуктов реакции. Учащимся необходимо вспомнить, что атомы и группы атомов могут обладать электрон-

донорными свойствами, подавать электронную плотность или же оттягивать ее (электроноакцепторные свойства).



Если такое смещение происходит по цепи  $\sigma$ -связей, это *индуктивный эффект*, если задействованы  $\pi$ -связи или неподеленные электронные пары, такой эффект называется *мезомерным*. В обоих приведенных примерах электронная плотность двойной связи смещена к наиболее гидрированному атому углерода. Этим обстоятельством объясняется **правило Марковникова**:

**В реакции присоединения полярных молекул (галогеноводородов, воды) к несимметричным алкенам атом водорода преимущественно присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода по двойной связи.**

Исследования выдающегося русского химика Владимира Васильевича Марковникова явились блестящим подтверждением теории химического строения его учителя, А. М. Бутлерова. Результаты этих исследований послужили основой учения о взаимном влиянии атомов, как одного из главных положений теории строения. В 1869 г. В. В. Марковников защитил докторскую диссертацию на тему: «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях».

Правило Марковникова определяет строение продуктов присоединения к алкенам галогеноводородов и воды.

1. **Гидрогалогенирование и гидратация алкенов.** Для лучшего понимания и запоминания этих терминов учитель проводит аналогию с реакциями элиминирования, начинающихся с частицы «де»: дегидрогалогенирование, дегидратация. Это реакции, обратные получению этиленовых углеводородов. Хлороводород и бромоводород могут присоединяться к алкенам в газовой фазе, присоединение воды требует кислотного катализатора (в качестве последнего используется серная или фосфорная кислота).





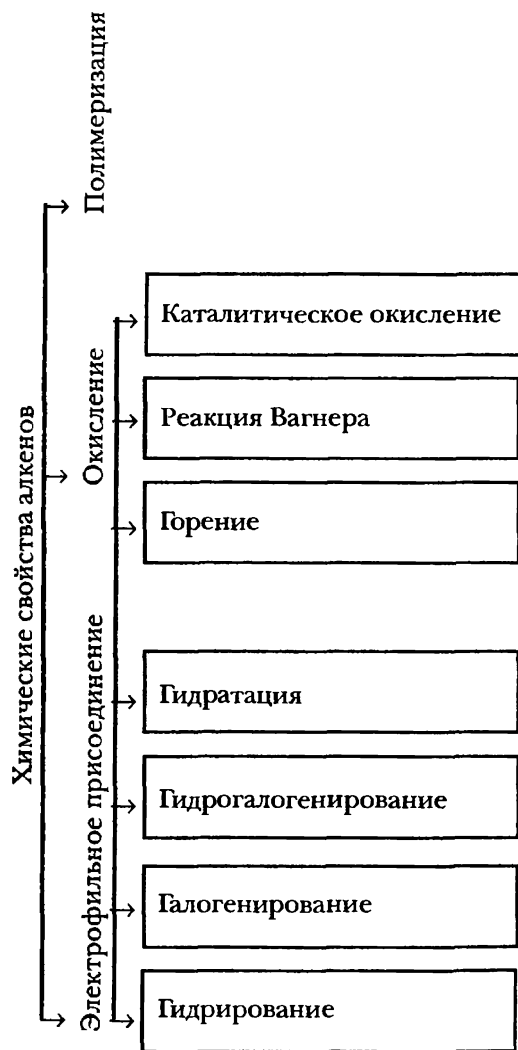
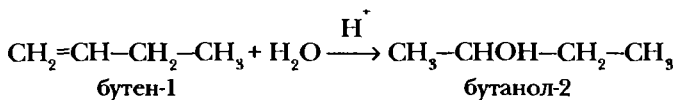
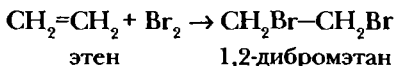


Рис. 11. Химические свойства этиленовых углеводородов

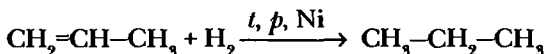


2. *Галогенирование.* Алкены легко присоединяют молекулы галогенов (хлор, бром) с разрывом двойной связи и образованием дигалогенпроизводных:



Реакция может идти и в гетерогенной системе между газообразным или жидким алкеном и водным раствором брома (бромной водой), при этом *бромная вода*, имеющая желто-коричневую окраску, *обесцвечивается*. Учитель подчеркивает, что данная реакция является *качественной на двойную углерод-углеродную связь*.

3. *Гидрирование.* Присоединение водорода по двойной связи алкенов происходит в присутствии металлических катализаторов. Иногда для этого требуется повышение давления или температуры. Наиболее распространенными катализаторами процессов *гидрирования* и *дегидрирования* является *никель*.



Для правильного написания продуктов присоединения к алкенам учитель обращает внимание ребят на то, что углеродный скелет в этих процессах *не претерпевает изменений*!

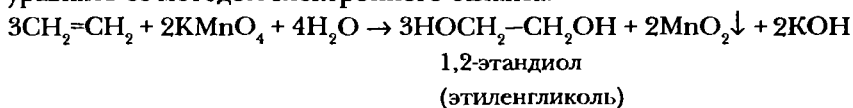
2. **Реакции окисления.** Особенностью химических свойств соединений с двойной углерод-углеродной связью является их легкое окисление.

Пожалуй, теперь самое время для небольшой разрядки — демонстрационного эксперимента. Учитель получает этилен дегидратацией этилового спирта как описано в главе 2 (урок 1), демонстрирует обесцвечивание бромной воды, водного раствора перманганата калия. При этом обращает особое внимание на то, что обе эти реакции являются качественными на этилен и его гомологи. Затем учитель поджигает выделяющийся этилен, сравнивая цвет его пламени с пламенем газовой горелки (или зажигалки). Учащиеся наблюдают: этилен горит красноватым светящимся пламенем, в то время как пламя предельных углеводородов голубое. Это происходит потому, что массовая доля углерода в алкенах несколько выше, чем в алканах с тем

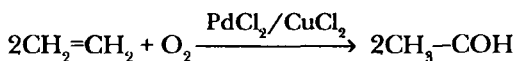
же числом атомов углерода. Такая тенденция сохранится и для других типов углеводородов.

Реакцию окисления олефинов водным раствором перманганата калия открыл в 1888 г. русский химик с немецкой фамилией: Егор Егорович Вагнер. С помощью этой качественной реакции Вагнер доказал неопредельный характер некоторых природных соединений: терпенов, лимонена, скипидара. С тех пор эта реакция носит имя ученого — **реакция Вагнера**.

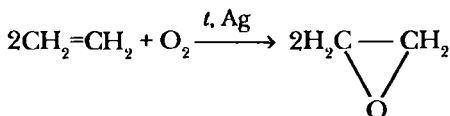
В результате реакции двойная связь разрывается, и оба атома углерода присоединяют по гидроксильной группе —ОН. Образующиеся соединения такого класса называются *гликолями*. Окислитель в данной реакции можно условно обозначать символом атома кислорода в квадратных скобках [O], как это приводится в учебнике. Для сильных учащихся не составит труда написать уравнение этой реакции как в нейтральной, так и в кислой или щелочной среде, и даже уравнивать ее методом электронного баланса.



Очень важными промышленными процессами является **каталитическое окисление** этиленовых углеводородов. При использовании в качестве катализатора влажной смеси двух солей — хлорида палладия и хлорида меди (II) — получают ацетальдегид (*Вакер-процесс*). На сегодняшний день это лучший способ получения *уксусного альдегида* в промышленности:

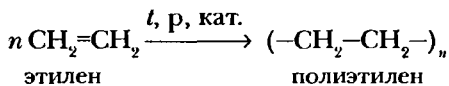


При пропускании смеси этилена с воздухом над серебряным катализатором при 150–350 °С образуется *оксид этилена*, относящийся к классу *эпоксидов*.



Оксид этилена широко используется в промышленности для получения эпоксидных смол, синтетических моющих средств, лаков, пластмасс, синтетических каучуков и волокон.

**3. Реакции полимеризации.** Самые первые представления о высокомолекулярных соединениях ребята получили в 9 классе. На примере реакции полимеризации этилена учитель закрепляет понятия: «полимер», «мономер», «структурное звено», «степень полимеризации».



Тема «Полимеры» имеет особое значение в курсе органической химии. Полимерные вещества так широко распространены в технике, промышленности, в быту, повседневной жизни человека, что любой выпускник общеобразовательной школы должен ориентироваться в многообразии высокомолекулярных соединений, знать их основные свойства и характеристики. Хорошо, если учителю удастся выделить время на ознакомление с наиболее распространенными полимерными материалами, в увлекательной форме рассказать ребятам об истории их открытия, применения, свойствах, коснуться вопросов экологической безопасности распространения и утилизации пластмасс. Поскольку различные типы природных и синтетических полимеров будут рассматриваться в соответствующих разделах программы, в данной главе мы приведем краткую характеристику продуктов полимеризации олефинов и их производных.

Первые синтетические полимеры были получены главным образом случайно. По мере изучения процесса полимеризации и свойств образующихся продуктов эти исследования становились все более систематическими. В настоящее время нашу жизнь невозможно представить без полимерных материалов. Они все в большей степени вытесняют из нашего быта природные материалы, поскольку обладают уникальными и самыми разнообразными свойствами, сравнительно дешевы, легко обрабатываются, многие подлежат вторичной переработке.

Полимеры, которые способны изменять свою форму при нагревании или при деформации и сохранять ее после охлаждения или снятия усилия, называются **пластмассами (пластиками)**.

С пластмассами люди познакомились значительно позже, чем с **эластомерами** (каучуком и родственными материалами). В 1933 г.

группа исследователей под руководством Эрика Фосетта и Реджиналда Гибсона проводила опыты с этиленом при повышенном давлении. После вскрытия реактора они обнаружили белое вещество, похожее на воск. Элементный анализ показал, что эмпирическая формула этого вещества  $\text{CH}_2$ . Воспроизвести опыт удавалось не всегда: в некоторых случаях происходил взрыв, иногда этилен не изменялся даже при очень высоком давлении. В 1935 г. опыты были возобновлены. Фосетт и Гибсон научились контролировать получение воскообразного вещества, изменяя температуру и давление. Работавший в той же лаборатории Майкл Перррин установил, что успешное протекание реакции зависит от присутствия в реакторе кислорода: при большом его содержании этилен со взрывом окислялся, в отсутствие кислорода реакция не протекала вообще.

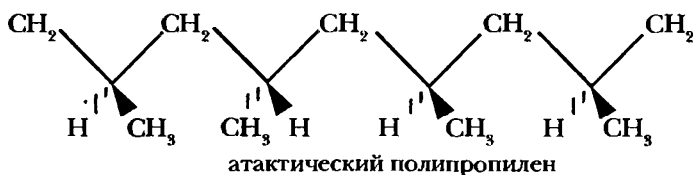
Получив некоторое количество нового вещества, ученые продемонстрировали его уникальные свойства: оно легко плавилось, подвергаясь формованию, обладало хорошими электроизоляционными свойствами, отличалось уникальной химической инертностью. Вскоре выяснилось, что молекулы нового вещества имеют очень большую молекулярную массу: несколько сотен тысяч. Так установили полимерную природу вещества, названного полиэтиленом. Первое применение полиэтилен нашел в качестве изоляции электропроводов. В 1943 г. из полиэтилена стали изготавливать посуду, ящики, бутылки, упаковку, предметы домашнего обихода.

Полиэтилен, полученный Фосеттом и Гибсоном обладал рядом недостатков. Из-за сильной разветвленности макромолекул он имел низкую плотность и недостаточную механическую прочность. Такой материал называется *полиэтилен высокого давления* ПЭВД (или низкой плотности ПЭНП).

Новые перспективы использования полиэтилена появились в 1953 г. с открытием немецким ученым Карлом Циглером особых катализаторов процесса полимеризации — металлоорганических соединений. Циглер установил, что в присутствии очень малых количеств  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (триэтилалюминий) полимеризация протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении. При этом получается полимер с молекулярной массой в несколько миллионов, большой плотностью за счет плотной упаковки практически линейных молекул и очень высокой механической прочностью. Такой продукт ста-

ли называть *полиэтиленом низкого давления* (ПЭНД). Он стал незаменимым материалом для производства труб, ведер, деталей машин, кухонной посуды, бытовых предметов. Выдающееся открытие К. Циглера было по достоинству оценено соотечественниками. Он не только стал профессором в 23 года, но и превратился к концу жизни в мультимиллионера, жертвуя значительные суммы на развитие науки.

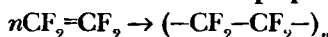
Следующим логическим шагом в изучении полимеров стала попытка полимеризации пропилена. Впервые это удалось сделать в 1954 г. итальянскому ученому Джулио Натта с применением катализатора Циглера. Натта модифицировал катализатор таким образом, что полимерные цепочки «росли» с его поверхности, как волосы. Но главное, варьируя условия проведения процесса, можно было получать полимер не просто *регулярного строения* (метильные группы расположены через один атом углерода основной цепи), а **изотактический** или **атактический**. В первом метильные группы располагаются строго по одну сторону полимерной цепочки, во втором их расположение хаотично.



Изотактический полипропилен более ценен, обладает кристаллической структурой. Он тверд и прочен, из него изготавливают трубы, пленки, химическое оборудование, детали машин, канаты, нити для ковровых покрытий, детские игрушки. Атактический полиэтилен мягок и гибок, он идет на изготовление водостойких покрытий, кровельных материалов.

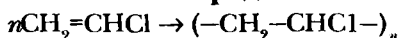
За выдающийся вклад в развитие химии полимерных материалов К. Циглер и Д. Натта в 1963 г. были удостоены Нобелевской премии.

Не меньшее значение в повседневной жизни играют полимеры на основе галогенопроизводных этиленовых углеводородов. Открытию этих соединений человечество также обязано Его Величеству Случаю (хотя «случайные» открытия удаются только тому, кто много и упорно работает, самоотверженно стремится к достижению поставленной цели). В 1938 г. американский ученый Р. Планкетт проводил опыты с тетрафторэтиленом  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ . Для удобства он наполнил этим газообразным веществом металлический баллон под давлением. На следующий день газа в баллоне не оказалось, а внутри лежал порошок молочно-белого цвета. Это и был **политетрафторэтилен** или **тефлон**



Тефлон имеет молекулярную массу от 0,5 до 2 млн и обладает исключительной химической устойчивостью. На него не действуют ни расплавленные щелочи, ни концентрированные кислоты, ни даже царская водка, растворяющая золото. Он не набухает в воде, устойчив в интервале температур от  $-250$  до  $+200$  °С, не хрупок даже при сильном охлаждении. Тефлон обладает очень низким коэффициентом трения. Из него изготавливают подшипники и втулки, детали химических аппаратов и машин, оболочки высоковольтных кабелей и пленки.

Однако и тефлон не лишен недостатков. Минувя жидкое агрегатное состояние, при температуре более  $400$  °С он разлагается, поэтому из него невозможно отливать изделия обычным способом. Этого недостатка лишены другие полимеры на основе галогеналкенов. Из хлорэтилена, который чаще называют винилхлоридом, получают ценный полимер — **поливинилхлорид**.



Этот полимер с молекулярной массой  $100\text{--}150$  тыс. гибок, эластичен, обладает прекрасными электроизоляционными свойствами. Из него изготавливают трубки, изоляцию электропроводов, изоленду, пленки, искусственную кожу.

Учителю стоит обратить внимание на замечательные пророческие слова Джулио Натта, написанные им в 1957 г.:

«Химик, собирающийся построить гигантскую молекулу, находится в таком же положении, как и архитектор, проектирующий здание. В его распоряжении имеется ряд строительных блоков определённых форм и размеров, и он должен соединить их вместе в структуру, которая будет служить определенной цели. Химия полимеров в настоящее время становится все более привлекательной областью исследований; в последние несколько лет открыты новые пути соединения блоков вместе — открытия, которые сулят получение большого количества материалов, прежде никогда не существовавших на Земле».

Способы получения и химические свойства этиленовых углеводородов необходимо закрепить решением типовых упражнений. Олефины — удобная тема для отработки задач на нахождение формулы органического вещества расчетом по химическому уравнению (задание 3). Примерные варианты заданий могут быть такими.

### ***Задание 1***

#### ***1-й уровень***

Какие алкены получатся при дегидробромировании следующих галогеналканов:

а) 1-бромпропан; б) 3-бромпентан; в) 2-метил-3-бромбутан?

Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их протекания.

#### ***2-й уровень***

Напишите реакции получения перечисленных алкенов дегидратацией соответствующих спиртов и дегидрогалогенированием галогеналканов:

а) пропен; б) 2-метилбутен-2; в) 2,3-диметилбутен-1.

Укажите условия проведения реакций.

### ***Задание 2***

#### ***1-й уровень***

С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения? При необходимости укажите условия протекания реакций:

а)  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$

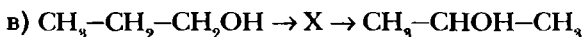
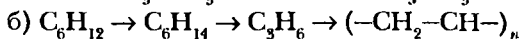
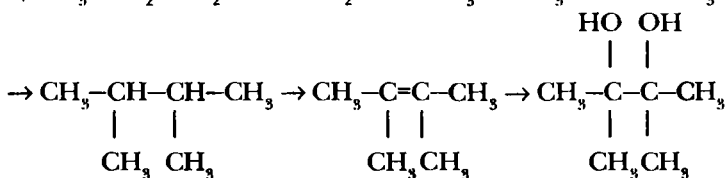
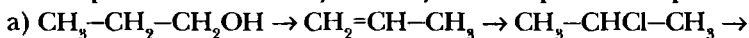
б)  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

в)  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$



*2-й уровень*

С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения? При необходимости укажите условия протекания реакций:



**Задание 3**

*1-й уровень*

Этиленовый углеводород массой 7,0 г обесцвечивает 640 г бромной воды с массовой долей брома 2,5%. Определите молекулярную формулу алкена.

*2-й уровень*

Какова структурная формула этиленового углеводорода, если 11,2 г его при взаимодействии с избытком HBr превращается в 27,4 г бромалкана с положением галогена у третичного атома углерода?

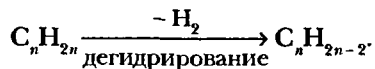
**ЦЕЛИ УРОКА.** Познакомить учащихся с гомологическим рядом, изомерией и номенклатурой алкинов, с электронным и пространственным строением ацетилена. Рассмотреть способы получения ацетилена и, в первую очередь, карбидный и метановый. Раскрыть взаимосвязь органических и неорганических веществ.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** модели молекул Стюарта — Бриглеба, плакаты «Электронное и пространственное строение ацетилена».

## I. Электронное и пространственное строение ацетилена

В начале урока учитель просит ребят ответить на вопрос, как они понимают термин «непредельные углеводороды». После получения удовлетворительного ответа начинается изложение нового материала.

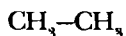
Оказывается, алкены — далеко не единственные представители непредельных углеводородов. Кроме двойной связи, два атома углерода могут образовывать друг с другом связь **тройную**. Такие соединения также являются непредельными и ненасыщенными, поскольку *не до предела насыщены атомами водорода* (или атомами других элементов), но в большей степени, чем алкены:



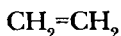
Иными словами, тройную связь можно разрушить, а освободившиеся валентности углеродных атомов насытить атомами водорода.

Простейший представитель углеводородов с тройной связью — **ацетилен**  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . Название этому веществу дал в 1860 г. французский химик Марселен Бертло. Именно он первым высказал предположение, что ацетилен, подобно метану и этилену, является родоначальником *гомологического ряда ацетиленовых углеводородов* (по международной номенклатуре **алкинов**).

Учитель предлагает ребятам самим вывести общую формулу соединений этого ряда. Логика рассуждения должна быть следующей.



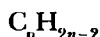
этан



этилен

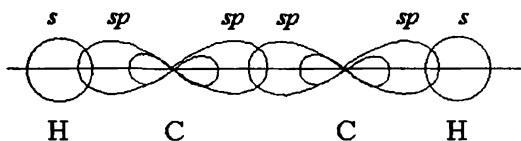


ацетилен

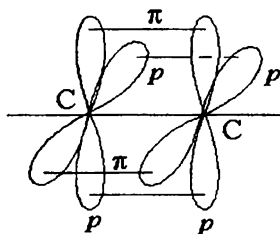


Общая формула предельных углеводородов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . В этиленовых углеводородах за счет отщепления двух атомов водорода образуется двойная связь, общая формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . В алкинах появляется еще одна связь между атомами углерода. Следовательно, они содержат еще на два атома водорода меньше, общая формула  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

Учитель вновь возвращается к повторению сведений о гибридизации атома углерода. Учащиеся вспоминают, что в алканах все атомы углеродного скелета находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. В алкенах атомы углерода, связанные двойной связью, имеют  $sp^2$ -гибридизацию. Какой тип гибридизации встречается в молекуле ацетилена? Учитель с помощью учеников выясняет, что в состоянии  $sp$ -гибридизации атом углерода имеет четыре орбитали: две  $sp$ -гибридные и две негибридизованные  $p$ -орбитали. За счет первых двух углерод образует  $\sigma$ -связи, за счет двух вторых —  $\pi$ -связи (рис. 12).



$\sigma$ -связи



$\pi$ -связи

Рис. 12.  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи в молекуле ацетилена

Комментируя рисунок, учитель попутно задает вопрос на повторение и закрепление материала: какие связи относятся к  $\sigma$ - и  $\pi$ -типу?

Тип гибридизации определяет пространственное расположение атомов в молекуле. Центры ядер всех четырех атомов в ацетилене расположены на одной прямой, т. е. молекула линейна, величина угла  $\angle\text{HCC}$  составляет  $180^\circ$ .



Можно отметить, что число изомерных алкинов меньше, чем для алкенов с тем же числом углеродных атомов. С чем это связано? Конечно, с отсутствием *цис-транс*-изомерии.

### III. Способы получения алкинов

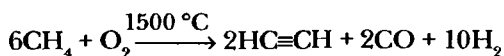
**1. Пиролиз метана (метановый метод).** В 1868 г. М. Бертло, пропуская через метан электрический разряд, обнаружил в смеси образующихся газов ацетилен. Это было неожиданно для самого учёного.

Учитель просит ребят вспомнить, что происходит с метаном при нагревании его без доступа воздуха? (Пиролиз.) Метан при разложении образует два простых вещества — углерод (сажа) и водород. Оказывается, этот процесс происходит через образование ряда промежуточных продуктов, из которых важнейший — ацетилен. Как же остановить реакцию на стадии получения этина, предотвратив его дальнейшее разложение на С и Н<sub>2</sub>? Ответ подсказал опыт Бертло. Воздействие температуры должно быть очень кратковременным, то есть метан попадает в нагретую зону реактора на доли секунды, после чего продукты реакции резко охлаждаются. Пиролиз метана используется для промышленного синтеза ацетилена с 1936 г.

Для непрофильных классов приведенной выше информации и уравнения реакции вполне достаточно. Учащимся профильных классов можно несколько расширить представления о данном способе получения метана.

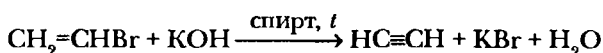
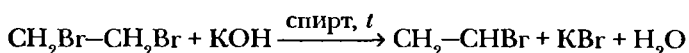
Во-первых, в данную реакцию вступает не только метан, но и его ближайшие гомологи (этан, пропан), а также бензиновая и керосиновая фракции нефти. Первое обстоятельство позволяет использовать в качестве сырья для получения ацетилена природный газ. Во втором случае происходит последовательный крекинг алканов с образованием все более коротких «кусочков», превращающихся в конечном счете в молекулу ацетилена.

Модификацией метанового способа получения ацетилена является термоокислительный пиролиз природного газа. При недостатке кислорода образуется ещё один побочный продукт реакции — оксид углерода (II);



Экономически этот процесс оправдывается использованием побочных продуктов (СО и Н<sub>2</sub>) для синтеза спиртов, а также сжиганием части водорода для поддержания высокой температуры процесса.

**2. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов.** Один из способов получения соединений с двойной связью — отщепление молекулы галогеноводорода от галогеналкана. Учащиеся вспоминают эту реакцию, и учитель под их диктовку записывает ее на доске. Затем ставит проблему: можно ли подобным образом «построить» тройную связь? Что для этого необходимо? Вероятно, для этого нужно взять производное предельного углеводорода с двумя атомами галогена. Как должны быть расположены эти два атома в углеродной цепи? Теоретически существует два возможных варианта: два атома галогена при одном либо при соседних углеродных атомах. Действительно, в 60-х гг. XIX в. молодым русским ученым М. Мясникову и В. И. Савичу удалось получить ацетилен взаимодействием 1,2-дибромэтана с кипящим спиртовым раствором гидроксида калия:

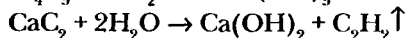
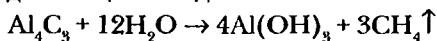


Эти превращения демонстрируют генетическую связь между соединениями предельного, этиленового и ацетиленового рядов.

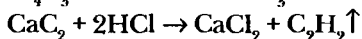
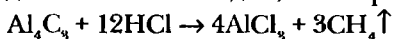
Указанный способ получения алкинов имеет скорее теоретическое, чем практическое значение. Отщепление второй молекулы галогеноводорода в большинстве случаев требует более сильного основания, чем гидроксид калия (например, раствор металлического натрия в жидком аммиаке). Это обстоятельство не позволяет использовать метод в промышленном масштабе.

**3. Карбидный способ.** Впервые получил ацетилен и изучил некоторые его химические свойства английский химик Э. Дэви. В 1836 г. при действии воды на карбид кальция он получил бесцветный газ, горящий красноватым коптящим пламенем. Ученый попытался определить его состав и высказал предположение, что полученный им «светильный газ» можно использовать для освещения.

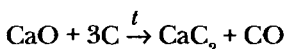
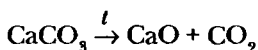
Учитель обращает внимание на то, что карбиды различных металлов при гидролизе ведут себя по-разному. В одних случаях в качестве органического продукта выделяется метан, в других – ацетилен. Но знать необходимо только две реакции: карбида алюминия и карбида кальция с водой:



Учащиеся профильных классов должны уметь писать реакции карбидов не только с водой, но и с растворами кислот:



Обязательно нужно напомнить, что карбид кальция получают в промышленности взаимодействием углерода (кокс) с оксидом кальция, который образуется при прокаливании известняка  $\text{CaCO}_3$ :



Благодаря доступности сырья, карбидный метод получения ацетилена также используется в промышленности.

Наряду с традиционными заданиями и упражнениями на изомерию, номенклатуру, способы получения алкинов, на данном уроке можно вспомнить задачи на массовую долю примеси.

### ***Задание 1***

#### ***1-й уровень***

Среди приведенных углеводородов выберите формулы алкинов и составьте структурные формулы всех возможных изомеров:  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8$ .

#### ***2-й уровень***

Составьте структурные формулы всех изомерных гексинов и назовите каждый углеводород по международной номенклатуре.

### ***Задание 2***

#### ***1-й уровень***

Напишите не менее трех реакций, с помощью которых можно получить ацетилен.

*2-й уровень*

Какие из указанных галогенпроизводных пригодны для получения алкинов: 2,2-дибромпентан; 1,3-дихлорбутан; 1,1-дибром-3-метилбутан; 2,3-дибром-3-метилпентан; 3,4-дихлоргексан. Напишите уравнения соответствующих реакций. Назовите полученные алкины.

**Задание 3**

*1-й уровень*

Из 40 г технического карбида кальция был получен ацетилен, который при нормальных условиях занимал объем 11,2 л. Рассчитайте массовую долю примесей в образце карбида кальция.

*2-й уровень*

Какую массу природного известняка, содержащего 90% карбоната кальция, необходимо взять для получения 1 т карбида кальция?



**цели урока.** Рассмотреть химические свойства алкинов: реакции присоединения, окисления, полимеризации, кислотные свойства, — в плане развития полученных ранее теоретических представлений о типах химических реакций и механизмах их протекания. Познакомить с основными областями применения ацетилена на основе логической связи понятий «свойства — применение».

**ОБОРУДОВАНИЕ:** карбид кальция, бромная вода, хлорид натрия, растворы  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ . Прибор для получения газов, пробирки.

### 1. Химические свойства алкенов

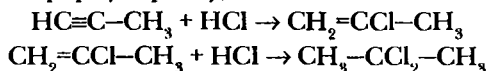
Учащиеся сами, по аналогии с алкенами выскажут предположение, что, поскольку ацетиленовые углеводороды являются **непредельными соединениями**, они, подобно алкенам, вступают в реакции *электрофильного присоединения, окисления и полимеризации*. Однако алкины во всех указанных процессах менее реакционноспособны, чем их «этиленовые родственники». Особое свойство алкинов — реакции замещения атома водорода при *sp*-гибридном углероде (кислотные свойства). Учитель говорит, что схематично химические свойства алкинов представлены на рисунке 13, и переходит к их более детальному рассмотрению.

**1. Реакции присоединения.** Учитель рассматривает эти реакции в сравнении со свойствами этиленовых углеводородов. Алкины, как и алкены, присоединяют водород (*гидрирование*), галогены (*галогенирование*), галогеноводороды (*гидрогалогенирование*), воду (*гидратация*). Необходимо особо подчеркнуть, что реакции присоединения идут ступенчато, в два этапа. Сначала присоединяется одна молекула реагента, в результате чего тройная связь превращается в двойную, затем происходит присоединение второй молекулы с образованием производного предельного углеводорода. Таким образом, один моль алкина присоединяет два моль реагента. Подобрав соответствующие условия проведения реакции, процесс можно остановить в первой стадии, а можно довести ее до конца.

При рассмотрении реакции гидрирования следует ограничиться лишь каталитическим процессом (катализаторы – металлические платина, палладий или никель), не углубляясь в подробности *цис-транс* конфигурации промежуточно образующихся алкенов.

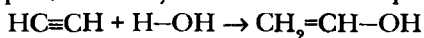
Алкины, как и этиленовые углеводороды, обесцвечивают бромную воду, поэтому с помощью данной реакции обнаружить их нельзя.

В качестве примера реакции гидрогалогенирования лучше использовать алкин с терминальной тройной связью, подчеркивая, что в данном случае также выполняется **правило Марковникова** (учащиеся вспоминают его формулировку):

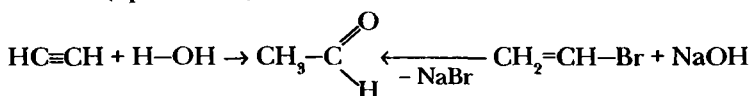


Реакция гидратации алкинов отличается от соответствующего превращения этиленовых углеводородов, поэтому учитель уделяет ее объяснению несколько больше внимания.

Один из первых исследователей свойств ацетилена, уже знакомый ребятам М. Бертло, в 1860 г. впервые провел реакцию ацетилена с водой и был уверен, что получил *виниловый спирт*:



В 1877 г. аналогичную реакцию в присутствии серной кислоты в качестве катализатора осуществил русский химик-органик Александр Павлович Эльтеков. Изучая продукт реакции, ученый пришел к выводу, что получил уксусный альдегид. Тот же самый продукт был получен им ранее при попытке получить виниловый спирт из бромистого винила (бромэтена):



Между учеными разгорелся спор, закончившийся в пользу русского химика. В том же 1877 г. им было сформулировано **правило Эльтекова**, в соответствии с которым спирты, содержащие гидроксильную группу у атома углерода с двойной связью, необратимо изомеризуются в альдегиды или кетоны. В момент образования винилового спирта атом водорода перемещается к дальнему *sp*<sup>2</sup>-гибридному углеродному атому, в результате чего двойная связь образуется между атомами углерода и кислорода:

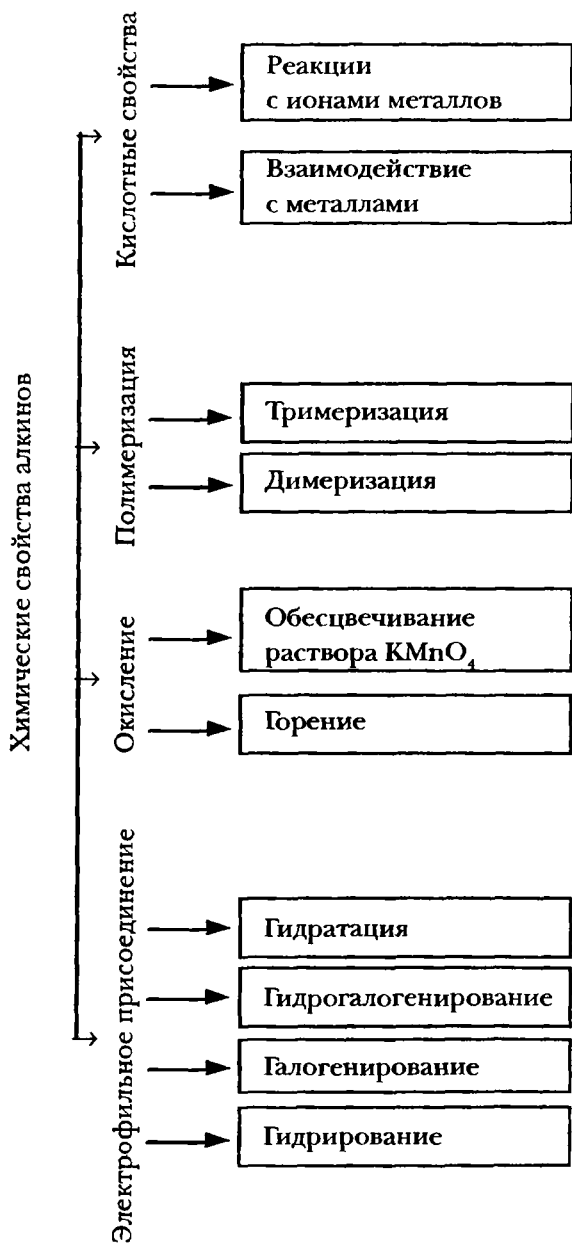
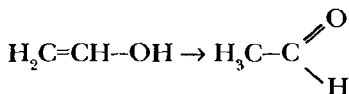
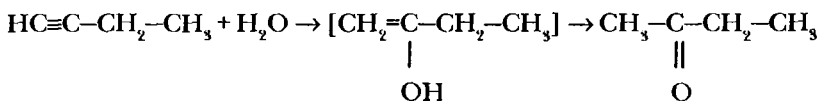


Рис. 13. Химические свойства ацетиленовых углеводородов



Далее учитель отмечает, что при гидратации тройной связи выполняется правило Марковникова. Это ведет к тому, что из всех остальных алкинов, кроме ацетилена, получаются соединения, называемые кетонами:



Гидратация ацетиленовых углеводородов протекала в достаточно жестких условиях, с малым выходом продукта и имела чисто теоретическое значение. Ситуация кардинально изменилась в 1881 г., когда выдающийся русский химик Михаил Григорьевич Кучеров впервые применил новый катализатор данной реакции: соли двухвалентной ртути. Это был первый случай использования в качестве катализатора катиона металла! Условия протекания реакции стали чрезвычайно удобными: простое встряхивание водного раствора бромиды (или хлорида, сульфата) ртути (II) с ацетиленом приводило к образованию уксусного альдегида. В начале XX в. эта реакция легла в основу промышленного получения ацетальдегида и уксусной кислоты в колоссальных масштабах.

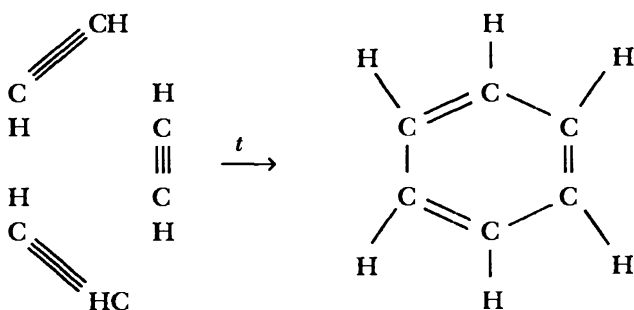
**2. Реакции окисления.** Переходя к изучению реакций окисления алкинов, учитель проводит демонстрационный эксперимент. Ребята вспоминают, что одним из основных способов получения ацетилена является взаимодействие карбида кальция с водой. Для получения газа учитель использует небольшой (размером с горошину) кусочек  $\text{CaC}_2$ , помещая его в пробирку с газоотводной трубкой, на 1/3 заполненную водой. Вначале демонстрируется обесцвечивание ацетиленом бромной воды, затем — раствора перманганата калия. После этого выделяющийся газ поджигается. Учащиеся отмечают, что ацетилен горит красноватым коптящим пламенем, и пытаются объяснить причину этого явления. При достаточном количестве кислорода пламя становится бледно-голубым, и его температура повышается почти до  $3000^\circ\text{C}$ , т. е. реакция сильно экзотермическая. Первым это свойство

ацетилен в 1895 г. обнаружил крупнейший французский химик Анри Ле Шателье, автор известного принципа смещения химического равновесия. Уже с 1906 г. ацетилен стал использоваться для автогенной сварки и резки металлов.

Строение продукта окисления ацетилен перманганатом калия в значительной степени зависит от кислотности среды и других условий, поэтому про уравнение этой реакции можно скромно умолчать.

**3. Реакции полимеризации.** Учащиеся уже убедились, что многие свойства ацетиленовых углеводородов напоминают свойства олефинов. Однако последние более активны. Такая же картина наблюдается и в реакциях полимеризации. Очень длинные цепи молекулы ацетилен образуют с трудом, а вот несколько молекул ацетилен (от двух до пяти) соединяются друг с другом относительно легко.

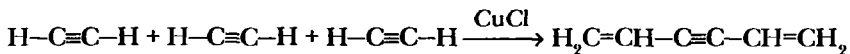
Впервые подобную реакцию в 1866 г. осуществил М. Бертло. При нагревании ацетилен до 600 °С, ему удалось получить небольшое количество бензола. Поскольку изучение аренов еще впереди, учитель более наглядно демонстрирует на доске, как три молекулы исходного вещества, разорвав по одной  $\pi$ -связи, образовали замкнутый шестичленный цикл:



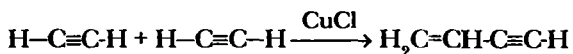
Спустя 60 лет русский химик Николай Дмитриевич Зелинский обнаружил, что катализатором данной реакции является углерод (активированный уголь). Даже при более низкой температуре скорость

реакции значительно возростала, выход бензола увеличился до 90%. С тех пор эта реакция носит имя Н. Д. Зелинского.

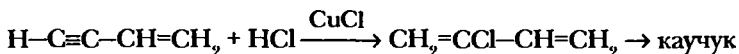
В 1908 г. американский ученый Юлиус Артур Ньюленд, пропуская газообразный ацетилен через растворы солей одновалентной меди, обнаружил образование неизвестного ранее вещества с характерным запахом. Ученому понадобилось долгих 14 лет, чтобы установить его строение. Это оказался не циклический, а линейный тример ацетилена, так называемый *дивинилацетилен* (*гексадиен-1,5-ин-3*). Его можно рассматривать как продукт присоединения двух «крайних» молекул ацетилена к одной «центральной» молекуле:



Учитель ставит перед ребятами проблемную ситуацию. Предположим, что полимеризации подверглись не три, а две молекулы ацетилена. Какое вещество должно образоваться? Как правило, учащиеся верно «вычисляют» формулу винилацетилена:

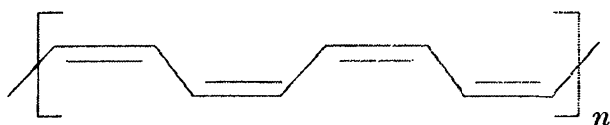


Точно так же рассуждал и Ньюленд. В 1931 г. предсказанный продукт (по международной номенклатуре бутен-1-ин-3) был наконец-то получен! Это вещество буквально совершило революцию в промышленности синтетического каучука. Ведь в 1932 г. Ньюленд совместно со своим коллегой Уоллесом Хьюмом Карозерсом разработал технологию получения 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена), а два года спустя на его основе — *хлоропенового каучука*.



Учителю приходится прервать это сообщение обещанием, что он продолжит рассказывать историю этого увлекательного открытия на уроке, посвященном диеновым углеводородам и каучукам.

Можно ли на основе ацетилена получить настоящий полимер, с большой молекулярной массой? Долгое время сделать это не удавалось, и стало возможным только после открытия катализаторов Циглера-Натта. В 1955 г. Д. Натта с сотрудниками синтезировали полиацетилен, представлявший собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров:



*Цис*-полиацетилен, красного цвета, менее устойчив

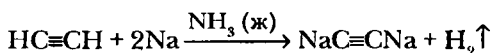


*транс*-полиацетилен, синего цвета, более устойчив

Полиацетилен открыл новую эру токопроводящих полимеров. В 1976 г. в лаборатории японского ученого Хидэки Сиракавы было сделано удивительное открытие. Если пленку из этого материала обработать иодом, получается золотистое покрытие с металлическим блеском, которое проводит электрический ток в миллиард раз лучше, чем сам полиацетилен! Одно перечисление возможных областей применения токопроводящих полимеров может поразить воображение.

Эти материалы используются в сотнях электронных и звукопроизводящих устройств.

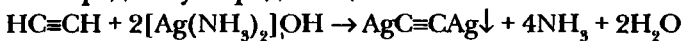
**4. Кислотные свойства ацетиленовых углеводородов.** Учитель просит ребят дать определение кислоте. И в лучшем случае, получает определение Аррениуса или близкое к нему (в худшем не получает ничего. Знакомая ситуация?). Чтобы не запутать ребят, приходится строить объяснение примерно так. Атом водорода в ацетилене и его гомологах, содержащих тройную связь на конце молекулы, довольно подвижен. Он может замещаться на металл, связанный с органическим остатком ионной связью. Чем не кислота? Продукты замещения можно отнести к классу солей, они называются **ацетилениды**. Вот только кислотные свойства алкинов очень слабые. Поэтому для отрыва атома водорода требуется очень сильное основание, например амид натрия. Если учитель не уверен, что формула  $\text{NaNH}_2$  не вызовет затруднений у учащихся, вполне допустимо не упоминать амид натрия, а заменить его «металлическим натрием в жидком аммиаке»:



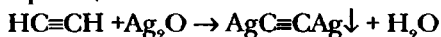
Почему же ни этан, ни этилен не проявляют кислотных свойств, а ацетиленовые углеводороды проявляют? Все дело в типе гибридизации атома углерода. *sp*-Гибридный атом углерода значительно более электроотрицателен, чем углерод в состоянии *sp*<sup>2</sup>- или *sp*<sup>3</sup>-гибридизации. Это связано с возрастанием вклада в гибридное облако энергетически более выгодной для электрона *s*-орбитали. Связь  $\equiv\text{C}-\text{H}$  становится настолько полярна, что возможен ее гетеролитический разрыв.

Переходя к реакции ацетиленидов с галогеналканами, учитель подчеркивает, что она может быть использована для синтеза алкинов заданного строения, т. е. может рассматриваться как способ получения ацетиленовых углеводородов.

Ацетилениды серебра и меди (I) могут быть легко получены при пропускании ацетилена через аммиачные растворы оксида серебра или меди (I). Эта реакция позволяет отличить алкины с концевой тройной связью от алканов, алкенов и алкинов с тройной связью в середине углеродной цепи.



Для общеобразовательных классов допустима следующая запись уравнения этой реакции:



Учитель может продемонстрировать эту реакцию при наличии в лаборатории нитрата серебра. Последний можно заменить ляписным карандашом (продается в аптеке), растворив его в 10 мл воды. В пробирку помещают 2-3 мл 10%-ного раствора нитрата серебра и добавляют 20%-ный раствор аммиака до полного растворения образующегося в начале серого осадка оксида серебра. При пропускании через полученный бесцветный раствор ацетилена выпадают хлопья серого осадка ацетиленида серебра. Осадок можно отфильтровать. Во влажном состоянии он безопасен, а при высыхании чрезвычайно сильно взрывается от удара или при поджигании. **Обращаться с веществом нужно крайне осторожно.**

Как ни странно, описанные выше необычные свойства ацетиленовых углеводородов были изучены раньше других. В середине XIX в. немецкие ученые Р. Бётгерер, С. Рейшауер и А. Фогель установили,



что при пропускании ацетиленов через растворы комплексных солей серебра и меди (I) образуются взрывчатые металлоорганические вещества, состав которых им определить не удалось. М. М. Мясников доказывал, что синтезировал именно ацетилен, превращением его в ацетиленид серебра. В 1866 г. Бертло получил ацетилениды натрия и калия.

## II. Применение алкинов

Химия алкинов настолько богата и разнообразна, что ацетилен рассматривается во многих странах, не имеющих собственных запасов нефти, как важнейшее сырье для химической промышленности. Наибольшие успехи в этом отношении были достигнуты в Германии и России, несмотря на то что наша страна обладает богатейшими запасами нефти. Многочисленные синтезы практически важных веществ в наших странах связаны с именами выдающихся химиков Вальтера Реппе, Алексея Евграфовича Фаворского и его ученика Михаила Федоровича Шостаковского.

Важнейшие области применения ацетиленов в плане «свойства → → применение» даются в контексте учебника.

Осуществляя дифференцированный подход к контролю усвоения знаний, учащимся общеобразовательных классов предлагается записать уравнения реакции между указанными веществами; в профильных классах учащиеся получают задания на цепочки превращений, в том числе с пропусками.

Продолжая закрепление навыков решения задач различных типов, учитель в данном разделе может предложить задачи на массовую долю выхода продукта реакции.

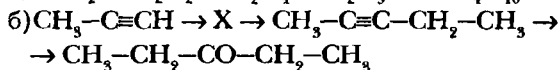
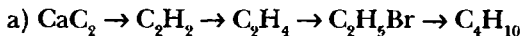
### *Задание 1*

#### *1-й уровень*

Напишите уравнения реакций пропина с избытком следующих реагентов: водород, бромоводород, хлор, вода, кислород, аммиачный раствор оксида серебра. Укажите, в каких условиях протекают эти реакции.

#### *2-й уровень*

Составьте уравнения химических реакций, позволяющих осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия протекания реакций.



## **Задание 2**

### *1-й уровень*

Какую массу уксусного альдегида можно получить из 224 л ацетилена (н. у. ), если массовая доля захода продукта реакции составляет 75%?

### *2-й уровень*

Ацетилен объемом 1,12 л (н. у. ) пропустили над раскаленным активированным углем. Образовавшийся бензол сожгли в кислороде. При пропускании полученной смеси газов через известковую воду получено 6,6 г осадка. Определите массовую долю выхода бензола.

# ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ, СТРОЕНИЕ, ПОЛУЧЕНИЕ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Дать понятие о диеновых углеводородах и их классификации. Рассмотреть электронное и пространственное строение сопряженных диенов. Познакомить учащихся с номенклатурой и изомерией диенов и способами их получения.

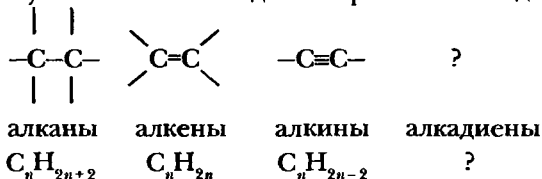
**ОБОРУДОВАНИЕ:** таблицы или слайды, отражающие электронное и пространственное строение сопряженных диенов.

## I. Понятие и классификация диеновых углеводородов

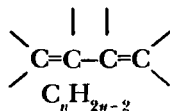
Связывая новый материал с изученным ранее, учитель беседует с ребятами: какие классы углеводородов вы изучили?

Каковы их отличительные особенности, общие молекулярные формулы?

Результаты этой беседы отображаются на доске:



Учитель подчёркивает, что помимо отображенных на доске углеводородов существует еще несколько классов веществ этого типа. Один из них носит название **алкадиены**, диеновые углеводороды или просто **диены**. По названию учащиеся предполагают отличительную особенность углеводородов данного типа (**диены** — две двойные связи) и определяют их общую молекулярную формулу. Запись на доске дополняется:



Учащиеся анализируют записи и отмечают, что общая формула алкадиенов и алкинов совпадает. Следовательно, эти соединения являются межклассовыми изомерами.

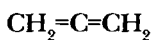
Далее учитель останавливается на классификации алкадиенов в зависимости от взаимного расположения двойных связей в молекуле.

Если двойные связи разделены в углеродной цепи двумя или более одинарными, они называются *изолированными*. Свойства таких углеводородов полностью повторяют свойства алкенов с той лишь разницей, что реакция происходит не по одной, а по двум двойным связям независимо друг от друга. Если обе двойные связи стоят при одном атоме углерода, они называются *кумулярованными*. Свойства кумуленов значительно отличаются от свойств алкенов и в курсе средней школы не рассматриваются. Если связи  $C=C$  разделены в молекуле одной  $\sigma$ -связью, они называются *сопряженными*.



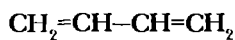
пентадиен-1,4

(изолированные связи)



аллен

(кумулярованные связи)

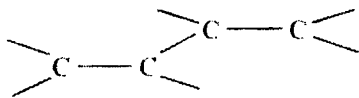
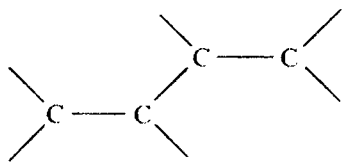


бутадиен-1,3

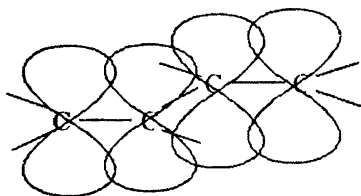
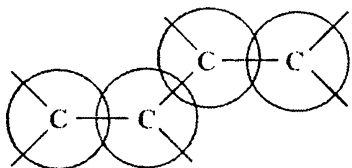
(сопряженные связи)

Наибольшее значение имеют диеновые углеводороды с сопряженными связями. Их специфические свойства обусловлены особенностями электронного строения. Можно порекомендовать следующую схему объяснения этого материала.

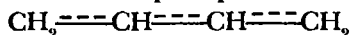
Учитель спрашивает ребят, в каком состоянии гибридизации находятся все четыре атома углерода в бутадиене-1,3. Если это вызывает затруднение, необходимо вспомнить правило: атом углерода, связанный с **четырьмя** другими атомами, находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, с **тремя** атомами — это  $sp^2$ -гибридизация, с **двумя** —  $sp$ -гибридизация. Какой набор орбиталей имеет  $sp^2$ -гибридный атом углерода? Три  $sp^2$ -гибридные орбитали и одна негибридизованная  $p$ -орбиталь. Как эти орбитали расположены в пространстве? Оси  $sp^2$ -орбиталей лежат в одной плоскости под углом  $120^\circ$ , ось  $p$ -орбитали перпендикулярна этой плоскости. За счет перекрывания  $sp^2$ -орбиталей атомы углерода образуют ковалентные связи между собой и атомами водорода. Какого типа эти связи? Поскольку электронная плотность перекрывания лежит на линии, соединяющей центры ядер двух атомов, это  $\sigma$ -связи. Учитель предлагает посмотреть на углеродный остов молекулы с  $\sigma$ -связями сверху и под углом к плоскости. Этому помогает заранее изготовленный плакат или рисунок на доске:



Теперь, акцентирует внимание учащихся учитель, самое интересное! Дорисуем на картинке негибридизованные *p*-орбитали каждого атома углерода. На «виде сверху» они будут выглядеть как окружности, на «виде сбоку» — объёмные восьмерки. За счёт перекрывания *p*-орбиталей и образуются  $\pi$ -связи между атомами углерода.



Что же получается? Перекрываются орбитали не только 1-2 и 3-4 атомов углерода, но и 2-3! И нельзя сказать, что между центральными атомами связь одинарная, а между крайними — двойные. Все четыре перекрывающиеся *p*-орбитали образуют единую  $\pi$ -электронную систему. В сопряжённой системе  $\pi$ -электроны уже не принадлежат отдельным двойным связям, они *делокализованы* по всем атомам, при этом связи имеют как бы промежуточный порядок между простой и двойной. Правильнее было бы изображать молекулу с тремя равноценными связями, например, так:

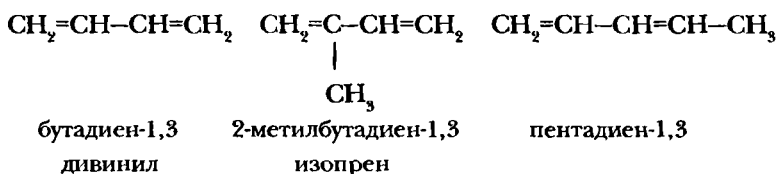


Однако химики договорились изображать сопряженные связи всё-таки привычно, чередуя двойные и одинарные, но не забывать при этом об их специфических особенностях.

Указанные особенности электронного строения отражаются и на пространственном расположении атомов в молекуле, или, как говорят химики, на её геометрии. Длины связей углерод-углерод хотя и не выравниваются полностью, но имеют промежуточные значения между длинами двойной и одинарной связями.

## II. Изомерия и номенклатура алкадиенов

Если учащиеся хорошо усвоили номенклатуру алкенов, для них не составляет труда назвать и диеновый углеводород. Учитель лишь обращает внимание на то, что после основы названия добавляется «диен», а через дефис указываются атомы углерода, от которых следуют двойные связи. Поскольку круг рассматриваемых диенов невелик, можно не записывать правила составления их названий, а привести два-три примера, причем наряду с международными указать не системные названия веществ:

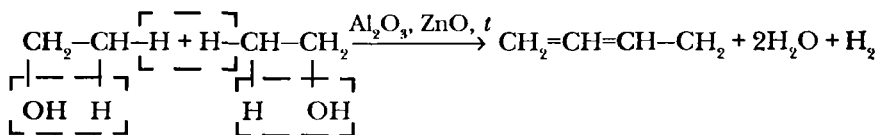


## III. Получение диеновых углеводородов

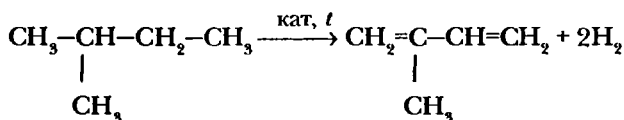
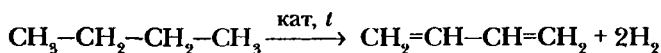
Многие органические соединения были впервые получены из более простых веществ известного строения. С диенами все получилось наоборот. Первым из алкадиенов в 1861 г. был получен изопрен. Английский химик К. Уильямсон, нагревая кусочки натурального каучука без доступа воздуха, сконденсировал образующиеся пары и получил бесцветную жидкость, названную им изопреном. Уильямсон определил эмпирическую формулу вещества  $\text{C}_5\text{H}_8$  и предположил, что природный каучук является полимером, состоящим из молекул изопрена. Спустя год французский ученый Жозеф Каванту получил дивинил, пропуская через нагретую железную трубку сивушное масло. Аналогичным способом в 1882 г. англичанин Уильям Тилден получил изопрен из скипидара. Такой способ до сих пор используется в промышленности.

Поскольку природный каучук при разложении давал диеновые углеводороды, стало ясно и обратное: полимеризацией диенов можно получать синтетические каучукоподобные материалы. В связи с резким подорожанием натурального каучука возникла острая необходимость в разработке доступного и экономичного способа получения диенов. В 1926 г. в Советском Союзе был объявлен конкурс на лучший

способ получения синтетического каучука. Сроки и условия конкурса были достаточно жесткими. Победителем оказалась группа химиков под руководством профессора Военно-медицинской академии г. Ленинграда Сергея Васильевича Лебедева. Первой стадией процесса было получение бутадиена-1,3. В качестве сырья использовался этиловый спирт, который на специально подобранном катализаторе претерпевал внутримолекулярную дегидратацию с одновременным межмолекулярным дегидрированием:



Этот способ получения бутадиена-1,3 получил название метода Лебедева и долгое время использовался в промышленности. Уже после Великой Отечественной войны был найден более удобный и экономичный способ получения как дивинила, так и изопрена. Метод основан на каталитическом дегидрировании алканов с тем же углеродным скелетом: *n*-бутана и 2-метилбутана:



Катализатором процессов служит смесь оксидов металлов.

Дегидрогалогенирование дигалогеналканов — скорее теоретический способ получения диенов. В качестве исходных веществ можно использовать только 1,3- или 1,4-дигалогеналканы (при более близком расположении атомов галогена образуются только алкины), которые являются дорогостоящими соединениями.

Примерные задания для закрепления материала урока могут быть следующими.

### Задание 1

#### 1-й уровень

Напишите структурные формулы всех изомерных диенов состава  $\text{C}_5\text{H}_8$  и назовите их по международной номенклатуре.

**2-й уровень**

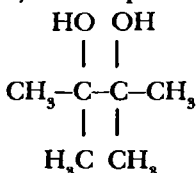
Какие из диеновых углеводородов имеют *цис-транс*-изомеры: бутадиен-1,3; 2-метилбутадиен-1,3; пентадиен-1,3; пентадиен-1,4?

**Задание 2****1-й уровень**

Напишите уравнение реакции дегидрирования пентана с образованием пентадиена-1,3.

**2-й уровень**

В 1892 г. французский исследователь Ф. Кутюрье получил диеновый углеводород из пинакона, который имеет формулу:



Предложите уравнение осуществленной реакции, катализатор процесса, назовите полученный продукт по международной номенклатуре.

**Задание 3****1-й уровень**

При пропускании 25 л газообразного 2-метилбутана через слой нагретого катализатора образовалось 58 г изопрена. Рассчитайте массовую долю выхода продукта реакции (объем исходного алкана приведен к нормальным условиям).

**2-й уровень**

Какой объем этилового спирта, массовая доля воды в котором составляет 4% ( $\rho = 0,80$  г/мл) потребуется для получения 97,2 г бутадиена-1,3 по методу Лебедева, если массовая доля выхода продукта реакции составляет 90%.



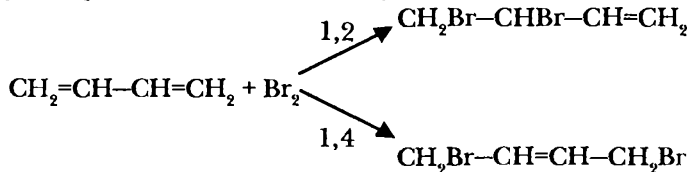
# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. КАУЧУКИ, РЕЗИНА. ПОНЯТИЕ О ТЕРПЕНАХ (2 УРОКА)

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть химические свойства диенов на примере реакций присоединения и полимеризации. На основе последней познакомить учащихся с синтетическими и натуральными каучуками, их представителями и применении. На основе представлений о пространственном строении органических веществ дать понятие о стереорегулярности и ее влиянии на свойства каучуков. Познакомить старшеклассников с терпенами.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** бромная вода, бензол или тетрахлорметан, прибор для получения газов. Демонстрационные образцы: натуральный или синтетический каучук, образцы резины, эбонит, клей резиновый или «Момент».

## I. Химические свойства диеновых углеводородов

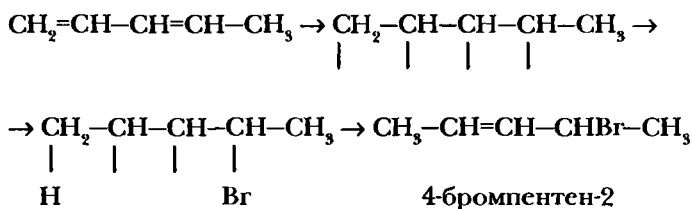
Учитель просит ребят вспомнить, какие типы реакций характерны для алкенов. Они легко называют их: это реакции присоединения, окисления и полимеризации. Учитель продолжает: логично предположить, что подобные химические свойства будут проявлять и соединения с двумя двойными связями. Так оно и есть на самом деле. Однако *особенность* реакций присоединения и полимеризации диенов состоит в том, что две сопряженных связи могут проявлять себя *как единое целое*. Например, при присоединении галогенов или галогеноводородов к бутадиену-1,3 наряду с продуктом *1,2-присоединения* (по одной C=C связи) образуется продукт *1,4-присоединения* (по концам сопряженной системы) с образованием новой двойной связи между центральными атомами углерода:



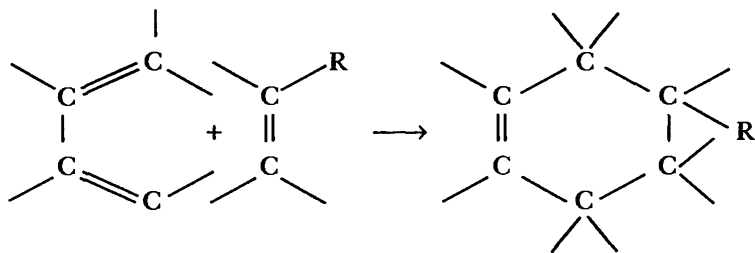
Выбор условий проведения реакции и реагентов позволяет провести присоединение по любому из двух направлений.

Вторая молекула галогена присоединяется по второй двойной связи с образованием предельного углеводорода с четырьмя атомами галогена.

Некоторую сложность у ребят вызывают реакции 1,4-присоединения. Учителю может закрепить этот материал на более подробном рассмотрении еще одного примера: гидробромирования пентадиена-1,3. Говоря упрощенно, под действием реагента двойные связи в молекуле диена разрываются. К крайним атомам углерода *сопряженной цепи* в соответствии с правилом Марковникова присоединяются атомы водорода и брома. Центральные атомы углерода, имеющие по одной свободной валентности (электрон на *p*-орбитали), образуют между собой двойную связь.

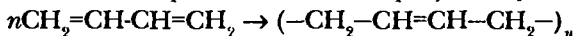


Учащимся профильных классов можно привести еще одно замечательное свойство диеновых углеводородов. В 1928 г. два выдающихся немецких химика-органика Отто Пауль Дильс и Курт Альдер открыли одну из важнейших реакций органической химии. Диеновые углеводороды способны вступать в реакцию 1,4-присоединения с непредельными соединениями, кратная связь в которых активирована электроноакцепторной группой R (R=COOH, CN, NO<sub>2</sub> и др.). Такие реакции получили название *диеновый синтез* или *реакции Дильса-Альдера*.



Продуктами реакции Дильса—Альдера являются шестичленные циклические соединения, многие из которых обладают высокой биологической активностью: используются как лекарственные препараты, средства защиты растений, полупродукты органического синтеза. За открытие реакции диенового синтеза в 1950 г. ученые были удостоены Нобелевской премии.

Важнейшим свойством диенов является их способность к реакциям полимеризации, в результате которой получают синтетические каучуки. Например, при полимеризации бутадиена, которая протекает как 1,4-присоединение, образуется *бутадиеновый каучук*:



## II. Немного истории

Родина каучука — Центральная и Южная Америка. По берегам реки Амазонки, во влажных жарких тропиках растет необычное дерево, которое называется *бразильская гевея* (*Hevea brasiliensis*). Если на коре дерева сделать надрез, то из ранки вытекает сок молочно-белого цвета, называемый *латексом*. На воздухе сок постепенно темнеет и затвердевает, превращаясь в резиноподобную смолу. Латекс содержит примерно 30% натурального полимера, крохотные частички которого находятся во взвешенном состоянии в воде, — эмульсию. Аналогичную эмульсию представляет собой молоко — в нем мельчайшие капельки жира взвешены в водном растворе. Сок дерева гевеи туземцы называли *каучук* (это название берет свое начало от двух индейских слов: *сао* — дерево и *о-Чу* — *течь, плакать*), что можно перевести как «слезы дерева». Уже в XV в. индейцы придумали, как можно использовать каучук в полезных целях. Они пропитывали млечным соком лодки, корзины, одежду, чтобы те не пропускали воду. Из каучука стали изготавливать факелы, которые долго и равномерно сгорали, распространяя приятный запах. Если каучуком обмазать глиняную бутылку, а затем, после затвердевания полимера, разбить и вынуть через горловое отверстие глиняные черепки, то получится легкая и небулькающая емкость для различных жидкостей. Аналогичным способом туземцы научились изготавливать даже каучуковую обувь!

В первой половине XVIII в. образцы каучука попали в Европу. Такой эластичный материал в то время могла создавать только природа. Открывались все новые свойства необычного вещества. Из него

можно было изготавливать шары, подпрыгивающие при ударе (аналоги современных мячей). Оказалось, что каучук хорошо стирает рисунок или текст, выполненный карандашом.

В 1823 г. английский химик и изобретатель, член Лондонского королевского общества Чарлз Макинтош запатентовал свое изобретение. Он придумал непромокаемую ткань, состоящую из двух слоев материи, соединенных раствором каучука в специальном растворителе. Изобретатель наладил производство из новой ткани плащей, которые получили название «макинтош». Примерно в то же время было налажено производство из каучука галош, а в Петербурге в 1832 г. построена первая фабрика по производству обуви с каучуковым покрытием.

Однако новый материал имел большой недостаток: он сохранял свои полезные свойства только в узком интервале температур. На морозе каучук становился хрупким, а на солнце — мягким и липким. Химики стали искать способ, как улучшить свойства натурального каучука. Эту удивительную историю, полную случайностей и неожиданностей, приводим по книге Б. Н. Конарева «Любознательным о химии. Органическая химия».

«Первый шаг сделал немецкий химик Людерсдорф. Он обнаружил, что каучук, обработанный раствором серы в скипидаре, становится более устойчивым. Это открытие было сделано в 1832 г. Почти в то же время американец Хейворд установил, что свойства каучука улучшаются, если в него добавить серу; такой материал, например, не делается липким на солнце. Этим заинтересовался Ч. Гудьир, торговавший различными товарами, в том числе и пластинками каучука. Чтобы пластинки не слипались, он пересыпал их серой. Гудьир пытался выяснить, как влияют добавки серы на свойства каучука. Оказалось, что тот действительно терял липкость, но только в поверхностном слое, внутри же масса оставалась прежней. Счастливый случай помог этому предприимчивому человеку. Однажды Гудьир уронил пластинку каучука на горячую кухонную плиту. Обжигая руки, схватил пластинку и стал ее мять, чтобы убедиться, не испортилась ли она. Каково же было его удивление, когда он обнаружил, что пластинка не только не липла, но стала упругой и эластичной. Дальнейшие опыты помогли Гудьiru окончательно решить проблему. Так в 1839 г. была открыта вулканизация каучука — процесс, который и в настоящее вре-

мя широко применяется в промышленности. Независимо от Гудьира англичанин Т. Гэнкок в 1843 г. открыл аналогичный способ, который именно он и назвал *вулканизацией* (по имени *Вулкана* — древнеримского бога подземного огня), а новый продукт — *резиной* (от латинского *resina* — смола)».

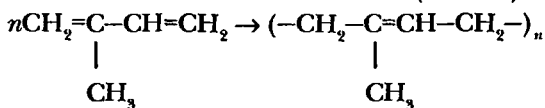
С открытием процесса вулканизации потребность в каучуке резко возросла. Экономика ведущих европейских стран не могла смириться с монополией латиноамериканских государств на поставку природного сырья. В 1876 г. семена бразильской гевеи были тайно вывезены из Бразилии и распространены в странах Юго-Восточной Азии и Африки.

Бурное развитие автомобильной промышленности, особенно после изобретения в 1888 г. резиновых пневматических шин, поставило перед химиками задачу производства не натурального, а синтетического каучука.

### III. Химическое строение натурального и синтетического каучука и резины

Учитель напоминает ребятам, что все полимеры (что это такое?) по своим свойствам можно условно разделить на *эластомеры*, *пластмассы* и *волокна*. С пластмассами учащиеся уже познакомились на примере полиэтилена и его аналогов. Эластомерами называются материалы, способные изменять свою форму при приложении силы, и восстанавливать ее после снятия нагрузки. Типичными эластомерами являются каучуки и резина.

Состав природного каучука стал известен уже во второй половине XIX в. Вслед за Уильямсоном французский химик Постав Бушарда в 1875 г. выделил изопрен из продуктов термического разложения природного каучука, а также осуществил обратную полимеризацию: получил каучукоподобное вещество нагреванием изопрена (1875 г.) и действием на него соляной кислоты (1879 г.).



Если в лаборатории имеется кусочек натурального каучука, учитель демонстрирует его разложение с образованием изопрена. Для

этого в пробирку с газоотводной трубкой помещают несколько кусочков полимера, газоотводную трубку опускают в пустую пробирку, охлаждаемую водой (рис. 14).

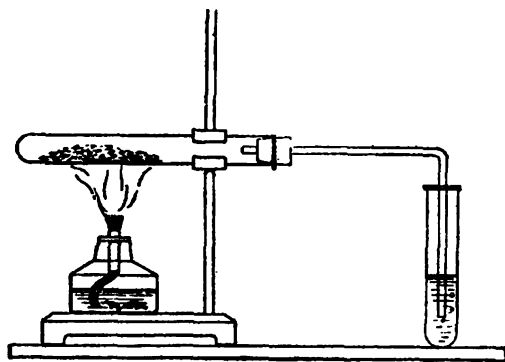


Рис. 14. Прибор для деполимеризации натурального каучука

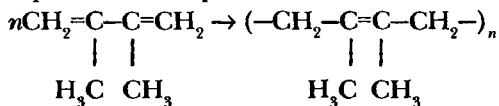
При нагревании каучука происходит его деполимеризация, выделяющийся изопрен конденсируется в охлаждаемой пробирке ( $t_{\text{кип}}$  изопрена  $34^{\circ}\text{C}$ ). Для эксперимента достаточно нескольких капель конденсата. Его растворяют в 1-2 мл органического растворителя (лучше тетрахлорметана), добавляют 1 мл бромной воды. При энергичном встряхивании водный слой обесцвечивается, указывая на неопределенный характер продуктов деполимеризации каучука.

Не только изопрен, но и сам каучук содержит двойные связи, является неопределенным соединением. Это также можно доказать реакцией с бромной водой. Вязкий раствор каучука в органическом растворителе (например, бензоле), приготовленный до урока, обесцвечивает бромную воду.

Далеко не каждый учитель найдет для урока натуральный каучук. Эксперимент можно проделать с обыкновенным резиновым клеем или клеем «Момент». В их состав входит натуральный каучук. На дно пробирки помещают каплю клея, добавляют 1-2 мл органического растворителя (можно воды) и 1 мл бромной воды или каплю настойки йода. Смесь энергично встряхивают и наблюдают за исчезновением окраски.

К началу XX в. было разработано уже достаточно много способов получения диеновых углеводородов и полимеризации их в полимеры, которые стали называть *синтетическим каучуком*.

Первый завод по производству синтетического каучука был построен в г. Ливеркузен (Германия) в 1916 г. Полимеризации под действием металлического натрия подвергался 2,3-диметилбутадиен-1,3. Учитель просит самостоятельно написать реакцию полимеризации (по аналогии с полимеризацией бутадиена-1,3 или изопрена), затем воспроизводит правильный вариант на доске:

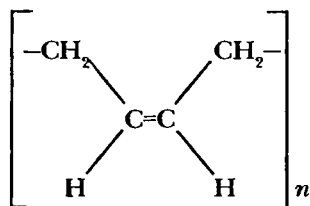


Полученный продукт получил название метилкаучук. Почему? Учащиеся высказывают свои соображения. Элементарное звено этого полимера отличается от звена натурального каучука на одну метильную группу.

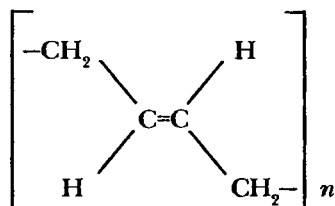
Первый синтетический каучук по своим потребительским качествам значительно уступал каучуку натуральному. Изделия из него по-прежнему боялись высоких и низких температур, а автомобильные покрышки истирались в десятки раз быстрее, кроме этого он был гораздо дороже. Поэтому через два года работы завод в Ливеркузене был закрыт.

Первым синтетическим каучуком, прошедшим испытание «практикой», стал **бутадиеновый каучук (СКВ)**, полученный в Советском Союзе по методу С. В. Лебедева. Из первых килограммов продукции, полученной на опытном заводе в 1931 г., была изготовлена шина. Ее поставили на автомобиль, на котором ездил Сергей Васильевич, и она верой и правдой прослужила 16 тыс. км пробега.

Тем не менее синтетическому каучуку никак не удавалось достичь качества, натурального полимера. Причину этого удалось разгадать только в 40-х гг. XX в. Дело оказалось в том, что в синтетическом каучуке, элементарные звенья с *цис-транс*-конфигурацией расположены хаотически. Кроме того, полимеризация протекает не только как 1,4-, но и как 1,2-присоединение, в результате чего образуется полимер с разветвленной структурой.

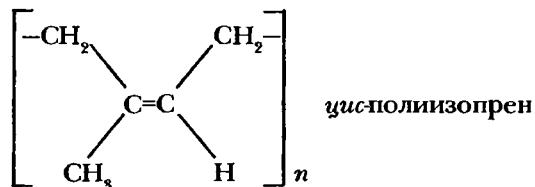


*цис*-полибутадиен



*транс*-полибутадиен

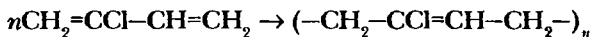
Оказалось, что природный полимер имеет *цис*-расположение заместителей при двойной связи в более чем 97% элементарных звеньев. Это **стереорегулярный полимер**:



Впервые получить бутадиеновый каучук стереорегулярного строения удалось в 1957 г. группе советских ученых под руководством академика Бориса Александровича Долгопlossка и члена-корреспондента Академии наук Алексея Андреевича Короткова. По износостойчивости и эластичности этот полимер превосходил натуральный и получил название **дивинилового каучука**.

В те же годы добиться стереорегулярности процесса полимеризации диеновых углеводородов удалось с использованием катализаторов Циглера-Натта. По своим свойствам полиизопрен (СКИ) стал аналогичен природному продукту.

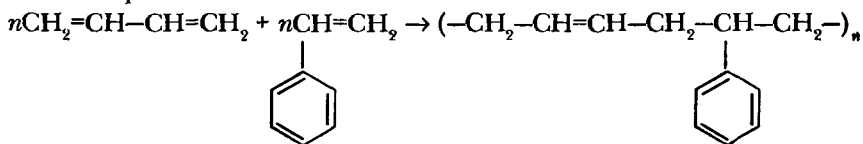
Общим недостатком углеводородных каучуков является их низкая термическая устойчивость, набухание и разрушение в нефтепродуктах (бензин, масла). Этих недостатков лишен **хлоропеновый каучук**, получаемый полимеризацией 2-хлорбутадиена-1,3 (*хлоропена*). Учитель предлагает ребятам самостоятельно написать уравнение полимеризации этого вещества, а также вспомнить способ его получения из ацетилена.





Хлоропреновый каучук используется для изготовления бензо- и маслостойкой резины, трубопроводов для перекачки нефтепродуктов.

Некоторые синтетические каучуки представляют собой сополимеры. В качестве примера приведем бутадиен-стирольный каучук, получаемый сополимеризацией бутадиена-1,3 с *винилбензолом*, называемым *стиролом*:



Благодаря уникальной газонепроницаемости бутадиен-стирольный каучук используют для изготовления автомобильных камер, а также транспортерных лент.

Синтетические каучуки являются одним из основных продуктов химической промышленности. Из них изготавливают около 50 тыс. различных изделий, мировое производство каучуков приближается к 10 млн. т/год.

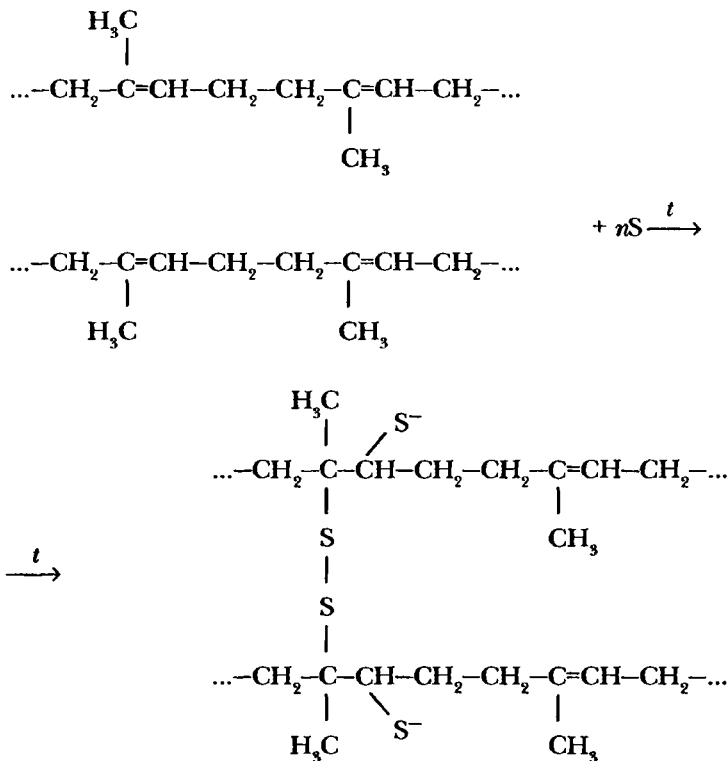
Каким же образом Ч. Гудиру удалось превратить каучук в резину? Какова химическая сущность процесса вулканизации?

При нагревании каучука с серой отдельные полимерные цепи сшиваются между собой за счет образования *дисульфидных мостиков* (см. стр. 141).

Продукт частичной вулканизации каучука и называется резиной. Такой полимер имеет разветвленную пространственную структуру и менее эластичен, чем каучук, но обладает значительно большей прочностью. При увеличении количества серы продукт вулканизации приобретает сетчатую структуру и полностью теряет эластичность. Он называется *эбонитом*. Эбонит является хорошим диэлектриком, из него изготавливают детали электрической арматуры.

#### IV. Понятие о терпенах

В школьном курсе терпены незаслуженно забыты. Их строение не настолько сложно, как, например, ДНК, а физиологическая роль весьма существенна. В классах с углубленным изучением химии и биологии, классах медицинского профиля учитель может дать самые начальные представления об этих соединениях.



Каучук — не единственное природное производное изопрена. Оказывается, в природе существует великое множество углеводов, структурным фрагментом которых является изопрен. Все они носят общее «родовое» название **терпены** и имеют общую формулу  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ . Поскольку изображать формулы терпенов по памяти трудно и долго, учитель заранее готовит плакат или слайд со структурами некоторых важнейших терпенов (рис. 15).

Как правило, ребята с удовольствием «выискивают» и обводят указкой фрагменты изопрена в приведенных сложных структурах.

Терпены очень широко распространены в природе. Многие являются составной частью **эфирных масел**, придающих растениям специфический аромат. Оцимен, например, содержится в базилике, а лимонен — в кожуре цитрусовых.

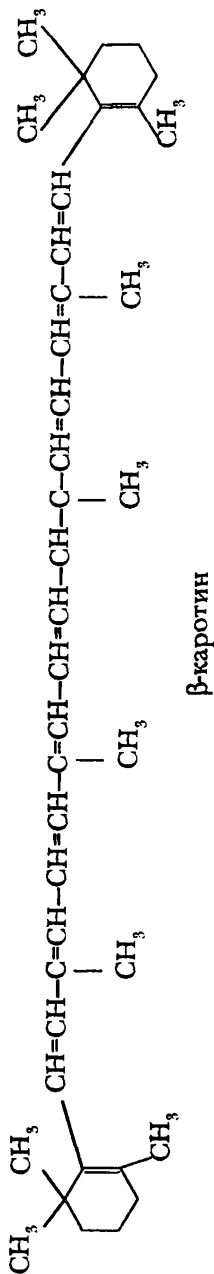
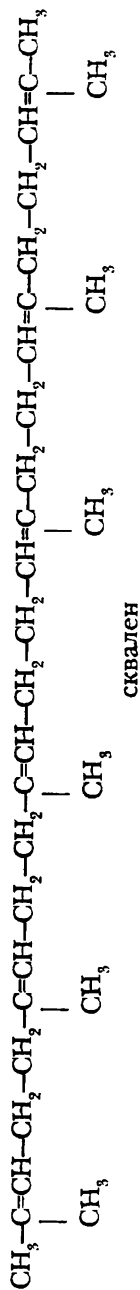
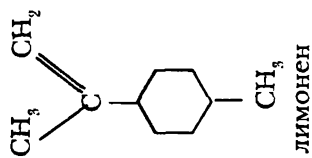
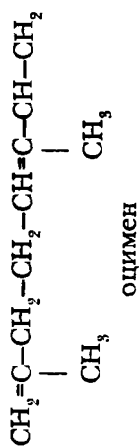


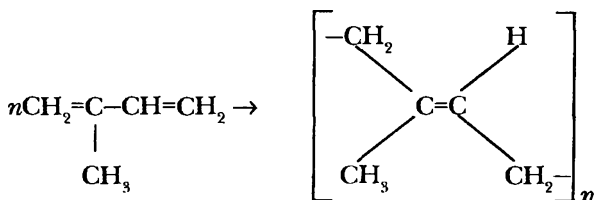
Рис. 15. Структуры некоторых природных терпенов

Эфирными маслами называют нерастворимые в воде маслообразные продукты, которые в отличие от жирных масел полностью испаряются и не оставляют следов на бумаге. Они используются в промышленности душистых веществ, для ароматизации косметических средств. Приготовление душистых композиций из натуральных ароматических веществ — очень древнее искусство. Первые рецепты таких композиций относятся ко временам царя Хамураппи (2100 г. до н. э.).

Сквален выделяют из печени акулы. Учитель обращает внимание, что  $\beta$ -каротин содержит длинную цепочку сопряженных двойных связей. Такие фрагменты органических соединений называют **хромофорными группами**, они поглощают электромагнитное излучение в видимой области спектра и придают веществу окраску. Подобные молекулы окрашивают в желтый цвет лепестки шафрана, в золотой — сладкую кукурузу, в оранжевый — апельсиновый сок, в розовый — мясо лосося.  $\beta$ -Каротин содержится в моркови, благодаря чему она имеет такую характерную окраску. К производным терпенов относятся также витамины группы А. Они образуются, например, при окислении  $\beta$ -каротина. При недостатке витамина А возникает ослабление зрения, поэтому сырая морковь и морковный сок так полезны для глаз.

Для закрепления центрального материала темы — полимеризации сопряженных алкадиенов — учитель предлагает следующее задание.

Оказывается, в природе есть полимер, элементарным звеном которого является *транс*-изопреновый фрагмент. Он называется *гуттаперча*. Вспомните знаменитый рассказ А. П. Чехова «Гуттаперчевый мальчик», обращается к ученикам учитель и просит их написать уравнение реакции полимеризации изопрена с образованием *транс*-полиизопрена (гуттаперчи).



Затем учитель проводит беседу по вопросам:

- Какое свойство гуттаперчи образно использовал А. П. Чехов?
- Почему этот полимер так эластичен?
- Можно ли отнести гуттаперчу к стереорегулярным полимерам?
- Что такое «стереорегулярность»?

В завершение учитель может упомянуть, что природным источником гуттаперчи может служить млечный сок.

# ЦИКЛОАЛКАНЫ, ИХ СТРОЕНИЕ, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**ЦЕЛИ УРОКА.** Познакомить учащихся с циклоалканами, их пространственным строением, гомологией, номенклатурой и изомерией. Рассмотреть основные способы получения и химические свойства циклоалканов: реакции присоединения и реакции замещения.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** модели молекул Стюарта–Бриглеба.

## I. Строение циклоалканов

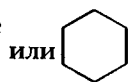
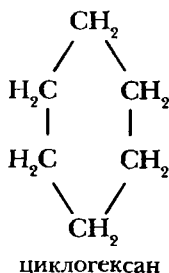
Начиная урок, учитель обращается к схеме классификации органических соединений, представленной на рисунке 1. Все классы углеводородов, рассмотренные ранее (учащиеся уточняют, какие), содержали незамкнутую (открытую) цепочку углеродных атомов.

Поэтому их называют *ациклическими*, т. е. нециклическими соединениями. Оказывается, атомы углерода способны соединяться друг с другом, образуя замкнутые цепочки или кольца, это карбоциклические вещества.

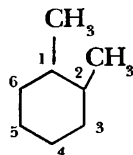
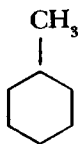
**Циклические углеводороды, не содержащие кратных связей, называются циклоалканами (циклопарафинами, нефтеновыми углеводородами или нафтенами).**

Циклоалканы относятся к группе алициклических углеводородов. Их существование было предсказано А. М. Бутлеровым в 1864 г. на основании теории химического строения. Учитель обращает внимание на то, что ценность любой теории в науке определяется ее предсказательной силой. Теория химического строения, как и Периодический закон, способна не только объяснять, но и прогнозировать многие факты и положения.

Первыми циклоалканами, синтезированными химиками, стали циклогексан и его производные: метилциклогексан, 1,2-диэтилциклогексан. В 70-х гг. XIX в. это удалось сделать русскому ученому Феликсу Романовичу Вредену.



метилциклогексан



1,2-циклогексан

На примере изображенных молекул учитель объясняет некоторые особенности номенклатуры, строения и изомерии циклоалканов.

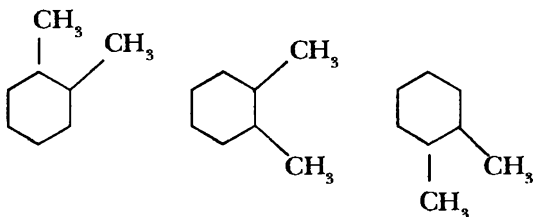
1. Легко заметить, что общая формула циклогексанов  $C_nH_{2n}$ , т. е. они являются *межклассовыми изомерами алкенов*. При этом, акцентирует внимание учащихся учитель, *двойных связей в молекуле нет*.

2. Для простоты цикл часто изображают правильным многоугольником с соответствующим числом углов. В каждом уголке — атом углерода, все недостающие валентности которого заполнены атомами водорода. **Это очень важный момент! Учитель обращает внимание учащихся на то, что в двух последних структурах атомы углерода цикла, связанные с метильными группами, имеют также по одному атому водорода.** Для закрепления учитель просит ребят посчитать атомы углерода и водорода в 1,2-диметилциклогексане. Не используя формулу  $C_nH_{2n}$ , учащиеся должны насчитать восемь атомов углерода и шестнадцать водородных атомов.

3. Названия незамещенных циклоалканов образуются очень просто: к названию предельного углеводорода с тем же числом атомов углерода добавляется слово *цикло*.

4. Циклогексан, метилциклогексан, 1,2-диметилциклогексан являются *гомологами*.

5. Если в цикле два и более заместителя, их взаимное расположение необходимо указать. Для этого атомы углерода в цикле нумеруют от более простого к более сложному заместителю *кратчайшим путем* (ребята часто говорят «по часовой стрелке», что неверно!). Учитель показывает, что от поворота молекулы в плоскости она не перестает оставаться тем же 1,2-диметилциклогексаном.



На такие тривиальные для химика вещи учитель часто не обращает внимания, а для учащихся этот факт требует осмысления. Аналогичные моменты повторяются при изучении аренов, где полученные знания и навыки будут закреплены.

6. Еще один довольно сложный для понимания момент — *геометрическая изометрия циклоалканов*. Наличие кольца делает невозможным свободное вращение относительно простой углерод-углеродной связи цикла. Аналогично в алкенах невозможен поворот относительно двойной связи. Это обуславливает существование *цис-транс*-изомеров:



Ф. Р. Вреден, а затем и другие русские химики (К. И. Лисенко, Ф. Ф. Бейльштейн, А. А. Курбатов) обнаружили, что в состав нефти входят углеводороды состава  $C_nH_{2n}$ , но по физическим и химическим свойствам отличающиеся от алкенов. Особенно много таких углеводородов содержалось в кавказской нефти. Изучением ее состава занялся выдающийся русский химик, автор известного правила В. В. Марковников. В конце XIX в. он обнаружил, что в состав нефти входят не только «углеводороды Вредена», но также циклопентан, циклогептан и их производные. Марковников дал новому классу веществ общее название *нафтен* (от греческого *parphtha* – нефть).

Некоторое время спустя увенчались успехом попытки синтезировать углеводороды с четырех и трехчленными циклами — циклобутан и циклопропан. Они оказались гораздо менее устойчивы, чем их гомологи с большим размером цикла. С чем это связано?



Ответом на этот вопрос является *теория напряжений* А. Байера (1885 г.), подробно изложенная в учебнике. Немецкий химик Адольф Байер внес большой вклад в развитие органической химии, за совокупность работ в этой области в 1905 г. был удостоен Нобелевской премии. Согласно теории Байера, любое отклонение валентного угла  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода от тетраэдрического энергетически не выгодно для молекулы, в результате чего возникает напряжение, соединение становится менее устойчивым. С помощью моделей молекул Стюарта–Бриггса или шаростержневых учитель показывает невозможность замыкания трех- и четырехчленного цикла без нарушения валентного угла между орбиталями. Попытка собрать молекулу циклогексана увенчается успехом. Учащиеся воочию убеждаются, что эта молекула не плоская, в ней нет углового напряжения.

Для сильных ребят, а также для обучающихся в профильных классах учитель может дать первое представление о конформерах. Это можно сделать, используя креативный метод формирования новых знаний. При наличии достаточного количества моделей атомов учитель просит 3–4 ребят независимо друг от друга собрать молекулу циклогексана. Велика вероятность того, что среди собранных моделей будут обе возможные конформации — «кресло» и «ванна» (если этого не произошло, учитель разбирает все молекулы, кроме одной, и приглашает на сборку следующую группу учащихся; в крайнем случае собирает недостающую конформацию сам).

Учитель просит ребят внимательно рассмотреть обе модели. Отличаются эти структуры друг от друга? Да. Являются ли они изомерами? Перебирая все типы изомерии, учащиеся могут предположить, что это геометрические изомеры. Это не так, поскольку *одна форма может переходить в другую без разрыва каких бы то ни было химических связей* (молекула как бы выворачивается).

**Различные пространственные формы одного и того же вещества, образующиеся за счет поворота групп атомов вокруг простых связей, называются конформерами.**

Конформации циклогексана получили удивительно меткие названия — «кресло» и «ванна» (или «лодка») (рис. 15.).

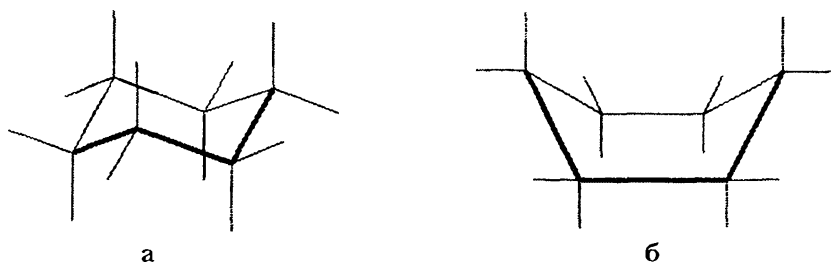


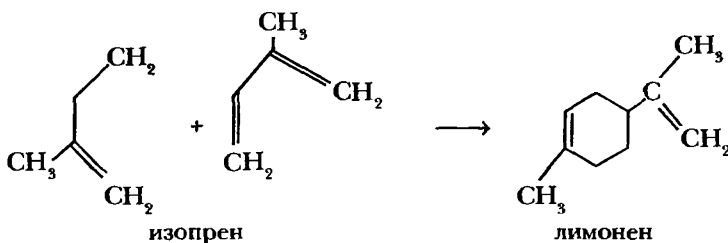
Рис. 15. Конформации циклогексана: «кресло» и «ванна».

## II. Получение циклоалканов

Индивидуальные циклоалканы и их производные можно выделить из нефти, что и было впервые сделано В. В. Марковниковым.

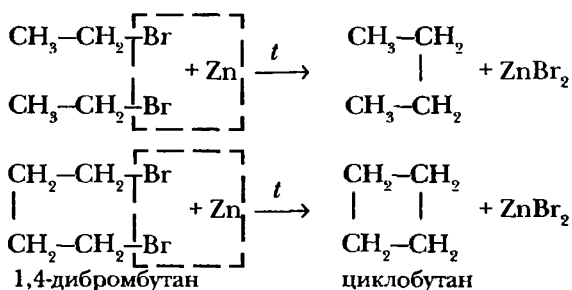
Углеводороды, содержащие кольцо циклогексана, получают каталитическим гидрированием ароматических углеводородов (производных бензола). Именно этим способом Ф. Р. Вреден получил циклопарафины, приведенные выше.

Если учитель в теме «Диеновые углеводороды» упоминал реакцию Дильса–Альдера, есть возможность проверить, запомнили ли ее учащиеся, и закрепить этот материал. Можно перекинуть мостик и к терпенам. Учитель напоминает, что многие представители этой группы природных соединений содержат циклогексановое кольцо. Формируется оно именно по реакции Дильса–Альдера:



Основной лабораторный способ получения малых циклов (циклопропана, циклобутана) – внутримолекулярная реакция Вюрца.

У учителя есть повод вспомнить, что такое реакция Вюрца. Можно предложить ребятам сравнить две схемы:

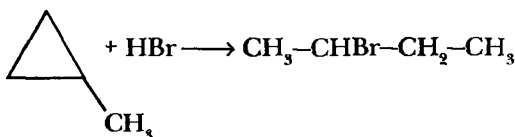
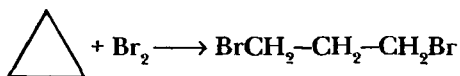


Реакция Вюрца может быть использована для синтеза как алканов, так и циклоалканов. Учитель задает вопрос: как должны быть расположены два атома галогена в исходной молекуле, чтобы получить трехчленный цикл, четырехчленный цикл?

### III. Химические свойства циклоалканов

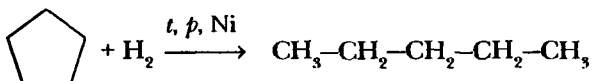
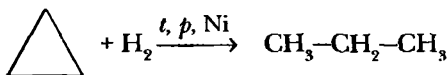
По химическим свойствам малые циклы (циклопропан, циклобутан) существенно отличаются от цикlopентана и циклогексана. Первые склонны к реакциям присоединения, т. е. сходны в этом отношении с алкенами. Цикlopентан и циклогексан по своему химическому поведению близки к алканам, так как вступают в реакции замещения.

1. Циклопропан, циклобутан и их алкилзамещенные производные способны *присоединять галогены и галогеноводороды*. Реакция идет труднее, чем с алкенами, в последнем случае выполняется правило Марковникова:

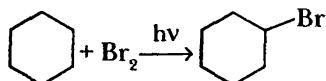


2. Циклопарафины способны *гидрироваться*, т. е. присоединять водород. Различная температура проведения этой реакции также сви-

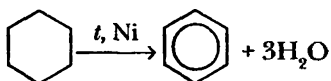
детельствует об относительной стабильности циклов: циклопропан гидрируется при 50–70 °С, тогда как цикlopентан — при 350 °С.



3. Циклы средних размеров устойчивы и вступают в реакции *радикального замещения* подобно алканам:



4. Дегидрирование циклогексана в присутствии никелевого катализатора приводит к образованию бензола:

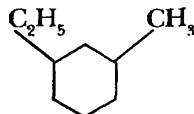
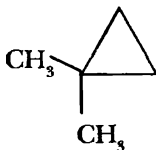
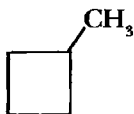


Задания для закрепления материала могут быть следующими.

### Задание 1

#### 1-й уровень

Назовите указанные углеводороды по международной номенклатуре:



### 2-й уровень

Напишите структурные формулы следующих циклоалканов:

- а) 1,1-диэтилциклопентан; б) циклогептан; в) *cis*-1-метил-2-этилциклобутан; г) *trans*-1-метил-2-этилциклобутан.

### Задание 2

#### 1-й уровень

Напишите уравнение реакции циклизации следующих дигалогеналканов под действием металлического магния: а) 1,3-дибромпропан; б) 1,4-дибромпентан; в) 2,4-дибромпентан.

#### 2-й уровень

Какие дигалогеналканы следует взять для внутримолекулярной реакции Вюрца, чтобы получить следующие циклоалканы: а) пропилциклопропан; б) 1,1-диметилциклобутан; в) 1,2-диэтилциклопропан. Напишите уравнения реакций и назовите исходные дигалогеналканы.

### Задание 3

#### 1-й уровень

Какой объем галогеноводорода потребуется для гидрохлорирования 10 г смеси циклопропана и метилциклобутана, если массовая доля  $C_3H_6$  в смеси составляет 35%. Назовите продукты реакции по международной номенклатуре. Учтите, что метилциклобутан присоединяет хлороводород по правилу Марковникова.

#### 2-й уровень

Смесь изомерных углеводородов состава  $C_3H_6$ , прореагировала с бромом. При этом образовалось 2,02 г 1,2-дибромпропана и 3,03 г 1,3-дибромпропана. Назовите исходные углеводороды и рассчитайте их объемные доли в смеси.

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть электронное и пространственное строение молекулы бензола. На основе внутримолекулярных связей с диенами развивать понятие о сопряжении. Познакомить учащихся с гомологами, номенклатурой и изометрией аренов, а также с их физическими свойствами.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** бензол, настойка йода; плакат «Электронное и пространственное строение бензола», модели молекул Стюарта – Бриггса.

## I. Немного истории

Циклоалканы – не единственный класс веществ, содержащих замкнутую цепочку углеродных атомов. В органической химии имеется огромное количество соединений, отличительная черта которых – наличие шестичленного углеродного кольца с высокой степенью ненасыщенности. С подобными веществами ученые столкнулись очень давно, они широко распространены в природе. Первые бензол описал немецкий химик Иоганн Глаубер. Он получил это соединение в 1649 г. в результате перегонки каменноугольной смолы. Но ни названия вещество не получило, ни состав его не был известен. Поэтому второе свое рождение бензол получил благодаря работам выдающегося английского химика и физика – Майкла Фарадея.

В начале XIX в. на улицах больших городов – Лондона, Петербурга, Берлина – появилось газовое освещение. В специальных фонарях горел светильный газ, получаемый из китового и трескового жира. Газ хранился в железных баллонах под давлением 30 атм. Зимой яркость свечения уменьшалась, а в баллонах образовывался жидкий конденсат. Именно из такого конденсата М. Фарадей в 1825 г. выделил 3 г углеводорода, имеющего состав  $C_6H_6$ . Девять лет спустя то же вещество получил Э. Митчерлих путем нагревания бензойной кислоты с гидроксидом кальция.

Название нового вещества несколько раз менялось. Фарадей называл его «карбюрированный водород», а Митчерлих – бензином.

Вскоре Юстус Либих переименовал его в *бензол* (от арабских слов: *ben* – *аромат* + *zao* – *сок* + латинское слово *ol[eum]* – *масло*). В 1837 г. с подачи Огюста Лорана появилось еще одно название – *фен* (от греческого *phaino* – *освещать*), в знак того, что бензол был обнаружен в светильном газе. Это название трансформировалось в название радикала *фенил*  $C_6H_5$ .

В 40–60-х гг. XIX в. было обнаружено, что множество природных соединений содержало шестичленный бензольный цикл. Многие из этих веществ обладали приятным запахом, поэтому по предложению Кеккуле (1860 г.) такие вещества объединили в одну группу под общим названием **ароматические соединения**. Это не совсем химически правильное название прижилось: бензол и его гомологи стали называть **ароматическими углеводородами**.

По содержанию в молекуле атомов водорода было ясно, что ароматические углеводороды имеют непредельный характер. На бензол и полученные вскоре его гомологи был обрушен весь имеющийся арсенал методов исследования, как химических, так и физических. Ко всеобщему удивлению, вещество не обладало склонностью к реакциям присоединения, то есть не напоминало алкены, а по характерным для него реакциям замещения походило скорее на алканы. Началась увлекательная история установления структурной формулы бензола.

Впервые наличие цикла в бензоле предположил в 1861 г. австрийский ученый Иоганн Лошмидт. В 1865 г. уже знакомый ребятам по своим работам в области теоретической органической химии немецкий химик-органик Фридрих Август Кеккуле предложил свою знаменитую формулу бензола с чередующимися двойными и одинарными связями в шестичленном цикле. Формула Кеккуле хорошо объясняла многие свойства бензола, например, существование только одного монозамещенного производного (рис. 16). Но противники Кеккуле упорствовали: как же быть с отсутствием у бензола непредельных свойств и существованием одного, а не двух изомерных 1,2-дизамещенных производных (теоретически структуры В и Г должны различаться)?

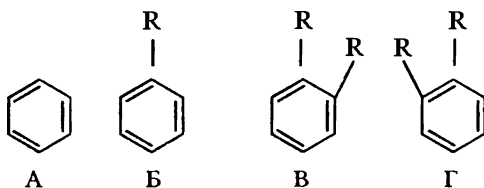


Рис. 16. Достоинства и недостатки структуры Кеккуле: равноценность всех атомов углерода (А), существование единственного монозамещённого производного (Б), неподтверждённая возможность существования двух изомеров (В и Г)

Изучением природы двойных связей в бензоле занимались многие выдающиеся химики, приближаясь постепенно к пониманию истинного строения его молекулы. Современное представление об электронной природе связей в бензоле основывается на гипотезе выдающегося американского физика и химика, дважды лауреата Нобелевской премии Лайнуса Полинга. Именно по предложению Полинга молекулу бензола стали изображать в виде шестиугольника с вписанной окружностью, подчеркивая тем самым отсутствие фиксированных двойных связей и наличие единого электронного облака, охватывающего все шесть атомов углерода цикла.

Как же устроена молекула бензола? От исторического экскурса учитель переходит к объяснению электронного и пространственного строения молекулы бензола.

## II. Электронное и пространственное строение бензольного кольца

Если позволяет время, учитель просит ребят вспомнить электронное строение сопряженных алкадиенов. В каком состоянии гибридизации находятся атомы углерода в бутадиене-1,3? Как за счет негибридизованных  $p$ -орбиталей образуется общее электронное облако?

Подобные аналогии прослеживаются и в циклической сопряженной молекуле — бензоле.

Все шесть атомов углерода в бензоле также находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Учащиеся должны обязательно вспомнить, каким набором орбиталей обладает такой атом углерода и как они рас-



положены в пространстве (три гибридные  $sp^2$ -орбитали имеют форму несимметричной восьмёрки, их оси лежат в одной плоскости под углом  $120^\circ$ ; ось негибридизованной  $p$ -орбитали перпендикулярна этой плоскости).

За счёт двух  $sp^2$ -гибридных орбиталей каждый атом образует  $\sigma$ -связи с двумя соседними углеродными атомами, за счёт третьей  $sp^2$ -орбитали —  $\sigma$ -связь с атомом водорода. У каждого углеродного атома цикла остаётся по одной негибридизованной  $p$ -орбитали. Оси этих орбиталей параллельны, и каждая из них перекрывается с двумя соседними, образуя единые электронные облака над и под плоскостью кольца. Таким образом, нельзя говорить о чередовании простых и двойных связей в цикле,  $p$ -электронные облака *делокализованы* по всему кольцу и обеспечивают равноценность всех С—С связей. Они носят полуторный или ароматический характер (рис. 17).

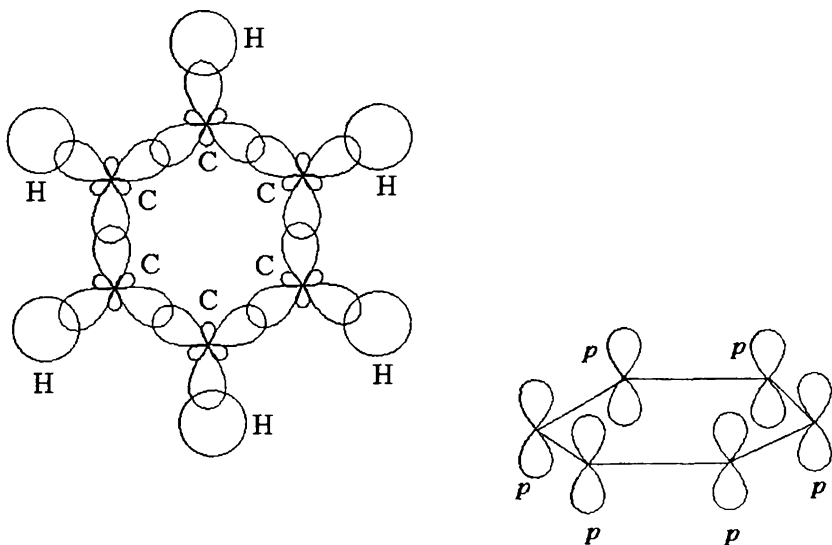


Рис. 17.  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи в молекуле бензола

С учетом равноценности углерод-углеродных связей в молекуле бензола Л. Полинг и предложил изображать его формулу в виде пра-

вильного шестиугольника с вписанной окружностью, символизирующей делокализацию электронной плотности. Атомы водорода можно не изображать, подразумевая их наличие и четырехвалентное состояние углерода. В настоящее время общепринятыми и допустимыми обозначениями являются и формула Кеккуле, и структура Полинга.

Электронное строение молекулы бензола обуславливает его пространственное строение. Центры ядер всех двенадцати атомов лежат в одной плоскости. Длины шести связей С—С равны между собой и составляют 0,139 нм, что имеет промежуточное значение между длиной простой (0,154 нм) и двойной (0,132 нм) связи. Длины связей С—Н составляют 0,108 нм.

Все валентные углы  $\angle \text{HCC}$  и  $\angle \text{CCC}$  равны  $120^\circ$ , что в точности равно углу между осями  $sp^2$ -гибридных орбиталей. Это свидетельствует об отсутствии в бензоле углового напряжения.

Каждый учитель знает, насколько трудно научить ребят не забывать изображать окружность в бензольном цикле (или расставлять двойные связи). Стоит еще раз изобразить рядом молекулы циклогексана и бензола, показать их различие.



циклогексан



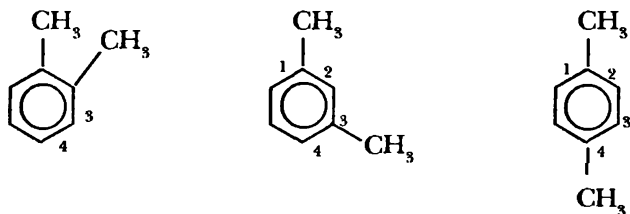
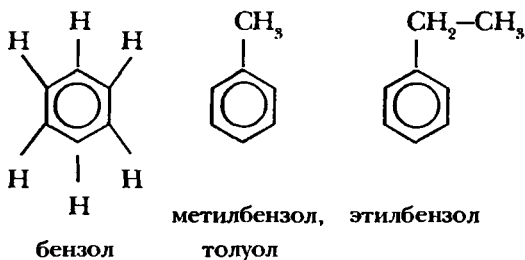
бензол

Нельзя путать эти две формулы! Это совершенно разные вещества. Циклогексан содержит 12 атомов водорода (по два у каждого углеродного атома), а бензол — только 6. Различие же в электронном строении этих соединений обуславливает несовпадение их химических свойств.

### III. Изомерия и номенклатура гомологов бензола

Бензол является родоначальником гомологического ряда **ароматических углеводородов (аренов)**. Учитель напоминает, что каждый последующий гомолог отличается от предыдущего на гомологическую разность  $\text{CH}_2$ . Чтобы вывести формулу второго представителя гомологического ряда аренов, надо один из атомов углерода бензола заменить на метильную группу. **Увеличивать размер цикла (до семичленного) нельзя!** По международной номенклатуре это веще-

ство называется *метилбензол*, однако чаще употребляется тривиальное название *толуол*. Поскольку все атомы водорода в бензоле абсолютно одинаковы, у *толуола* *изомеров нет*. Как получить формулу следующего гомолога? Нужно один из водородных атомов в толуоле заместить на метильную группу. Учитель ставит проблемную ситуацию: сколько изомеров у данного гомолога? В толуоле 4 группы атомов водорода, отличающихся друг от друга. Значит, и изомеров четыре. С помощью учащих учитель изображает их формулы на доске.



1,2-диметилбензол                      1,3-диметилбензол,                      1,4-диметилбензол,  
*орто*-ксилол                                      *мета*-ксилол                                      *пара*-ксилол

Как же называют дизамещенные производные бензола? Атомы углерода цикла нумерую от старшего заместителя к младшему **кратчайшим путем**, указывают положение заместителя, его наименование. Основа названия — слово «бензол». Общее тривиальное название всех изомерных диметилбензолов — *ксилол*.

Ребята настолько привыкают к международной номенклатуре, что так называть соединения им проще. Но для дизамещенных производных бензола химикам ближе иное обозначение изомеров. Учитель поясняет, что мы имеем дело с особым видом структурной изомерии. Изомеры отличаются взаимным расположением заместителей в бен-

зольном кольце. Ученик Кеккуле В. Кернер ввел для обозначения взаимного положения двух заместителей в ядре особые термины, заимствованные из греческого языка. Для расположенных рядом заместителей он предложил использовать приставку *орто-* (*orthos* – *прямой*), для находящихся через один атом углерода – *мета-* (*meta* – *после*), для находящихся напротив – *пара-* (*para* – *напротив*). Это полезные термины, их желательно запомнить и не путать. Таким образом, существуют три изомерных ксилола – *орто*-ксилол, *мета*-ксилол, *пара*-ксилол.

Вывести общую формулу аренов учащиеся обычно затрудняются. Выписав молекулярные формулы первых трех гомологов, они пытаются найти соотношение между индексами:  $C_6H_6$ ,  $C_7H_8$ ,  $C_8H_{10}$ . Однако лучше рассуждать по-другому. Бензол по составу отличается от своего «коллеги-алкана» на 8 атомов водорода. За счет отщепления 2-х атомов замыкается цикл, еще три пары приходится убрать для образования трех формально двойных связей. Сказанное справедливо для любого гомолога. Значит, все арены по сравнению с алканами содержат на 8 атомов водорода меньше:  $C_nH_{2n+2-8}$  или  $C_nH_{2n-6}$ .

В заключение учитель просит ребят запомнить еще два важных термина: названия простейших радикалов  $C_6H_5$  – фенил и  $C_6H_5CH_2$  – бензил.

#### IV. Физические свойства аренов

Первые члены гомологического ряда бензола – бесцветные летучие жидкости с характерным запахом, плотностью меньше 1 г/мл, в воде не растворяются, однако сами являются хорошими растворителями органических и некоторых неорганических веществ. В гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы углеводорода увеличиваются его температуры кипения и плавления, а также плотность.

Учитель демонстрирует ребятам нерастворимость бензола (или толуола) в воде, поместив в пробирку 5-6 мл воды и 1-2 мл органического вещества. Границу раздела двух фаз практически не видно, но, если интенсивно встряхнуть пробирку, образуется мутная эмульсия – значит, бензол в воде растворяется плохо. Постепенно эмульсия расслаивается, и капельки органического вещества всплывают наверх: бензол легче воды. Учитель добавляет в пробирку несколько капель иодной настойки, встряхивает и дает системе расслоиться. Водный

слой бесцветный, а бензольный окрашивается в красивый темно-красный цвет. Иод значительно лучше растворяется в бензоле, чем воде.

Для учащихся 2-го уровня неплохо записать и запомнить определение:

**Извлечение вещества из раствора с помощью другого растворителя, не смешивающегося с данным, называется экстракцией.**

Учитель помещает в пробирку несколько очищенных раздавленных в ступке подсолнечных семечек и добавляет 1 мл бензола. После нескольких интенсивных встряхиваний одна капля жидкости помещается на фильтровальную бумагу. После испарения бензола на бумаге остается жирное пятно. Органический растворитель экстрагирует растительные масла из клеточного сока. С водой такой опыт не удастся. Еще эффектнее опыт получается с косточками облепихи, поскольку облепиховое масло окрашено.

**Осторожно! Все опыты с ароматическими углеводородами проводить в вытяжном шкафу!**

В классе и с помощью домашнего задания необходимо закрепить вопросы строения, изомерии и номенклатуры ароматических углеводородов.

### ***Задание 1***

#### ***1-й уровень***

Напишите формулу пропилбензола. Укажите состояние гибридизации всех атомов углерода.

#### ***2-й уровень***

Сравните электронное и пространственное строение молекул циклогексана и бензола.

### ***Задание 2***

#### ***1-й уровень***

Сколько изомерных триметилбензолов может существовать? Напишите их структурные формулы и назовите по международной номенклатуре.

#### ***2-й уровень***

Определите молекулярную формулу ароматического углеводорода, содержащего 90,0% углерода.

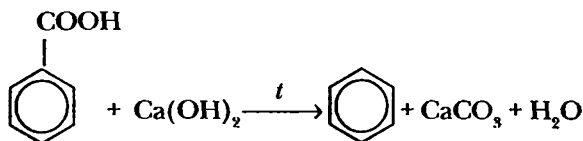
**ЦЕЛИ УРОКА.** Познакомить учащихся с основными лабораторными и промышленными способами получения аренов и, в первую очередь, бензола. Рассмотреть химические свойства аренов: реакции замещения, присоединения и окисления, — в свете развития представлений о типах и механизмах химических реакций в органической химии. На примере толуола рассмотреть взаимное влияние атомов в молекуле.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** бензол (толуол), раствор  $\text{KMnO}_4$ .

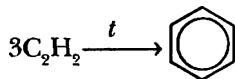
### I. Получение аренов

Все способы получения и выделения бензола и его производных можно условно разделить на две группы: бензольное кольцо существует или образуется в ходе синтеза.

Важнейшими природными источниками ароматических углеводородов являются продукты коксования (нагревания без доступа воздуха) каменного угля (каменноугольная смола и газы коксования) и нефть. Именно из каменноугольной смолы Глаубер впервые выделил бензол. Бензол Фарадея — это также продукт термической обработки природных веществ. Получение бензола Митчерлихом — это декарбоксилирование бензойной кислоты;

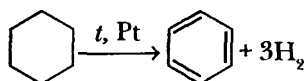
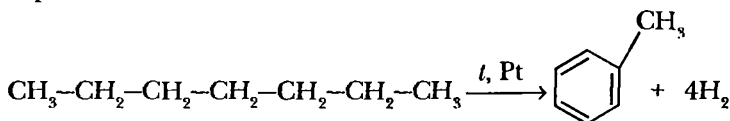


Первый синтез бензола из вещества, не содержащего ароматического кольца, ребятам уже известен. Кто вспомнит эту реакцию? В 1866 г. М. Бертло, пропуская ацетилен через нагретую железную трубку, впервые осуществил синтез бензола:



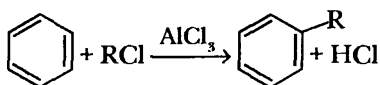
Открытие Н. Д. Зелинским катализатора этой реакции — углерода — увековечено в названии процесса: реакция Зелинского.

Основным промышленным способом получения аренов является *дегидрирование* углеводородов нефти. Предельные углеводороды от гексана и далее, а также циклогексан и его алкилзамещенные производные при пропускании над нагретым до 300 °С платиновым катализатором дегидрируются, причем для углеводородов с открытой цепью происходит замыкание *шестичленного* цикла:



В качестве катализатора можно использовать более дешевый оксид хрома (III). Таким способом получают низшие представители аренов: бензол, толуол, ксилолы.

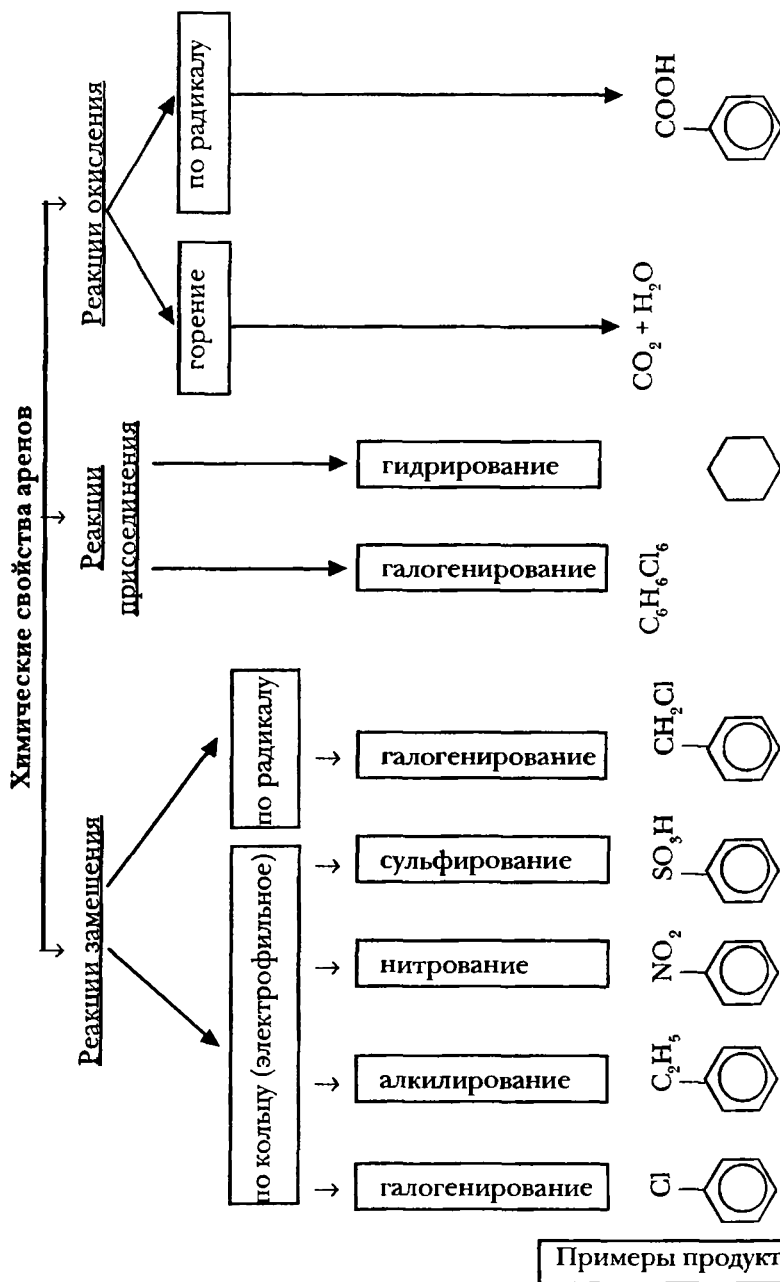
Гомологи бензола синтезируют введением в ароматическое кольцо алкильного заместителя. Учитель уточняет, что подробнее эта реакция будет рассмотрена при изучении химических свойств бензола.



## II. Химические свойства бензола

Особенности строения молекулы бензола существенно сказываются на его свойствах. Прежде чем перейти к фактическому материалу, учитель проговаривает с ребятами ожидаемые и действительные свойства бензола, проводя параллель между различными классами углеводородов.

Является ли бензол непредельным соединением? Формально да, поскольку содержит на 8 атомов водорода меньше, чем предельный углеводород с шестью углеродными атомами. Но качественная реакция на кратную связь не дает положительного результата.





(С помощью каких качественных реакций можно обнаружить двойную или тройную связь? Какие классы углеводородов дают эту реакцию?) Учитель демонстрирует, что при добавлении 1–2 мл бензола к такому же объему раствора перманганата калия обесцвечивания не происходит. Кроме того, бензол в отличие от алкенов очень неохотно вступает в реакции присоединения. Из-за такого химического поведения бензол и его гомологи не принято называть непредельными соединениями. А вот к реакциям замещения бензол, напротив, весьма склонен. Какой класс углеводородов обладает похожим свойством? Конечно, алканы. Но и реакции замещения у бензола протекают специфично. Такая совокупность необычных химических свойств бензола, а также родственных ему соединений, называется **ароматическим характером**.

Систематизировать изучаемый материал поможет схема, представленная на рисунке 18.

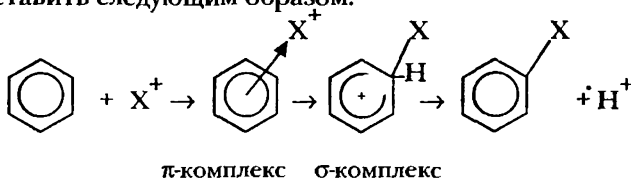
### Реакции электрофильного замещения

Для учащихся, дальнейшие планы которых никак не связаны с нашей замечательной наукой, термин «электрофильное», равно как и механизм реакции, можно не упоминать вообще. Ребята профильных классов в зависимости от уровня подготовки данный материал могут осилить (в вузе он им понадобится). Поэтому мы сочли уместным привести его в учебнике и прокомментировать в данном пособии.

Поскольку бензольное кольцо насыщено электронами, атакующей его частице нужно иметь дефицит электронной плотности, т. е. частичный или полный положительный заряд. Такая частица, как известно, называется *электрофильной*, «любящей электроны». Отсюда название механизма замещения — *электрофильное*.

Замещение в алканах происходит по иному механизму и в иных условиях. С помощью учителя ребята вспоминают, что *это радикальные процессы*.

Механизм реакции электрофильного замещения аренов можно представить следующим образом:



На первой стадии электрофильная частица  $X'$  притягивается к  $\pi$ -электронному облаку и образует с молекулой арена так называемый  $\pi$ -комплекс. Затем два из шести  $\pi$ -электронов ароматического сопряжения образуют  $\sigma$ -связь между  $X'$  и одним из атомов углерода цикла. При этом ароматичность системы нарушается, т. к. в кольце остается только четыре  $p$ -электрона. Образующаяся промежуточная частица называется  $\sigma$ -комплекс. Для восстановления ароматичности  $\sigma$ -комплекс выталкивает протон, а два электрона связи  $C-H$  переходят в сопряжение кольца, восстанавливают его ароматичность.

Важнейшими реакциями электрофильного замещения аренов являются галогенирование, алкилирование, нитрование, сульфирование.

1. *Галогенирование.* Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором и бромом с образованием моногалогензамещенных производных. Учителю придется немного дольше задержаться на этой реакции, чтобы предупредить последующие ошибки учащихся в записи ее уравнения. Таких ошибок может быть несколько.

— Поскольку в молекуле бензола не показаны водородные атомы, в качестве единственного продукта реакций ребята пишут хлорбензол, а также затрудняются назвать тип реакции.

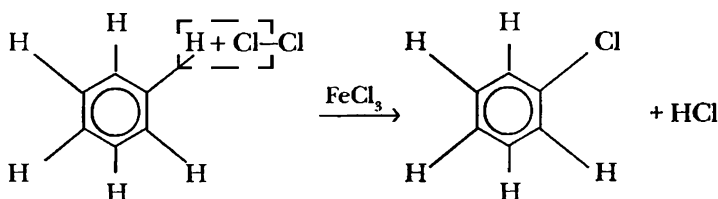
— В качестве побочного продукта часто называют водород.

— В молекуле хлорбензола не изображают ароматическое сопряжение.

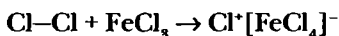
— Ребята часто теряются, у какого из атомов углерода продукта записать хлор.

Есть смысл в первой записи уравнения этой реакции изобразить все атомы водорода бензола; оговорившись, что в дальнейшем этого делать не стоит. Учитель показывает, как происходит формальное «удаление» хлороводорода от двух реагирующих молекул. Поскольку все атомы водорода в бензоле (но не у гомологов!) эквивалентны, одинаковы, не имеет значения, какой из них замещать на хлор. В продукте реакции хлор также можно изображать у любого понравившегося атома углерода. В неорганической химии такую реакцию отнесли бы к реакциям обмена. В органике дело обстоит иначе. Тип процесса определяется «с точки зрения» главного вещества реакции, *субстрата*. В данном случае это бензол. Чем отличается

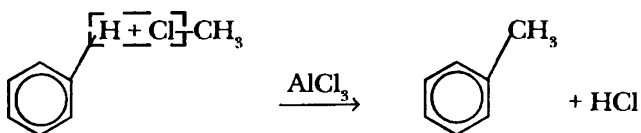
продукт от исходной молекулы бензола? Вместо одного атома водорода он содержит хлор. **Это реакция замещения!**



Реакция протекает в присутствии катализаторов — безводных галогенидов алюминия, железа (III) или цинка. Роль катализатора сводится к поляризации неполярной связи Cl—Cl с образованием электрофильной частицы, атакующей электронную плотность бензольного кольца:

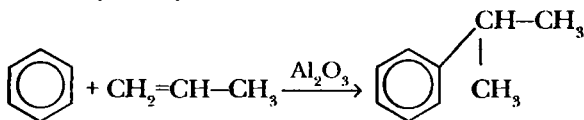


2. **Алкилирование.** Совершенно аналогично происходит замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильный радикал под действием галогеналканов. Впервые эту реакцию в 1877 г. осуществили француз Шарль Фридель и американский химик Джеймс Мейсон Крафтс, работая совместно в Парижском университете. Реакция приобрела огромное значение в органической химии и в честь своих первооткрывателей была названа реакцией **Фриделя—Крафтса**. Заодно так стали называть и катализаторы, перечисленные выше.



Еще одним удобным алкилирующим реагентом являются алкены. Реакция осуществляется в присутствии катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Алкилирование бензола этиленом приводит к образованию этилбензола. Эта реакция используется для получения стирола и далее — полистирола (например, из этой пластмассы, указывает учитель, сделан стаканчик для йогурта) и бутадиен-стирольных каучуков. Использование в качестве реагента пропена позволяет получить еще один важный полупродукт органического синтеза — *изопропилбензол* (*кумол*). Учителю должен обязательно обратить внимание на эту реакцию, поскольку

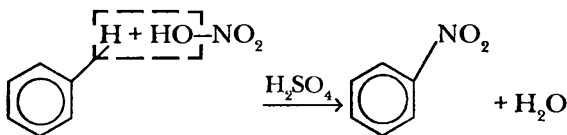
кумол — сырье для получения фенола и ацетона. Сложность реакции в том, что сочетание ароматического кольца и алкена происходит по центральному атому последнего.



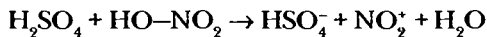
Дотошные ребята иногда спрашивают: это тоже реакция замещения? Не присоединение ли это? Нет, и это еще раз доказывает, что отнесение к тому или иному типу реакции в органической химии проводится по ее механизму.

3. *Нитрование*. Замещение атома водорода в бензольном кольце происходит под действием смеси концентрированных азотной и серной кислот, называемой *нитрующей смесью*. Здесь также нередко проблемы: нитрогруппу вместо  $-\text{NO}_2$  ребята изображают  $-\text{NO}_3$ . Чтобы предупредить ошибку этого рода, учитель обращает внимание ребят на то, что  $\text{HNO}_3$  — одноосновная кислота, т. е. содержит одну гидроксигруппу  $\text{OH}$ , а потому может быть записана с помощью формулы  $\text{HO}-\text{NO}_2$ .

Учитель показывает, как от двух исходных веществ отщепляется молекула воды:



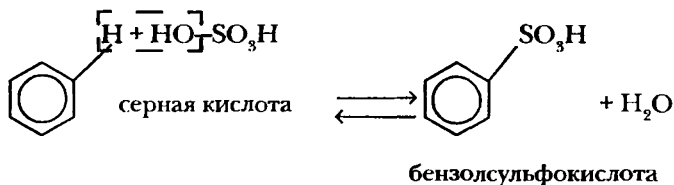
Роль концентрированной серной кислоты также сводится к генерированию электрофильной частицы — так называемого катиона нитрония:



Эксперимент по нитрованию аренов несложен, при отсутствии бензола или толуола в школьной лаборатории их можно с успехом заменить растворителем под названием «Сольвент», который продается в хозяйственных магазинах. Он содержит более 50% ароматических углеводородов. В пробирку наливают 1-2 мл арена или сольвента, осторожно добавляют 2 мл смеси концентрированных азотной и сер-

ной кислот. После встряхивания и разделения гетерогенной смеси верхний органический слой приобретает желтую окраску. **Осторожно! Опыт проводить в вытяжном шкафу! Характерный косточковый запах нитробензола лучше описать словами.**

4. *Сульфирование.* Под действием концентрированной серной кислоты происходит замещение атома водорода на сульфогруппу —  $\text{SO}_3\text{H}$ , представляющую собой остаток серной кислоты без одной гидроксигруппы:

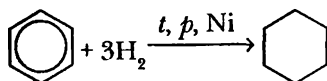


Следует отметить, что реакция сульфирования в отличие от других реакций электрофильного замещения является *обратимой*. Учитель сам решает, надо ли давать учащимся реакцию сульфирования. В органической химии все взаимосвязано: ведь через несколько уроков придется говорить о способах получения фенола, бензолсульфокислоту придется упоминать.

### Реакции присоединения.

Учитель напоминает, что реакции присоединения к бензолу протекают с трудом, в жестких условиях. Это связано с высокой устойчивостью ароматической системы, которая в реакциях этого типа разрушается.

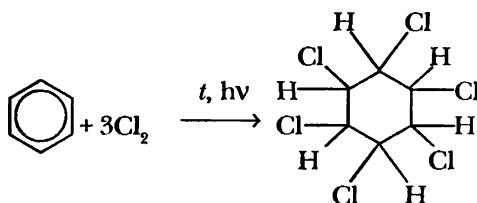
1. *Гидрирование.* Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре, давлении, в присутствии катализаторов гидрирования (Ni, Pt, Pd):



Впервые мелкораздробленные металлы в качестве катализаторов гидрирования предложил использовать в 1901 г. французский химик Поль Сабатье. Это открытие было оценено по достоинству:

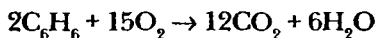
П. Сабатье — лауреат Нобелевской премии (1912 г.). Путь от научного открытия до его использования на благо человечества бывает очень недолог. Каталитическое гидрирование — основа маргариновой промышленности, родившейся в начале века. Но об этом — чуть позже.

2. *Радикальное галогенирование.* При облучении УФ-светом смеси паров бензола с хлором происходит присоединение трёх молекул галогена с образованием *гексахлорциклогексана (гексахлорана)*, который еще недавно широко использовался в сельском хозяйстве для борьбы с саранчой и клещами, однако из-за отрицательного воздействия на окружающую среду был исключен из списка применяемых в сельском хозяйстве пестицидов:



Такая реакция характерна только для бензола. На особенностях химических свойств его гомологов следует остановиться особо.

Осталось записать уравнение еще одной реакции, характерной для большинства органических соединений. Это реакция горения. Бензол на воздухе горит коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода. Напрашивается аналогия с ацетиленом. Кстати, глядя на формулы этих веществ ( $C_6H_6$  и  $C_2H_2$ ), математически «подкованные» ребята могут утверждать, что массовые доли элементов у них равны.



Эта реакция используется в двигателях внутреннего сгорания, ведь бензол — это ценная добавка к моторному топливу.

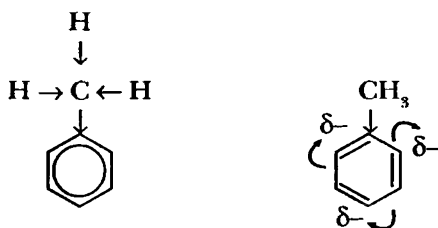
### III. Особенности химических свойств гомологов бензола

Атомы углерода и водорода в бензоле перестают быть неразличимы после того, как в кольцо появился первый заместитель. Свойства гомологов бензола (и первого из них — толуола) — яркий пример

взаимного влияния атомов в молекуле органического вещества. Учитель увязывает данный этап занятия с теорией строения А. М. Бутлерова, а также развивает первые представления об электронных эффектах, полученные ребятами на первых уроках.

Тот факт, что первый заместитель в ароматическом кольце влияет на направление электрофильной реакции для второго заместителя, стал известен в 70-х гг. XIX в. Это открытие стало еще одним подтверждением справедливости теории строения органических соединений, констатирующей взаимное влияние атомов и групп атомов в молекулах. В качестве примера учитель предлагает рассмотреть свойства ближайшего гомолога бензола — метилбензола (толуола). В чем же заключается такое влияние?

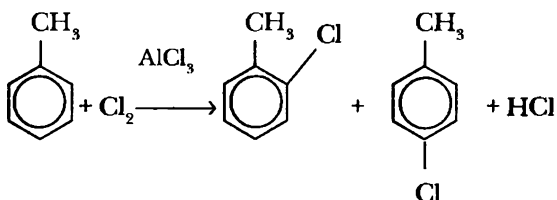
1. Электрофильное замещение в толуоле (и других алкилбензолах) алкилбензолах протекает легче, чем для незамещенного бензола. Это объясняется смещением электронной плотности связи C—H метильной группы от водорода к углероду ввиду его большей электроотрицательности. В свою очередь алкильный заместитель *увеличивает общую электронную плотность* на кольце, облегчая атаку электрофильного реагента.



Учитель напоминает ребятам, что такой электронный эффект, который передается от одного атома к другому по  $\sigma$ -связям, называется *индуктивным*. Говорят, что метильная группа обладает *положительным индуктивным эффектом*. Например, при нитровании толуола легко образуется не моно-, а тринитротолуол.

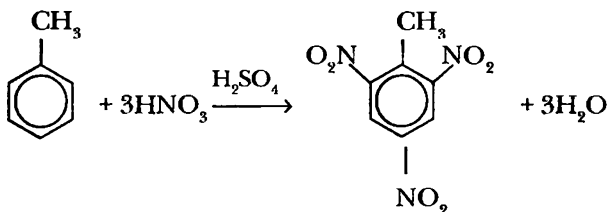
2. Алкильный заместитель не только активрует ядро, но и направляет вновь входящий заместитель в *орто*- и *пара*-положения цикла. Формально этот процесс можно изобразить схемой, иллюстрирующей сосредоточение электронной плотности ( $\delta^-$ ) во 2- и 4-м положениях цикла. Заместители такого типа называются *ориентантами первого рода*.

Например, при хлорировании толуола в присутствии катализатора Фриделя—Крафтса образуется смесь примерно равных количеств *орто*-хлортолуола и *пара*-хлортолуола:



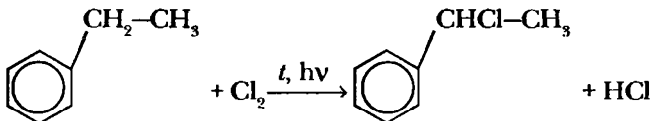
Ребята обычно уравнивают запись этой реакции, что в данном случае не обязательно.

Уже упомянутое выше нитрование толуола может привести к образованию 2,4,6-тринитротолуола, называемого *тротилом*.



Влияет ли в свою очередь бензольное кольцо на алкильный радикал, связанный с ним? Такое влияние можно подтвердить двумя фактами.

1. Толуол, а также его гомологи с более длинным алкильным радикалом в условиях радикального замещения галогенируются только по *α*-углеродному атому (то есть ближнему к кольцу) боковой цепи независимо от ее длины:

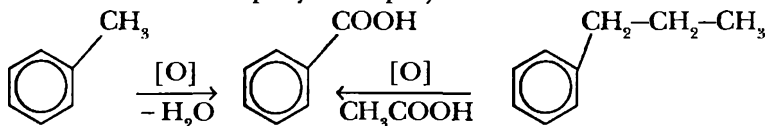


В случае достаточного количества хлора замещению подвергается второй атом водорода в *α*-положении.

2. Как уже было сказано, ароматическое кольцо устойчиво к действию окислителей. Бензол при обычных условиях не окисляется кислородом воздуха, не обесцвечивает раствор  $\text{KMnO}_4$ . Гомологи же



бензола окисляются при нагревании водным раствором перманганата калия. Ароматическое кольцо при этом не затрагивается, окисление идет по  $\alpha$ -углеродному атому боковой цепи. Независимо от ее длины в качестве основного продукта образуется *бензойная кислота*.



Учитель демонстрирует обесцвечивание раствора перманганата калия с использованием того же сольвента. В пробирке смешивают равные объемы растворителя и раствора  $\text{KMnO}_4$ . Смесь нагревают на горячей водяной бане (**избегать открытого огня!**). Через 1-2 мин. содержимое пробирки обесцветится.

Для закрепления материала помимо традиционных заданий учитель может предложить ребятам очень полезное упражнение: дописать не правые, а воспроизвести левые части уравнения химических реакций. Обычно это оговаривают так: «Найдена правая половина страницы, разорванной вдоль. Восстановите ее левую половину».

### Задание 1

#### 1-й уровень

Напишите формулы и названия алкана и циклоалкана, которые при дегидрировании образуют толуол. Составьте соответствующие уравнения реакций.

#### 2-й уровень

Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия протекания реакций.

карбид кальция  $\rightarrow$  ацетилен  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  изопропилбензол

### Задание 2

#### 1-й уровень

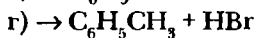
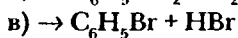
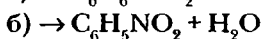
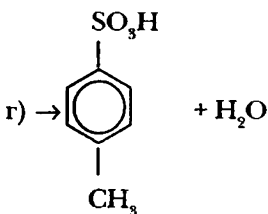
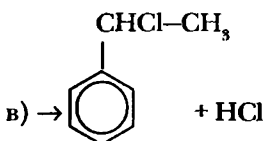
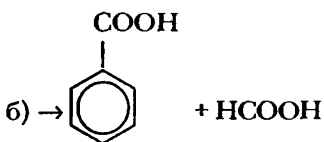
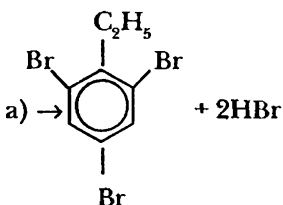
При пропускании 6,72 л ацетилена (н. у.) над раскаленным углем в качестве катализатора образуется вещество, горящее коптящим пламенем. Какое это вещество? Какова его масса, если выход продукта реакции составляет 75%.

*2-й уровень*

Какую массу бензолсульфокислоты можно получить при действии на бензол раствора серной кислоты объемом 150 мл с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95% (плотность раствора 1,83 г/мл)?

**Задание 3**

Восстановите левые части уравнений реакций.

*1-й уровень**2-й уровень*

**ЦЕЛИ УРОКА.** Дать понятие о генетической связи между классами органических соединений и генетическом ряде углеводов. Повторить, обобщить и систематизировать знания учащихся об этом типе веществ на основе сравнительной характеристики состава, строения и свойств основных классов углеводов. Развивать на химии этих соединений логические операции мышления.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** схемы, слайды, кодограммы по классификации и сравнительной характеристике углеводов.

### **I. Генетическая связь между различными классами углеводов**

Данный урок имеет цель сформировать у учащихся целостное представление об углеводах различных классов, продемонстрировать их генетическую взаимосвязь, подчеркнуть решающее влияние строения органического соединения на его химические свойства. Урок целесообразно провести в форме семинара, на котором учитель посредством беседы систематизирует и корректирует знания учащихся, устанавливает причинно-следственную связь в цепочке понятий

#### **СОСТАВ — СТРОЕНИЕ — СВОЙСТВА.**

Во вводной части урока учитель подчеркивает значение углеводов для современных отраслей промышленности, техники, повседневной жизни людей. Эти вещества, как в индивидуальном состоянии, так и в виде природных смесей (газ, нефть, уголь), служат сырьем для производства десятков тысяч более сложных органических соединений, несут в наши дома тепло и свет. Без них из обихода исчезли бы многие привычные вещи: изделия из пластмасс, резины, средства бытовой химии, косметика.

В чем же кроются причины многообразия углеводов? Отвечая на этот вопрос, школьники обращаются к понятиям гомологического ряда, изомерии, способности атома углерода соединяться друг с другом в длинные цепочки, образовывать кратные связи.

Повторить классификацию углеводов и генетическую связь между различными типами помогает схема, пример которой

представлен на рисунке 19. Она может быть заранее выполнена в виде плаката, слайда или пленки для кодоскопа.

## Углеводороды

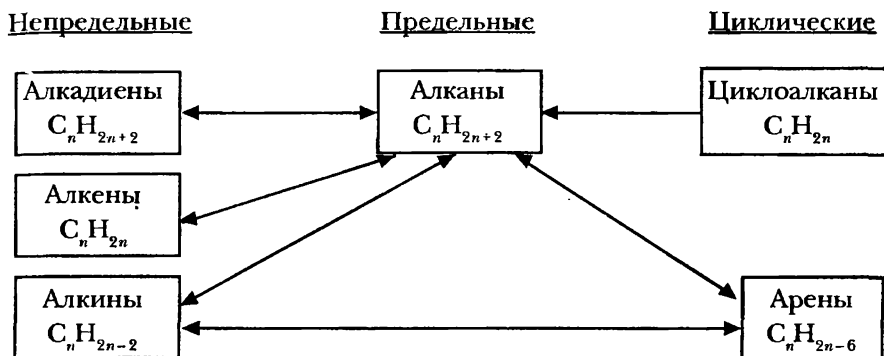


Рис. 19. Классификация и генетическая связь углеводородов

Учитель просит сформулировать отличительный признак каждой группы углеводородов. *Предельные* до предела насыщены атомами водорода, не содержат кратных связей или цикла; *непредельные* имеют хотя бы одну двойную или тройную связь между атомами углерода; *циклические* содержат замкнутую цепочку углеродных атомов.

Как отличаются углеводороды по составу? Гомологи различаются на одну или несколько групп  $\text{CH}_2$  (гомологическая разность), непредельные и циклические — меньшим числом водородных атомов по сравнению с углеродными. Отсюда следует первый важный вывод: **превратить углеводороды одного типа в другой можно с помощью присоединения или отщепления атомов водорода.** Этот метод пригоден для большинства переходов, однако не является универсальным. Стрелками на схеме связаны углеводороды, которые можно непосредственно превратить друг в друга одной реакцией. Для иллюстрации сказанного учитель предлагает осуществить несколько цепочек превращений (генетических переходов):

этан → этилен → ацетилен → бензол

бензол → циклогексан → *n*-гексан → пропен

метан → ацетилен → этилен → этан

2-метилбутан → 2-метилбутадиен-1,3 → 2-метилбутен-2

По возможности учитель повторяет мысль о взаимосвязи органических и неорганических веществ, живой и неживой природы. Например, метан можно получить из неорганического вещества карбида алюминия, ацетилен — из карбида кальция, смесь предельных углеводородов 6–12 атомами углерода получают из смеси СО и  $H_2$  (синтез-газ). С другой стороны, все углеводороды при сгорании образуют неорганические продукты.

## II. Взаимосвязь СОСТАВА — СТРОЕНИЯ — СВОЙСТВ углеводородов

Тесную взаимосвязь между этими понятиями учитель демонстрирует на примере. Учащиеся с места характеризуют предельные углеводороды по вопросам учителя.

- Общая формула алканов?  $C_nH_{2n+2}$
- Тип гибридизации атомов углерода?  $sp^3$ .
- Наиболее характерные химические свойства? Реакции замещения.

Представим, что состав алкана уменьшился на 2 атома водорода, формула его стала  $C_nH_{2n}$ . Такое изменение должно обязательно отразиться на строении молекулы. В углеводороде появляется либо двойная связь, либо цикл. В первом случае два атома в молекуле изменяют тип гибридизации, химические свойства резко изменяются. Какие реакции характерны для алкенов? (Присоединение, окисление, полимеризация). И для алкенов, и для циклоалканов появляется возможность пространственной (*цис-транс*-) изомерии. Химическое поведение циклоалканов в значительной мере зависит от размера цикла и может напоминать свойства как предельных, так и непредельных углеводородов.

Большинство педагогов для обобщения знаний о свойствах различных типов углеводородов использует табличную форму. Ее наглядность, эффективность, возможность проводить сравнения и аналогии проверена временем. Некоторые учителя предпочитают задавать выполнение таблицы в качестве домашнего задания для подготовки к уроку-обобщению, кто-то считает целесообразным ее заполнение на уроке совместно с учащимися. Наполнение таблицы как по вертикали, так и по горизонтали может быть различно. Мы считаем, что

Таблица 1. Сравнительная характеристика углеводородов

Общая формула	Алканы $C_n H_{2n+2}$	Алкены $C_n H_{2n}$	Алкины $C_n H_{2n-2}$	Циклоалканы $C_n H_{2n}$	Арены $C_n H_{2n-6}$
Нахождение в природе	Да	Нет	Нет	Да	Да
Тип гибридизации ключевых атомов углерода	$sp^3$	$sp^2$	$sp$	$sp^3$	$sp^2$
Отличительный признак	Все связи оди- нарные $C-C$	Есть одна двойная связь $C=C$	Есть тройная связь $C\equiv C$	Есть цикл	Бензольное кольцо
Тип ковалент- ной связи	$\sigma$ -связи	$\sigma$ - и $\pi$ -связи	$\sigma$ - и $\pi$ -связи	$\sigma$ -связи	$\sigma$ - и $\pi$ -связи
Характерные типы изомерии	Углеродного скелета	Углеродного скелета, поло- жения крат- ной связи. Гео- метрическая	Углеродного скелета, поло- жения крат- ной связи	Углеродного скелета (раз- мер цикла и положение за- местителей). Геометриче- ская	Углеродного скелета (замес- тителей и их взаимного по- ложения в цик- ле)

	Алканы	Алкены	Алкины	Циклоалканы	Арены
Типичные химические свойства	Радикальное замещение	Присоединение, замещение, полимеризация	Присоединение. Кислотные свойства $\equiv\text{C}-\text{H}$	В зависимости от размера цикла присоединение или замещение	Электрофильное замещение
Отношение к раствору $\text{KMnO}_4$	Не реагируют	Обесцвечивание	Обесцвечивание	Не реагируют	Окисление заместителей в цикле
Взаимодействие с галогенами	Радикальное замещение	Присоединение	Присоединение	Присоединение или радикальное замещение	Электрофильное (по кольцу) или радикальное (по боковой цепи) замещение
Каталитическое гидрирование	Нет	Да	Да	Да	Да

включение в нее алкадиенов излишне, поскольку они во многом родственны алкенам. Строки по горизонтали должны содержать информацию и по строению, и по химическим свойствам углеводов (табл. 1).

Учащиеся часто ошибаются, полагая, что все атомы углерода, например, в алкенах находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Поэтому учитель подчеркивает, что в третьей строке речь идет только об атомах, определяющих принадлежность вещества к тому или иному типу углеводов.

Строку, касающуюся взаимодействия с галогенами, учитель с учениками иллюстрируют уравнениями химических реакций с обязательным указанием условий их проведения. Важно, чтобы ребята запомнили: от условий реакции зависит как возможность ее осуществления (алканы не взаимодействуют с бромной водой, но при освещении реагируют с газообразным бромом), так и направление протекания (гомологи бензола на свету бромруются по боковой цепи, в присутствии катализатора — по кольцу).

В заключение урока целесообразно решить несколько задач на определение типа и формулы углеводорода по массовым долям элементов, продуктам сгорания или химическим свойствам.

### **Задание 1**

#### **1-й уровень**

Массовая доля углерода в алкане составляет 82,76%. Определите молекулярную формулу вещества, напишите структурные формулы его изомеров и назовите их.

#### **2-й уровень**

Массовая доля углерода в углеводороде составляет 85,7%, плотность его паров при нормальных условиях — 2,5 г/л. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров и назовите их по международной номенклатуре.

### **Задание 2**

#### **1-й уровень**

При сгорании некоторого количества углеводорода образовалось 5,6 л (н. у.) оксида углерода (IV) и 3,6 г воды. Определите формулу углеводорода, если плотность его паров по водороду равна 34.



### 2-й уровень

Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, если при полном сгорании его образца в кислороде образуется 11,2 л  $\text{CO}_2$  (н. у.) и 10,8 г водяных паров. Составьте структурную формулу изомера данного углеводорода с четвертичным атомом углерода и назовите его.

### Задание 3

#### 1-й уровень

Некоторый углеводород обесцвечивает водные растворы брома и перманганата калия, а при гидрохлорировании образует 2-хлорбутан. Определите формулу углеводорода, если известно, что он не имеет *цис-транс*-изомеров. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

#### 2-й уровень

Вещество **А** при пропускании над раскаленным углем образует смесь изомеров **Б** и **В**. При реакции бромирования вещества **Б** в присутствии катализатора  $\text{AlBr}_3$  образуется 3 изомерных монобромпроизводных (**Г**, **Д** и **Е**), аналогичная реакция с **В** дает один продукт **Ж**. Определите структурные формулы веществ **А–Ж**, составьте уравнения соответствующих реакций, если известно, что при реакции Кучерова из вещества **А** получается ацетон.

Тема «Углеводороды» традиционно завершается выполнением контрольной работы. В данном пособии предложены различные варианты ее проведения с учетом требования дифференцированного подхода к контролю и оценке знаний учащихся.

Первый комплект заданий ориентирован на развитие логики изложения материала, способности химически грамотно и последовательно выразить свои мысли. Ведь не секрет, что для ученика проще молча решить задачу, написать несколько уравнений химических реакций, чем «складно и гладко» рассказать у доски о строении или химических свойствах того или иного соединения или класса веществ. Вместе с тем ряд профильных вузов практикует прием вступительного экзамена по химии в устной форме или в виде солидной контрольной работы. Учащихся (профильных классов в особенности) необходимо готовить к такого рода экзаменационным испытаниям. Поэтому задания данного комплекта включают теоретический вопрос, цепочку превращений на знание способов получения, химических свойств и номенклатуры веществ, а также расчетную задачу с элементами изомерии.

Прогрессирующая тенденция к компьютеризации контроля знаний учащихся, постепенное введение единого тестового контроля при переходе от средней ступени образования к высшей школе стимулирует учителя сделать выбор в пользу второго комплекта заданий, выполненного в форме теста. Эта форма контроля имеет свои неоспоримые «плюсы», равно как и серьезные минусы, о чем немало копий на страницах методической литературы. Мы не беремся разрешить этот спор в пользу той или иной формы, поэтому предоставляем учителю право самостоятельного выбора.

Каждый комплект заданий, как обычно, дифференцирован на два уровня сложности и состоит из четырех вариантов заданий. Один из них учитель может использовать на уроке подготовки к контрольной работе. Учащиеся ориентируются в уровне сложности за-

даний, смогут заранее рассчитать время, необходимое для выполнения каждого из них.

Мы постарались разместить текст заданий на странице таким образом, чтобы их можно было легко ксерокопировать, а затем разрезать ксерокопии и с целью экономии времени раздать ребятам на контрольной работе.

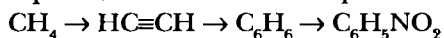
### Комплект I

#### 1-й уровень

#### Вариант I

1. Опишите способы получения и химические свойства предельных углеводов.

2. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



3. Какой объем воздуха, содержащего 21% кислорода, потребуется для полного сжигания 11,2 г смеси изомерных бутенов? Напишите структурные формулы всех возможных изомеров бутена и назовите их по международной номенклатуре.

#### Вариант II

1. Охарактеризуйте химические свойства этиленовых углеводов.

2. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.

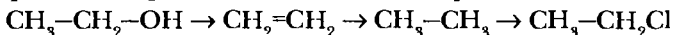


3. При взаимодействии 4,6 г толуола с избытком брома в присутствии катализатора получили 5,3 г *n*-бромтолуола. Определите массовую долю выхода указанного продукта реакции. Какой изомер *n*-бромтолуола может также получиться при этом? Напишите его структурную формулу.

#### Вариант III

1. Укажите: а) способы получения ацетилена; б) особенности реакций присоединения по тройной углерод-углеродной связи.

2. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.

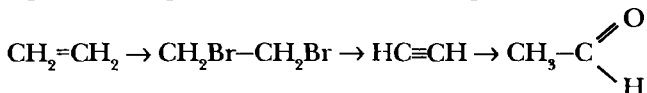


3. Массовая доля углерода в предельном углеводороде составляет 83,33%. Составьте структурные формулы всех изомеров данного углеводорода и назовите их.

### Вариант IV

1. Запишите уравнение реакции, с помощью которого из *n*-гексана можно получить бензол? Охарактеризуйте химические свойства бензола.

2. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



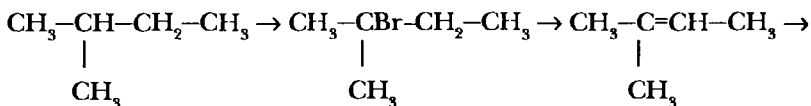
3. При сжигании углеводорода, плотность паров которого по водороду равна 28, образовалось 8,96 л углекислого газа (н. у.) и 7,2 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода и составьте структурные формулы всех его изомеров, если известно, что он содержит двойную связь.

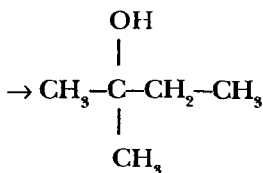
### 2-й уровень

### Вариант I

1. Опишите: а) особенности реакций присоединения диеновых углеводородов и полимеризации диенов; б) натуральный и синтетические каучуки.

2. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



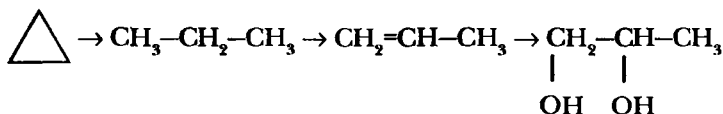


3. При гидробромировании 5,6 г этиленового углеводорода образовалось 13,5 г бромпроизводного. Определите структурную формулу исходного алкена, если известно, что продукт реакции содержит бром у третичного углеродного атома. Имеет ли данный алкен геометрические изомеры?

### Вариант II

1. Охарактеризуйте: а) химические свойства гомологов бензола; б) взаимное влияние атомов в молекулах органических веществ на примере толуола.

2. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.

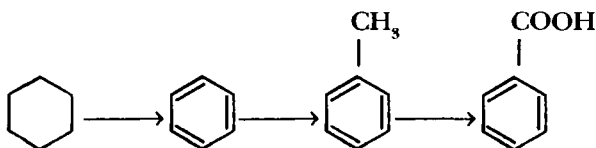


3. Смесь пяти изомерных углеводородов имеет массу 21,5 г и при нормальных условиях занимает объем 5,6 л. Напишите структурные формулы всех изомеров и назовите их по международной номенклатуре.

### Вариант III

1. Охарактеризуйте электронное и пространственное строение молекулы этилена. Приведите не менее четырех способов получения этого углеводорода.

2. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.

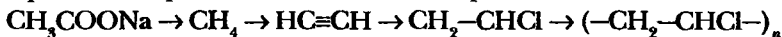


3. Смесь газообразного углеводорода состава  $C_4H_{10}$  и хлора при н. у. занимает объем 10,08 л, причем  $2/3$  этого объема приходится на долю хлора. Определите состав и массу хлорпроизводного, которое можно получить при действии света на данную смесь. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров продукта реакции и назовите их.

#### Вариант IV

1. Опишите электронное и пространственное строение молекулы ацетилена. Напишите уравнения реакций ацетилена с бромом (2 моль), водой в условиях реакции Кучерова, аммиачным раствором оксида серебра, кислородом; димеризации и тримеризации ацетилена.

2. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



3. Ароматический углеводород массой 42,4 г, содержащий 90,566% углерода, подвергли каталитическому бромированию. Рассчитайте массу полученного монобромпроизводного, если его выход составил 82% от теоретически возможного. Какой из четырех изомерных аренов был взят в реакцию, если в реакции получается единственный продукт бромирования. Ответ поясните.

#### Комплект 2

1-й уровень

#### Вариант I

I. Вещества с общей формулой  $C_nH_{2n}$  относятся к классу

- 1) алканов      2) алкенов      3) алкинов      4) аренов

II. Гомологами являются

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| 1) метан и хлорметан | 2) этен и пропен   |
| 3) этилен и ацетилен | 4) бензол и гексан |

III.  $\pi$ -связь отсутствует в молекуле

- |          |          |          |                  |
|----------|----------|----------|------------------|
| 1) этана | 2) этена | 3) этина | 4) бутадиена-1,3 |
|----------|----------|----------|------------------|

IV. Формула алкана

- |             |                |                   |             |
|-------------|----------------|-------------------|-------------|
| 1) $C_2H_4$ | 2) $C_8H_{16}$ | 3) $C_{12}H_{26}$ | 4) $C_6H_6$ |
|-------------|----------------|-------------------|-------------|

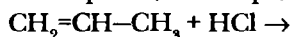
V. Вещество, из которого получают ацетилен

- |                   |                      |
|-------------------|----------------------|
| 1) карбид кальция | 2) карбонат кальция  |
| 3) углерод        | 4) гидроксид кальция |

VI. Для алканов характерна изомерия

- 1) положения функциональной группы
- 2) углеродного скелета
- 3) положения кратной связи
- 4) геометрическая

VII. Допишите уравнение реакции и определите ее тип



- |                    |                           |
|--------------------|---------------------------|
| 1) галогенирование | 2) гидрогалогенирование   |
| 3) гидрирование    | 4) дегидрогалогенирование |

VIII. Четыре атома углерода в молекуле содержит

- |                 |                |
|-----------------|----------------|
| 1) пентан       | 2) пропин      |
| 3) бутадиен-1,3 | 4) циклогексан |

IX. Природный газ содержит главным образом

- |            |           |
|------------|-----------|
| 1) водород | 2) пропан |
| 3) бутан   | 4) метан  |

X. Для полного сгорания 10 л этана потребуется кислород  
объемом

- |         |         |         |         |
|---------|---------|---------|---------|
| 1) 25 л | 2) 30 л | 3) 35 л | 4) 40 л |
|---------|---------|---------|---------|

## Вариант II

I. Вещества с общей формулой  $C_nH_{2n-2}$  относятся к классу

- 1) алканов      2) алкенов      3) алкинов      4) аренов

II. Гомологами являются

- 1)  $C_2H_2$  и  $C_3H_4$                       2)  $C_2H_6$  и  $C_2H_4$   
3)  $C_6H_6$  и  $C_6H_{14}$                       4)  $CH_3Cl$  и  $CH_2Cl_2$

III. Атомы углерода в состоянии  $sp$ -гибридизации имеются в молекуле

- 1) этана      2) этена      3) этина      4) толуола

IV. Укажите формулу алкена

- 1)  $C_2H_4$                       2)  $C_8H_{18}$                       3)  $C_2H_2$                       4)  $C_6H_6$

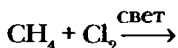
V. По реакции Кучерова из ацетилена получается

- 1) уксусный альдегид                      2) уксусная кислота  
3) бензол                                      4) этан

VI. Геометрическая изомерия характерна для

- 1) алканов      2) алкенов      3) алкинов      4) аренов

VII. Допишите уравнение реакции и определите ее тип:



- 1) галогенирование                      2) гидрогалогенирование  
3) гидрирование                              4) дегалогенирование

VIII. Ароматическое кольцо содержится в молекуле

- 1) гексана                                      2) циклогексана  
3) гексена                                      4) 1,4-диметилбензола

IX. В реакцию полимеризации вступает

- 1) пропан                                      2) толуол  
3) изопропен                                      4) 1,2-дихлорэтан



Х. Ацетилен количеством вещества 1 моль может присоединить водород объемом (н. у.)

- 1) 11,2 л      2) 22,4 л      3) 33,6 л      4) 44,8 л

### Вариант III

I. Вещества с общей формулой  $C_nH_{2n-6}$  относятся к классу

- 1) алканов      2) алкенов      3) алкинов      4) аренов

II. Гомологами являются

- 1)  $C_3H_4$  и  $C_4H_8$       2)  $CH_4$  и  $C_3H_8$   
3)  $C_6H_6$  и  $C_7H_{14}$       4)  $C_2H_2$  и  $C_6H_6$

III. Цикл имеется в молекуле

- 1) бутана      2) пентена      3) ацетилена      4) бензола

IV. Укажите формулу ароматического углеводорода

- 1)  $C_2H_6$       2)  $C_8H_{16}$       3)  $C_{12}H_{26}$       4)  $C_7H_8$

V. Реакция полимеризации возможна для

- 1) бутана      2) бутадиена-1,3  
3) хлорэтана      4) этилбензола

VI. *Цис*- и *транс*-бутен-2 являются примерами изомерии

- 1) положения функциональной группы  
2) углеродного скелета  
3) положения кратной связи  
4) геометрической

VII. Допишите уравнение реакции и определите ее тип



- 1) галогенирование      2) гидрогалогенирование  
3) гидрирование      4) дегидрогалогенирование

VIII. Атомы углерода в  $sp^2$ -гибридном состоянии содержатся в молекуле

- 1) аренов      2) алкинов      3) циклоалканов      4) алканов

IX. Промышленным процессом переработки нефти является

- |                 |               |
|-----------------|---------------|
| 1) ректификация | 2) электролиз |
| 3) коксование   | 4) конверсия  |

X. При взаимодействии 5 л этилена с 5 л водорода при 100%-ном выходе получается этан, объем которого в тех же условиях

- |        |        |         |         |
|--------|--------|---------|---------|
| 1) 1 л | 2) 5 л | 3) 10 л | 4) 25 л |
|--------|--------|---------|---------|

#### Вариант IV

I. Вещества с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$  относятся к классу

- |            |            |            |           |
|------------|------------|------------|-----------|
| 1) алканов | 2) алкенов | 3) алкинов | 4) аренов |
|------------|------------|------------|-----------|

II. Изомерами являются

- 1)  $CH_3-CH_3$  и  $CH_3-CH_2Cl$
- 2)  $CH_3-CH=CH_2$  и  $CH_2=CH-CH_3$
- 3)  $C_5H_{12}$  и  $C_6H_{14}$
- 4)  $HC\equiv C-CH_2-CH_3$  и  $CH_3-C\equiv C-CH_3$

III. Двойная связь имеется в молекулах

- |                 |            |            |            |
|-----------------|------------|------------|------------|
| 1) циклоалканов | 2) алкенов | 3) алкинов | 4) алканов |
|-----------------|------------|------------|------------|

IV. Укажите формулу ацетиленового углеводорода

- |             |                |                   |             |
|-------------|----------------|-------------------|-------------|
| 1) $C_2H_6$ | 2) $C_8H_{14}$ | 3) $C_{12}H_{24}$ | 4) $C_6H_6$ |
|-------------|----------------|-------------------|-------------|

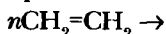
V. Для алканов характерны реакции

- |                  |                  |
|------------------|------------------|
| 1) полимеризации | 2) присоединения |
| 3) замещения     | 4) гидролиза     |

VI. Вещество обесцвечивает водный раствор перманганата калия. Это вещество

- |           |                     |
|-----------|---------------------|
| 1) гексан | 2) 2,3-диметилбутан |
| 3) пропен | 4) толуол           |

VII. Допишите уравнение реакции и определите ее тип



- |                  |                  |
|------------------|------------------|
| 1) присоединение | 2) замещение     |
| 3) конденсация   | 4) полимеризация |

VIII. Атомы углерода в этилене находятся в состоянии гибридизации

- 1)  $sp$                       2)  $sp^3$                       3)  $sp^2$                       4)  $sp^4$

IX. Бутадиен-1,3 содержит

- 1) одну двойную связь                      2) две двойные связи  
3) одну тройную связь                      4) две тройные связи

X. Пропен количеством вещества 1 моль может присоединить бром в количестве

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

2-й уровень

**Вариант I**

I. Определите углеводород, выпадающий из данного ряда

- 1)  $C_7H_8$                       2)  $C_6H_6$                       3)  $C_8H_{10}$                       4)  $C_5H_4$

II. Гомологами пентана являются

- 1)  $C_3H_8$                       2)  $C_2H_4$                       3)  $C_6H_6$                       4)  $C_7H_{12}$

III. Третичный атом углерода имеется в молекуле

- 1) этана                      2) 2,2-диметилпропана  
3) 2-метилпропана                      4) пропана

IV. Укажите формулу диенового углеводорода

- 1)  $C_2H_6$                       2)  $C_8H_{14}$                       3)  $C_{12}H_{26}$                       4)  $C_6H_6$

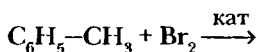
V. Слабые кислотные свойства проявляют

- 1) алканы                      2) алкены                      3) алкины                      4) арены

VI. Цис-транс-изомеры имеет

- 1) этен                      2) пентен-2  
3) 2-метилпентен-2                      4) пентен-1

VII. Допишите уравнение реакции и определите ее тип



- |              |                  |
|--------------|------------------|
| 1) обмен     | 2) присоединение |
| 3) окисление | 4) замещение     |

VIII. Атомы углерода в *sp*-гибридном состоянии содержатся в молекуле

- |           |            |               |            |
|-----------|------------|---------------|------------|
| 1) аренов | 2) алкинов | 3) альдегидов | 4) алканов |
|-----------|------------|---------------|------------|

IX. Промышленным процессом переработки каменного угля является

- |                 |               |
|-----------------|---------------|
| 1) ректификация | 2) электролиз |
| 3) коксование   | 4) крекинг    |

X. При хлорировании 22,4 л метана (н. у. ) можно получить хлорметан массой

- |           |         |           |           |
|-----------|---------|-----------|-----------|
| 1) 50,5 г | 2) 84 г | 3) 35,5 г | 4) 22,4 г |
|-----------|---------|-----------|-----------|

### Вариант II

I. Число атомов водорода в 2 раза больше числа углеродных атомов в молекулах

- |               |                 |
|---------------|-----------------|
| 1) алканов    | 2) циклоалканов |
| 3) алкадиенов | 4) аренов       |

II. 2,3-диметилбутан имеет молекулярную формулу

- |                |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1) $C_4H_{10}$ | 2) $C_5H_{12}$ | 3) $C_6H_{14}$ | 4) $C_7H_{16}$ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|

III. Цикл отсутствует в молекуле

- |            |                |
|------------|----------------|
| 1) бутана  | 2) циклобутана |
| 3) бензола | 4) кумола      |

IV. Пентен-2 можно получить нагреванием со спиртовым раствором щелочи

- |                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| 1) 2,3-дибромпентана | 2) 1-бромпентана    |
| 3) 3-бромпентана     | 4) бромциклопентана |

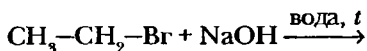
V. Реакция дегидратации возможна для

- |              |                  |
|--------------|------------------|
| 1) бутана    | 2) бутадиена-1,3 |
| 3) хлорэтена | 4) этанола       |

VI. Алкана, у которого нет изомеров

- 1) пропан      2) бутан      3) гексан      4) пентан

VII. Допишите уравнение реакции и определите ее тип:



- 1) галогенирование      2) гидрогалогенирование  
3) гидролиз      4) дегидрогалогенирование

VIII. Все атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии в

- 1) аренах      2) циклоалканах  
3) алкенах      4) алкинах

IX. Основную часть природного газа составляют углеводороды

- 1) предельные      2) этиленовые  
3) ацетиленовые      4) ароматические

X. Для получения 22,4 л ацетилена (н. у.) потребуется карбид кальция массой

- 1) 32 г      2) 96 г      3) 50 г      4) 64 г

### Вариант III

I. *Цис*-3,4,5-триметилгексен-3 имеет молекулярную формулу

- 1)  $\text{C}_9\text{H}_{20}$       2)  $\text{C}_6\text{H}_{12}$       3)  $\text{C}_9\text{H}_{18}$       4)  $\text{C}_9\text{H}_{16}$

II. Гомологом 2-метил-3-этилпентана является

- 1) 2-метил-3-этилпентен-2      2) метан  
3) пентин-1      4) циклопентан

III. Геометрическая изомерия возможна для

- 1) бутана      2) циклобутана  
3) бензола      4) пентена-2

IV. Четвертичный атом углерода имеется в молекуле

- 1) 2-метилбутана      2) 3,3-диметилпентана  
3) метана      4) циклобутана

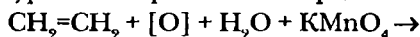
V. Метан можно получить из

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| 1) карбоната кальция | 2) карбида кальция |
| 3) карбида алюминия  | 4) оксида алюминия |

VI. Наиболее коптящим пламенем горит

- |             |           |
|-------------|-----------|
| 1) ацетилен | 2) этилен |
| 3) метан    | 4) этан   |

VII. Допишите уравнение реакции и определите ее тип



- |                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| 1) гидратация   | 2) окисление      |
| 3) гидрирование | 4) восстановление |

VIII. Атомы углерода в  $sp^2$ -гибридном состоянии имеются в молекуле

- |            |                 |
|------------|-----------------|
| 1) пентена | 2) пентана      |
| 3) пентина | 4) циклопентана |

IX. Природный каучук по химическому строению представляет собой

- |                 |                              |
|-----------------|------------------------------|
| 1) полибутадиен | 2) <i>транс</i> -полиизопрен |
| 3) полипропилен | 4) <i>цис</i> -полиизопрен   |

X. Из 7,8 г бензола получено 8,61 г нитробензола. Выход продукта реакции составил

- |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|
| 1) 70% | 2) 65% | 3) 80% | 4) 78% |
|--------|--------|--------|--------|

#### Вариант IV

I. Найдите углеводород, выпадающий из общего ряда

- |                           |                           |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1) $\text{C}_3\text{H}_4$ | 2) $\text{C}_2\text{H}_2$ | 3) $\text{C}_4\text{H}_8$ | 4) $\text{C}_5\text{H}_8$ |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|

II. 2,2,4-триметилпентан имеет молекулярную формулу

- |                              |                              |                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1) $\text{C}_8\text{H}_{18}$ | 2) $\text{C}_5\text{H}_{12}$ | 3) $\text{C}_6\text{H}_{14}$ | 4) $\text{C}_7\text{H}_{16}$ |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|

III. Найдите формулу радикала

- |                           |                           |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1) $\text{C}_2\text{H}_2$ | 2) $\text{C}_2\text{H}_6$ | 3) $\text{C}_2\text{H}_4$ | 4) $\text{C}_2\text{H}_3$ |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|

IV. Изомером бутина-1 является

- |                 |                  |
|-----------------|------------------|
| 1) бутан        | 2) циклобутан    |
| 3) бутадиен-1,3 | 4) 2-метилпропен |

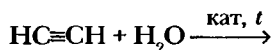
V. Какой тип реакций характерен для аренов

- |                  |                   |
|------------------|-------------------|
| 1) замещение     | 2) присоединение  |
| 3) полимеризация | 4) элиминирование |

VI. По реакции Вюрца 2,3-диметилбутан можно получить из

- |                  |                     |
|------------------|---------------------|
| 1) 2-бромпропана | 2) бромэтана        |
| 3) 1-бромпропана | 4) 2,3-дибромбутана |

VII. Допишите уравнение реакции и определите ее тип



- |               |                 |
|---------------|-----------------|
| 1) окисление  | 2) гидрирование |
| 3) гидратация | 4) димеризация  |

VIII. Числовое значение валентного угла между двумя  $sp^2$ -гибридными орбиталями составляет

- |                    |                |               |                |
|--------------------|----------------|---------------|----------------|
| 1) $109^\circ 28'$ | 2) $120^\circ$ | 3) $90^\circ$ | 4) $180^\circ$ |
|--------------------|----------------|---------------|----------------|

IX. Укажите лишнее название класса углеводородов

- |               |               |
|---------------|---------------|
| 1) предельные | 2) насыщенные |
| 3) алканы     | 4) олефины    |

X. Массовая доля углерода в углеводороде составляет 92,3%. Его формула

- |                              |                           |                           |                           |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1) $\text{C}_8\text{H}_{18}$ | 2) $\text{C}_3\text{H}_4$ | 3) $\text{C}_7\text{H}_8$ | 4) $\text{C}_6\text{H}_6$ |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|

## СТРОЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЯ СПИРТОВ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть строение, гомологические ряды спиртов различных типов и, в первую очередь, алканов. Познакомить учащихся с основами номенклатуры спиртов и типами изомерии у них. Дать понятие о межмолекулярной водородной связи и познакомить учащихся с физическими свойствами спиртов.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** модели молекул Стюарта — Бриглеба, вода, образцы спиртов, пробирка, термометр.

### I. Вводная часть урока

Учащимся уже известно, что помимо углерода и водорода в состав органических соединений могут входить атомы кислорода, азота, серы, фосфора и некоторых других элементов. Эти элементы называются **органогенами** (т. е. рождающими органические вещества). Понятно, подчеркивает учитель, что если соединение состоит из трех элементов — углерода, водорода и кислорода, то оно называется кислородсодержащим.

Простейшими кислородсодержащими органическими веществами являются спирты. Учитель спрашивает, помнят ли ребята, как выглядит *функциональная группа* спиртов и как она называется? Учащиеся безошибочно называют ее: это **гидроксильная группа** —ОН, а затем сами дают определение понятия «спирт».

Прежде чем приступить к изложению «сухого» материала по классификации спиртов, учитель может сделать «лирическое отступление», дав краткое сообщение, по истории знакомства человечества с этим классом органических веществ.

Еще в IV в. до н. э. люди умели приготавливать напитки, содержащие этиловый спирт. Вино получали сбраживанием фруктовых и ягодных соков. Однако выделять из него дурманящий компонент



научились значительно позже. В XI в. алхимики обнаружили, что при нагревании вина образуются пары летучего вещества, которые при охлаждении конденсируются в бесцветную жидкость со жгучим вкусом. В средние века *винный* спирт считался одним из сильнейших лекарственных средств, одно из первых его названий — *aqua vitae* — «жизненная вода».

В соответствии с современными воззрениями, этиловый спирт относится к *ксенобиотикам* — веществам, которые не содержатся в человеческом организме, но влияют на его жизнедеятельность. Ксенобиотики можно разделить на три группы:

- питательные вещества, которые обеспечивают организм энергией;
- лекарственные средства, влияющие на наше самочувствие, воздействуя на биохимические процессы в организме;
- яды — вещества, нарушающие естественные биологические процессы, вызывая нарушения в работе организма или смерть.

Этиловый спирт можно одновременно отнести ко всем трем группам. Это зависит от количества вещества, поступившего в организм, от состояния здоровья. Потребления алкоголя в средние века было не просто дурной привычкой, за счет этанола организм получал около 25% энергии! Это не в последнюю очередь объясняется тем, что обычным напитком в те времена было пиво, которое и до сих пор нередко называют «жидким хлебом». Известно дезинфицирующее и антибактериальное действие этанола, его влияние на поведение человека. Но чрезмерное его употребление вызывает нарушение психики, разрушение внутренних органов и даже смерть.

Впервые в XV в. слово *алкоголь* применил к этиловому спирту знаменитый немецкий врач и естествоиспытатель, основатель иатрохимии Теофраст Парацельс. В дословном переводе с арабского *al-kuhl* означает *тонкий порошок*. Только в XVIII в. А. Лавуазье установил, что в состав этилового спирта входят углерод, водород и кислород, а молекулярную формулу  $C_2H_6O$  определил в 1833 г. Й. Я. Берцелиус.

Вторым «алкоголем», открытым химиками, стал метиловый спирт. Его в 1834 г. получили Жан Батист Дюма и Эжен Мелькьор Пелиго нагреванием древесных опилок и конденсацией образующихся паров. Именно поэтому метиловый спирт называют *древесным*. Дюма и Пелиго сопоставили состав и свойства винного и древесного

спиртов, заложив тем самым первые представления об этом классе соединений. Берцелиус предложил распространить термин *алкоголи* на все подобные вещества.

## II. Классификация спиртов

Для облегчения восприятия материала учитель может четко выделить признаки, по которым проводится классификация спиртов: тип углеводородного радикала; число гидроксильных групп; тип атома углерода, связанного с гидроксилом. Для большей наглядности классификация представлена в виде схемы (схема 1). При объяснении схемы учитель делает необходимые комментарии.

### 1. Классификация по типу углеводородного радикала.

В общеобразовательных классах учитель напоминает ребятам, что гидроксильная группа не может располагаться у атома углерода, связанного двойной или тройной углерод-углеродной связью. В профильных классах учащиеся формулируют это положение как правило Эльтекова и вспоминают изомеризацию винилового спирта в уксусный альдегид.

Может ли гидроксильная группа быть непосредственно связана с ароматическим кольцом? Да, но такие спирты принято называть фенолами и их рассматривают как самостоятельный класс веществ.

### 2. Классификация по числу гидроксильных групп в молекуле.

Многоатомные спирты тоже имеют свою особенность: две и более гидроксильные группы не «уживаются» при одном атоме углерода. Для базового уровня констатации факта достаточно. Для профильного учитель изображает на доске, как геминальный диол теряет воду, превращаясь в карбонильное соединение.

### 3. Классификация спиртов по типу углеродного атома, связанного с гидроксильной группой.

Прежде всего, учитель просит ребят сказать, какие атомы углерода называются первичными, вторичными, третичными и четвертичными. Отсюда и принцип классификации: если группа  $-OH$  связана с первичным атомом углерода, спирт называется первичным и т. д. А вот четвертичные спирты не существуют. Почему?

### III. Изомерия и номенклатура спиртов

Для изучения этого вопроса учитель использует схему (см. схему 1). Родоначальником гомологического ряда спиртов является метанол. У него и второго гомолога — этанола — изомеров нет. Изомерия алканолов начинается с третьего представителя гомологического ряда. Ребята отыскивают в схеме формулы изомерных пропанолов и усваивают, как строятся их названия. Учитель подчеркивает, что в спиртах впервые встретился новый тип изомерии — *изомерия положения функциональной группы*.

Правила номенклатуры закрепляются на названиях изомерных бутанолов, все формулы которых представлены в последней колонке схемы. Какой второй тип изомерии характерен для алканолов? Это хорошо знакомая изомерия углеродного скелета. Будет нелишним вывести общую формулу предельных одноатомных спиртов. Обычно это не представляет особого труда и ребята предлагают для обоих вариантов:  $C_nH_{2n+2}O$  и  $C_nH_{2n+1}OH$  или  $RCOOH$ .

С помощью той же схемы можно закрепить номенклатуру многоатомных и непредельных спиртов.

Чаще всего ребятам очень не нравятся корявые названия типа «пропен-2-ол-1». Да и учителю порой непросто разобраться в хитросплетениях женевских или льевских дополнений и уточнений к номенклатуре ИЮПАК. Но нет худа без добра: в ответ на ребячий скепсис учитель настоятельно советует: «Для распространенных соединений простого строения полезно запомнить тривиальные названия!»

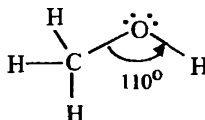
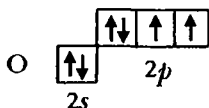
### IV. Особенности электронного строения гидроксильной группы

Физические и химические свойства спиртов определяются наличием функциональной гидроксильной группы, распределением электронной плотности в молекуле. Поэтому учащимся профильных классов необходимо иметь представление об электронном строении этого класса соединений.

Учитель просит кого-либо из ребят рассказать о строении внешнего электронного уровня атома кислорода. Главная информация, которую получает учитель, заключается в том, что атом кислоро-

Схема 1.	По типу углеводородного радикала	Классификация спиртов	По числу гидроксильных групп
	По типу атома углерода, связанного с —ОН группой		
пределы	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{ОН} \end{array}$ пропанол-2 (изопропиловый спирт)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ОН}$ пропанол-1 (н-пропиловый спирт)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ОН}$ бутанол-1 (н-бутиловый спирт)
непределы	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ОН} \\ \text{пропен-2-ол-1} \\ \text{НС}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{ОН} \\ \text{пропин-2-ол-1} \end{array}$ (аллиловый спирт) (пропаргиловый спирт)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{ОН} \quad \text{ОН} \end{array}$ этандиол-1,2 (этиленгликоль)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ОН} \\   \\ \text{ОН} \end{array}$ 2-метилпропанол-1 (изопропиловый спирт)
ароматические	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{ОН} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ фенолметанол (бензиловый спирт)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{ОН} \\   \quad   \quad   \\ \text{ОН} \quad \text{ОН} \quad \text{ОН} \end{array}$ пропантриол-1,2,3 (глицерин)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{ОН} \quad \text{ОН} \end{array}$ 2-метилпропанол-2 (третичный бутиловый спирт)

да в невозбужденном состоянии имеет электронную формулу внешнего энергетического уровня  $2s^2 2p^4$ . Из шести электронов два являются неспаренными, для завершения уровня до устойчивого октета атому не хватает двух электронов.



За счет двух неспаренных электронов кислород образует две ковалентные полярные  $\sigma$ -связи с соседними атомами углерода и водорода.

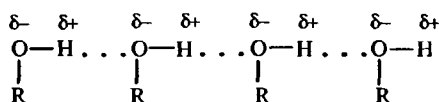
Далее учитель обыгрывает проблемную ситуацию. Как расположены в пространстве оси  $p$ -орбиталей? Они взаимно перпендикулярны. Какова должна быть величина валентного угла  $\angle\text{COH}$ ? Она должна быть близка к  $90^\circ$ . Однако с помощью физических методов анализа доказано, что валентный угол между связями  $\text{O}-\text{C}$  и  $\text{O}-\text{H}$  составляет  $110^\circ$ . Что напоминает ребятам это число? Какое предположение можно сделать, исходя из этого? Как правило, класс находит верный ответ. Учитель не скупится на похвалу и подводит итог.

Атом кислорода в спиртах находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. За счет двух неспаренных электронов на  $sp^3$ -орбиталях он образует две ковалентные полярные связи с атомами водорода и углерода. Величина валентного угла связи  $\angle\text{COH}$  близка к тетраэдрическому ( $110^\circ$ ), гидроксильная группа имеет уголковую форму. На двух других  $sp^3$ -орбиталях кислород содержит две неподеленные пары электронов. За счет высокой электроотрицательности и наличия двух электронных пар на атоме кислорода сосредоточен частичный отрицательный заряд. Атомы углерода и водорода обеднены электронной плотностью и имеют частичный положительный заряд. Таким образом, алифатические спирты представляют собой полярные соединения.

## V. Физические свойства спиртов

Учитель делает акцент на том, как тесно взаимосвязаны строение вещества и его свойства, в том числе физические. Благодаря полярности гидроксильной группы и наличию в ней электронодефи-

цитного атома водорода, между молекулами спирта возникают особые межмолекулярные связи, называемые водородными.



Учащиеся профильных классов погружаются в проблему чуть глубже. Природа водородной связи двойка. С одной стороны, это электростатическое взаимодействие между атомом с избыточной электронной плотностью и электронодефицитным атомом. В качестве первого выступают самые электроотрицательные элементы: фтор, кислород, азот, реже — хлор или сера. А вот атомом с частичным положительным зарядом может быть только водород, отсюда и название связи — водородная. Почему? Это объясняется не только электростатической, но и частично ковалентной природой водородной связи.  $s$ -Орбиталь атома водорода в спирте почти лишена электронной плотности, вакантна. Атом же кислорода имеет  $sp^3$ -орбиталь с неподеленной электронной парой. В незначительной степени эти орбитали могут перекрываться, придавая водородной связи некоторый донорно-акцепторный характер. На такое перекрывание не способен ни один другой атом, кроме водорода, поскольку у него отсутствуют внутренние электронные оболочки.

Как наличие межмолекулярных водородных связей сказывается на физических свойствах спиртов? Во-первых, их молекулы значительно сильнее ассоциированы между собой по сравнению, например, с углеводородами, поэтому в гомологических рядах спиртов нет газообразных веществ. Во-вторых, водородные связи могут образовываться между молекулами спирта и растворителя, например воды. Это обуславливает растворимость спиртов в воде. Учитель демонстрирует растворимость в воде этилового спирта, но, чтобы сомнений в том, что обе жидкости разные (а не вода), в пробирку, где смешивает равные объемы этанола и воды, он помещает термометр. При смешении 5 мл каждой жидкости температура повышается до 32 °С. Это свидетельствует о том, что образование водородных связей между молекулами воды и спирта — энергетически выгодный процесс. Как называются процессы, протекающие с выделением тепла? Растворение каких веществ также сопровождается большим выделением тепла?

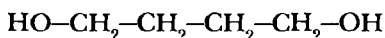
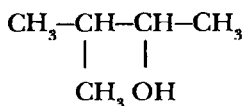
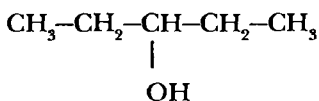
Смешение этилового спирта с водой — богатый материал для внеклассной работы учителя. На заседании химического кружка или факультатива учитель может рассказать сам или послушать сообщения ребят о гидратной теории растворов Д. И. Менделеева.

Если позволит время, учитель объясняет учащимся профильных классов сущность явления контракции. Водородные связи между молекулами спирта и воды настолько велики, что происходит уменьшение суммарного объема раствора при смешении двух жидкостей, «сжатие» его (от латинского *contractio* — сжимание). Если смешать 500 мл этанола и 500 мл воды, то объем полученного раствора составит не 1000, а всего 930 мл. Поэтому при решении соответствующих задач никогда нельзя находить общий объем раствора суммированием объемов его компонентов.

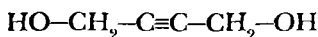
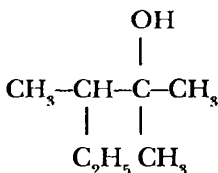
Водородные связи по сравнению с ионными или ковалентными значительно более слабые, при каких-либо воздействиях на вещество (например, при нагревании) они разрываются в первую очередь.

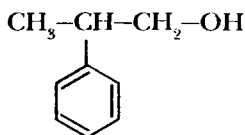
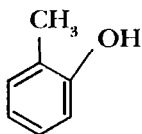
**Задание 1.** Назовите следующие вещества по международной номенклатуре.

*1-й уровень*



*2-й уровень*





**Задание 2.** Напишите структурные формулы двух изомеров и двух гомологов предложенного спирта. Назовите вещества.

*1-й уровень.* Бутанол-1.

*2-й уровень.* 2,3-диметилбутанол-1.

### **Задание 3**

*1-й уровень.* Составьте структурные формулы всех изомерных спиртов состава  $C_5H_{11}OH$  и назовите их по международной номенклатуре.

*2-й уровень.* Немецкий химик Герман Копп в 1842 г. установил, что в гомологическом ряду алканолов температура кипения спиртов нормального строения с положением гидроксильной группы при  $C_1$  увеличивается на  $20^\circ C$  на каждую  $-CH_2-$  группу. Вычислите примерные температуры кипения пропанола-1, бутанола-1, пентанола-1 и гексанола-1, если температура кипения этилового спирта равна  $78^\circ C$ . Объясните, почему спирты с разветвленным углеродным скелетом имеют меньшую температуру кипения, чем изомеры нормального строения.



## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

**ЦЕЛИ УРОКА.** На основе анализа строения молекул спиртов спрогнозировать их свойства, которые затем рассмотреть в плане общего (характерные свойства спиртов), особенного (свойства многоатомных спиртов). Доказать верность прогнозов в ходе выполнения химического эксперимента.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** этанол, изопропанол (или жидкость для растяжки обуви ИПС), изомерные бутиловые спирты, натрий,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц. и 15%-ный раствор), растворы  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (5%),  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ , медная проволока, автомобильный антифриз (тосол), глицерин.

### **I. Общая характеристика реакционной способности спиртов**

Достаточно серьезная вводная часть курса органической химии позволяет учителю совместно с учащимися прогнозировать основные реакционные центры и химические свойства органических веществ, содержащих различные функциональные группы. Однако такое углубление оправданно только в классах профильного типа. В общеобразовательном классе учитель может сразу обратиться к схеме, обобщающей химические свойства предельных одноатомных спиртов (рис. 20). Дальнейшее изложение материала, сопровождающееся демонстрационным экспериментом, удобно проводить в соответствии с этой примерной схемой.

Проверку домашнего задания в профильном классе учитель заканчивает вопросом об электронном строении спиртов. Анализируя распределение электронной плотности вблизи функциональной группы, учащиеся с помощью учителя находят наиболее реакционноспособные атомы, определяют тип реакции с их участием и указывают химические связи, которые при этом будут разрываться.

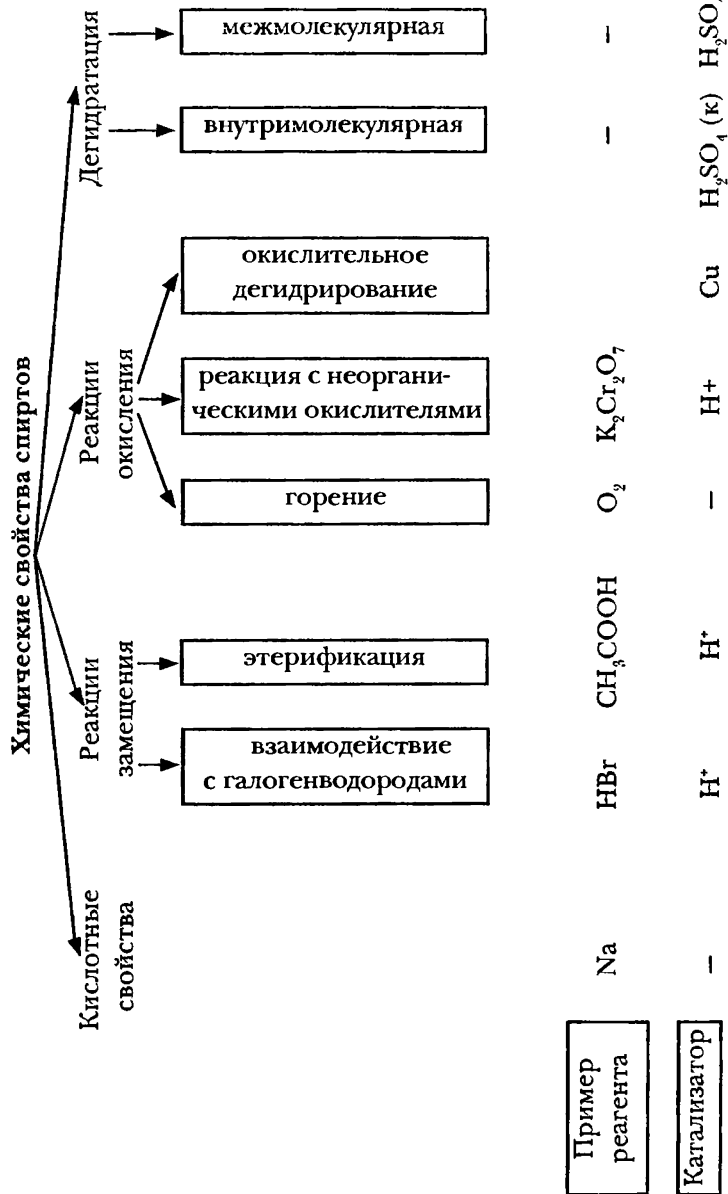
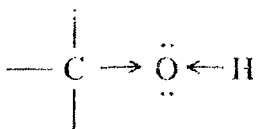


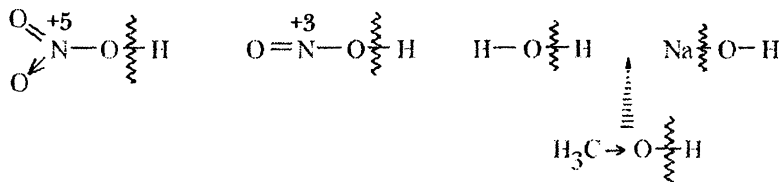
Рис. 20. Химические свойства предельных одноатомных спиртов



Атом кислорода наиболее электроотрицателен по сравнению с углеродом и водородом, поэтому связи С—О и О—Н — ковалентные полярные. Более полярна связь в гидроксильной группе, при химических реакциях она может гетеролитически разрываться с образованием катиона водорода. Это обуславливает кислотные свойства спиртов. Атом углерода, связанный с гидроксильной группой, имеет дефицит электронной плотности, следовательно, он может быть объектом атаки нуклеофильным реагентом. При этом разрываться будет связь С—О, тип реакции — нуклеофильное замещение. В свою очередь атом кислорода обладает избыточной электронной плотностью, т. к. несет две неподеленные пары электронов. Он придает спирту нуклеофильные свойства, т. е. молекула может выполнять роль реагента в реакциях нуклеофильного замещения. После такого анализа учитель переходит к рассмотрению химических свойств спиртов, и ребята убеждаются, что их теоретический прогноз оказался верным.

## II. Химические свойства предельных одноатомных спиртов

**1. Кислотные свойства.** Проводя аналогию с неорганической химией, учитель пишет на доске несколько структурных формул гидроксилсодержащих соединений:



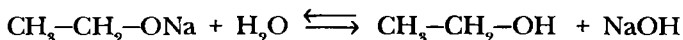
Как видно из рисунка, такие вещества могут проявлять кислотные свойства (азотная и азотистая кислота), основные (гидроксид натрия) или амфотерные (вода). От чего это зависит? От природы и степени окисления атома, связанного с гидроксильной группой

пой. Чем выше электроотрицательность и степень окисления этого атома, тем полярнее связь О—Н, тем сильнее кислотные свойства вещества.

С гидроксильной группой в спиртах связан атом неметалла — углерода, они должны проявлять свойства слабой кислоты. Но из-за положительного индуктивного эффекта алкильного радикала эти свойства настолько слабы, что спирты являются более слабыми кислотами, чем вода!

Сравнение кислотных свойств воды и этанола учитель показывает на демонстрационном эксперименте. Для этого используется два кусочка натрия размером со спичечную головку и две чашки Петри с несколькими миллилитрами воды и этанола. Если заменить этанол изопропиловым спиртом, различие в скорости реакции будет еще заметнее. В хозяйственных магазинах бывает в продаже «Жидкость для растяжки обуви ИПС», представляющая собой практически чистый изопропанол. Он пригодится учителю в школьной лаборатории.

Спирт — настолько слабая кислота, что не вызывает изменения окраски индикатора и не реагирует со щелочами. Напротив, вода, как более сильная кислота, вытесняет спирт из алкоголятов металлов, то есть равновесие реакции гидролиза этилата натрия полностью смещено вправо:



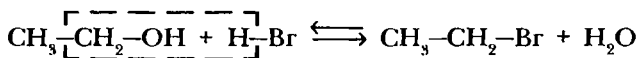
С увеличением длины углеводородного радикала кислотные свойства спиртов понижаются еще сильнее. Октиловый спирт настолько спокойно реагирует с калием, что в лабораториях его применяют для уничтожения остатков этого металла.

Увеличение числа алкильных заместителей при атоме углерода, связанном с гидроксилом, приводит к тому, что легкость разрыва связи О—Н ослабевает в ряду: первичный > вторичный > третичный спирт. В том же направлении усиливается и способность к разрыву связи С—О.

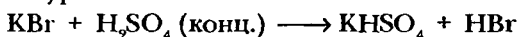
**2. Реакции замещения.** Второе химическое свойство спиртов — реакции нуклеофильного замещения. Причем в реакциях с га-

логоноводородами спирты рассматриваются как субстраты, главные исходные вещества, а в реакции этерификации — как реагенты.

На примере обратимой реакции этилового спирта с бромоводородом учитель закрепляет материал по химическому равновесию.



Учащиеся отвечают на вопрос, какие факторы влияют на положение равновесия: температура, давление, концентрация реагентов. Данная реакция в лабораторных условиях проводится при атмосферном давлении, и ее тепловой эффект незначителен. Сместить равновесие в нужном направлении можно, главным образом, путем изменения концентрации веществ. В каком направлении будет смещаться равновесие при избытке кислоты? В сторону образования галогеналкана. Реакцию проводят в присутствии концентрированной серной кислоты. Она выполняет сразу четыре функции: является катализатором (активирует молекулу спирта); создает кислотную среду, способствующую смещению равновесия вправо; будучи сильным водоотнимающим средством, прочно связывает молекулы воды; генерирует реагент. Последняя функция связана с тем, что галогеноводороды являются газообразными веществами, их получают непосредственно в ходе реакции по уравнению:



Смещения равновесия вправо добиваются также удалением из сферы реакции продукта — бромэтана. Будучи легколетучим веществом, он выделяется в виде газа и затем конденсируется в холодильнике.

Можно ли сместить равновесие реакции влево? Если процесс проводить в щелочной среде, то галогеноводород будет образовывать соль, бромэтан гидролизуеться в этиловый спирт. Можно ли извлечь выгоду из этого процесса? Конечно, так в промышленности получают многие спирты.

Реакцию получения бромистого этила учитель может продемонстрировать на заседании химического кружка или факультативном занятии. Для этого потребуется установка для перегонки жидкостей с нисходящим холодильником (рис. 21).

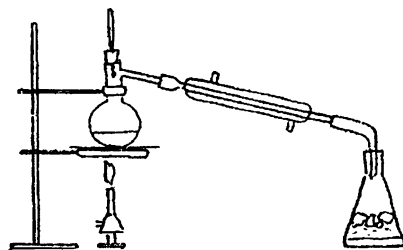
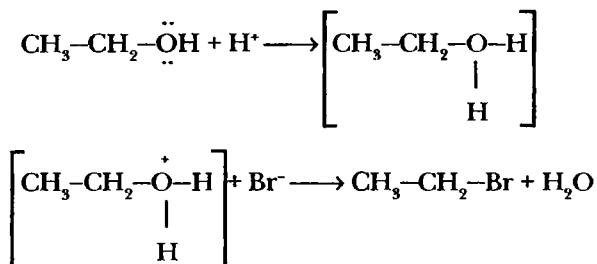


Рис. 21. Установка для получения бромэтана

В колбу Вюрца наливают 7 мл этилового спирта, добавляют 6 мл воды и при перемешивании и охлаждении постепенно вливают 12 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании добавляют мелко растертый  $\text{KBr}$  (13,5 г). В приемную колбу наливают 30 мл воды с кусочками льда. Реакционную смесь нагревают на песчаной бане, пока в приемник не перестанут поступать маслянистые капли бромистого этила.

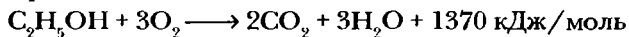
Каталитическая роль серной кислоты в данной реакции рассмотрена в учебнике. Она сводится к протонированию атома кислорода гидроксильной группы с образованием катиона алкилоксония. Эта промежуточная очень активная частица гораздо легче реагирует с нуклеофилом (бромид-анионом), образуя конечный продукт и воду:



Однако у бромид-аниона в реакционной смеси есть конкурент — гидросульфат-анион. Этот нуклеофил также может реагировать с катионом этилоксония с образованием продукта замещения атома водорода в неорганической кислоте на углеводородный ради-



де с образованием паров воды и углекислого газа. Горение спиртов — сильно экзотермическая реакция. При полном окислении 1 моль этилового спирта выделяется 1370 кДж тепла.



Экзотермичность горения спиртов позволяет рассматривать их в качестве альтернативного бензину экологически чистого топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Далее напрашивается демонстрационный эксперимент — горение этилового спирта. Что может быть проще? И вместе с тем безынтереснее... А ведь что стоит «украсить» опыт — изменить словесное и демонстрационное оформление. Учитель говорит, что спирты относятся к группе легко воспламеняющихся веществ (ЛВЖ). Если в лаборатории есть стандартная бутылка с каким-либо спиртом, ребятам демонстрируется соответствующий знак на этикетке. Такие вещества могут воспламеняться не только от открытого огня, но и при контакте с сильными окислителями. Поэтому хранят их отдельно в металлическом шкафу. Учитель готовит окислительную смесь из кристаллического перманганата калия (на кончике шпателя) с добавлением 2-3 капель концентрированной серной кислоты. Затем касается стеклянной палочкой («волшебной»!) окислительной смеси и ватки, смоченной этиловым спиртом. Спирт мгновенно вспыхивает и горит бледно-голубым, практически бесцветным пламенем.

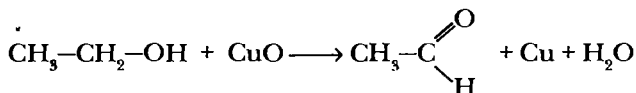
Что нужно сделать, чтобы пламя спирта было заметнее? Верно, затемнить помещение. Если это возможно, учитель показывает весьма эффектный кулинарный изыск: кофе «Огонек». Только что сваренный кофе разлить из турки в две чашечки на подносе. В столовую ложку налить этиловый спирт, поджечь и осторожно вылить в чашку кофе. То же самое проделать со второй чашкой. Пары спирта, выделяясь из горячего кофе, будут гореть секунд 30–40. В таком виде кофе и подают на стол. Привкуса спирта в нем не чувствуется, но лучше все-таки допить его взрослым.

В профильном классе учитель уже упоминал, что алкогольные напитки весьма калорийны. При метаболизме этанола в организме выделяется примерно 770 кДж/моль энергии, а это значит, что окисляется он не до углекислого газа и воды, а до других кислородсодержащих соединений. Каких? Об этом и пойдет речь далее.



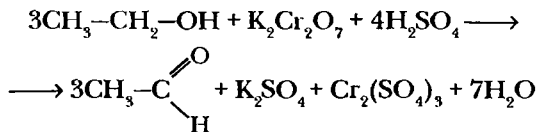
Продemonстрировать окисление первичных и вторичных спиртов до карбонильных соединений учителю помогут два демонстрационных эксперимента.

В пробирку с 4-5 мл этанола вносится медная проволока, свернутая на конце в пружинку и раскаленная в пламени спиртовки. Хорошо видно, что черный слой оксида меди (II) на проволоке исчезает, обнажая блестящую красноватую поверхность чистого металла. После нескольких подобных манипуляций можно почувствовать из пробирки характерный запах уксусного альдегида.



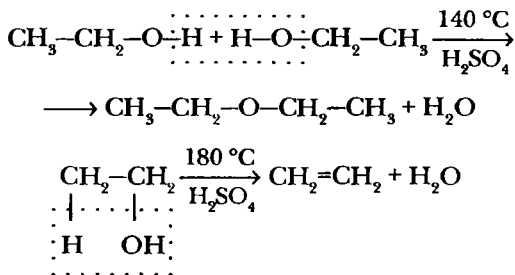
Сущность окисления спиртов до альдегида или кетона сводится к отщеплению двух атомов водорода. Естественно, что такой процесс невозможен для третичных спиртов. Они окисляются в жестких условиях (например, кипячение с подкисленным раствором перманганата калия) с разрывом углерод-углеродной цепочки. Сравнить относительную способность различных спиртов к окислению учитель может с помощью демонстрационного эксперимента. Если спирты различного типа в лаборатории отсутствуют, остается продемонстрировать окисление этанола. Это красивая цветная реакция.

В пробирку налить 1 мл 4-5%-ного раствора бихромата калия и добавить 15%-ный раствор серной кислоты до общего объема 5 мл. Разлить равные объемы окислительной смеси в пробирки по числу имеющихся в лаборатории спиртов. В каждую пробирку добавить по 3 капли исследуемого спирта. Уже при комнатной температуре в пробирке с этанолом цвет раствора постепенно изменяется с оранжевого на зеленый вследствие появления ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Содержимое остальных пробирок учитель нагревает на пламени горелки до кипения (**осторожно, избегать разбрызгивания жидкости!**). В пробирке с третичным бутиловым спиртом изменения цвета не наблюдается. В пробирках с первичными и вторичными спиртами (изопропиловым, *n*-бутиловым, вторичным бутиловым, изобутиловым) появляется зеленое окрашивание, свидетельствующее о протекании реакции окисления при повышенной температуре. Уравнение процесса для этанола выглядит следующим образом:



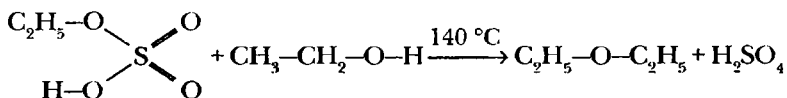
Процесс каталитического дегидрирования спиртов также является окислительным, поскольку степень окисления атома углерода, связанного с гидроксилом, повышается от  $-1$  до  $+1$ . Учитель не акцентирует внимание на природе и номенклатуре продуктов реакции окисления и дегидрирования, а только называет продукты и класс образующихся веществ: альдегиды и кетоны.

**4. Дегидратация спиртов.** Реакции дегидратации спиртов — еще один пример того, какое большое значение в органической химии имеют условия проведения взаимодействия. В данном случае строение основного продукта реакции зависит от температуры процесса. Учитель изображает на доске условные схемы протекания внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации этилового спирта:



Эта реакция уже демонстрировалась при изучении темы «Алкены», поэтому повторить эксперимент можно только при наличии достаточного количества времени.

Строго говоря, превращение этилового спирта в диэтиловый эфир или этилен — это различные направления разложения этилсульфата, образующегося на первом этапе реакции. При температуре до  $140\text{ }^\circ\text{C}$  доминирует реакция нуклеофильного замещения этилсульфата с избытком этилового спирта. При большей температуре этилсульфат разлагается на серную кислоту и этилен:



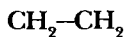
Отщепление молекулы воды от вторичных и третичных спиртов подчиняется правилу Зайцева. Поскольку ученики уже знакомы с этим правилом по теме «Алкены», учитель просит кого-либо из класса написать на доске продукт дегидратации, например пентанола-2.

Для ребят второго уровня подготовки задание можно усложнить, «вывернув наизнанку»: дегидратацией какого спирта можно получить 3-метилбутен-1? Ответ однозначен — 3-метилбутанол-1.

### 5. Особенности химических свойств многоатомных и непредельных спиртов

Многоатомными спиртами называются органические соединения, в молекулах которых содержится две или более гидроксильные группы. Их можно рассматривать как производные предельных углеводов, в которых несколько атомов водорода замещены на группы —ОН. В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле различают двухатомные, трехатомные и многоатомные спирты. Следует обратить внимание ребят на то, что соединения, содержащие у одного углеродного атома две или более гидроксильные группы, *крайне неустойчивы* и при обычных условиях *не существуют*.

Основой названия многоатомных спиртов служит название предельного углеводорода с тем же числом углеродных атомов. После основы с суффиксами -диол, -триол и т. д. указывается число гидроксильных групп и цифрами — их положение в углеродной цепи. Для простейших многоатомных спиртов распространены тривиальные названия и заместительная номенклатура:



этандиол-1,2

этиленгликоль



пропандиол-1,2

пропиленгликоль

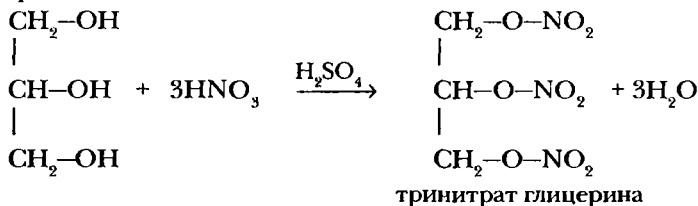


пропантриол-1,2,3

глицерин

Глицерин открыл выдающийся шведский химик Карл Шееле в 1779 г. Нагревая оливковое масло с кислотой, он выделил маслянистую жидкость, сладкую на вкус. Новое вещество получило название *глицерин* (от греческого *glykeros* – сладкий).

В 1846 г. итальянский химик Асканьо Собrero нагрел глицерин со смесью серной и азотной кислот. Полученный продукт при попытке его выделения взорвался с огромной силой. Так был открыт сложный эфир глицерина и азотной кислоты – *тринитрат глицерина* (*нитроглицерин*).

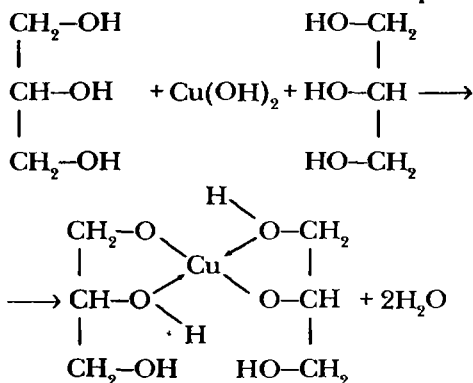


Естественно, новое вещество пробовали применять в военных целях. Однако капризная взрывчатка часто взрывалась раньше, чем это требовалось: при транспортировке, от сотрясения и удара. Укротить тринитрат глицерина удалось шведскому инженеру-химику, изобретателю и промышленнику Альфреду Нобелю.

Немногие знают, что значительную часть жизни Нобель прожил в России. Именно здесь он работал директором завода по производству нитроглицерина. Частые несчастные случаи на заводе подвигли Нобеля к поиску методов безопасного обращения с этим веществом. В 1866 г. после многочисленных экспериментов ученый обнаружил, что пропитанная нитроглицерином инфузорная земля (кизельгур) безопасна при хранении и транспортировке, но сохраняет свои взрывчатые свойства. Так был изобретен *динамит*. Человечество с благодарностью вспоминает о Нобеле не только как основателе знаменитой премии, но и изобретателе динамита. Его разрушительная сила используется во благо — при прокладке туннелей, поиске и добыче полезных ископаемых, в строительстве.

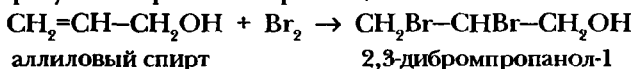
Учитель демонстрирует учащимся глицерин и характеризует его физические свойства. Показывая растворимость глицерина в воде, учитель готовит раствор для следующего опыта.

*Качественной реакцией* на многоатомные спирты, содержащие гидроксильные группы у соседних атомов углерода, является их взаимодействие со свежеосажденным гидроксидом меди (II):



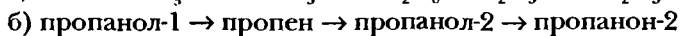
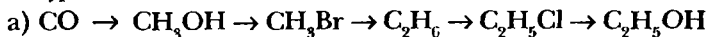
*Ярко-синее окрашивание* раствора в результате образования комплексного соединения *глицерата меди (II)* свидетельствует о присутствии в растворе многоатомного спирта. Полученный раствор учитель оставляет до следующего занятия, посвященного применению спиртов.

*Непредельные спирты*, имеющие в углеводородном радикале кратную углерод-углеродную связь, сохраняют как свойства спиртов, так и свойства олефинов. Они, например, обесцвечивают бромную воду в результате реакции присоединения:

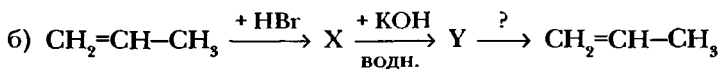
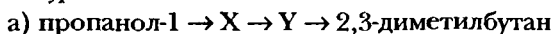


**Задание 1.** Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия протекания реакций.

1-й уровень



## 2-й уровень



## **Задание 2**

### **1-й уровень**

С какими из перечисленных веществ может реагировать метиловый спирт: калий, оксид натрия, вода, оксид меди (II), уксусная кислота, этилен. Напишите уравнения возможных реакций и укажите условия их протекания.

### **2-й уровень**

При окислении этилена водным раствором перманганата калия получили органическое вещество А. Оно растворяет гидроксид меди (II) с образованием комплексного соединения Б ярко-синего цвета. Обработка вещества А нитрующей смесью приводит к получению продукта В, являющегося мощным взрывчатым веществом. Напишите уравнения всех упомянутых реакций, назовите вещества А – В.

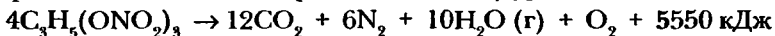
## **Задание 3**

### **1-й уровень**

Какое органическое вещество получится при взаимодействии 12 г пропанола-2 с избытком бромоводорода? Какова масса этого вещества, если выход продукта реакции составляет 80% от теоретически возможного?

### **2-й уровень**

Разложение тринитрата глицерина при взрыве сопровождается выделением большого количества энергии и огромного объема газообразных веществ. По термохимическому уравнению



рассчитать, какое количество теплоты выделится при взрыве 1 кг вещества? Какой объем газообразных веществ, приведенный к нормальным условиям, при этом получится?

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПИРТОВ. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

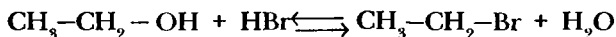
**цели урока.** Рассмотреть общие способы получения спиртов и особенные — для метанола, этанола, этиленгликоля и глицерина. Познакомить учащихся с этими представителями спиртов и рассмотреть их значение для химической промышленности и повседневной жизни человека.

**оборудование:**  $K_2Cr_2O_7$ , этанол, растворы NaOH (10%-ный), KI, кристаллы иода, кефир или молочная сыворотка, автомобильный антифриз (тосол).

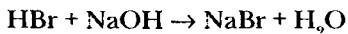
## I. Способы получения спиртов

В данном разделе учителю целесообразно представить только общие способы получения спиртов, специфические же методы отнести в раздел, касающийся отдельных представителей.

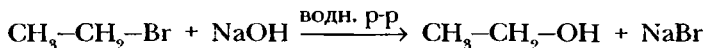
Задача облегчается тем, что два из трех изучаемых способов синтеза спиртов ребятам уже известны. Проверку домашнего задания по химическим свойствам спиртов учитель может построить таким образом, чтобы завершить ее рассмотрением реакции реакцией алканолов с галогеноводородами, например:



Какова особенность этой реакции? Она обратима. Нетрудно заметить, что обратная реакция тоже полезна, поскольку как раз и является способом получения спирта. Как же можно сместить равновесие влево с помощью варьирования концентраций веществ? Обычно ребята предлагают увеличивать концентрацию воды или бромэтана. Нельзя говорить, что это неверно! Но есть второй подход. Можно, например, уменьшить концентрацию бромоводорода, превратив его в другое вещество. Какое? Проще всего в соль, подействовав щелочью.



А теперь объединим две реакции в одну и запишем уравнение в обратном направлении:

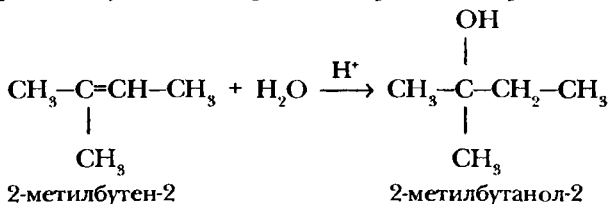


Такую реакцию принято называть *щелочным гидролизом* галогеналканов. В присутствии щелочи гидролиз практически необратим, поэтому является удобным методом получения спиртов всех типов (первичных, вторичных, третичных, многоатомных, непредельных).

Данная реакция — хороший повод для учителя еще раз обратить внимание учащихся на важность **условий проведения реакций** в органической химии. Ведь если вести процесс не с водным, а спиртовым раствором щелочи, вместо ожидаемого спирта мы получим алкен! Отсутствие указаний на условие проведения реакции (где это необходимо) — серьезный недочет, приравниваемый к ошибке на вступительных экзаменах в вуз.

Взаимодействие галогеналкана со щелочью протекает по механизму **нуклеофильного замещения**. Учащиеся профильных классов получают благодатную возможность для отработки терминов: субстрат (галогеналкан), реагент (гидроксид натрия), нуклеофильная частица (гидроксид-анион), уходящая группа (бромид-анион). В субстрате электрофильным (обедненным электронной плотностью) является атом углерода, связанный с электроноакцепторным галогеном. Именно сюда и направляется атака неподеленной электронной пары нуклеофила — группы  $\text{OH}^-$ . Механизм реакций нуклеофильного замещения подробно изложен в учебнике.

Вторым наиболее общим способом получения спиртов является реакция гидратации алкенов, тоже знакомая ребятам. На примере этой реакции учитель закрепляет правило Марковникова:

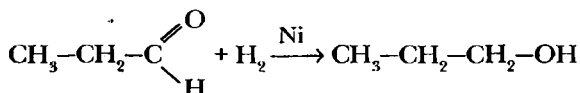


Ребята профильного класса решают проблемный вопрос: какие ограничения у этого способа получения алканолов? В ходе обсужде-



ния проблемы формулируется обобщение: так нельзя получить метанол и любые первичные спирты, кроме этилового.

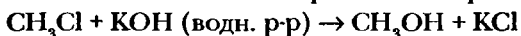
Последний из общих способов получения предельных спиртов также связан с повторением материала о химических свойствах алканолов. Окисление первичных и вторичных спиртов приводит к получению соответственно альдегидов и кетонов. Оказывается, возможна и обратная реакция. При пропускании паров альдегида или кетона с водородом над никелевым катализатором происходит восстановление карбонильной группы до гидроксильной в результате присоединения молекулы водорода по двойной связи:



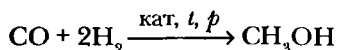
И снова формулируется обобщение: таким способом нельзя получить третичные спирты. Восстановлением альдегидов получают спирты первичные, кетонов — вторичные.

## II. Отдельные представители спиртов, их физиологическое действие

**1. Метиловый спирт.** Как уже говорилось, метиловый спирт открыли Ж. Дюма и Э. Пелиго в 1834 г. Вещество было выделено из продуктов сухой перегонки древесины. Впервые синтезировал метанол М. Бертло в 1858 г. щелочным гидролизом хлорметана:



В настоящее время метанол в больших количествах получают из синтез-газа — смеси газообразных оксида углерода (II) и водорода:

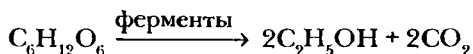


Катализатором процесса являются оксиды цинка или хрома.

Необходимо еще раз напомнить детям, что **метанол очень ядовит!** Он является нервно-сосудистым ядом. При попадании в организм от 5 до 10 мл этого вещества наступает паралич зрения вследствие поражения сетчатки глаз, доза в 30 мл и более вызывает смерть. Однако области промышленного применения метилового спирта очень обширны. Он является прекрасным растворителем, сырьем для получения формальдегида, полимеров, лекарственных препара-

тов. В ряде стран метанол добавляют в моторное топливо для увеличения октанового числа бензина.

**2. Этиловый спирт.** Получение этилового спирта — одна из древнейших химических реакций, открытых и используемых человечеством. Мы можем гордиться своими пращурами, поскольку получение этанола из растворов, содержащих углеводы (например, глюкозу), является довольно сложной реакцией. Она протекает в присутствии ферментов — особых веществ природного происхождения, выполняющих роль катализатора.



Такой процесс называется *спиртовым брожением*. Так получают этиловый спирт, используемый в медицине и винокурении. Для технических целей этанол получают гидратацией этилена.

Прежде чем клясть алкоголь за его разрушительное действие на психику и здоровье человека, учитель может сообщить ребятам неожиданную для многих информацию.

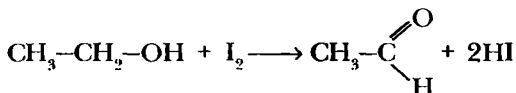
Небольшие количества этилового спирта содержатся в таких отнюдь не алкогольных продуктах питания, как кефир и молочная сыворотка. Он образуется в результате брожения углевода, содержащегося в молоке — лактозы. Как же обнаружить этанол в этих продуктах? Оказывается, на этиловый спирт есть очень чувствительная качественная реакция, называемая *иодоформной*.

Учитель демонстрирует следующий эксперимент. В пробирку помещают 0,5 мл фильтрата кефира или сыворотки, добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и несколько капель раствора иода в иодиде калия (реактив Люголя). Если содержимое пробирки окрашено, его обесцвечивают добавлением щелочи. При незначительном нагревании раствор мутнеет, можно почувствовать характерный запах трииодметана, называемого иодоформом (по аналогии с хлороформом). Реактив Люголя готовят, растворяя 1 г кристаллического иода и 2 г KI в 10 мл воды.

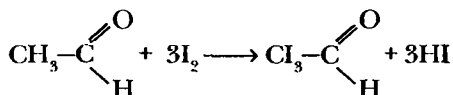
Иодоформная проба широко используется в органической химии для обнаружения соединений, содержащих фрагмент  $\text{CH}_3\text{—CHON—}$  или продуктов его окисления — ацетальдегида или

метилкетонов. Поэтому в классах с углубленным изучением химии учитель может объяснить химизм этой реакции.

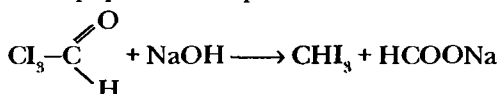
На первой стадии происходит окисление этилового спирта до уксусного альдегида:



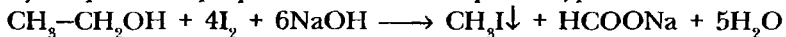
Вторая стадия реакции — замещение атомов водорода метильной группы на атомы иода:



В щелочной среде трииодацетальдегид распадается с образованием иодоформа и формиата натрия:



Суммарно все три реакции можно выразить уравнением:



Учитель спрашивает, почему нельзя готовить реактив Люголя с использованием аптечной иодной настойки? Присутствие в ней этилового спирта будет мешать проведению пробы, давая положительную реакцию.

Этиловый спирт обладает выраженным дезинфицирующим средством, поэтому его широко применяют в медицине. Кроме того, для приготовления настоев и экстрактов используется высокая растворяющая способность этанола.

Алкобольные напитки могут на некоторое время улучшить самочувствие человека. Они помогают ему справиться со стрессом и расслабиться, привести в радостное состояние, снять напряжение, волнение, развеять тоску. Все эти эффекты связаны с одной и той же особенностью поведения этанола в организме человека: он подавляет активность центральной и периферической нервной системы. И тем самым наносит человеку вред, во много раз превосходящий временное улучшение состояния.

Подавление нервной активности под действием алкоголя сопровождается важными кратковременными эффектами: снижается

острота зрения, замедляются реакции, речь, уменьшается способность здраво рассуждать. Именно из-за этого во всех странах существует либо полный запрет на употребление алкоголя водителями, либо строгое ограничение дозы.

На факультативном или дополнительном занятии учитель может провести лабораторную работу, имитирующую работу индикаторной трубки «Алкотест», которой пользовались инспекторы ГИБДД.

Учитель готовит три индикаторные трубки, из нижних частей старых разбитых бюреток. Длина трубки 10 см, ее наполняют кристаллическим бихроматом калия, помещенным между двумя ватными тампонами. Необходимо приготовить три водно-спиртовых раствора, добавляя к 100 мл дистиллированной воды 3, 6 и 10 капель чистого этилового спирта. Концентрация среднего раствора примерно соответствует максимально допустимому содержанию алкоголя в крови, разрешенному для водителей в Англии и Германии. Собрать установку, изображенную на рисунке 22. Колбу с раствором спирта средней концентрации помещают в водяную баню, нагреваемую до температуры 40 °С, что примерно соответствует температуре человеческого тела.

В качестве источника «выдыхаемого» воздуха можно использовать пляжный пластиковый мяч, накачанный велосипедным насосом, или автомобильную камеру. После нагревания содержимого колбы

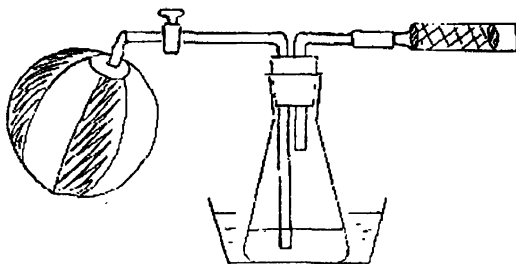
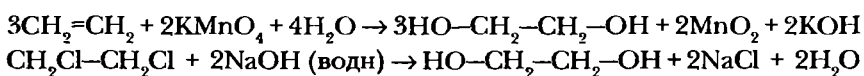


Рис. 22. Схема установки для имитации теста на содержание алкоголя в крови

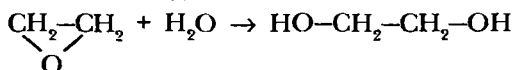
до нужной температуры к длинной газоотводной трубке присоединяют мяч, открывают кран и медленно пропускают воздух в течение 2

минут. Ближняя к колбе часть индикаторной трубки окрасится в зеленый цвет. Повторяя опыт с двумя другими концентрациями этанола в воде, сравнивают длину окрашенной зоны и делают вывод, что она пропорциональна содержанию спирта.

**3. Этандиол-1,2 (этиленгликоль).** Этот спирт уже встречался в курсе органической химии, поэтому учитель вправе спросить ребят, какие способы его получения они могли бы предложить. Как правило, они вспоминают реакцию Вагнера и щелочной гидролиз 1,2-дигалогенэтана:



В промышленности же этиленгликоль получают взаимодействием оксида этилена с водой:



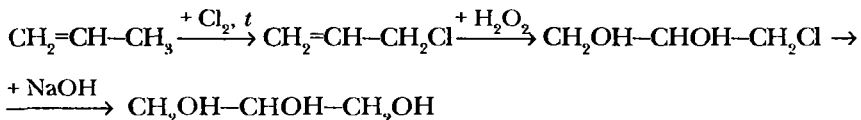
А как получают оксид этилена? Пусть ребята заглянут в тетрадь, главное, чтобы они нашли правильный ответ — каталитическое окисление этилена кислородом в присутствии серебряного катализатора.

Этиленгликоль смешивается с водой в любых соотношениях, причем растворы эти имеют очень низкую температуру замерзания. Например, 53%-ный раствор этиленгликоля кристаллизуется при  $-40^\circ\text{C}$ , а 66%-ный раствор — при  $-60^\circ\text{C}$ . (Кстати, температура плавления чистого этиленгликоля всего  $-12^\circ\text{C}$ ). Это свойство используется для изготовления *антифризов* — незамерзающих жидкостей, используемых для охлаждения двигателей автомобилей в зимних условиях. Этиленгликоль также входит в состав тормозных и гидравлических жидкостей. Учитель демонстрирует ребятам образец автомобильного тосола. Почему он окрашен в ярко-синий цвет? В качестве антикоррозионной добавки антифриз содержит соединения меди, которые и образуют с этиленгликолем комплексное соединение, знакомое по предыдущему уроку.

В гораздо больших количествах этиленгликоль используется для получения полимеров, главным образом полиэтилентерефталата, из которого изготавливают знакомые всем пластиковые бутылки для шипучих напитков и синтетическое волокно лавсан.

**4. Пропантриол-1,2,3 (глицерин).** В промышленности глицерин помимо гидролиза жиров, о чем пойдет речь далее, получают из пропена.

Схему этого процесса учащимся можно и не давать, однако учитель должен быть «во всеоружии» в случае «коварного» вопроса:



В отличие от этиленгликоля глицерин не ядовит. Помимо многочисленных косметических и парфюмерных изделий, он входит даже в состав кондитерских изделий, напитков. Глицерин очень гигроскопичен. Если оставить вещество в открытом сосуде, его масса увеличивается на 40% за счет поглощения влаги воздуха.

Значительное количество глицерина используется для изготовления взрывчатых веществ, в частности тринитрата глицерина. Несмотря на взрывоопасность этого вещества, в очень малых дозах он применяется в медицине в качестве лекарственного средства при сердечно-сосудистых заболеваниях.

### III. Решение задач на вывод формул органических веществ, содержащих кислород

Если учитель еще не давал учащимся алгоритм решения задач на нахождение формулы органического вещества по продуктам сгорания, то целесообразно объяснить этот тип задач в разделе «Кислородсодержащие соединения».

#### Алгоритм решения задач на вывод формул органических веществ, содержащих кислород

1. Обозначить формулу вещества с помощью индексов  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и т. д. по числу элементов в молекуле. Если продуктами горения являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , вещество может содержать 3 элемента ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ). Частные случаи: сжигают углеводород ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ); продуктом горения кроме  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  является азот ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_n$ ).

2. Составить уравнение реакции горения без коэффициентов.

3. Найти количества веществ продуктов сгорания.

4. Рассчитать количество вещества атомов углерода и водорода.

5. Если не сказано, что сжигаемое вещество — углеводород, рассчитать массы углерода и водорода в продуктах сгорания. Найти массу кислорода в веществе по разности массы исходного вещества и  $m(\text{C}) + m(\text{H})$ . Вычислить количество вещества атомов кислорода.

6. Соотношение индексов  $x : y : z \dots$  равно соотношению количеств веществ  $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) \dots$  приведенному к отношению целых чисел.

7. При необходимости по дополнительным данным в условии задачи привести полученную эмпирическую формулу к истинной.

### Пример 1.

При сжигании 0,46 г органического вещества было получено 0,88 г оксида углерода (IV) и 0,54 г воды. Плотность паров вещества по водороду равна 23. Определите его молекулярную формулу.

Дано:	Решение:
$m(\text{в-ва}) = 0,46 \text{ г}$	1. Обозначим формулу вещества $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$
$m(\text{CO}_2) = 0,88 \text{ г}$	2. Составим уравнение реакции горения:
$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,54 \text{ г}$	0,46 г                      0,88 г                      0,54 г
$D_{\text{H}_2}(\text{в-ва}) = 23$	$\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Формула — ?	44 г/моль    18 г/моль

3. Вычислим количества вещества  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$v(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{0,88 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,02 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,54 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,03 \text{ моль}$$

4. Вычислим количества вещества атомов углерода и водорода:

$$v(\text{C}) = v(\text{CO}_2) = 0,02 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}) = 2v(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0,03 \text{ моль} = 0,06 \text{ моль} \quad \text{Обратите внимание!}$$

5. Найдем массы углерода и водорода в веществе:

$$m(\text{C}) = v(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 0,02 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль} = 0,24 \text{ г}$$

$m(\text{H}) = \nu(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 0,06 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} = 0,06 \text{ г}$ . **Обратите внимание!**

6. Определим массу кислорода в веществе:

$$m(\text{O}) = m(\text{в-ва}) - (m(\text{C}) + m(\text{H})) = 0,46 \text{ г} - (0,24 \text{ г} + 0,06 \text{ г}) = 0,16 \text{ г}$$

7. Найдем количество вещества атомов кислорода:

$$\nu(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{0,16 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль} \quad \textbf{Обратите внимание!}$$

8. Найдем отношение индексов  $x : y : z$ :

$$x : y : z = \nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) : \nu(\text{O}) = 0,02 : 0,06 : 0,01 = \frac{0,02}{0,01} : \frac{0,06}{0,01} : \frac{0,01}{0,01} = 2:6:1$$

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

9. По дополнительному условию задачи определим истинную формулу вещества:

Относительная молекулярная масса простейшей формулы

$$M_r(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16 \cdot 1 = 46$$

Истинную относительную молекулярную массу вещества вычисляем по его плотности по водороду:

$$M_r(\text{в-ва}) = D_{\text{H}_2} \cdot M_r(\text{H}_2) = 23 \cdot 2 = 46$$

Следовательно, найденная эмпирическая формула вещества является истинной.

*Ответ:*  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

## Пример 2

При сгорании органического вещества массой 3,9 г, относительная плотность паров которого по воздуху равна 2,69, образовался оксид углерода (IV) объемом 6,72 л (н. у.) и вода массой 2,7 г воды. Какова формула вещества?

Дано:

$$m(\text{в-ва}) = 3,9 \text{ г}$$

$$V(\text{CO}_2) = 6,72 \text{ л}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2,7 \text{ г}$$

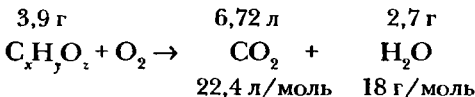
$$D_{\text{возд}}(\text{в-ва}) = 2,69$$

Формула — ?

Решение:

1. Обозначим формулу вещества  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ .

2. Составим уравнение реакции горения:





3. Вычислим количества вещества  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$v(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_m} = \frac{6,72 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,3 \text{ моль}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2,7 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,15 \text{ моль}$$

4. Вычислим количества вещества атомов углерода и водорода:

$$n(\text{C}) = v(\text{CO}_2) = 0,3 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 2v(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0,15 \text{ моль} = 0,3 \text{ моль}$$

5. Найдем массы углерода и водорода в веществе:

$$m(\text{C}) = v(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 0,3 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль} = 3,6 \text{ г}$$

$$m(\text{H}) = v(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 0,3 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} = 0,3 \text{ г}$$

6. Определим массу кислорода в веществе:

$$m(\text{O}) = m(\text{в-ва}) - (m(\text{C}) + m(\text{H})) = 3,9 \text{ г} - (3,6 \text{ г} + 0,3 \text{ г}) = 0 \text{ г}$$

Кислорода в веществе нет.

7. Найдем отношение индексов  $x:y$ :

$$x:y = v(\text{C}) : v(\text{H}) = 0,3 : 0,3 = 1 : 1$$

Эмпирическая формула вещества  $\text{CH}$ .

8. По дополнительному условию задачи определим истинную формулу вещества:

Относительная молекулярная масса простейшей формулы

$$M_r(\text{CH}) = 12 + 1 = 13$$

Истинную относительную молекулярную массу вещества вычисляем по его плотности по воздуху:

$$M_r(\text{в-ва}) = D_{\text{возд}} \cdot M_r(\text{возд}) = 2,69 \cdot 29 = 78$$

$$\frac{M_r(\text{в-ва})}{M_r(\text{CH})} = \frac{78}{13} = 6$$

Следовательно, истинная формула вещества  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Ответ:  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

### Задачи для закрепления материала

#### 1-й уровень

1. При сжигании углеводорода образовалось 22,0 г углекислого газа и 4,5 г воды. Определите молекулярную формулу углеводорода, зная, что он содержит 2 атома углерода.

2. При сгорании органического вещества массой 2,3 г образовался оксид углерода (IV) массой 4,4 г и вода массой 2,7 г. Относительная плотность паров этого вещества по воздуху равна 1,59. Определите его структурную формулу, зная, что оно не реагирует с металлическим натрием.

*2-й уровень*

1. При сжигании 1,8 г органического вещества образовалось 2,016 л оксида углерода (IV) (н. у.) и 2,16 г водяных паров. Напишите структурные формулы и названия всех возможных изомеров этого вещества, если известно, что 1 л его паров при нормальных условиях имеет массу 2,679 г.

2. При полном окислении 0,9 г гомолога этиленгликоля в токе кислорода образовалось 1,76 г оксида углерода (IV) и 0,9 г воды. Определите молекулярную формулу вещества.

## ФЕНОЛЫ. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть строение молекул фенола и на этой основе предсказать свойства его. Проиллюстрировать одно из положений теории строения на взаимном влиянии атомов в молекуле фенола. Познакомить учащихся с основными способами получения фенола и его применением.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** фенол, ампула со смесью фенол–вода, бромная вода, растворы NaOH (10%-ный),  $\text{FeCl}_3$  (3%-ный), HCl (10%-ный); чайная заварка, яблоко.

### I. Открытие фенола и его строение

В качестве введения в тему урока учитель делает следующее сообщение. В 1834 г. немецкий химик-органик Фридрих Фердинанд Рунге обнаружил в продуктах перегонки каменноугольной смолы белое кристаллическое вещество с характерным запахом. Ему не удалось определить состав вещества, сделал это в 1842 г. Огюст Лоран. Новое вещество обладало выраженными кислотными свойствами и было производным открытого незадолго до этого бензола. Как известно, Лоран называл бензол феном, поэтому новая кислота получила название фениловой. Друг и соотечественник Лорана Шарль Фредерик Жерар считал полученное вещество спиртом и предложил называть его *фенолом*.

Обобщением по этой части урока служит вывод, сформулированный самими учащимися: **производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного кольца замещены на гидроксильные группы, носят общее название фенолы.**

Учитель подчеркивает, что электронное строение молекулы фенола — удобная модель для рассмотрения взаимного влияния атомов и атомных групп в молекулах органических соединений. Он запи-

сывается на доске структурную формулу фенола (лучше «схитрить» и бензольное кольцо изобразить по Кекуле). Из каких двух уже знакомых фрагментов состоит молекула фенола? Любой из ребят ответит, что здесь есть «молекула» бензола и гидроксильная группа. Свойствами каких соединений формально должен обладать фенол? Он должен сочетать свойства аренов (бензола) и одноатомных спиртов. Оказывается, это не совсем так. Именно поэтому фенолы рассматриваются отдельно от класса спиртов. Причина кроется в том, что в результате взаимного влияния гидроксильной группы и ароматического радикала химические свойства этих фрагментов молекулы изменяются, а фенол в целом приобретает некоторые особенные свойства.

Подобно метильной группе в толуоле, гидроксильная группа также взаимодействует с электронами ароматического цикла, только в этом случае взаимное влияние еще более ярко выражено. Это происходит потому, что в данном случае электронное влияние передается, главным образом, не за счет смещения плотности  $\sigma$ -связи (индуктивный эффект), а за счет взаимодействия  $p$ -орбитали атома кислорода с неподеленной электронной парой и  $\pi$ -системы бензольного кольца. Как называется такой тип электронного взаимодействия? Это мезомерный эффект. Неподеленная электронная пара атома кислорода вовлекается в ароматическое сопряжение и тем самым увеличивает электронную плотность в кольце. Несмотря на большую электроотрицательность кислорода, за счет *положительного мезомерного эффекта* гидроксильная группа является *электронодонорной*. Кроме того, влияние группы —ОН на бензольное кольцо выражается и в перераспределении в нем электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях цикла. В свою очередь, фенильный заместитель обедняет атом кислорода электронной плотностью, увеличивая тем самым полярность связи О—Н и кислотность фенолов по сравнению со спиртами (рис. 23).

Прежде чем двигаться дальше, учитель просит ребят подвести итог, сформулировать по пунктам, в чем выражается взаимное влияние атомов в молекуле фенола. Если формулировки получаются слишком размыты, учитель их корректирует и дает под запись:

- гидроксильная группа увеличивает общую электронную плотность на ароматическом кольце;

- электронодонорный эффект гидроксильной группы приводит к увеличению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях цикла;

— бензольное кольцо увеличивает полярность связи O—H гидроксильной группы, усиливая ее кислотные свойства.

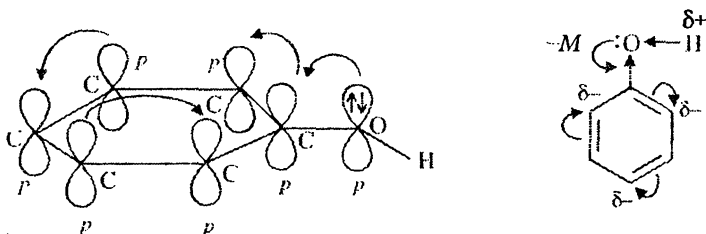
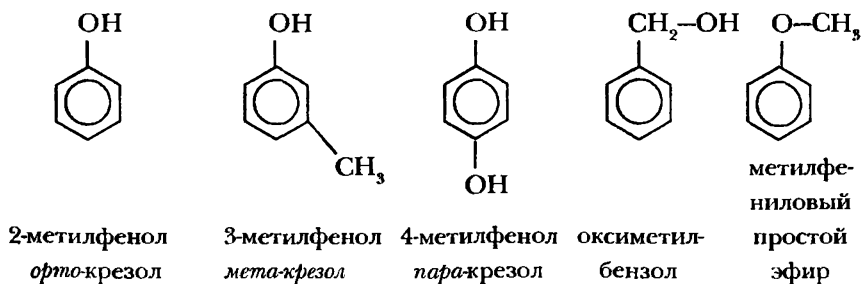


Рис. 23. Распределение электронной плотности в молекуле фенола

## II. Гомологический ряд одноатомных фенолов

Связывая новый материал с ранее изученным, учитель спрашивает класс, по каким признакам классифицируют спирты. К фенолам можно применить только классификацию по числу гидроксильных групп. В базовой школьной программе изучаются только *одноатомные* фенолы, т. е. вещества, содержащие одну гидроксильную группу, связанную с ароматическим бензольным кольцом. Эти соединения, как и любые другие, образуют гомологический ряд, родоначальником которого является сам фенол.

Общая формула гомологического ряда одноатомных фенолов  $C_nH_{2n-7}OH$ . Для них характерна структурная изомерия. Второй представитель этого ряда имеет уже три изомера, различающихся взаимным положением заместителей в кольце. Нумерацию атомов в феноле начинают с углерода, связанного с гидроксильной группой, и ведут кратчайшим путем по направлению к заместителю:



Основой названия служит слово *фенол* с перечислением перед ним положения и названий заместителей. Для простейших фенолов часто употребляются тривиальные названия (например, метилбензолы называют *крезолами*). *Оксиметилбензол* (*бензиловый спирт*) и *метилфениловый эфир* (*метоксibenзол*, *анизол*) изомерны метилфенолам, но к гомологическому ряду фенолов *не относятся*.

### III. Физические свойства фенола

Для иллюстрации одного из замечательных свойств фенола учитель может проделать нехитрый демонстрационный эксперимент. В пробирку помещают 2 г фенола и 5 мл воды. В идеальном случае пробирку запаивают, превращая в ампулу. Она верой и правдой будет служить долгие годы. Перед уроком пробирку следует предварительно нагреть до 50–60 °С и вновь охладить.

Фенол плохо растворим в холодной воде, но неограниченно растворяется при температуре выше 66 °С. К началу демонстрации содержимое ампулы представляет собой *гетерогенную систему* – две несмешивающиеся жидкости. Нижний слой – фенольный, имеет розоватую окраску за счет окисления вещества. Почему он не кристаллический? Фенол способен растворять некоторое количество воды, превращаясь в жидкость, раствор воды в феноле. Верхний слой – насыщенный раствор фенола в воде. Учитель интенсивно встряхивает пробирку. Образуется мутная, непрозрачная эмульсия. При нагревании пробирки на водяной бане смесь неожиданно становится абсолютно прозрачной. При температуре свыше 70 °С получился истинный раствор! Но стоит только пробирке охладиться, смесь снова расслаивается, становится мутной и вскоре разделяется на два прозрачных слоя – насыщенные растворы фенола в воде и наоборот.

### IV. Способы получения фенола

Для учащихся профильных классов следует привести основные способы получения фенола.

**1. Получение из каменноугольной смолы.** Открытие Ф. Рунге оставило свой значительный след в органической химии. До сих пор значительное количество фенола получают из продукта коксования каменного угля – каменноугольной смолы.

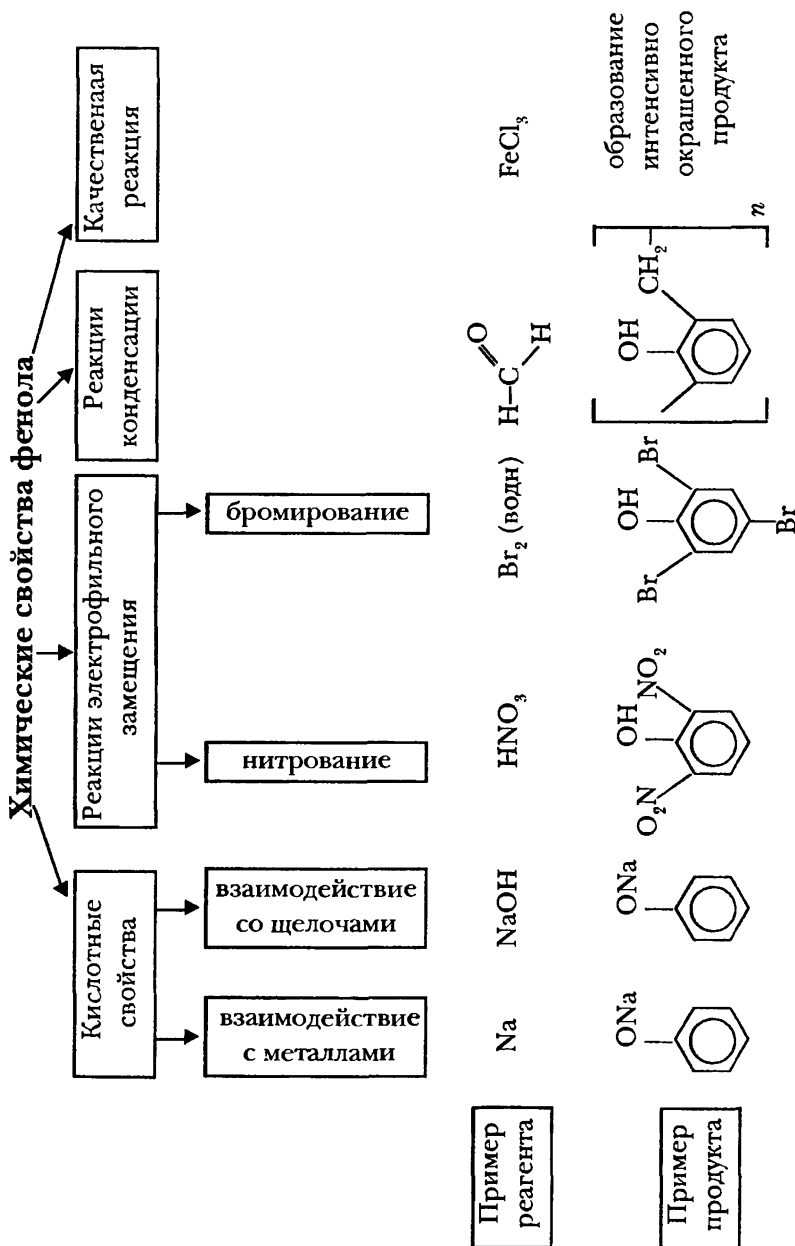
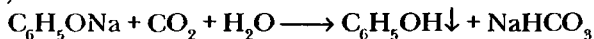


Рис. 24. Химические свойства одноатомных фенолов

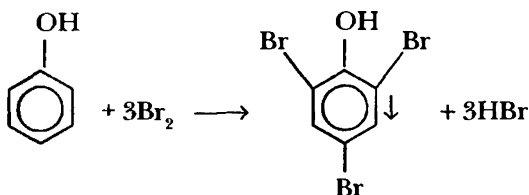
не только сильных, но и некоторых слабых неорганических кислот, например угольной:



И все три упомянутых факта можно объединить в один демонстрационный эксперимент.

Учитель помещает в пробирку 0,5 г фенола и добавляет 3–4 мл воды. После интенсивного встряхивания демонстрирует плохую растворимость фенола при комнатной температуре. Учитель по каплям добавляет в пробирку 10%-ный раствор гидроксида натрия. После полного растворения фенола (избегать избытка щелочи!) универсальная бумага окрашивается в растворе в синий цвет. Через образовавшийся раствор фенолята натрия с помощью стеклянной трубочки пропускают углекислый газ из прибора для получения газов, в который предварительно помещают кусочек мрамора и приливают раствор соляной кислоты. Наблюдается помутнение раствора за счет выделения малорастворимого фенола. Еще проще выделить фенол из фенолята натрия, добавив в раствор несколько капель соляной кислоты.

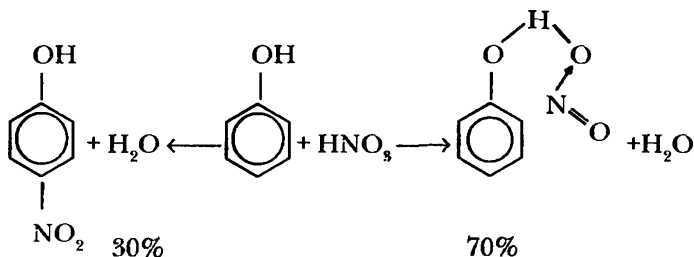
**2. Реакции электрофильного замещения.** Легкость протекания реакций электрофильного замещения для фенола можно доказать двумя фактами. Бромирование, например, протекает без катализатора под действием бромной воды (сравнить с условиями бромирования бензола) и приводит к образованию не моно-, а трибромфенола. Как и ожидалось, атомы брома замещают водород в *орто*- и *пара*-положениях цикла. Учитель демонстрирует эксперимент: при добавлении к насыщенному раствору фенола бромной воды наблюдается помутнение за счет образования нерастворимого в воде 2,4,6-трибромфенола:



Аналогичные закономерности наблюдаются при нитровании фенола. Однако в этом случае при действии на фенол разбавленной азотной кислотой можно получить смесь монозамещенных нитропроизводных: *о*-нитрофенола и *п*-нитрофенола.



С учащимися профильных классов учитель может решить следующую проблемную ситуацию. При нитровании фенола разбавленной азотной кислотой химики столкнулись с двумя удивительными фактами. Во-первых, в смеси образующихся изомерных мононитрофенолов преобладал *орто*-изомер (70%), в то время как при нитровании толуола в большем количестве образуется *n*-нитротолуол (сказывается пространственное затруднение реакции по *орто*-положению). Во-вторых, у изомерных нитрофенолов очень сильно различаются физические константы (например, т. пл. *o*-нитрофенола 45 °С, *t*<sub>пл</sub> *n*-нитрофенола 115 °С). С чем это связано? Для ответа на этот вопрос ребята должны вспомнить, что физические свойства спиртов во многом определяются наличием межмолекулярных водородных связей, приводящих к дополнительной ассоциации молекул. В феноле и *n*-нитрофеноле такие связи еще более прочные из-за кислотного характера гидроксильной группы. А что же *o*-нитрофенол? Оказалось, что в этом соединении преобладают не межмолекулярные, а внутримолекулярные водородные связи, тем самым соседние молекулы менее прочно связаны между собой.



При взаимодействии с концентрированной азотной кислотой образуется 2,4,6-тринитрофенол. Электроноакцепторные свойства нитрогрупп значительно усиливают кислотность тринитрофенола. Он является примерно в миллиард раз более сильной кислотой по сравнению с фенолом, и в 100 раз сильнее фосфорной кислоты.

Впервые тринитрофенол получил в 1771 г. английский химик П. Вульф действием азотной кислоты на природное органическое вещество индиго. Благодаря интенсивной желтой окраске вещества его стали использовать в качестве красителя для волокна и тканей. Из-за горького вкуса тринитрофенол называли сначала *пикри-*

нам (от греческого слова *pykros* – *горький, острый*), а затем – *пикриновой кислотой*. В 1779 г. выяснилось, что это вещество способно взрываться! Но только после того, как на нескольких красильных фабриках произошли несчастные случаи в результате взрывов пикриновой кислоты, она в 1885 г. была запатентована в качестве взрывчатого вещества.

**3. Реакции поликонденсации.** Одним из важнейших свойств фенола, используемых в промышленности, является его способность вступать в реакцию с формальдегидом.

После того как учитель приведет уравнение процесса и покажет строение продукта, полезно провести сравнение реакций полимеризации и поликонденсации. Главное отличие состоит в том, что в результате реакций поликонденсации **происходит выделение побочного низкомолекулярного продукта**, в данном случае – воды. Образующийся полимер имеет одно необычное свойство: он является *термореактивным*. В отличие от *термопластичных* полимеров, размягчающихся при нагревании и затвердевающих при охлаждении (например, полиэтилен), фенолоформальдегидная смола твердеет с повышением температуры и не плавится до полного разрушения. Это происходит потому, что при нагревании линейные молекулы скрепляются между собой в трехмерную сетчатую структуру.

**4. Взаимодействие с раствором хлорида железа (III).** Качественной реакцией на фенол и его гомологи является образование окрашенных комплексов с раствором хлорида железа (III). Учитель может не писать структуру этих комплексов, а провести демонстрационный эксперимент. Раствор чистого фенола при добавлении 2–3 капель хлорида железа (III) окрашивается в красивый фиолетовый цвет. В зависимости от структуры фенола, числа гидроксильных групп окраска может изменяться от красной до почти черной.

В экстрактах многих растений, особенно обладающих дубильным и вяжущим действием, содержатся вещества, называемые «танины». В состав их молекул входит большое число фенольных остатков. Они также дают с хлорным железом интенсивное окрашивание. Учитель наливает в пробирку 2–3 мл холодной чайной заварки светло-желтого цвета и добавляет 2–3 капли раствора хлорида железа (III). Жидкость приобретает чернильный цвет.

В чайных листьях содержится большое количество танина, придающего напитку терпкий вяжущий привкус. Почему железный нож темнеет от фруктов? Содержащаяся в них кислота в ничтожно малой степени растворяет железо, а танины фруктового сока образуют с катионом  $\text{Fe}^{3+}$  интенсивно окрашенные соединения. Если на свежий срез яблока нанести каплю раствора хлорида железа (III), постепенно появляется зеленое окрашивание (лучше, если яблоко будет недозрелым, вяжущим).

## VI. Применение фенола и его производных

Помимо многочисленных областей применения фенола, рассмотренных в учебнике, учителю может пригодиться некоторая дополнительная информация.

Фенол и его производные очень тесно «сотрудничают» с медициной. Вскоре после его открытия выяснилось, что карболовая кислота обладает дезинфицирующими свойствами. Она стала первым антисептическим средством, используемым в хирургии с 1867 г. Даже запах «карболки» привычно ассоциируется у нас с больницей, хотя для дезинфекции помещений она сейчас не применяется. Иногда его заменяют 2,4,6-трихлорфенолом.

Смесь изомерных крезолов получают из продуктов переработки каменного угля. Она также применяется для дезинфекции жилых помещений, некоторых красителей и медицинских препаратов.

Двухатомный фенол гидрохинон (1,4-дигидроксибензол) нашел применение в фотографии в качестве проявителя, а производные пирокатехина (1,2-дигидроксибензол) имеют широкий спектр физиологического действия (от противотуберкулезных препаратов до часто упоминаемого ныне гормона адреналина).

Даже разрушительный тринитрофенол нашел свое применение в медицинской практике: его используют для лечения ожогов.

Задания для закрепления материала и развития логического мышления.

### **Задание 1**

#### *1-й уровень*

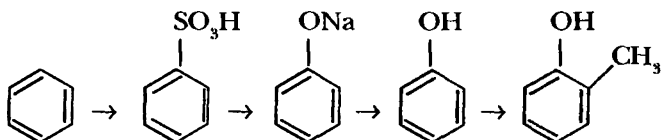
Напишите структурные формулы следующих соединений: 2,4-дихлорфенол; 4-этилфенол; 3-нитрофенол; 1,2,3-тригидроксибензол.

*2-й уровень*

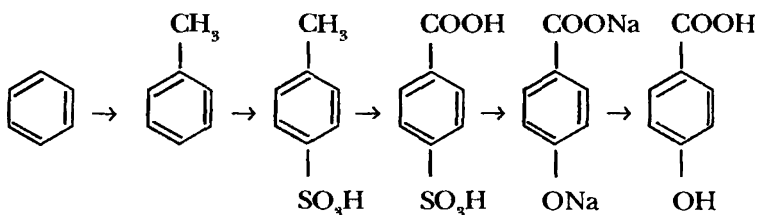
Расположите в ряд по усилению кислотных свойств следующие вещества: *n*-нитрофенол; пикриновая кислота; *o*-крезол; фенол. Напишите их структурные формулы. Ответ обоснуйте.

**Задание 2.** Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. Укажите условия проведения реакции и назовите органические вещества.

*1-й уровень*



*2-й уровень*



**Задание 3**

*1-й уровень*

Определите массу осадка, образовавшегося при смешении 20 г 2%-ного водного раствора фенола и 80 г бромной воды с массовой долей брома 1%.

*2-й уровень*

Определите массовые доли веществ в растворе, полученном растворением 5,4 г *n*-крезола в 100 мл 5%-ного раствора гидроксида калия плотностью 1,04 г/мл.

## СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ: НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**цели урока.** Рассмотреть гомологические ряды, виды изомерии и номенклатуру альдегидов и кетонов. Разобрать строение карбоксильной группы и на этой основе подчеркнуть особенное для альдегидов в сравнении с кетонами. Познакомить учащихся с физическими свойствами представителей этих классов соединений и их значением в живой природе и повседневной жизни человека.

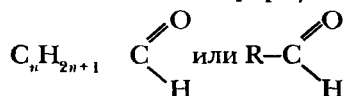
**ОБОРУДОВАНИЕ:** демонстрационные образцы: глюкоза, ванилин, формалин, ацетон, любое чистящее или моющее средство (порошок или жидкость) с лимонной отдушкой; модели молекул Стюарта — Бриггса, плакат с формулами ванилина, цитраля, феромонов (для профильных классов).

### 1. Как укусный альдегид двух химиков поспорил

Для занимательного построения начала урока учитель делает следующее сообщение. В конце XVIII в. химики интенсивно изучали свойства известных органических соединений. В 1782 г. К. Шееле, окисляя этиловый спирт оксидом марганца (IV) в серной кислоте, заметил, что помимо основного продукта — уксусной кислоты — образовывалось еще какое-то резко пахнущее соединение, выделить которое не удалось. В последующие годы новый «кислородный эфир» упоминался в работах Дабъ, А. Фуркруа, Л. Воклена. В 1821 г. Иоганн Вольфганг Дёберейнер окислял этиловый спирт в присутствии платинового катализатора и выделил некоторое количество смеси исходного спирта с продуктами его окисления. Многие химики, в том числе и Ю. Либих, сомневались, что в этой смеси содержится неизвестное вещество. Дёберейнер отправил полученный им образец Либиху, из которого тот в 1835 г. выделил чистое вещество, содержащее на

два атома водорода меньше, чем этанол. Ученый установил его состав ( $C_nH_{2n}O$ ) объявил, что получил новое вещество, которому дал название *Alkohol dehydrogenatus* – безводородный алкоголь или сокращенно альдегид. В ответ на претензии Дёберейнера на приоритет открытия Либих в характерной ему едкой манере заметил, что тот имеет столько же оснований претендовать на открытие альдегида, сколько льютоновское яблоко – на открытие закона всемирного тяготения.

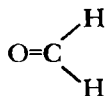
Поскольку первый из известных альдегидов содержал два атома углерода, начались попытки получения первого представителя гомологического ряда. Они были неудачными вплоть до 1868 г., когда немецкий химик-органик Август Вильгельм Гофман, пропуская пары метилового спирта над раскаленной платиновой спиралью, получил газообразное вещество состава  $CH_2O$ . Это был формальдегид – родоначальник ряда альдегидов, общая формула которых



## II. Электронное и пространственное строение карбонильной группы

После краткого исторического вступления учитель предлагает ребятам вопрос: если известно, что альдегиды содержат на два атома водорода меньше, чем предельные спирты, как это отражается на их строении?

Хорошо, если учащиеся предлагают вариант: в молекуле должна быть двойная связь (кто-то из профильного класса может предположить наличие цикла). А как же быть с альдегидом, содержащим один атом углерода –  $CH_2O$ ? Без нарушения валентностей атомов цикл построить нельзя, остается единственный вариант: атомы углерода и кислорода связаны двойной связью.



Так легко справиться с разгадкой строения альдегидов не удавалось до середины XIX в. Получается, что современный школьник, вооруженный знанием теории химического строения

А. М. Бутлерова, — более грамотный химик, чем знаменитые ученые рубежа XVIII—XIX вв.!

После того как учитель дал определения понятий **альдегид** и **кетон**, необходимо остановиться на электронном и пространственном строении карбонильной группы.

Учащиеся могут утверждать, что наличие двойной связи у атома углерода в карбонильной группе предполагает, что этот атом находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и поэтому образует три прочные ковалентные  $\sigma$ -связи с тремя соседними атомами: кислорода, углерода или водорода (в альдегиде, углерода — в кетоне). За счет перекрывания негибридизованной  $p$ -орбитали атома углерода и  $p$ -орбитали кислорода между этими атомами образуется еще одна связь, относящаяся к  $\pi$ -типу (рис. 25). Электронная плотность  $\pi$ -связи  $C=O$ , как наиболее подвижной, смещена от атома углерода к более электроотрицательному атому кислорода. В результате на углероде образуется частичный положительный заряд. Где величина этого заряда больше: в альдегидах или кетонах? Поскольку алкильный радикал обладает большим положительным индуктивным эффектом по сравнению с атомом водорода, частичный положительный заряд на углероде в альдегидах превосходит  $\delta^+$  в молекулах кетонов:

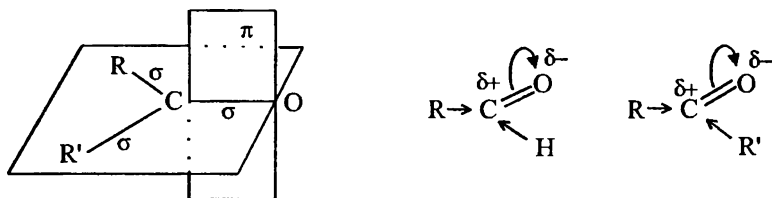


Рис. 25. Электронное строение карбонильной группы

Основной вывод таков: карбонильная группа полярна, атом углерода в ней электрофилен. Это в значительной степени отражается на физических и химических свойствах альдегидов и кетонов.

### III. Номенклатура и изомерия альдегидов и кетонов

Как правило, учащимся больше по душе международные названия веществ, поскольку при их составлении есть логика и строгие правила. Поэтому начинать объяснение номенклатуры альдегидов и

кетонов следует с требований ИЮПАК. Все изученные правила построения названий остаются в силе, добавляются лишь некоторые особенности.

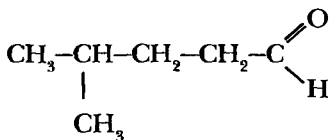
1. «Отличительными» суффиксами в названиях альдегидов и кетонов служат соответственно *-аль* и *-он*.

2. Альдегидная группа может располагаться **только на конце молекулы**. Нумерация самой длинной цепи в альдегидах начинается с углерода альдегидной группы, а ее положение (цифра 1), как само собой разумеющееся, в названии не указывается. В кетонах же карбонильная группа может находиться и в середине углеродной цепи, поэтому в названии после суффикса *-он* через дефис указывается ее положение. Нужно помнить, нумеруют самую длинную цепь в кетонах с того конца, к которому *ближе карбонильная группа*.

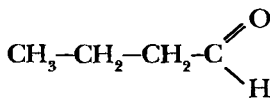
3. Если помимо карбонильной группы соединение содержит двойную или тройную связь, то цифру, показывающую ее положение в цепи, удобнее ставить до основы названия (2-бутеналь, 3-пентенон-2).

Как правило, учащиеся легко отвечают на вопрос, какие виды изомерии характерны для альдегидов и кетонов. Если говорить только о соединениях предельного ряда, у альдегидов (помимо межклассовой) есть только изомерия углеродного скелета, а у кетонов добавляется изомерия положения функциональной группы.

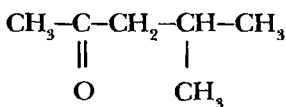
Необходимо сразу же закрепить правила номенклатуры на нескольких примерах. Для учащихся базового уровня — это простейшие структуры соединений предельного ряда и по одному представителю непредельных и ароматических альдегидов: акролеина и бензальдегида.



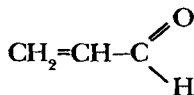
4-метилпентаналь



бутаналь

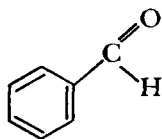


4-метилпентаон-2



пропеналь (акролеин)



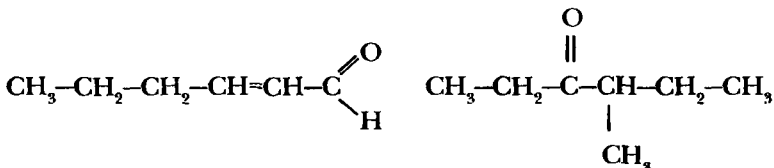


бензальдегид (бензойный альдегид)

Для учащихся профильных классов задания на отработку номенклатуры можно сделать более интересными. По крайней мере, приведенная ниже информация будет полезна для учителя.

Насекомые общаются между собой, выделяя ничтожные количества органических соединений, имеющих сравнительно небольшие молекулы. Такие вещества называются феромонами. Феромоны делят на половые, возбуждающие, успокаивающие, сбора, тревоги и другие. Чувствительность насекомых к феромонам просто поразительна: самец ночной бабочки большой павлиний глаз, например, чувствует половой феромон самки на расстоянии до 10 км! Синтетические феромоны используются для борьбы с вредными насекомыми путем заманивания их в ловушки, дезориентации в период спаривания, отпугивания.

Муравьи для подачи сигнала тревоги выделяют два феромона:



Для закрепления материала этой части урока учитель может предложить учащимся следующие задания.

1. Напишите для альдегида структуры *цис*- и *транс*-изомеров и назовите оба вещества (*цис*-2-гексеналь и *транс*-2-гексеналь).

2. С помощью какой реакции можно доказать наличие в альдегиде двойной связи? Приведите уравнение (поскольку с раствором перманганата калия может окисляться и альдегидная группа, лучше использовать реакцию с бромной водой).

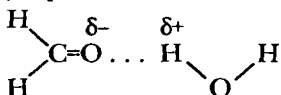
3. Назовите второй феромон (4-метилгексанон-3).

4. Найдите в молекуле асимметрический атом углерода и изобразите структуры обоих оптических изомеров (C-4).

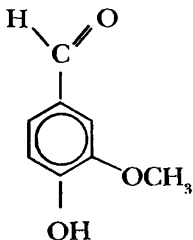
В заключение этой части урока учитель с помощью ребят выводит общие формулы гомологических рядов предельных альдегидов и кетон-  
 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ . Выясняется, что они являются межклассовыми изомерами.

#### IV. Физические свойства альдегидов и кетонов

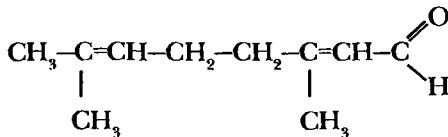
Характеризуя агрегатное состояние и растворимость в воде низших представителей гомологических рядов альдегидов и кетонов, учитель может упомянуть о том, что карбонильная группа также может участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей с молекулами воды, но прочность этих связей значительно меньше, чем для спиртов. Поэтому карбонильные соединения имеют меньшие температуры кипения и плавления, чем спирты с соответствующей молекулярной массой.



Отличительной чертой многих альдегидов и кетонов является их запах. Для низших представителей гомологических рядов он резкий и часто неприятный. Высшие альдегиды и кетоны, особенно непредельные или ароматические, входят в состав эфирных масел и содержатся во многих цветах, фруктах, плодах, душистых и пряных растениях. Получается, что мы сталкиваемся с альдегидами и кетонами практически ежедневно! Учитель демонстрирует пищевой ванилин и какое-либо средство бытовой химии с лимонной отдушкой. Ванилин — это ароматический альдегид, получаемый синтетически, а запах лимона чистящему средству придает синтетический цитраль, по химической структуре являющийся диеновым альдегидом:



4-гидрокси-3-метоксибензальдегид  
(ванилин, запах ванили)



3,7-диметил-2,6-октадиеналь  
(цитраль, запах лимона)

Обоняние в мире животных играет чуть ли не большую роль, чем зрение или слух. Например, муравьи по запаху могут определить не только форму предмета, но и его твердость. Для многих видов запах — это основная сигнальная система. Человек среди земных «нюхачей» занимает одно из последних мест. Мы часто в прямом и переносном смысле употребляем фразу «нюх как у собаки». Она не лишена основания: собака улавливает запахи в концентрации, недоступной не только обонянию человека, но и современным приборам. Она, например, может уловить запах масляной кислоты, если в  $1\text{ см}^3$  воздуха содержится всего 9000 молекул этого вещества (ребята могут перевести это число в количество вещества, вспомнив заодно число Авогадро, «забытое» в органической химии).

### **Задание 1**

#### *1-й уровень*

Даны молекулярные формулы веществ:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Выберите формулы предельных карбонильных соединений, напишите структуры всех возможных изомеров и назовите их по международной номенклатуре.

#### *2-й уровень*

Сколько изомерных альдегидов и сколько кетонов соответствует формуле  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ? Напишите их структурные формулы, назовите по международной номенклатуре.

### **Задание 2**

#### *1-й уровень*

Формальдегид объемом 40 л (н. у.) растворили в 200 мл воды. Определите массовую долю вещества в растворе.

#### *2-й уровень*

Ванилин имеет молекулярную формулу  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ . Это вещество плохо растворимо в воде, максимальная концентрация при комнатной температуре составляет 1%. Рассчитайте количество вещества ванилина, содержащегося в 5 л насыщенного раствора, плотность которого считайте равной 1 г/мл.

### **Задание 3**

#### **1-й уровень**

По данным элементного анализа органическое вещество содержит 62,0% углерода и 10,4% водорода. При его горении образуется только углекислый газ и вода. Химический анализ показывает наличие одной карбонильной группы. Напишите структурные формулы возможных изомеров этого вещества и назовите их.

#### **2-й уровень**

Анализ органического вещества показал наличие в нем карбонильной группы с молекулярной массой, равной 72 г/моль. При сжигании 0,288 г этого вещества образовалось 0,704 г оксида углерода (IV) и 0,288 г воды. Определите молекулярную формулу вещества, напишите структуры всех возможных изомеров и назовите их.

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

**цели урока.** На основании строения молекул альдегидов и кетонов спрогнозировать их химические свойства, которые затем рассмотреть в сравнении для обоих классов этих соединений.

**оборудование:** иод кристаллический, иодид калия, ацетон; растворы аммиака, нитрата серебра, сульфата меди (II), гидроксида натрия, глюкозы; растворитель 645 или 646; спиртовка, пробирки.

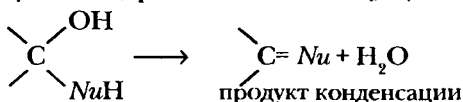
### I. Теоретический прогноз реакционной способности альдегидов и кетонов

Объяснение материала учитель начинает с констатации того, что химические свойства альдегидов и кетонов определяются содержанием в молекуле функциональной *карбонильной группы*. Учащиеся сами формулируют вывод о том, что наличие  $\pi$ -связи предопределяет такой характерный для карбонильных соединений тип реакций, как **реакции присоединения**.

В профильных классах это утверждение рассматривается глубже. В отличие от кратной углерод-углеродной связи в алкенах двойная связь углерод-кислород сильно полярна. Значительный положительный заряд на атоме углерода предполагает, что присоединяющийся реагент должен иметь *нуклеофильный характер*. Следовательно, большинство реакций присоединения по карбонильной группе являются реакциями *нуклеофильного присоединения*. В профильном классе учитель объясняет механизм подобных реакций, приведенный в учебнике. Так присоединяются к альдегидам синильная кислота, гидросульфит натрия, металлоорганические соединения (например, реактивы Гриньяра).

Нуклеофильное присоединение является первой стадией второго важнейшего типа реакций альдегидов и кетонов — **конденсации**. В результате реакций присоединения образуются продукты, со-

держание гидроксильную группу. Если фрагмент нуклеофила  $Nu$  имеет подвижный атом водорода в  $\alpha$ -положении к реакционному центру, возможно отщепление молекулы воды с образованием продукта конденсации. По такому пути протекает реакция двух молекул альдегида между собой (*кетоновая конденсация*).



Кроме того, молекула воды может отщепляться и межмолекулярно, в этом случае возможно образование продукта поликонденсации. Такой путь реализуется, например, при реакции формальдегида с фенолом.

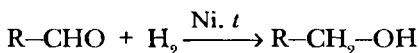
Характерной особенностью альдегидов, отличающей их от кетонов, является легкое окисление. На этом свойстве основаны качественные реакции на альдегидную группу.

Переходить к детализации химических свойств изучаемых классов соединений удобно, имея на плакате или слайде соответствующую схему. Пример такой схемы приведен на рисунке 26.

## II. Химические свойства альдегидов и кетонов

**1. Реакции присоединения.** Учитель связывает легкость протекания реакций присоединения с электронным строением карбонильной группы. Активность альдегидов и кетонов в реакциях присоединения полярных веществ определяется величиной частичного положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы. Легкость протекания таких реакций увеличивается в ряду: кетоны < альдегиды < формальдегид. Как это объяснить? Это следствие положительного индуктивного эффекта алкильных заместителей при карбонильной группе, уменьшающих частичный положительный заряд на реакционном центре. Самым активным из карбонильных соединений является формальдегид, т.к. его молекула не содержит алкильных радикалов.

*Гидрирование.* Присоединение водорода по кратной связи  $\text{C}=\text{O}$  происходит при нагревании в присутствии катализаторов гидрирования (никель, платина, палладий):



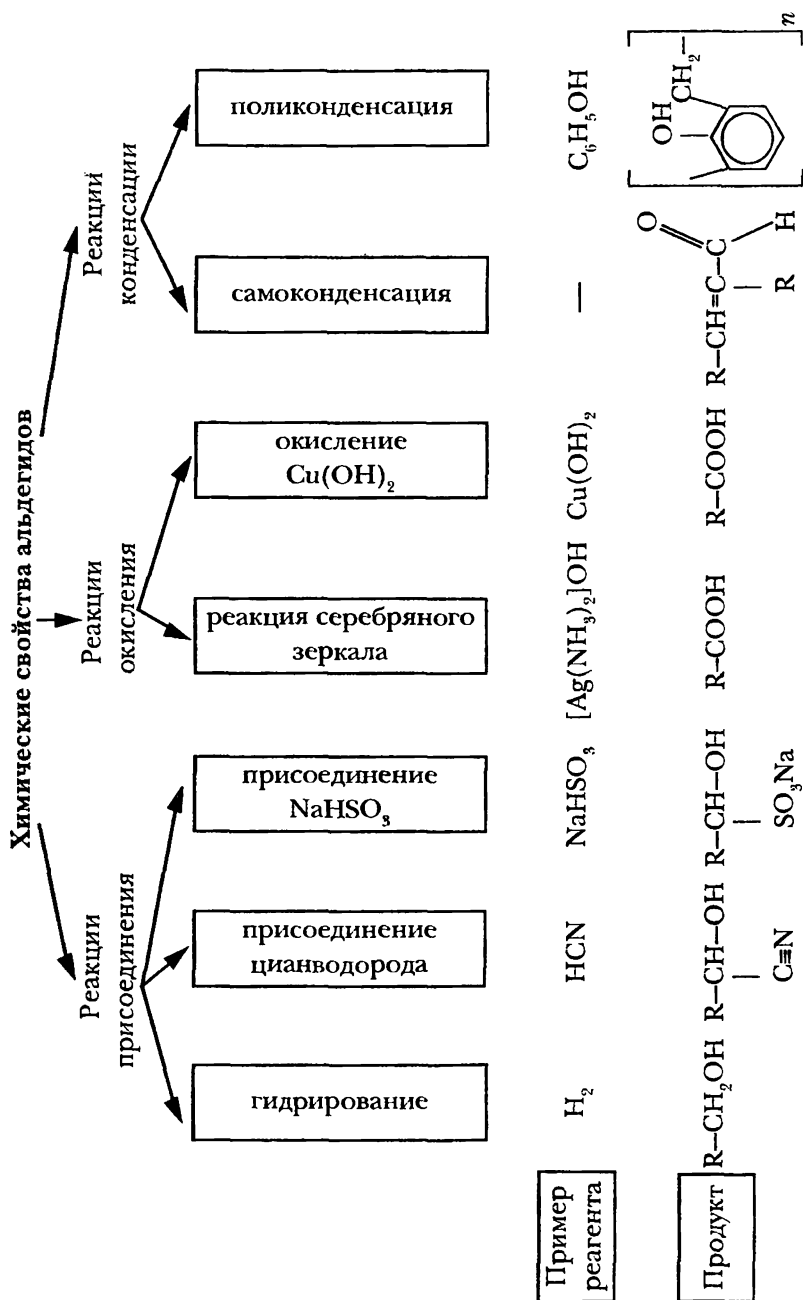
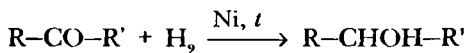
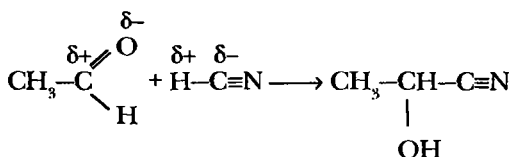


Рис. 26. Химические свойства альдегидов



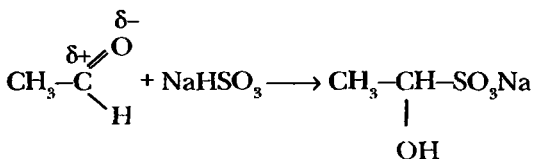
В результате образуются спирты соответствующего строения. Это реакция, обратная получению карбонильных соединений из спиртов. Внимательные учащиеся смогут ответить на вопрос: чем отличаются друг от друга спирты, полученные гидрированием альдегидов и кетонов? Из альдегидов можно получить только первичные спирты, гидрированием кетонов – только вторичные.

*Присоединение циановодорода.* Альдегиды и кетоны присоединяют по карбонильной группе полярную молекулу синильной кислоты (*циановодород*). Присоединение идет в соответствии с распределением электронной плотности в реагентах:



Образующийся продукт реакции относится к классу *циангидринов* (*нитрил оксикислоты*) и содержит на один атом углерода больше, чем исходный альдегид. Такая реакция применяется для наращивания углеродной цепи в органических молекулах.

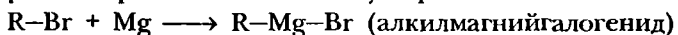
*Присоединение гидросульфита натрия.* Альдегиды в отличие от кетонов способны присоединять молекулу гидросульфита натрия. Эта важная реакция позволяет не только обнаружить альдегиды, но и выделить их из смеси с другими веществами. Образующиеся сульфопроизводные выпадают в осадок и очень легко разлагаются кислотами с образованием исходного альдегида:



*Присоединение реактивов Гриньяра.* В профильном классе невозможно не упомянуть об одной из выдающихся страниц препаративной органической химии – использовании в синтезах магнийорганических соединений. Начало XX в. в органической химии ознаменовалось выдающимся событием. В 1900 г. французский химик Франсуа



Огюст Виктор Гриньяр сообщил о получении органических веществ, в которых содержался связанный с углеродом атом металла — магния:



Поскольку на атоме углерода, связанном с металлом, сосредоточен частичный отрицательный заряд (почему?), реактивы Гриньяра сразу же после их открытия стали использоваться как уникальные нуклеофильные реагенты для синтеза углеводов, спиртов, кетонов, альдегидов, карбоновых кислот и их производных. Работы Гриньяра положили начало универсальным методам магнийорганического синтеза, открыли новый этап в развитии препаративной органической химии. На примере взаимодействия реактивов Гриньяра с карбонильными соединениями (см. учебник) учитель объясняет, как можно «сконструировать» молекулы первичных, вторичных или третичных спиртов заданного строения.

**2. Реакции окисления.** Альдегиды в отличие от кетонов легко окисляются. Эти реакции используются как в целях органического синтеза, так и для качественного обнаружения альдегидов.

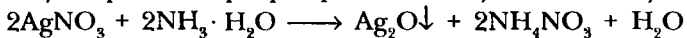
Наступило время демонстрационного эксперимента. Учитель уже объяснил, что в результате окисления альдегидов образуется новый класс веществ, называемый карбоновыми кислотами. В качестве окислителя можно использовать и кислород воздуха, и неорганические соли (перманганат калия), и даже такие специфические слабые окислители, как аммиачный раствор оксида серебра или гидроксид меди (II).

Для проведения реакции «серебряного зеркала» учителю потребуется чисто вымытая пробирка. В нее наливают 2-3 мл 1%-ного раствора нитрата серебра и небольшими порциями добавляют 10%-ный раствор аммиака до полного растворения образующегося вначале серого осадка оксида серебра. (При отсутствии в лаборатории нитрата серебра можно воспользоваться раствором измельченного аптечного ляписного карандаша в воде). К полученному раствору комплексного соединения приливают 1-2 мл раствора альдегида. Поскольку, как правило, формалина в школьной лаборатории нет, можно использовать 2%-ный раствор глюкозы (в порошке или ампулах продается в аптеке). Следующий этап — самый ответственный. Для получения ровного зеркального налета пробирку следует держать вертикально и вращать вокруг пламени горелки, нагревая не

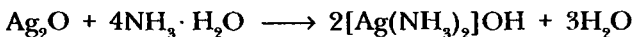
дно, а стенки. Избегать закипания жидкости! Если опыт получился, зеркальную пробирку можно сохранить для последующих демонстраций, высушив и залив ее парафином.

Для учащихся общеобразовательных классов окислитель в уравнении реакции можно изображать в виде оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

В профильном классе учитель знакомит ребят с «аммиачным раствором оксида серебра» более подробно. В 1881 г. немецкий химик Бернгард Толленс предложил использовать для обнаружения в растворе соединений с альдегидной группой комплексное соединение серебра. При добавлении к раствору нитрата серебра водного раствора аммиака происходит выпадение серо-черного осадка оксида, поскольку гидроксид серебра при обычных условиях не существует.



Оксид серебра растворяется в избытке аммиачной воды, образуя комплексное соединение.



Полученный бесцветный раствор и получил название *реактива Толленса*.

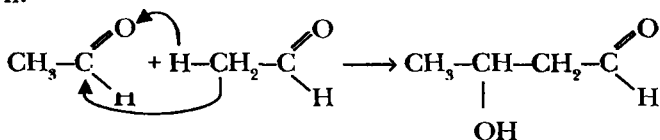
Второй демонстрационный эксперимент проводится так. В пробирке получают осадок гидроксида меди (II), добавляя к раствору сульфата меди (II) немного гидроксида натрия. В ту же пробирку приливают 3-4 мл раствора альдегида (с глюкозой опыт также получается замечательно) и нагревают. Смесь приобретает сначала бурый оттенок, а затем отчетливо виден кирпично-красный мелкокристаллический осадок оксида меди (I).

Кетоны окисляются только в очень жестких условиях (нагревание с азотной или хромовой кислотами) с разрывом углерод-углеродных связей, ближайших к карбонильной группе.

**3. Реакции конденсации.** К сожалению, этому замечательному свойству альдегидов и кетонов в школьном курсе уделяется совсем немного внимания. Вероятно, потому, что органики сами до конца не разберутся, что же называть реакциями конденсации. Химическая энциклопедия трактует это понятие, как исторически сложившееся название широкой группы реакций самого различного характера. Поэтому в данном разделе мы приведем несколько наиболее значительных превращений, характерных для альдегидов и кетонов, и пусть простят нас корифеи органической химии, если не все приве-

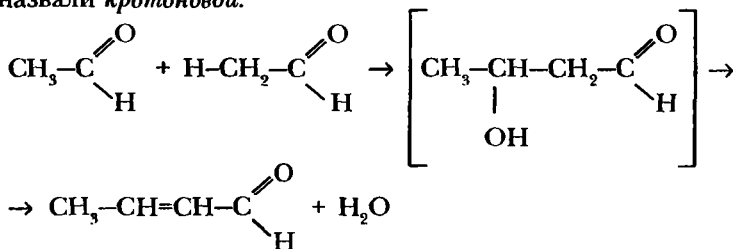
денные процессы в полной мере можно отнести к реакциям конденсации.

Изучением свойств альдегидов занимался выдающийся русский химик и композитор, автор знаменитой «Богатырской симфонии» и всемирно известной оперы «Князь Игорь» Александр Порфирьевич Бородин. В 1872 г. он обнаружил, что при действии металлического натрия на альдегиды образуются не только продукты их диспропорционирования (спирт и карбоновая кислота), но также вещества с удвоенной по сравнению с альдегидом молекулярной массой. Детальное исследование необычного продукта привело ученого к выводу, что вещество содержит одновременно и альдегидную, и гидроксильную группы, то есть является *альдегидоспиртом* (*альдолом*). По химическому строению альдоль представлял собой продукт присоединения одной молекулы альдегида к другой:



Открытая Бородиным реакция получила название **альдольной конденсации**. Она протекает в щелочной среде и широко используется в промышленности для получения синтетического каучука, смол, лаков и душистых веществ.

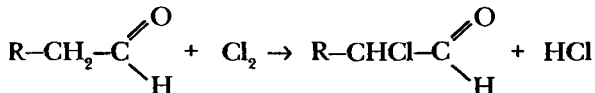
Оказалось, что альдоли очень легко дегидратируются с образованием непредельных альдегидов с сопряженными  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  связями. По тривиальному названию продукта, получаемого при этом из уксусного альдегида (кетоновый альдегид), конденсацию такого типа назвали *кетоновой*:



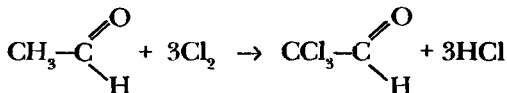
Наиболее практически значимыми реакциями конденсации альдегидов являются реакции *поликонденсации*, в частности с фено-

лом. Если в качестве альдегида использован формальдегид, образуется полимерный продукт — фенолоформальдегидная смола. Этот материал уже знаком ребятам по теме фенолы.

**4. Реакции замещения по  $\alpha$ -углеродному атому.** Учитель вновь увязывает данный вопрос со взаимным влиянием групп атомов в молекулах органических соединений. Оказывается, не только алкильные заместители оказывают влияние на свойства карбонильной группы, уменьшая положительный заряд на атоме углерода по сравнению с метаналем. Карбонильная группа *активирует  $\alpha$ -углеродный атом* связанного с ним радикала. Например, реакции замещения с галогенами протекают даже в отсутствии катализатора или освещения.



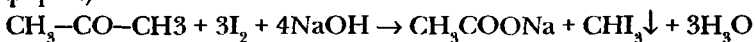
При избытке галогена замещению могут подвергаться все атомы водорода в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе. В 1831 г. Ю. Либих действием хлора на ацетальдегид впервые получил вещество, названное *хлораль*:



На основе хлорала получают некоторые средства борьбы с насекомыми (*инсектициды*), в том числе хлорофос, а также *гербициды*.

На том же свойстве основана качественная реакция на метилкетоны и ацетальдегид — иодоформная реакция или проба Люголя, с которой учащиеся познакомились на примере этилового спирта. Учитель может повторить ее, обнаружив ацетон в товарном растворителе. Преамбула эксперимента такова. Многие кетоны являются хорошими растворителями для лаков и красок. Например, ацетон входит в состав таких выпускаемых промышленностью смесей, как «Растворитель 645» и «Растворитель 646». Содержание пропанона-2 (ацетона) в них можно обнаружить с помощью иодоформной реакции. В пробирку, содержащую 2 мл воды, добавляют 8–10 капель растворителя. Полного растворения не наблюдается, поскольку в состав исследуемой жидкости входят нерастворимые в воде толуол и сложные эфиры. Затем в пробирку добавляют 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и 0,5–1 мл раствора реактива Люголя (его пригото-

ние см. в теме «Спирты»). Если смесь окрашена, ее обесцвечивают добавлением раствора щелочи. Образуется желтый осадок (или помутнение) и ощущается резкий неприятный запах трийодметана (иодоформа).

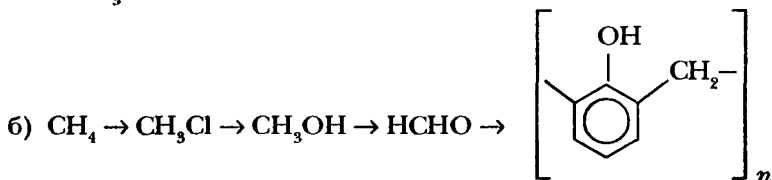
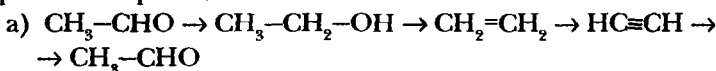


Строго говоря, положительную реакцию может дать не только ацетон, но и этанол, содержащийся в этих растворителях, хотя об этом можно и умолчать. Если же учитель не хочет хитрить, опыт можно показать с чистым ацетоном.

### Задание 1

#### 1-й уровень

Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия протекания реакций:



#### 2-й уровень

В трех пробирках без этикеток находятся растворы уксусного альдегида, этиленгликоля и ацетона. Как при помощи растворов сульфата меди (II) и гидроксида натрия узнать, где какое вещество?

### Задание 2

#### 1-й уровень

Органическое вещество содержит 62,0% углерода, 27,6% кислорода и 10,4% водорода и легко восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. Определите структурную формулу вещества.

#### 2-й уровень

Какой объем формалина с массовой долей  $\text{HCHO}$  40% ( $\rho=1,1$  г/мл) можно получить при окислении 200 мл 60%-ного раствора метилового спирта ( $\rho=0,8$  г/мл)?

**Задание 3**

**1-й уровень**

При окислении 450 мл пропанола-2 ( $\rho=0,80$  г/мл) получили 300 г кетона. Найдите массовую долю выхода продукта реакции.

**2-й уровень**

При окислении 4,3 г альдегида аммиачным раствором оксида серебра выделилось 10,8 г металла. Напишите формулы всех возможных изомеров и назовите их по международной номенклатуре.

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Обобщить знания учащихся о свойствах альдегидов и кетонов. Рассмотреть другие способы их получения. Познакомить учащихся с важнейшими представителями этих классов органических соединений и их применением.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** растворы NaOH, HCl, формалин, ацетон, ацетат натрия, реактив Люголя; демонстрационные образцы аптечных препаратов (уротропин, кальцекс, лизоформ, формидрон), прибор для получения газов, пробирки.

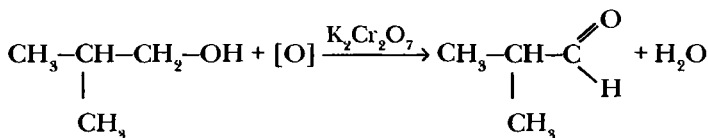
### **I. Способы получения альдегидов и кетонов**

Получение альдегидов и кетонов — это благодатный материал для повторения и закрепления знаний, поскольку большинство способов учащимся уже известны, поэтому эту часть урока лучше провести в форме беседы с элементами самостоятельной работы.

#### **1. Окисление или дегидрирование спиртов.**

Исторически первым способом получения карбонильных соединений было окисление спиртов. Учитель спрашивает: «Каково должно быть строение спирта, чтобы при его окислении образовался альдегид?». Формулировка вопроса часто ставит ребят в тупик, но либо самостоятельно, либо с помощью учителя они находят правильный ответ: спирт должен быть первичным. Соответственно, вторичные спирты окисляются до кетонов. В качестве первого задания учитель просит написать уравнение реакции окисления конкретного спирта: например, 2-метилпропанола.

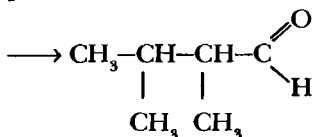
Как правило, более сложными для выполнения оказываются обратные задачи. Не следует забывать их при изучении любого класса соединений.



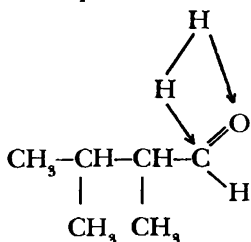
реакция окисления 2-метилпропанола

*1-ый уровень.* При окислении некоторого спирта образовался 2,3-диметилбутаналь. Определите формулу исходного спирта и назовите его.

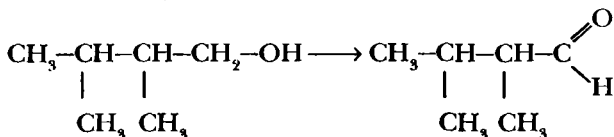
Начинать рассуждение нужно с анализа правой части уравнения. Для этого в первую очередь необходимо составить формулу продукта реакции.



В данной реакции углеродный скелет молекулы не претерпевает никаких изменений. Окисление спирта — это отщепление двух атомов водорода. Поэтому «восстановить» исходную молекулу можно, мысленно присоединив по карбонильной группе молекулу водорода:

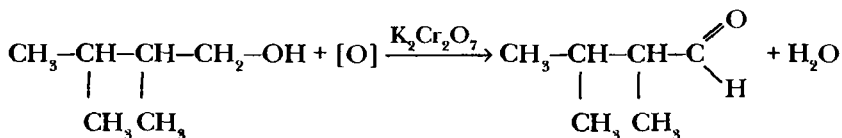


При этом не забыть разорвать  $\pi$ -связь, т. е. двойную связь превратить в одинарную:

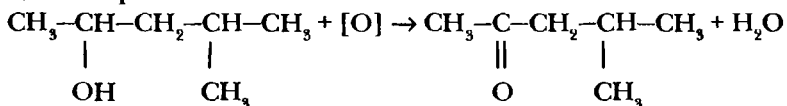


Осталось добавить в левую часть реагент, в правую — побочный продукт реакции, указать условия ее проведения (окислитель).





*2-й уровень.* 4-Метилпентанон-2 (метилизобутилкетон) используется в качестве растворителя сополимеров винилхлорида, эпоксидных смол, а также компонента типографских и художественных красок. Предложите способ получения этого кетона окислением соответствующего спирта.



## 2. Гидратация алкинов.

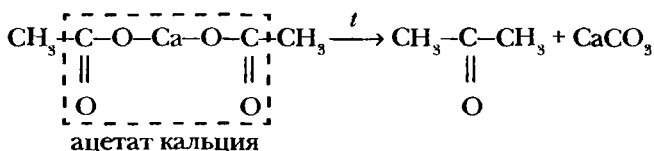
Учащиеся вспоминают, в каких условиях ацетиленовые углеводороды присоединяют молекулу воды. В профильном классе не лишним будет упомянуть правило Марковникова для гидратации гомологов этина и правило Эльтекова. В общеобразовательном классе учитель ограничивается закреплением знания реакции гидратации ацетилена. В профильном классе задание можно усложнить.

*2-й уровень.* В производстве ацетилена пиролизом метана побочным продуктом реакции является пропин. Какое вещество получают гидратацией этого углеводорода в условиях реакции Кучерова?

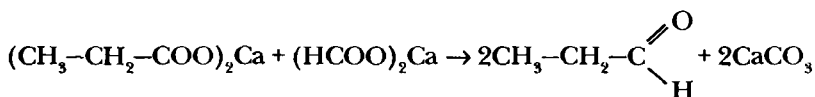
## 3. Пиролиз карбоновых кислот и их солей.

Еще средневековые алхимики заметили, что при нагревании свинцового сахара (ацетата свинца  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ ) выделялась некая «квинтэссенция», названная «уксусным спиртом». В конце XVIII в. в Англии образующуюся жидкость стали применять в осветительных лампах и называли «ламповой кислотой». Элементный состав таинственного соединения был установлен в 1831 г. Ю. Либихом и Ж. Дюма, а А. Уильямсон придал ему молекулярную формулу  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . Примерно в то же время появилось название *ацетон*, что в переводе с латинского *acetum* означает *уксус*. Согласитесь, что не все обращали внимание на то, что слова «ацетат» и «ацетон» однокоренные. После

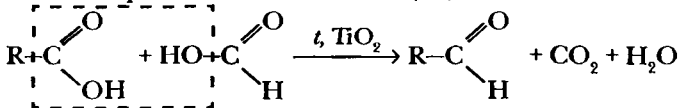
установления структуры ацетона пиролиз кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот стал одним из способов получения кетонов:



В 1856 г. итальянский химик Рафаэль Пириа обнаружил, что при нагревании смеси формиата кальция и соли какой-либо другой одноосновной кислоты в качестве основного продукта реакции получается альдегид:



Более полувека спустя усилиями французского химика П. Сабатье данный метод был усовершенствован. Вместо солей в реакции использовались сами кислоты, пары которых пропускали над нагретым катализатором — оксидом титана (IV):



Продemonстрировать получение карбонильных соединений пиролизом солей карбоновых кислот можно на следующем опыте. В пробирку с газоотводной трубкой помещают 2 г ацетата натрия (реактив представляет собой кристаллогидрат  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Пробирку наклонно закрепляют в лапку штатива, снабжают пробкой с газоотводной трубкой, опущенной в пробирку-приемник, охлаждаемую водой со льдом (рис. 27).

Ацетат натрия в пробирке нагревают газовой горелкой. Вначале соль растворяется в собственной кристаллизационной воде, по мере ее выкипания твердеет, затем плавится и закипает. Через некоторое время в приемнике собирается некоторое количество жидкости, представляющей собой водный раствор ацетона и уксусной кислоты. В эту пробирку добавляют 2 мл воды, 0,5 мл 10%-ного раствора щелочи, 4–5 капель реактива Люголя и слегка нагревают. Проба отчетливо показывает наличие ацетона. В пробирку с твердым остатком после нагревания (дождаться полного охлаждения!) добавляют

соляную кислоту. Интенсивное вспенивание указывает на образование в ней карбоната натрия.

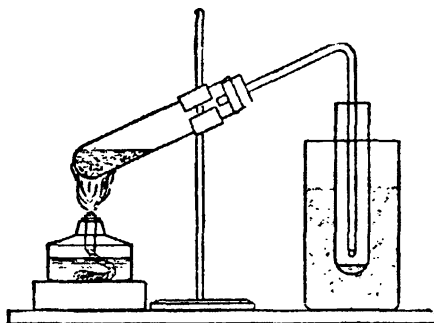
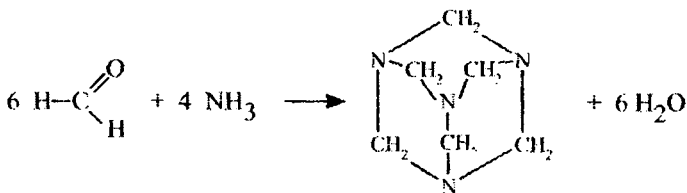


Рис. 27. Установка для демонстрации пиролиза ацетата натрия

## II. Отдельные представители альдегидов и кетонов

**Формальдегид.** В настоящее время метаналь получают каталитическим дегидрированием метанола или окислением метана.

В учебнике упоминается очень интересное соединение — *уротропин*. Впервые оно было получено А. М. Бутлеровым в 50-х гг. XIX в. при действии на формальдегид аммиаком. Молекулярная формула вещества  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  определила его химическое название — *гексаметилен-тетрамин*. Структура вещества здесь приводится только для учителя:



При нагревании в присутствии кислот уротропин вновь разлагается на аммиак и формальдегид. Это его свойство позволяет использовать уротропин в медицине в качестве антисептического средства. В организме человека он медленно гидролизуется, выделяющийся формальдегид уничтожает болезнетворные микроорганизмы. На том же свойстве основано применение препарата *кальцекс*, представляющего собой комплекс уротропина с хлоридом кальция.

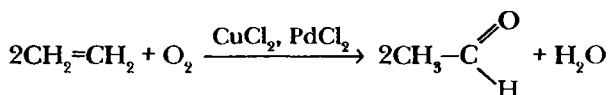
Большое количество формальдегида используется для производства феноло-формальдегидных смол. Их смешивают с различными наполнителями и изготавливают пластмассы, называемые *фенопластами*. При растворении фено-лоформальдегидных смол в ацетоне или спирте получают лаки.

При взаимодействии формальдегида с *карбамидом* (мочевинной)  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  получают карбамидную смолу, а из нее — *аминопласты*. Из этой пластмассы изготавливают электротехнические изделия (выключатели, розетки), материалы для отделки мебели и интерьеров, древесно-стружечные плиты, искусственный мрамор, тепло- и звукоизоляционные пористые материалы.

Большое количество формальдегида используется в органическом синтезе для производства лекарственных веществ, красителей.

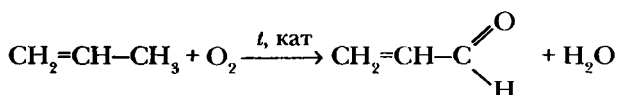
Широко применяется 40%-ный водный раствор формальдегида — *формалин*. Его использование связано со способностью свертывать белок. Так, например, в кожевенном производстве в результате дубильного действия формалина кожа твердеет и не подвергается гниению. На том же свойстве основано применение формалина для хранения биологических препаратов. Формалин используется для дезинфекции и протравливания семян.

**Ацетальдегид.** Основным способом получения уксусного альдегида в настоящее время является каталитическое окисление этилена, которое упоминалось при изучении алкенов. Катализатором процесса служит смесь хлоридов меди (II) и палладия (II).



Уксусный альдегид находит широкое применение в органическом синтезе, в частности в производстве уксусной кислоты, полимерных материалов.

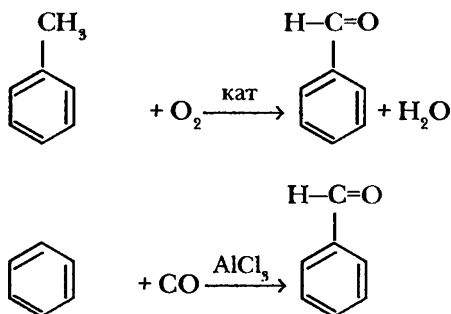
**Акролеин.** Важнейшим непредельным альдегидом является пропеналь или *акролеин*. В настоящее время его получают каталитическим окислением пропена кислородом воздуха в присутствии соединений висмута.



Акролеин, как непредельное соединение, сочетает свойства алкена и альдегида. Он вступает в реакции конденсации по карбонильной группе, а также легко полимеризуется по двойной связи. Первое свойство используется в органическом синтезе для получения гетероциклических соединений, многие из которых используются для получения лекарственных веществ, второе — при получении сополимеров акролеина с другими мономерами. Подобно формальдегиду, акролеин обладает дубильным действием.

**Бензальдегид.** Первым представителем гомологического ряда ароматических альдегидов является *бензойный альдегид* или *бензальдегид*. Это вещество содержится в природе во многих эфирных маслах, придавая им запах горького миндаля. Это свойство и обуславливает применение синтетического бензальдегида в пищевой промышленности и парфюмерии.

В промышленности бензальдегид получают каталитическим окислением толуола или взаимодействием бензола с оксидом углерода (II) в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса.



Для преподавателей, предпочитающих тестирование иным формам контроля и проверки знаний, предлагаем задания к данному уроку именно в такой форме.

*1-й уровень*

1. Общая формула предельных альдегидов

а)  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  б)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  в)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  г)  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$

2. Альдегиды получают окислением спиртов

- а) первичных                      в) третичных
- б) вторичных                    г) непредельных

3. Для получения уксусного альдегида по реакции Кучерова следует взять

- а) бутин-1      б) бутин-2      в) пропин      г) этин

4. Формальдегид нельзя получить

- а) каталитическим дегидрированием метанола
- б) дегидратацией метанола
- в) окислением метанола
- г) каталитическим окислением метана

5. К непредельным альдегидам относится

- а) бензальдегид                      в) акролеин
- б) ацетальдегид                      г) формальдегид

6. Тривиальное название альдегида с неразветвленной цепочкой из семи углеродных атомов — энантовый альдегид. Его международное название

- а) гексаналь      б) гептаналь;      в) октаналь;      г) пентаналь

7. Формалин — это

- а) иное название формальдегида
- б) водный раствор формальдегида
- в) продукт окисления формальдегида
- г) продукт восстановления формальдегида

### *2-й уровень*

1. Бутанон-2 можно получить

- а) окислением бутанола-1
- б) восстановлением бутанала
- в) дегидратацией бутанола-2
- г) окислением бутанола-2

2. Один и тот же продукт получается гидратацией

- а) ацетилен и этилена
- б) бутин-1 и бутин-2
- в) гексин-1 и гексин-2
- г) пропилен и бутин-2

3. Синтез изомасляного альдегида осуществляют окислением

а) бутанола-1

б) бутанола-2

в) 2-метилпропанола-1

г) 2-метилбутанола-1

4. Нагреванием смеси ацетата и формиата кальция можно получить

а) метаналь

б) этаналь

в) пропаналь

г) бутаналь

5. Отличить акролеин от пропионового альдегида можно с помощью

а) бромной воды

б) аммиачного раствора оксида серебра

в) аммиачного раствора гидроксида меди (II)

г) нагретой медной проволоки

6. Межклассовыми изомерами являются

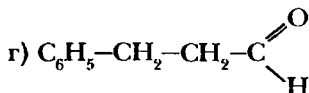
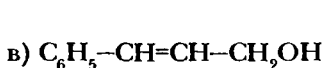
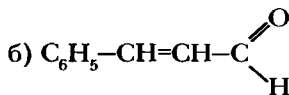
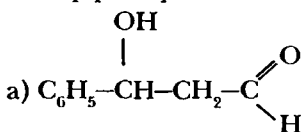
а) этаналь и пропанон-2

б) пропанол-1 и пропаналь

в) пропеналь и пропаналь

г) бутен-3-ол-1 и бутаналь

7. Кротоновой конденсацией бензальдегида с ацетальдегидом получают коричный альдегид — вещество с запахом корицы, используемое в парфюмерии и пищевой промышленности. Его формула



## ПОНЯТИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА. СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Дать понятие о карбоновых кислотах и их классификации в сравнении с минеральными кислотами. Рассмотреть основы международной и тривиальной номенклатуры и изомерию этого типа органических соединений. Разобрать строение карбоксильной группы и спрогнозировать химическое поведение карбоновых кислот.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** образцы органических кислот: уксусная, щавелевая, лимонная, бензойная и др. Модели молекул Стюарта—Бриглеба.

### I. Вступительное слово учителя

С древнейших времен люди знали, что при скисании вина образуется уксус, который использовали для придания пище кислого вкуса. Конечно, это была не единственная кислая приправа. С той же целью использовались, например, листья щавеля, стебли ревения, сок лимона или ягоды кислицы. Разумеется, тогда никто и не думал о том, что кислый вкус во всех случаях обусловлен присутствием соединений одного класса органических веществ — карбоновых кислот. Тем не менее, относительно чистую уксусную кислоту научились получать еще в VIII в. Датой получения безводной уксусной кислоты можно считать 1789 г., когда русский химик Товий Егорович Ловиц нашел способ ее обезвоживания с помощью активированного угля. Такая кислота при охлаждении до температуры 16,5°C кристаллизовалась в массу, очень напоминающую лед, отчего и получила название «ледяная».

Многие из вас не избежали искушения воткнуть в муравейник тонкий прутик, посмотреть на панику муравьев, а потом лизнуть «непрошеного гостя». Насекомые самоотверженно «прогоняли» его, выстреливая из специальных желез жидкость, содержащую кислоту.



Еще в XVI в. было обнаружено, что выделяющийся из муравейников «кислый пар» изменяет синий цвет растительных красителей на красный. Неудивительно, что Дж. Рей, впервые получив новую кислоту перегонкой... муравьев, назвал ее муравьиной.

Благодаря работам выдающегося шведского химика Карла Вильгельма Шееле к концу XVIII в. стало известно около десяти различных органических кислот. В 1769–1782 гг. он выделил и описал лимонную, молочную, бензойную, щавелевую и другие кислоты. Начало XIX в. ознаменовалось получением из природных источников большого числа органических кислот. Однако вплоть до 60-х гг. их химическое строение все еще оставалось невыясненным.

## II. Понятие о карбоновых кислотах и их классификации

Что же объединяет такие разные по происхождению и нахождению в природе органические вещества? Учащиеся сами определяют, что все они содержат функциональную группу, называемую карбоксильной, и относятся к очень многочисленной группе органических веществ, называемых карбоновыми кислотами.

Учитель обобщает сказанное учащимися, дает определение карбоновых кислот и поясняет этимологию термина *карбоксильная группа*, как сочетание названий *карбоксильной* и *гидроксильной* групп.

Классификацию карбоновых кислот удобно представить в виде схемы (рис. 28). Учитель поясняет, что такую классификацию проводят по двум главным признакам: типу углеводородного радикала и числу карбоксильных групп. Классификация по природе радикала типична для органических соединений. Она встречалась и для спиртов, и для альдегидов. Понятие «основность» — общее для органических и неорганических кислот. Учитель спрашивает, что понималось под основностью неорганических кислот? Число атомов водорода, способных замещаться или обмениваться на металл. То же самое справедливо и для кислот органических. Однако здесь легче считать карбоксильные группы, каждая из которых содержит один подвижный атом водорода.

## III. Номенклатура и изомерия карбоновых кислот

Схема классификации карбоновых кислот (см. рис. 28) удобна также для рассмотрения их номенклатуры и изомерии.

# Классификация карбоновых кислот

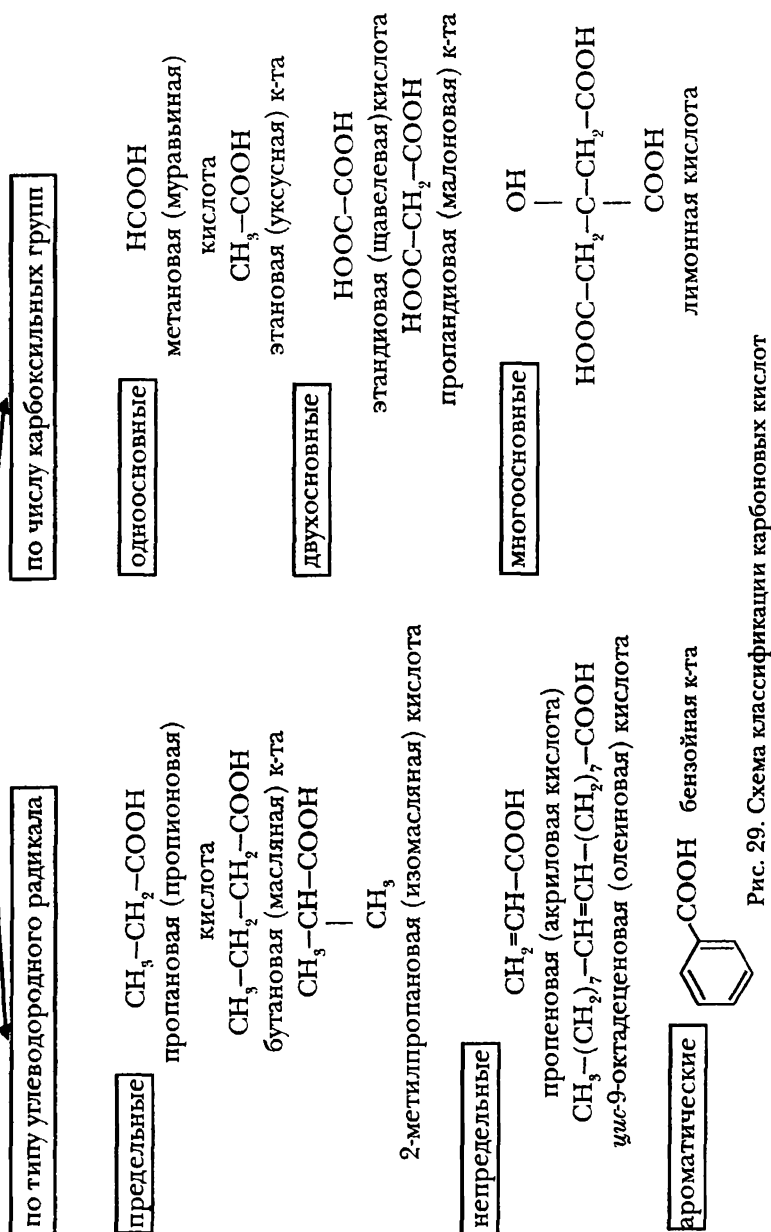


Рис. 29. Схема классификации карбоновых кислот

Наиболее важными для изучения в школьном курсе являются предельные одноосновные карбоновые кислоты, их гомологический ряд учитель и предлагает рассмотреть в первую очередь.

Родоначалником этого ряда кислот является кислота, в которой (подобно альдегидам) функциональная карбоксильная группа связана не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода. Это метановая кислота  $\text{НСООН}$ . Учащиеся отыскивают формулу этой кислоты, а также следующих гомологов на схеме. Начиная с бутановой кислоты, в гомологическом ряду появляется возможность изомерии. Учитель спрашивает ребят, какой это тип изомерии? Учащиеся безошибочно называют её: изомерия углеродного скелета. Возможна для одноосновных карбоновых кислот изомерия положения функциональной группы? — спрашивает учитель далее. Очевидно, нет, поскольку карбоксильная группа может располагаться только на конце углеродной цепи.

При составлении международных названий кислот карбоксильный атом углерода всегда получает первый номер. Так логически параллельно с поиском гомологов учитель переходит к объяснению международной номенклатуры карбоновых кислот.

Для органических кислот более часто употребляются тривиальные названия. Поскольку многие из этих соединений известны очень давно, то эти термины указывают скорее на источник выделения, чем на химическую структуру кислот. Например, жжение при укусе муравья вызывается *муравьиной кислотой* (от латинского *formica* — муравей); *уксусная кислота* впервые выделена из уксуса, образующегося при скисании вина; *масляная кислота* сообщает прогорклости масла его типичный запах (латинское *butyrum* — масло — дало название масляной кислоте); *капроновая кислота* входит в состав козьего жира (от латинского *capra* — коза). Следует обратить внимание, что тривиальные названия альдегидов произошли именно от названий соответствующих им кислот.

Ребята с помощью учителя выводят общую формулу одноосновных кислот предельного ряда:  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  или  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ , или  $\text{RCOOH}$ . В последней формуле придется предположить, что  $n$  может быть равной нулю.

В качестве домашнего задания учитель просит учащихся изготовить карточку с формулами и названиями важнейших карбоновых

кислот. Целесообразно дополнить таблицу 6 учебника колонкой с названиями остатков  $\text{RCOO}-$ . Это значительно облегчит составление названий солей, сложных эфиров, жиров.

**Формулы и названия некоторых важнейших  
карбонновых кислот**

Формула	Тривиальное название	Международное название	Название радикала $\text{RCOO}-$
$\text{HCOOH}$	муравьиная	метановая	формиат
$\text{CH}_3\text{COOH}$	уксусная	этановая	ацетат
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	пропионовая	пропановая	пропионат
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	масляная	бутановая	бутират
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	изомасляная	2-метилпропановая	изобутират
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	валериановая	пентановая	валерат
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	капроновая	гексановая	капрат
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	пальмитиновая	гексадекановая	пальмитат
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	стеариновая	октадекановая	стеарат
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	акриловая	пропеновая	акрилат
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	метакриловая	2-метилпропеновая	метакрилат
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	олеиновая	<i>cis</i> -9-деценная	олеат
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$	бензойная	бензойная	бензоат
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	щавелевая	этандиовая	оксалат
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	малоновая	пропандиовая	малонат
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	янтарная	бутандиовая	сукцинат

#### IV. Электронное и пространственное строение карбоксильной группы

Карбоксильная группа – еще один яркий пример взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений. Учитель обращает внимание ребят на то, что они уже изучили свойства карбонильных и гидроксилсодержащих веществ. Могут ли обе эти группы находиться в одной молекуле? Конечно. И если они отделены друг от друга несколькими углеродными атомами, то вещество проявляет свойства как альдегидов (или кетонов), так и спиртов. Учитель име-

ет возможность повторить и закрепить пройденный материал. Он переходит к диалогу с классом.

Какова особенность электронного строения карбонильной группы и как это отражается на ее химических свойствах? Связь  $C=O$  полярна, для нее характерны реакции нуклеофильного присоединения.

Какие свойства придает спиртам наличие гидроксила? За счет подвижности атома водорода спирты проявляют слабые кислотные свойства.

И вот две эти функциональные группы соединены между собой. Как распределена электронная плотность в получившемся фрагменте? Как это отражается на свойствах карбоновых кислот?

Учитель переходит к объяснению нового материала. Атом углерода карбоксильной группы находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Он образует три  $\sigma$ -связи: две с атомами кислорода и третью с атомом водорода (в муравьиной кислоте) или углерода. За счет негибризованной  $p$ -орбитали атома углерода и  $p$ -орбитали одного из атомов кислорода между ними образуется вторая связь, относящаяся к  $\pi$ -типу. Однако по сравнению с альдегидами и кетонами углеродный атом несет меньший положительный заряд. Это происходит благодаря положительному *мезомерному эффекту* атома кислорода гидроксильного фрагмента, имеющего неподеленную электронную пару на  $p$ -орбитали (рис. 29). Этот эффект «гасит»  $\delta^+$  на атоме углерода. Таким образом, карбонильная группа карбоновых кислот уже не способна к реакциям присоединения и конденсации, характерным для альдегидов и кетонов. Вместе с тем, возрастает полярность связи  $O-H$  гидроксильного фрагмента, ион водорода легче отщепляется, кислотные свойства карбоновых кислот значительно сильнее по сравнению со спиртами.

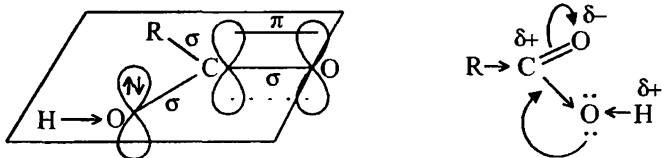


Рис. 29. Электронное строение карбоксильной группы

## V. Физические свойства карбоновых кислот

Причина достаточно высоких температур кипения и плавления карбоновых кислот кроется в образовании ими прочных межмолекулярных водородных связей. Димерные молекулы, изображенные в учебнике, существуют не только в чистых жидкостях, растворах кислот, но даже в газовой фазе.

Учащимся знакомо такое физическое явление, как возгонка (сублимация). Учитель просит ребят дать определение этому понятию. Совместными усилиями получается приемлемая сентенция: переход вещества из твердого агрегатного состояния в газообразное, минуя жидкое, называется *возгонкой*. Для какого из изученных неорганических веществ это свойство особенно характерно? Кто-то из класса, вероятно, вспомнит кристаллический иод или «сухой лед» — твердый  $\text{CO}_2$ . Среди органических веществ возгонка встречается более часто. Она применяется для очистки или выделения веществ из смесей. Продемонстрировать это явление учитель может с помощью красивого опыта.

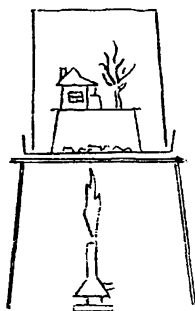


Рис. 30. Установка для демонстрации возгонки бензойной кислоты

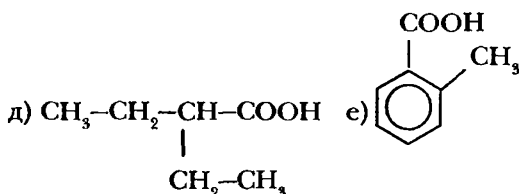
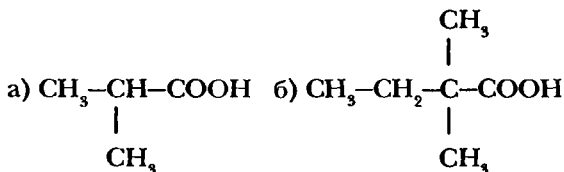
На асбестовую сетку помещают чашку Петри или металлическую тарелку, в центр насыпают четверть чайной ложки бензойной кислоты. На чашку устанавливают небольшой каркас из проволоки, на котором укрепляют веточку в форме дерева (или побег комнатного растения), бумажный домик — то, что подскажет фантазия учителя. Всю эту конструкцию накрывают стеклянным стаканом объемом 1 л подходящего диаметра (рис. 30). Чашку Петри нагревают газовой горелкой. Температура возгонки бензойной кислоты —  $100^\circ\text{C}$ , а плав-

ления — 122 °С. Через некоторое время под стеклянным колпаком начинается настоящая метель! Искристый «снег» в виде инея оседает на фигурках, создавая неповторимый зимний пейзаж. Поскольку соблюсти температурный режим довольно трудно, кислота может расплавиться, но это не влияет на успех опыта. **Осторожно! Разбирать установку только после полного охлаждения!**

### Задание 1

#### 1-й уровень

Назовите по международной номенклатуре следующие карбоновые кислоты:



#### 2-й уровень

Определите молекулярную формулу одноосновной карбоновой кислоты, содержащей 62,0% углерода и 27,6% кислорода. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров и назовите их по международной номенклатуре.

**Задание 2.** Расположите в порядке усиления кислотных свойств перечисленные соединения.

#### 1-й уровень

а) фенол; б) муравьиная кислота; в) хлороводородная кислота; г) пропанол-1; д) вода.

*2-й уровень*

а) этанол; б) *n*-крезол; в) бромоводородная кислота; г) вода;  
д) уксусная кислота; е) угольная кислота.

**Задание 3**

*1-й уровень*

В пищевой промышленности уксусная кислота используется в качестве консерванта и регулятора кислотности под кодом E260. Напишите структурные формулы предыдущего и последующего гомологов этой кислоты, имеющих коды E236 и E280 соответственно. Назовите оба вещества.

*2-й уровень*

Бутен-2-диовая кислота может существовать в виде двух геометрических изомеров. *Транс*-изомер имеет тривиальное название фумаровая кислота и используется в пищевой промышленности в качестве регулятора кислотности под кодом E297. *Цис*-изомер называется малеиновая кислота, ее использование в качестве пищевой добавки запрещено. Напишите структурные формулы обеих кислот. Определите их принадлежность к гомологическим рядам в соответствии с принятой классификацией.



## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ, ИХ РОЛЬ В ПРИРОДЕ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть общие свойства карбоновых кислот в сравнении со свойствами минеральных кислот. Дать понятие об особенных свойствах карбоновых кислот (реакции по радикалу и образование функциональных производных). Познакомить учащихся с наиболее характерными представителями карбоновых кислот и показать их значение в природе и жизни человека.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** растворы  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ;  $\text{Zn}$ ,  $\text{MgO}$ , изоамиловый спирт,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), лакмус или индикаторная бумага, раствор мыла. Демонстрационные образцы: аптечный пузырек муравьиного спирта, бутылочка пищевой уксусной кислоты или эссенции, долька лимона, яблоко, сухое белое вино, молочная сыворотка, стеариновая свеча.

### I. Химические свойства карбоновых кислот

Проверку домашнего задания в профильном классе учитель может завершить рассмотрением электронного строения карбоксильной группы. Специфика гидроксила, входящего в карбоксильную группу, состоит в значительном усилении ее кислотных свойств по сравнению со спиртами. Кроме того, нельзя сбрасывать со счетов влияние углеводородного радикала на свойства карбоксильной группы, равно как и обратного воздействия. Характеризуя в целом химические свойства предельных одноосновных карбоновых кислот, учитель обращается к схеме, представленной на рисунке 31.

Кислотные свойства карбоксилсодержащих соединений аналогичны свойствам слабых неорганических кислот. Они взаимодействуют с активными металлами с выделением водорода, реагируют с основными оксидами, основаниями, солями кислот (по ре-

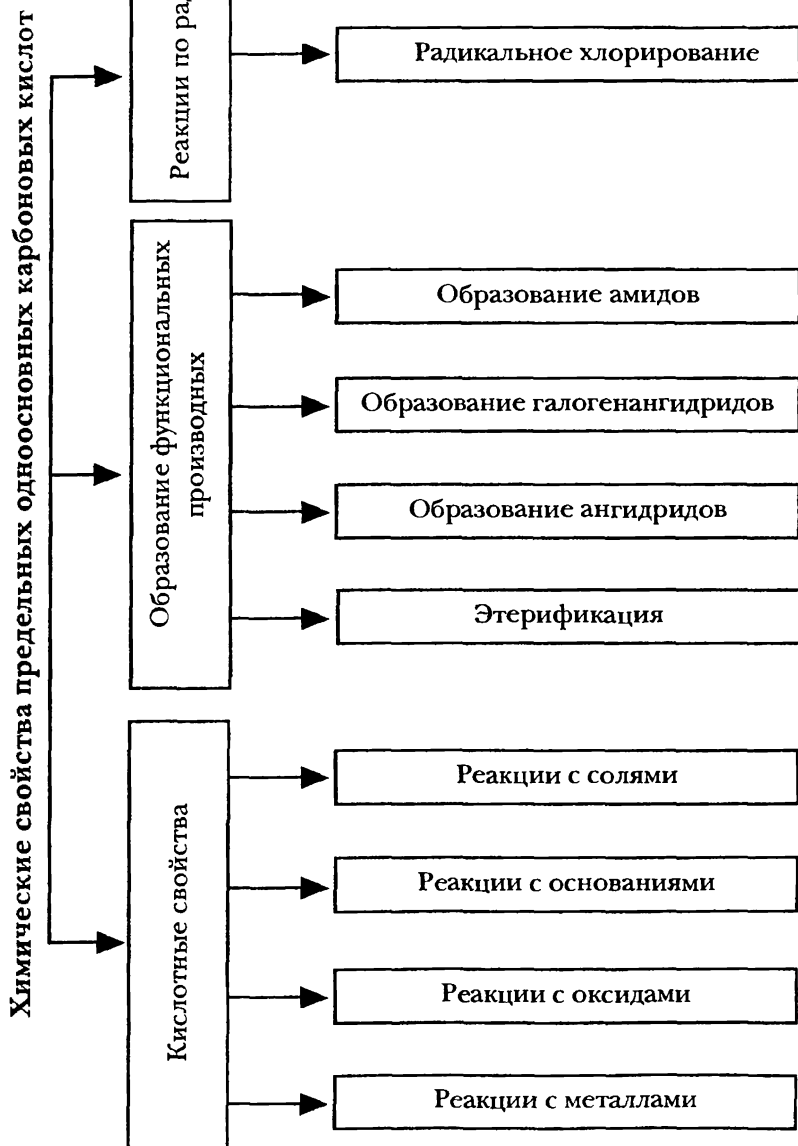
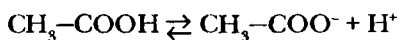


Рис. 31. Химические свойства карбоновых кислот

акции ионного обмена). Кроме того, карбоновые кислоты обладают рядом специфических свойств. Прежде всего, это образование многочисленных производных и реакции по углеводородному радикалу.

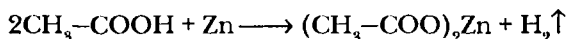
**1. Кислотные свойства.** Кислотные свойства карбоновых кислот целесообразно рассматривать в сравнении с неорганическими, сопровождая объяснение демонстрационным экспериментом. У доски работают два ученика, один из которых пишет уравнения указанных учителем реакций для неорганической кислоты (например, хлороводородной), другой — для органической (лучше уксусной). Учитель во время написания уравнений демонстрирует эксперимент.

1) Электролитическая диссоциация. Как можно определить, что в растворе находится кислота? С помощью индикатора. Почему индикаторы в кислых растворах изменяют свой цвет? Это обусловлено присутствием катионов водорода  $H^+$ . Соляная кислота является сильным электролитом, полностью диссоциирует на ионы. (Первый ученик пишет на доске уравнение диссоциации хлороводородной кислоты). Кислотные свойства карбоновых кислот существенно слабее, они являются слабыми электролитами, равновесие диссоциации смещено влево. Тем не менее, они имеют кислый вкус и изменяют окраску индикаторов. Учитель демонстрирует это с использованием как раствора уксусной кислоты, так и с помощью демонстрационных образцов: дольки лимона (лимонная кислота), яблока (яблочная кислота), сухого вина (винная кислота), молочной сыворотки (молочная кислота). В водном растворе низшие кислоты *диссоциируют* с образованием катиона водорода и аниона кислотного остатка (запись на доске второго ученика):



2). Взаимодействие органических кислот с металлами учитель показывает на примере цинка. Реакция ускоряется при нагревании. Учащиеся пишут на доске соответствующие реакции с хлороводородной и уксусной кислотами. При написании формулы ацетата цинка могут возникнуть трудности. Учитель поясняет, что для солей органических кислот удобнее писать символ металла **не до, а после** кислотного остатка. Почему? В неорганических кислотах подвижный атом

водорода изображается в формуле первым, а в органических — на последнем месте. Его и заменяют символом металла.



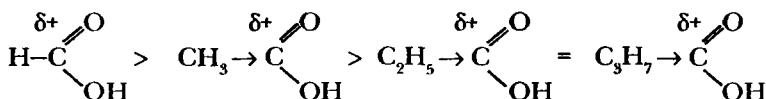
Следует обратить внимание ребят на заряды кислотного остатка и катиона металла, а, следовательно, и на определение числа кислотных остатков в формуле, т. е. на выведение формул солей органических кислот.

3) Реакцию с основными оксидами лучше демонстрировать с использованием оксида кальция или магния. Они легко растворяются в уксусной кислоте. На доске пишутся еще два уравнения реакции.

4) Для большей наглядности взаимодействие кислот с основаниями можно продемонстрировать на свежесаженном гидроксиде меди (II). Голубой осадок растворяется, образуется такого же цвета раствор. Учащийся без труда записывает соответствующее уравнение реакции и дает название соли.

5) Карбоновые кислоты могут взаимодействовать с солями более слабых кислот по реакции ионного обмена. Это могут быть, к примеру, соли угольной кислоты. Во время демонстрации эксперимента учащиеся у доски записывают уравнения соответствующих реакций с хлороводородной и уксусной кислотами.

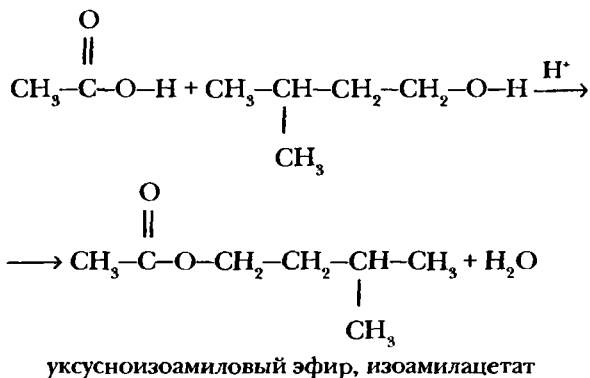
В классах с углубленным изучением химии учитель обязательно рассматривает влияние углеводородного радикала на силу карбоновой кислоты. Она определяется величиной частичного положительного заряда на атоме углерода карбоксильной группы. Чем больше этот заряд, тем в большей степени диссоциирует кислота, тем она сильнее. На величину  $\delta^+$  атома углерода влияет заместитель, связанный с карбоксильной группой. В гомологическом ряду карбоновых кислот их сила падает с увеличением углеводородного радикала, то есть наиболее сильной является муравьиная кислота:



Если в непосредственной близости от карбоксильной группы углеводородный радикал содержит электроноакцепторные заместители, это увеличивает силу кислоты:



**2. Реакция этерификации.** Это свойство уже известно учащимся по теме «Спирты». В общеобразовательном классе учитель просит кого-либо из учащихся написать у доски реакцию уксусной кислоты с этиловым или метиловым спиртом, для профильного класса задание усложняется. В качестве спирта предлагается взять 3-метилбутанол-1 (изоамиловый спирт). Если спирт написан «гидроксильной группой вправо», учитель обращает внимание на правильность изображения остатка спирта в молекуле сложного эфира:



Реакцию этерификации проводят в присутствии концентрированной серной кислоты. Она выполняет роль катализатора и водоотнимающего средства.

Поскольку реакция этерификации обратима, в профильном классе учитель повторяет и закрепляет материал по смещению химического равновесия. Какие факторы оказывают влияние на положение равновесия в обратимой реакции?

1. Давление. Поскольку рассматриваемая реакция протекает в жидкой фазе, давление не оказывает влияния на положение равновесия.

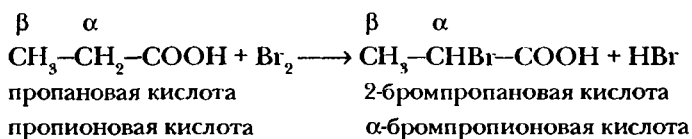
2. Температура. Взаимодействие карбоновой кислоты со спиртом сопровождается поглощением тепла, однако тепловой эффект очень незначителен. Для ускорения установления равновесия реакцию проводят при повышенной температуре.

3. Концентрация участников реакции. Для смещения равновесия вправо образующаяся вода связывается концентрированной серной кислотой, а сложный эфир удаляется из сферы реакции.

Углубленное изучение предмета подразумевает знание механизмов важнейших химических реакций. Учащиеся отвечают, что этерификация относится к реакциям нуклеофильного замещения, субстратом является кислота, нуклеофильным реагентом — молекула спирта. Атака атома кислорода спирта по карбоксильному атому углерода кислоты приводит к тому, что при образовании сложного эфира гидроксильная группа отщепляется от кислоты, а атом водорода — от молекулы спирта.

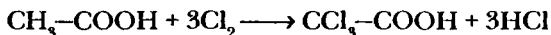
При наличии в лаборатории изоамилового спирта в качестве демонстрационного эксперимента учитель показывает синтез изоамилацетата. В пробирку помещают по 1 мл уксусной кислоты, изоамилового спирта и концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают при слабом кипении (под тягой!) в течение минуты. Образующуюся смесь выливают в стакан с насыщенным раствором хлорида натрия. На поверхности жидкости можно видеть маслянистые капли сложного эфира, обладающего характерным грушевым запахом (грушевая эссенция).

**3. Реакции по углеводородному радикалу.** Важнейшей реакцией предельных карбоновых кислот по углеводородному радикалу, связанному с карбоксильной группой, является галогенирование. На примере данной реакции учитель закрепляет понятие о взаимном влиянии атомов в молекулах органических соединений. Если природа радикала сказывается на кислотных свойствах карбоксильной группы, то обратное влияние последней на радикал сводится к активированию ближайшего к карбоксилу атома углерода в реакции с хлором или бромом. Взаимодействие протекает в присутствии красного фосфора в качестве катализатора.

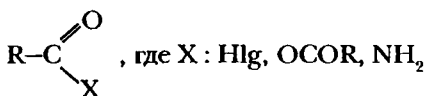


На примере бромирования пропионовой кислоты учитель знакомит ребят с заместительной номенклатурой, широко применяемой для названия производных карбонильных соединений и карбоновых кислот. Это подготовит учащихся к усвоению классификации аминокислот. Атомы углерода основной цепи обозначаются буквами латинского алфавита ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и т. д.), начиная от соседнего с карбонильной группы. В названии соединения перед тривиальным названием соответствующей кислоты указывается заместитель и его положение в углеродной цепи.

Если количество галогена в реакционной массе достаточное, происходит последовательное замещение на галоген всех водородных атомов в  $\alpha$ -положении кислоты.

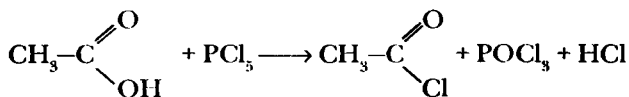


**4. Образование функциональных производных.** *Функциональными производными* карбоновых кислот называются соединения, в которых гидроксильная группа замещена на какую-либо иную группу или атом:

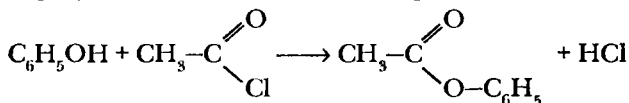


Общим свойством всех функциональных производных карбоновых кислот является то, что при гидролизе они вновь превращаются в исходную кислоту. Сложные эфиры также относятся к функциональным производным кислот, однако реакция этерификации настолько важна, что рассматривалась отдельно. Радикал  $\text{R—CO—}$  называется *ацильной группой* или *ацилом*. В частности, остаток уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{CO—}$  носит название *ацетил*.

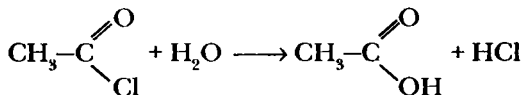
1) **Образование галогенангидридов** ( $\text{X} = \text{Hlg}$  — галоген). При действии на карбоновые кислоты хлорида или бромиды фосфора (V) или фосфора (III) гидроксильная группа замещается на галоген:



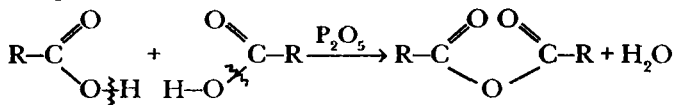
Галогенангидриды карбоновых кислот гораздо более активны, чем сами кислоты в реакциях нуклеофильного замещения, поскольку атом углерода функциональной группы несет больший положительный заряд. Например, получить сложный эфир фенола действием на него уксусной кислоты не удастся, а при реакции с ацетилхлоридом легко образуется уксуснофениловый эфир (фенилацетат):



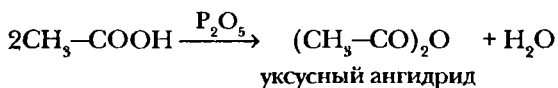
Благодаря тому, что с помощью галогенангидридов в различные молекулы вводят ацильный фрагмент, их называют ацилирующими реагентами. Все галогенангидриды «боятся» присутствия влаги, поскольку очень легко гидролизуются с образованием соответствующих кислот:



2) *Образование ангидридов* ( $\text{X} = \text{O}-\text{CO}-\text{R}$ ). При действии на карбоновые кислоты водоотнимающих средств они претерпевают межмолекулярную дегидратацию с образованием производных, называемых *ангидридами*.



Упрощенно такую реакцию записывают в виде:



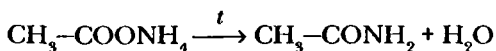
Ангидриды также являются сильными ацилирующими реагентами.

3) *Образование амидов* ( $\text{X} = \text{NH}_2$ ). При взаимодействии хлорангидридов кислот с аммиаком образуются производные кислот, называемые *амидами*:

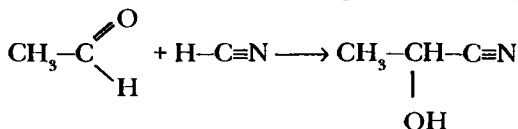




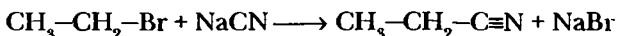
Амиды кислот можно получить при нагревании аммонийных солей карбоновых кислот:



4) Еще одним важным типом функциональных производных карбоновых кислот являются нитрилы. Это вещества, в которых карбоксильная группа «замаскирована» под нитрильный фрагмент  $-\text{C}\equiv\text{N}$ . Учитель спрашивает ребят, где в курсе органической химии встречались соединения, содержащие такую группу? Поскольку альдегиды и кетоны еще свежи в памяти, кто-то вспоминает присоединение синильной кислоты по карбонильной группе.

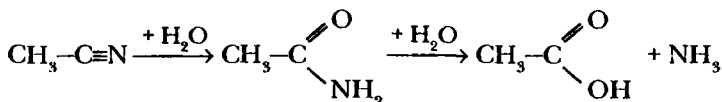


Второй возможный подход к получению нитрилов — взаимодействие галогеналканов с солями синильной кислоты:



**Важно отметить, что обе эти реакции — способ увеличить длину углеродной цепи на один атом.**

При гидролизе в кислой среде нитрил сначала образует амид, а затем карбоновую кислоту:



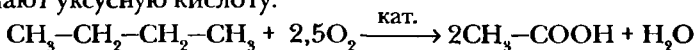
Материал, касающийся получения и свойств функциональных производных карбоновых кислот, достаточно объемен и сложен, мы приводим его только для классов с углубленным изучением химии. Требовать полного знания приведенных реакций, включать подобные задания в контрольные и проверочные работы вряд ли нужно; его главная функция в данной теме — справочная.

## II. Способы получения карбоновых кислот

В промышленности в большом количестве синтезируются алифатические монокарбоновые кислоты вплоть до  $C_6$  и кислоты с четным числом углеродных атомов до  $C_{18}$ . Для синтеза карбоновых кислот можно использовать один из перечисленных ниже методов.

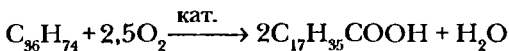
### 1. Реакции окисления

1) *Окисление алканов.* Ряд кислот в промышленности получают окислением предельных углеводородов. Практическое значение имеет каталитическое окисление метана до муравьиной кислоты. Другие алканы при окислении претерпевают разрыв углеводородной цепи примерно посередине. Так, при каталитическом окислении бутана получают уксусную кислоту:

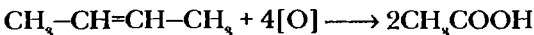


Данный метод синтеза уксусной кислоты разработал профессор Московского университета Николай Маркович Эмануэль.

Практическое значение имеет окисление твердых алканов (парафинов). При этом углеводороды с длинной цепью ( $>C_{25}$ ) под действием кислорода воздуха в жидкой фазе в присутствии солей тяжелых металлов превращаются в смесь карбоновых кислот с длиной цепи  $C_{12}-C_{18}$ , которая используется для получения мыла и других поверхностно-активных соединений:

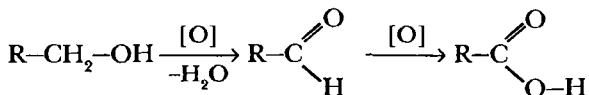


2) *Окисление алкенов.* Алкены с неразветвленной углеродной цепочкой окисляются по месту двойной связи с образованием карбоновых кислот:



В качестве окислителя можно использовать кипящий раствор перманганата калия или кислород воздуха в присутствии катализатора и при нагревании.

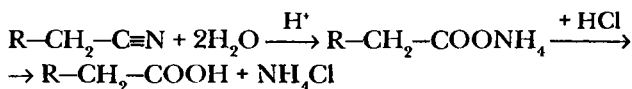
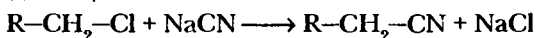
3) *Окисление первичных спиртов и альдегидов.* Первичные спирты при окислении первоначально превращаются в альдегиды и далее в карбоновые кислоты:



В качестве окислителей используются растворы перманганата или бихромата калия ( $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), раствор оксида хрома (VI) в серной кислоте.

## 2. Реакции гидролиза.

Карбоновые кислоты могут быть получены гидролизом их многочисленных производных. Однако практически используются лишь отдельные реакции, поскольку большинство производных сами получаются из кислот. Наибольшее значение имеет гидролиз нитрилов. Учитель напоминает, что такой прием позволяет увеличивать длину углеродной цепочки на один атом.



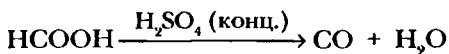
## III. Важнейшие представители карбоновых кислот

### 1. Муравьиная кислота.

Пожалуй, каждый испытал на себе «кусачесть» злюки-крапивы. Жжение от ее прикосновения обусловлено помимо прочего действием муравьиной кислоты. В больших концентрациях муравьиная кислота ядовита, вызывает сильные химические ожоги. В промышленности ее получают взаимодействием гидроксида натрия с оксидом углерода (II) при повышенных температуре и давлении:

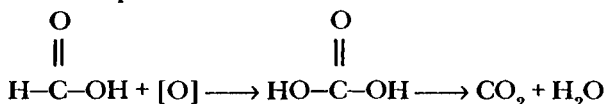


Муравьиная кислота обладает рядом специфических свойств. При взаимодействии с концентрированной серной кислотой (водоотнимающее средство) образуется оксид углерода (II). Это один из способов получения угарного газа в лабораторных условиях.

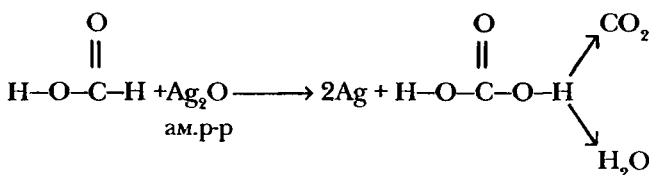


Учитель ставит перед ребятами проблемную ситуацию и при наличии в лаборатории муравьиной кислоты (или аптечного муравьиного спирта) иллюстрирует ее демонстрационным экспериментом. Оказывается, раствор муравьиной кислоты дает реакцию «серебряного зеркала». Почему? Внимательное рассмотрение структур

ной формулы этого вещества приведет ребят к выводу, что в этой кислоте имеется альдегидная группа, поэтому она обладает также свойствами альдегидов. Что же образует муравьиная кислота при окислении? Если под действием реактива Толленса альдегидная группа окисляется до карбоксильной, должно получиться вещество следующего строения:



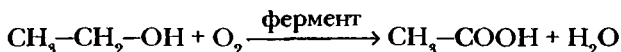
А это ничто иное, как угольная кислота, которая сразу же разлагается на углекислый газ и воду. В упрощенном варианте суммарное уравнение выглядит так:



Благодаря этому свойству муравьиная кислота применяется в промышленности в качестве сильного восстановителя. Она также обладает бактерицидным действием и используется в медицине (1,25% раствор в спирте называют муравьиный спирт), для консервирования фруктовых соков, для дезинфекции пищевых емкостей. Формиат алюминия применяется в текстильной промышленности для пропитки тканей. Сложные эфиры муравьиной кислоты используют в качестве растворителей и душистых веществ.

## 2. Уксусная кислота.

Эта кислота известна с глубокой древности как продукт скисания вина на воздухе или под действием ферментов:



В настоящее время ее получают каталитическим окислением уксусного альдегида или бутана в присутствии марганецсодержащих катализаторов.

При комнатной температуре уксусная кислота — жидкость с резким запахом. Соли уксусной кислоты (ацетаты) хорошо растворимы в воде, за исключением ацетатов серебра и ртути (I). В отличие от муравьиной кислоты, уксусная устойчива к окислению.

Из всех карбоновых кислот уксусная имеет наибольшее применение в промышленности. Основная часть производимой кислоты используется для производства искусственных волокон и пластмасс на основе целлюлозы. Уксусная кислота применяется в производстве красителей (индиго), медикаментов (аспирин), ядохимикатов (2,4-Д), органического стекла. Сама кислота и ее эфиры являются хорошими растворителями. Раствор уксусной кислоты (3–8%-ный) используется в пищевой промышленности и в быту как вкусовое и консервирующее средство. В продажу поступает также 70%-ный раствор уксусной кислоты, а также 80%-ный, называемый *уксусной эссенцией*. Учитель обращает внимание на предостерегающие надписи, которыми снабжена этикетка бутылочки.

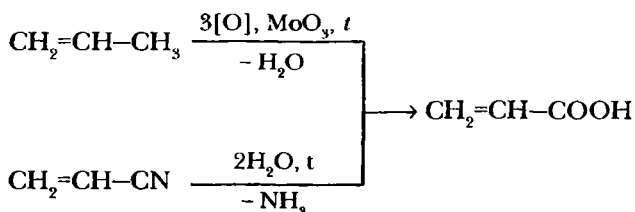
### 3. Высшие карбоновые кислоты.

Карбоновые кислоты с числом углеродных атомов больше 10 широко распространены в природе, обычно они имеют четное число атомов углерода и неразветвленную цепь. Высшие карбоновые кислоты встречаются в виде сложных эфиров с низшими спиртами — в *эфирных маслах*, в виде сложных эфиров с высшими спиртами — в *воске*, в виде эфиров с трехатомным спиртом глицерином — в *жирах*. К числу важнейших гомологов принадлежат пальмитиновая (гексадекановая) и стеариновая (октадекановая) кислоты, имеющие соответственно формулы  $C_{15}H_{31}COOH$  и  $C_{17}H_{35}COOH$  с неразветвленной углеродной цепью. Получают названные кислоты каталитическим окислением парафина или гидролизом жиров. Основное количество производимых высших кислот идет на изготовление мыла и других поверхностно-активных веществ, а также стеариновых свечей. Несмотря на нерастворимость этих кислот в воде, их кислотные свойства легко обнаружить в жидком состоянии. Если расплавленной стеариновой свечей капнуть на индикаторную бумагу, она покраснеет. Если позволит время, учитель демонстрирует получение стеариновой кислоты добавлением к раствору мыла соляной кислоты. Белые хлопья, собирающиеся на поверхности жидкости и есть смесь высших жирных кислот с преобладанием стеариновой.

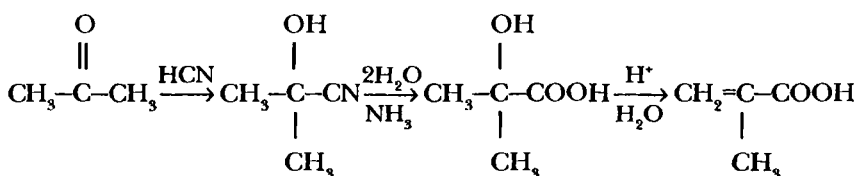
### 4. Акриловая и метакриловая кислоты.

Простейшим представителем ряда непредельных карбоновых кислот является *пропеновая (акриловая) кислота*:  $CH_2=CH-COOH$ . В промышленности акриловую кислоту получают каталитическим

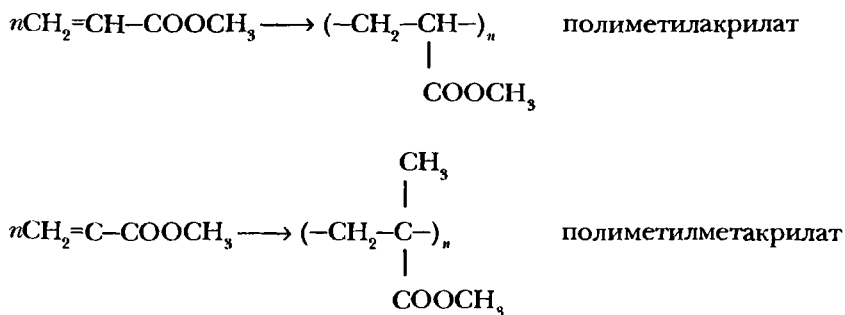
окислением пропена или гидролизом *нитрила акриловой кислоты* (*акрилонитрил*, *НАК*):

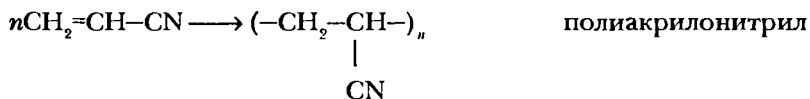


Гомологом акриловой кислоты является *2-метилпропеновая* (*меакриловая*) кислота. Она содержится в виде сложных эфиров в ромашковом масле. В промышленности ее можно получить на основе ацето на *циангидринным синтезом*:



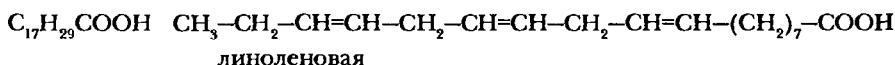
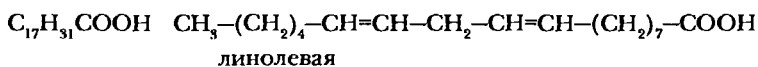
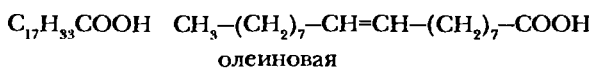
Непредельные кислоты сохраняют свойства алкенов: они обесцвечивают бромную воду и водный раствор перманганата калия, способны к реакциям присоединения. Важнейшее свойство непредельных кислот, их эфиров и нитрилов — способность к полимеризации. На этой реакции основано получение важных полимеров *полиметилакрилата* (художественная пластмасса), *полиметилметакрилата* (*оргстекло*, *плексиглас*), *полиакрилонитрила* (синтетическое волокно *нитрон*, *ПАН*):





### 5. Высшие непредельные кислоты.

Высшие непредельные кислоты, содержащие одну, две или три двойных связи, широко распространены в природе и входят в состав растительных масел. Важнейшими представителями этих кислот являются *олеиновая*, *линолевая* и *линоленовая* кислоты:

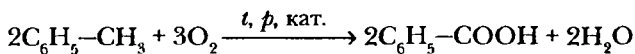


Все приведенные непредельные кислоты имеют *цис*-расположение заместителей при двойных связях. Указанные соединения также сочетают в себе свойства карбоновых кислот и алкенов: образуют производные по карбонильной группе и способны к реакциям присоединения.

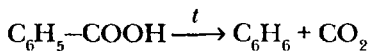
Необходимые для жизнедеятельности человека линолевая и линоленовая кислоты не могут синтезироваться в организме и поступают в него только с растительными маслами. Они способствуют снижению содержания в крови холестерина. Способность непредельных кислот окисляться используется при изготовлении *олифы* из льняного и конопляного масла, в состав которых входят олеиновая и линолевая кислоты в виде сложных эфиров.

### 6. Бензойная кислота.

Простейшим представителем *ароматических карбоновых кислот* является *бензойная кислота*  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ . Она входит в состав различных природных смол, содержится в плодах и ягодах. В промышленности бензойную кислоту получают каталитическим окислением толуола воздухом при повышенных температуре и давлении в присутствии солей кобальта:



Отличительной особенностью ароматических кислот является их склонность к *декарбоксилированию* (разложению с выделением оксида углерода (IV)):

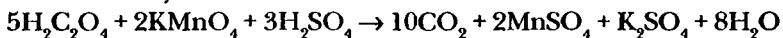


Ароматические кислоты сильнее алифатических, что объясняется акцепторными свойствами фенильного радикала. Соли бензойной кислоты называются *бензоаты*. Бензойную кислоту применяют в органическом синтезе для получения лекарственных препаратов, душистых веществ, красителей, а также в пищевой промышленности в качестве консерванта.

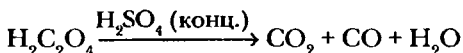
### 7. Щавелевая кислота.

Щавелевая кислота  $\text{HOOC—COOH}$  является простейшим представителем двухосновных карбоновых кислот. Она и ее соли (*оксалаты*) содержится в листьях растений: щавеля, ревеня, кислицы. При нарушении обмена веществ в организме человека образуются камни почек, представляющие собой нерастворимый в воде оксалат кальция.

Щавелевая кислота кристаллизуется с двумя молекулами воды. Упрощенно формулу кристаллогидрата записывают  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Взаимное влияние двух карбоксильных групп выражается в усилении кислотных свойств дикарбоновых кислот по сравнению с монокрбоновыми. Щавелевая кислота растворима в воде и проявляет восстановительные свойства. Раствором перманганата калия в кислой среде она окисляется до углекислого газа:



При нагревании с концентрированной серной кислотой щавелевая кислота разлагается на оксиды углерода (II) и (IV) и воду:



Щавелевая кислота применяется в текстильной, кожевенной и пищевой промышленности.

### Задание 1

#### 1 уровень

Расположите в ряд по усилению кислотных свойств перечисленные кислоты и их производные: а) уксусная; б) пропионовая; в) хлоруксусная; г) стеариновая.



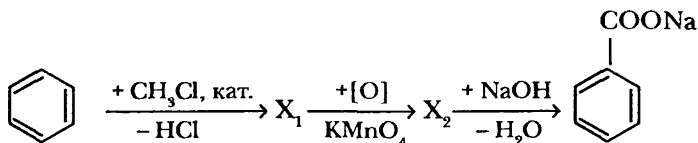
2 уровень

Какая из кислот будет реагировать с металлическим магнием с максимальной скоростью, а какая — с минимальной: а) пропановая; б) 2-хлорпропановая; в) 3-хлорпропановая? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Задание 2

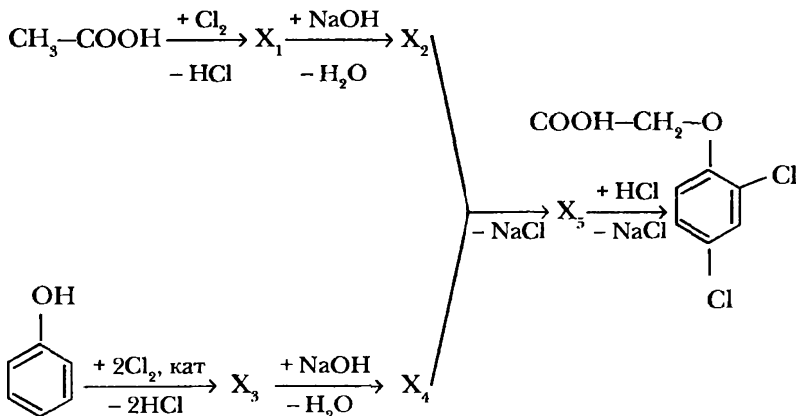
1 уровень

В качестве консерванта при производстве газированных напитков используется бензоат натрия (Е211). Напишите уравнения реакций синтеза этого вещества из бензола в соответствии со следующей схемой:



2 уровень

В сельском хозяйстве в качестве гербицида широко используется 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, имеющая торговое название 2,4-Д. Приведите уравнения реакций синтеза этого гербицида из уксусной кислоты и фенола в соответствии со следующей схемой:



### ***Задание 3***

#### ***1 уровень***

Достаточно ли 100 мл 97%-ного раствора уксусной кислоты ( $\rho=1,04$  г/мл) для растворения 100 г карбоната кальция? Какая масса соли при этом получится?

#### ***2 уровень***

Некоторый спирт подвергли окислению, при этом образовалась одноосновная карбоновая кислота. При сжигании 13,2 г этой кислоты получили углекислый газ, для полной нейтрализации которого потребовалось 192 мл раствора гидроксида калия с массовой долей 28% ( $\rho=1,25$  г/мл). Установить формулу исходного спирта.

## СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ: ИХ СТРОЕНИЕ, ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В БЫТУ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть строение, свойства и получение сложных эфиров, как обобщение по химии карбоновых кислот и спиртов. Показать значения сложных эфиров в природе и познакомить учащихся с их применением в быту.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** уксусноэтиловый эфир, уксусноизоамиловый эфир (синтезированный ранее). Демонстрационные образцы: пластиковая бутылка из полиэтилентерефталата, кусочки ткани из полиэфирного волокна, воск, яблоко, жидкость для снятия лака на основе уксусноэтилового эфира, растворитель 647 или 648.

### I. Получение и свойства сложных эфиров

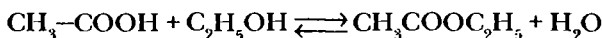
Материал, касающийся получения сложных эфиров реакцией этерификации, обратимость этого процесса и способы смещения равновесия учащимся уже известны. На уроке остается изучить и закрепить важные аспекты химии сложных эфиров, а именно:

- номенклатуру и межклассовую изомерию с карбоновыми кислотами;
- иные способы получения сложных эфиров (для профильных классов);
- полиэфиры на примере лавсана;
- гидролиз сложных эфиров, как их важнейшее химическое свойство;
- сложные эфиры в природе и промышленности.

Реакция этерификации — часть домашнего задания по химическим свойствам карбоновых кислот. Учитель просит кого-либо из учащихся написать на доске несколько уравнений, сопровождая их комментариями.

В 1759 г. де Лаурагваис перегонял «крепкую уксусную кислоту с винным спиртом» и получил некоторое количество жидкости, запах

которой отличался от запаха исходных веществ. Это был уксусноэтиловый эфир – производное карбоновой кислоты, относящееся к классу сложных эфиров.



Существует по крайней мере четыре различных способа составления названий сложных эфиров. Самое длинное название состоит из четырех слов. Самые короткие (в одно слово) предполагают называть сложные эфиры аналогично солям карбоновых кислот. Учитель просит отвечающего у доски написать все четыре названия, они сохраняются как образец номенклатуры сложных эфиров

*этиловый эфир уксусной кислоты,*

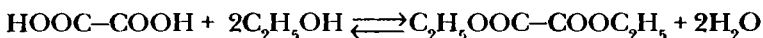
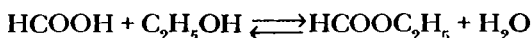
*уксусноэтиловый эфир,*

*этилацетат,*

*этилэтанوات.*

Термин «эфир» впервые применил к синтезированному веществу в 1782 г. Карл Шееле. В труде «Исследования и заметки об эфире» он также указал, что катализатором данной реакции служат минеральные кислоты, в частности серная.

Аналогичным способом в 1777 г. был получен *муравьиноэтиловый эфир*, а годом раньше – эфир двухосновной щавелевой кислоты и этилового спирта (диэтиловый эфир щавелевой кислоты):

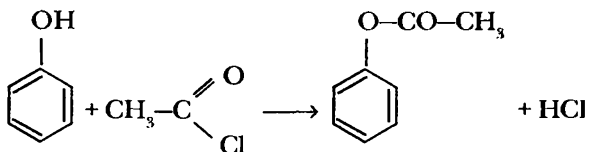


Сложные эфиры представляют собой бесцветные жидкости, нерастворимые в воде и обладающие сравнительно невысокими температурами кипения. Два последних свойства обусловлены отсутствием у сложных эфиров межмолекулярных водородных связей. Ребятам уже известно, что многие сложные эфиры обладают приятным запахом, а также являются хорошими растворителями органических веществ.

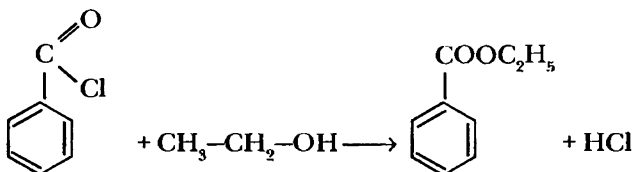
С большими выходами сложные эфиры получают на основе функциональных производных карбоновых кислот. Учащимся профильных классов уже знакомы реакции ангидридов и галогенангидридов со спиртами, поэтому им по силам выполнить следующие задания.

Написать уравнения реакции получения:

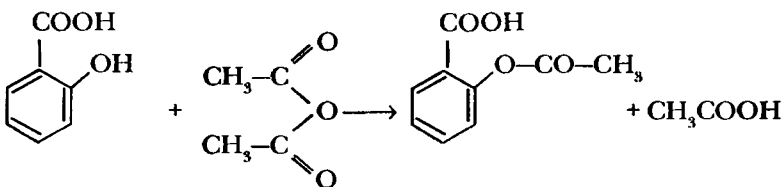
— уксуснофенилового эфира взаимодействием фенола с хлорангидридом уксусной кислоты



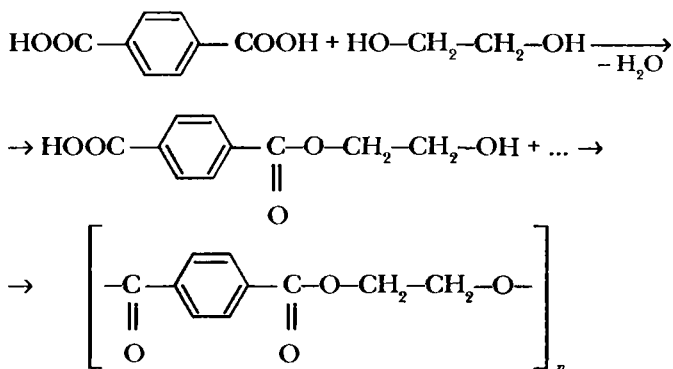
— этилового эфира бензойной кислоты взаимодействием соответствующих хлорангидрида кислоты и спирта



— аспирина (ацетилсалициловой кислоты) взаимодействием салициловой (2-гидроксibenзойной) кислоты с уксусным ангидридом



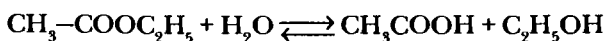
Учитель ставит перед учащимися профильного класса проблемную ситуацию. Этерификация — это взаимодействие органической кислоты со спиртом. Известно, что карбоновые кислоты бывают двухосновные, а спирты — двухатомные. Как в этом случае будет протекать реакция этерификации? В качестве примера ребята рассматривают взаимодействие терефталевой (1,4-бензолдикарбоновой) кислоты с этиленгликолем. Сложный эфир, полученный из одной молекулы кислоты и одной молекулы спирта, содержит как гидроксильную, так и карбоксильную группу, следовательно, он может вступать в реакцию дальше.



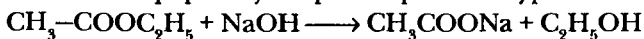
Как называется в химии такой тип реакции? Это реакция *поликонденсации*, в результате которой получается полимерный продукт. Он называется **полиэтилентерефталат** и относится к группе сложных **полиэфиров**. Ребята с помощью учителя определяют элементарное звено полиэтилентерефталата. Это очень распространенный синтетический полимер. Из него изготавливают прозрачные пленки, предметы быта, а также всем известные пластиковые бутылки для шипучих напитков или минеральной воды. Учитель демонстрирует этикетку на пластиковой бутылке, имеющую маркировку ПЭТ (PET).

Небольшой демонстрационный или лабораторный эксперимент знакомит учащихся со свойствами полиэтилентерефталата. Это термопластичный полимер, при температуре около 170 °С переходит в вязкотекучее состояние. Учитель поджигает полоску ПЭТ длиной 5-6 см. Вещество «неохотно» горит красным коптящим пламенем (**осторожно, горячие капли!**). Если потянуть расплавленный полимер с помощью спички или деревянной палочки, образуется тонкая прочная нить, быстро твердеющая при охлаждении. Из таких нитей в промышленности получают *синтетическое волокно*, называемое **лавсан**. Учитель демонстрирует образец ткани из полиэфирного волокна. Обычно при производстве такой ткани лавсановую нить сочетают с хлопком, льном или шерстью. Изделия из полиэфирных тканей не выгорают, стойки к истиранию и смятию, быстро высыхают, их почти не нужно гладить. Учитель спрашивает, почему такие ткани нельзя гладить очень горячим утюгом? Ребята только что имели этому убедительное доказательство: полиэтилентерефталат термически не стоек.

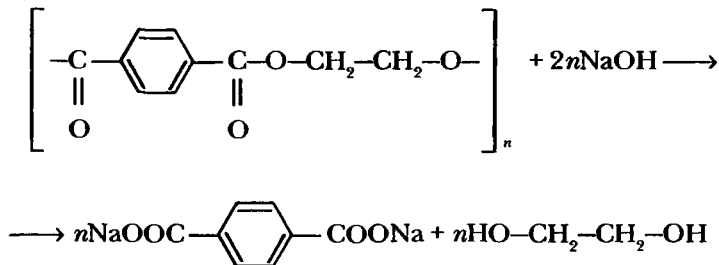
Из всех химических свойств сложных эфиров в школьном курсе важен только гидролиз. Учитель напоминает, что гидролиз сложных эфиров является реакцией, обратной их получению этерификацией карбоновых кислот. Ученик пишет на доске уравнение реакции гидролиза уксусноэтилового эфира:



Как можно сместить равновесие этой реакции вправо, если ее тепловой эффект очень незначителен, и процесс протекает в растворе? Помимо обычного в этих случаях «увеличения концентрации исходных веществ» (нельзя говорить, что это неверно!) кто-то из учащихся предлагает **уменьшить концентрацию продуктов реакции**. Проще всего это сделать для уксусной кислоты. Как? Добавить в раствор щелочь. Образующаяся соль не способна к реакции этерификации, равновесие смещается вправо. Такой процесс называется щелочным гидролизом сложного эфира и суммарно выражается уравнением:



Можно ли в бутылке из-под лимонада хранить раствор щелочи? Несмотря на то что полиэтилентерефталат устойчив к действию многих органических веществ, растворов кислот и солей, его «сложноэфирная природа» сохраняется в реакции со щелочами. Полимер гидролизуется с образованием соли терефталевой кислоты и этиленгликоля:



## II. Сложные эфиры в природе, быту и промышленности

Сложные эфиры (даже не включая жиры) — достаточно широко распространенные в природе вещества. Они входят в состав эфир-

ных масел растений, придавая им цветочный или фруктовый аромат. Учитывая, что сложные эфиры мало токсичны, это свойство определяет их применение в пищевой и парфюмерной промышленности в качестве отдушек и усилителей запаха.

Сложные эфиры высших карбоновых кислот и высших спиртов называются восками. Пчелиный воск на 70% состоит из сложных эфиров, главным образом пальмитиновой кислоты  $C_{15}H_{31}COOH$  и миристинового спирта  $C_{14}H_{29}OH$  (нормальное строение углеродной цепи). Ребята выводят формулу миристилпальмитата и пишут уравнение реакции его получения из кислоты и спирта.

Воск в природе является строительным материалом сотов пчелиных ульев, растительные воскоподобные вещества образуют защитную пленку на поверхности плодов и листьев. В этом легко убедиться, поцарапав ножом яблочную кожуру. На лезвие ножа образуются белые чешуйки. Эффект абсолютно аналогичен опыту с парафинированной или воощенной бумагой! В промышленности воски используются как компоненты мазей, кремов, полировочных паст, косметических препаратов, свечей, мыла, для пропитки тканей и кожи. В пищевой промышленности синтетические и природные воски используются в качестве глазирователей (Е901–903, 908–910).

Сложные эфиры (главным образом уксусной кислоты) являются прекрасными растворителями органических веществ и полимеров. По своей растворяющей способности они сравнимы с кетонами (ацетоном), но предпочтительны за счет меньшей летучести и большей температуры кипения. В состав широко известных растворителей 647 и 648 входит 50% уксуснобутилового эфира или его смеси с уксусноэтиловым.

Учитель демонстрирует пузырек жидкости для снятия лака. Многие девочки и женщины стирают с ногтей старый лак ацетоном. Это, конечно, эффективно, но небезвредно. Ацетон сушит ногтевые пластинки, делает их ломкими и тонкими. Более безопасен в этом отношении растворитель на основе уксусноэтилового эфира с добавлением глицерина, отдушки и некоторых питательных компонентов.

Сложные эфиры двухосновных кислот используются в качестве пластификаторов, т. е. добавок, придающих полимерным материалам пластичность, морозостойкость, расширяют интервал их высокоэластичного состояния. Пластификаторы применяют



в производстве пластмасс, резины, искусственной кожи, лакокрасочных материалов.

### *Задание 1*

#### *1-й уровень*

Два изомерных органических вещества имеют состав  $C_2H_4O$ . Одно из них реагирует с раствором карбоната натрия с выделением углекислого газа, другое не взаимодействует с этим реагентом, но при нагревании с гидроксидом натрия образует спирт и соль. Что это за вещества? Напишите уравнения соответствующих реакций.

#### *2-й уровень*

Уксусноэтиловый эфир и масляная кислота являются межклассовыми изомерами, следовательно, имеют одинаковую относительную молекулярную массу. У какого из веществ температура кипения больше? С чем это связано? ( $t_{\text{кип}}$  этилацетата  $77^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}}$  масляной кислоты  $164^\circ\text{C}$ ).

### *Задание 2*

#### *1-й уровень*

Какую массу уксусной кислоты и бутанола-1 необходимо взять для синтеза уксуснобутилового эфира, необходимого для приготовления 2 т растворителя № 648? Массовая доля сложного эфира в этом растворителе составляет 50%, а массовая доля выхода сложного эфира по реакции этерификации 80%.

#### *2-й уровень*

1,2-бензолдикарбоновая кислота называется фталевой. Ее диметиловый эфир (диметилфталат) используется в качестве эффективного репеллента – средства для отпугивания насекомых. Предложите схему двухстадийного синтеза диметилфталата из 1,2-диметилбензола (о-ксилола) и рассчитайте, какая масса этого арена потребуется для получения 100 г сложного эфира, если его суммарный выход по двум стадиям составляет 60%.

## ЖИРЫ: ИХ СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И РОЛЬ В ПРИРОДЕ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть состав, строение и свойства жиров, как группы сложных эфиров. Дать понятие о мылах и сравнить их моющие свойства с аналогичными для синтетических моющих средств.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** бензин, растворы  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ , бромная вода, настойка йода, спиртовка, индикаторная бумага, пробирки. Демонстрационные образцы: растительное масло, кусочек твердого жира, сливочное масло, маргарин, мыло, пачка стирального порошка, жидкость для мытья посуды.

### 1. Открытие состава жиров

Учитель обращается к классу с просьбой дать определение жирам, как сложным эфирам глицерина и жирных карбоновых кислот, а затем сообщает, что путь познания химической природы жиров был непрост. Люди начали использовать жиры в повседневной жизни гораздо раньше, чем задумались об их химическом строении. Животные и растительные жиры являются одним из основных компонентов пищи, их использовали в качестве смазки, косметического средства, топлива для освещения улиц и жилищ.

По уроку «Многоатомные спирты» учащиеся помнят историю открытия глицерина. В 1779 г. уже шведский химик К. Шееле, нагревая оливковое масло с кислотой, получил вязкую желтоватую жидкость, сладкую на вкус. Новое вещество было названо глицерином. Вскоре выяснилось, что глицерин входит в состав всех жиров.

Начало систематических исследований жиров связано с именем французского химика Мишеля Эжена Шевреля. В 1811 г. Шеврель показал, что при гидролизе жиров как животного, так и растительного происхождения образуется глицерин и карбоновые кислоты. Так были открыты восемь неизвестных ранее карбоновых кислот:

стеариновая, олеиновая, масляная, капроновая и др. Однако вывод<sup>7</sup> о том, что жиры являются сложными эфирами глицерина и жирных кислот был сделан не Шеврелем, а Жаном Батистом Дюма и Пьером Жозефом Пельтье в 1839 г. Шеврель также отрицал возможность обратного синтеза жиров из продуктов их омыления. Такой процесс был впервые осуществлен Марселем Бертелло в 1854 г.

## II. Химическое строение жиров

Учитель обобщает, что только к середине XIX в. было выяснено, что жиры представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот (поэтому их называют *жирными*). Высшие кислоты содержат в молекуле от 10 атомов углерода и более, хотя в составе жиров встречаются и более простые гомологи (масляная, капроновая кислоты).

Молекулы жиров содержат остатки как предельных, так и непредельных кислот, имеющих *четное число углеродных атомов и неразветвленный углеродный скелет*.

$\text{CH}_2\text{—O—CO—R}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	масляная кислота
	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	пальмитиновая кислота
$\text{CH—O—CO—R'}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	стеариновая кислота
	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	олеиновая кислота
$\text{CH}_2\text{—O—CO—R''}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	линолевая кислота
	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$	линоленовая кислота

Учителю следует обратить внимание на правильность изображения сложноэфирного фрагмента, поскольку в жирах порядок написания остатка спирта и кислоты непривычен. Эту часть молекулы допускается изображать  $\text{—CH}_2\text{—O—CO—R}$  или  $\text{—CH}_2\text{—OOC—R}$ , в структурном варианте  $\text{—CH}_2\text{—O—C—R}$ , но только не так:  $\text{—CH}_2\text{—COO—R}$ .



Природные жиры, как правило, являются смешанными сложными эфирами, т. е. их молекулы образованы различными кислотами.

Жиры не растворимы в воде, но хорошо растворяются в неполярных органических растворителях — бензоле, четыреххлористом

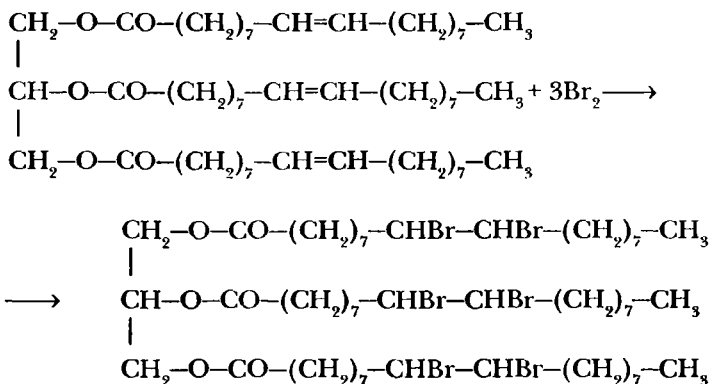
углероде, гексане. Физические свойства жиров известны ребятам из повседневной жизни, а также по теме «Органические вещества» из курса 9-го класса. При желании учитель может повторить демонстрационный эксперимент по различной растворимости жиров в воде и, например, бензине, продемонстрировать меньшую плотность жиров по сравнению с водой.

Учитель переходит к рассмотрению химических свойств жиров. Не следует забывать об одном из важнейших таких свойств, определяющих пищевую ценность этих веществ. При расщеплении и окислении жиров в организме выделяется значительное количество энергии, необходимой для протекания жизненно важных эндотермических процессов поддержания постоянной температуры тела.

Учитель демонстрирует горение масляной лампадки, сооруженной из небольшого фитиля, погруженного в растительное масло. До XIX в. для освещения улиц и домов использовали китовый жир или сало. Помимо того что пищевое сырье использовалось для технических целей, это привело к массовому истреблению редких животных. Честь и хвала М. Э. Шеврелю не только как прекрасному химику, но и как изобретателю-рационализатору. Именно он предложил использовать вместо салных свечей стеариновые. В скором времени стеарин (смесь высших предельных карбоновых кислот) стали получать не из жира, а каталитическим окислением парафина.

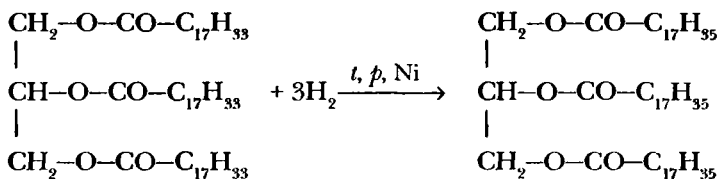
Остатки непредельных кислот в жирах сохраняют свойства алкенов. Учитель обращается к классу: какие качественные реакции на алкены вы знаете? В первую очередь, это обесцвечивание бромной воды (реакция присоединения) и раствора перманганата калия (реакция окисления). При добавлении к 2 мл растительного масла равного объема бромной воды или раствора  $\text{KMnO}_4$  происходит обесцвечивание водного слоя, несмотря на то что масло и вода не смешиваются.

Учащимся профильных классов учитель предлагает написать уравнение реакции триолеата с бромной водой. Для этого необходимо вспомнить, что двойная связь в олеиновой кислоте расположена между 9-м и 10-м атомами углерода в цепи.



Сливочное масло также содержит некоторое количество остатков непредельных кислот. Одним из показателей качества жиров и масел является так называемое *иодное число* — количество иода в граммах, присоединяющегося к 100 г жира. Качественной реакцией с бромной водой или раствором иода можно отличить натуральное сливочное масло от маргарина. Что же такое маргарин?

Твердые жиры животного происхождения более ценны и дорогостоящи, чем жидкие растительные масла. Учитель предлагает учащимся решить проблемную ситуацию: сравнив молекулярный состав жиров и масел, предложить химический способ получения твердых жиров из жидких. Обычно ребята легко находят правильный ответ. Гидрированием двойных C=C связей в остатках непредельных кислот растительные масла превращают в аналог твердых жиров — *саломас*. Саломас идет на изготовление маргарина и других продуктов питания.

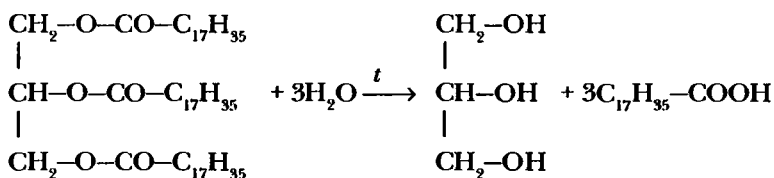


За разработку катализатора процесса гидрирования (в том числе растительных масел) французский ученый Поль Сабатье в 1912 г. был удостоен Нобелевской премии.

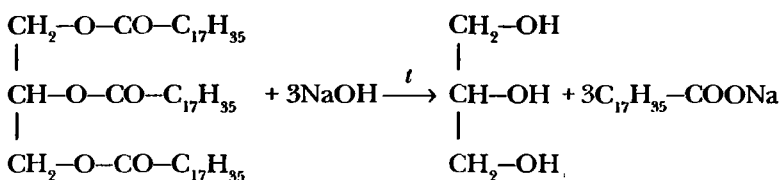
Двойные связи непредельных кислот в жидких жирах сохраняют способность к полимеризации. Это свойство используется при изготовлении **олифы** — натуральной (на основе льняного или коноп-

ляного масла) или синтетической (оксоль). Натуральную олифу получают полимеризацией масла при повышенной температуре с последующим введением особых добавок, называемых *сиккативами*. При нанесении на металл, дерево или иную поверхность олифа высыхает с образованием прочных блестящих пленок, не растворимых в воде и органических растворителях. Кроме того, олифу используют для изготовления и разбавления масляных красок.

Одним из важнейших свойств жиров, как и других сложных эфиров, является реакция гидролиза. В незначительной степени гидролиз протекает и при хранении жира под действием влаги, света и тепла. Жир *прогоркает* — приобретает неприятный вкус и запах, обусловленный образующимися кислотами.



Как и в случае любых других сложных эфиров, ускорить процесс гидролиза и сделать реакцию необратимой можно с помощью раствора щелочи. При нагревании тристеарата с водным раствором гидроксида натрия (можно использовать и карбонаты щелочных металлов) образуются глицерин и стеарат натрия.



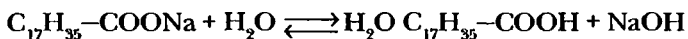
Такой процесс принято называть **омылением жира**. Почему? Дело в том, что натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот являются *мылами*.

Мыловарение — один из самых древних химических процессов, стоящих на службе человека. Уже в I в. использовали процесс омыления для получения твердых и жидких мылоподобных продуктов пу-

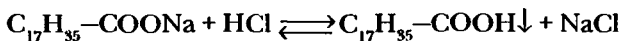
тем кипячения жиров с золой наземных растений (содержащих соли калия) или морских водорослей (содержащих соли натрия).

На уроке в профильном классе или на занятиях в химическом кружке можно провести лабораторную работу по получению мыла и изучению его свойств. В пробирку помещают кусочек (примерно 0,5 г) твердого жира или 0,5 мл растительного масла, добавляют 2-3 мл раствора щелочи и осторожно кипятят 10 мин. Смесь выливают в химический стакан с 20 мл насыщенного раствора хлорида натрия. Мыло собирается на поверхности жидкости в виде серо-белой массы (происходит процесс *высаливания*). Его собирают деревянной или стеклянной лопаткой, сушат между листами фильтровальной бумаги. В оставшемся растворе можно обнаружить глицерин качественной реакцией с гидроксидом меди (II).

Полученный кусочек мыла растворяют (с помощью стеклянной палочки) в трех пробирках с 2-3 мл воды. Содержимое первой интенсивно встряхивают: получается обильная пена. Это действительно мыло! Во вторую добавляют 2 капли фенолфталеина. Малиновое окрашивание указывает на щелочную реакцию среды. Учитель просит ребят объяснить наблюдаемое явление. (Кто-то наверняка съехидничает, что в мыло попал избыток щелочи от омыления. Это так, но щелочную реакцию имеет и раствор настоящего мыла.) Мыла — это соли, образованные слабой карбоновой кислотой и сильным основанием, они подвергаются гидролизу по аниону  $R-COO^-$ . Например, гидролиз стеарата натрия выглядит следующим образом:



В ту же пробирку учитель добавляет несколько капель соляной кислоты. Малиновая окраска исчезает, на поверхности раствора образуется серо-белая масса. Что это такое? Учащиеся должны объяснить, что соли высших карбоновых кислот вступают в реакции ионного обмена. Реакция идет до конца, поскольку образуется нерастворимая в воде слабая кислота:



Очищающее действие мыла — сложный процесс. Молекула соли высшей карбоновой кислоты имеет полярную ионную часть ( $-COO^-Na^+$ ) и неполярный углеводородный радикал, содержащий

12–18 углеродных атомов. Полярная часть молекулы растворима в воде (*гидрофильна*), а неполярная — в жирах и других малополярных веществах (*гидрофобна*). В обычных условиях частицы жира или масла слипаются между собой, образуя в водной среде отдельную фазу. В присутствии мыла картина резко меняется. Неполярные концы молекулы мыла растворяются в каплях масла, полярные карбоксилат-анионы остаются в водном растворе. В результате отталкивания одноименных зарядов на поверхности масла оно разбивается на мельчайшие частицы, каждая из которых имеет ионную оболочку из анионов  $\text{COO}^-$ . Наличие этой оболочки предохраняет частицы от слипания, в результате чего образуется устойчивая эмульсия масла в воде. Эмульгирование жира и сала, содержащих грязь, и обуславливает очищающее действие мыла (рис. 32).

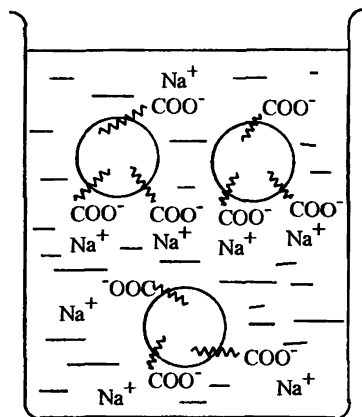


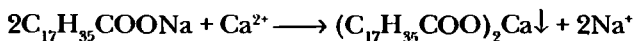
Рис. 32. Эмульгирование масла в воде в присутствии мыла

«Мыло душистое» в быту незаменимо. Но и оно не без недостатков. Хозяйственное мыло имеет настолько сильнощелочную реакцию, что им не рекомендуется стирать шерстяные и шелковые вещи, оно сушит и раздражает чувствительную кожу рук и лица. Дорогие сорта туалетного мыла кроме отдушек содержат глицерин, увлажняющие и смягчающие добавки (например, сложные эфиры спермацета, ланолин), они безвредны для кожи, так что не стоит оправдывать эле-

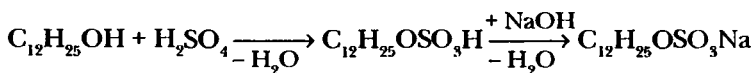


ментарное неряшество «токсичностью» средств гигиены. Но у мыла есть более серьезный недостаток: оно плохо мылится в жесткой воде; а при стирке в такой воде белой одежды на ней остается сероватый налет.

Учитель просит ребят вспомнить, в каком случае воду называют жесткой? Если в ней содержатся катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В такой воде мыло теряет свою моющую способность. Учитель добавляет в третью пробирку с раствором мыла 1-2 мл 5%-ного  $\text{CaCl}_2$ . Кальциевые и магниевые соли высших карбоновых кислот нерастворимы в воде. При встряхивании вместо пены образуются хлопья осадка, и мыло расходуеться бесполезно.



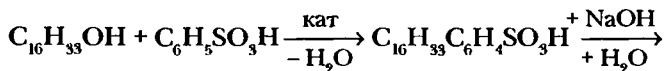
Обоих упомянутых выше недостатков лишены *синтетические моющие средства (детергенты)*, представляющие собой натриевые соли высших сульфокислот или алкилбензолсульфокислот. Алкилсульфаты получают сульфированием высших спиртов серной кислотой, а алкилбензолсульфонаты — алкилированием бензолсульфокислоты с последующей нейтрализацией щелочью:



лауриловый спирт

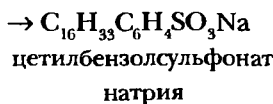
лаурилсульфат

натриевая соль  
лаурилсульфата



цетиловый спирт    бензолсуль-  
фонокислота

цетилбензол-  
сульфокислота



Принцип действия синтетических моющих средств точно такой же, как и у мыла, однако они имеют некоторые преимущества. Во-первых, сульфокислоты являются сильными электролитами, поэтому их натриевые соли не подвергаются гидролизу, и растворы имеют нейтральную, а не щелочную реакцию. Во-вторых, синтетические

моющие средства сохраняют свое действие в жесткой и даже морской воде, поскольку их кальциевые и магниевые соли растворимы. Вместе с тем остатки детергентов в сточных водах очень медленно разлагаются биологическим путем и вызывают загрязнение окружающей среды.

Все моющие средства являются поверхностно-активными веществами, т. е. они уменьшают поверхностное натяжение воды. Увидеть этот процесс воочию можно с помощью несложного демонстрационного эксперимента. На поверхность воды, налитой в тарелку, помещают спираль из тетрадной бумаги диаметром 5-6 см (2-2,5 витка). В центр спирали капают одну каплю раствора мыла. Спираль немедленно начинает вращаться. Распространяясь по свободной поверхности воды, мыльный раствор доходит до выхода из спирали и создает небольшую реактивную силу. Если после остановки спирали капнуть еще одну каплю поверхностно-активного вещества, вращение возобновится. Неужели это эффект, создаваемый мылом? А если капнуть в тарелку раствор поваренной соли? Так и есть, вращения не происходит.

Всем известно, что поверхностное натяжение воды способно удерживать на поверхности стальную иголку. Иглу несколько раз пропускают между пальцами (она покрывается тончайшей жировой пленкой), кладут на кусочек салфетки или фильтровальной бумаги и вместе с ней опускают на поверхность воды. После того как бумага намочится, ей осторожно «помогают» утонуть. Игла держится на поверхности воды. Стоит только капнуть в стакан каплю жидкости для мытья посуды, иголка утонет.

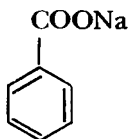
### **Задание 1**

#### **1-й уровень**

Напишите структурные формулы следующих веществ: а) трипальмитат; б) триолеат; в) диолеостеарат; г) пальмитат натрия; д) стеарат магния.

#### **2-й уровень**

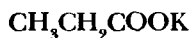
Соли карбоновых кислот широко используются в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок. Они выполняют роль консервантов, стабилизаторов, регуляторов кислотности. Назовите соли, формулы и коды которых представлены ниже:



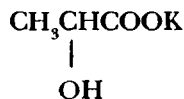
E 211



E 263



E283



E 325

## Задание 2

### 1-й уровень

Какую массу триолеата глицерина необходимо подвергнуть гидролизу для получения 42,3 г олеиновой кислоты?

### 2-й уровень

Напишите структурную формулу молекулы жира, образованного глицерином и пальмитиновой, стеариновой и масляной кислотами. Сколько изомеров может иметь такое вещество?

## Задание 3

### 1-й уровень

Какую массу глицерина можно получить из природного жира массой 17,8 кг, содержащего 97% тристеарата глицерина?

### 2-й уровень

Сколько миллилитров серной кислоты с массовой долей 40% ( $\rho = 1,4 \text{ г/мл}$ ) потребуется для получения стеариновой кислоты из 100 г технического мыла, содержащего 70% стеарата натрия.

## УГЛЕВОДЫ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И ЗНАЧЕНИЕ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Дать общее понятие об углеводах, как о полифункциональных органических соединениях. Рассмотреть классификацию углеводов по различным признакам. Показать значение отдельных представителей этого типа соединений.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** глюкоза (кристаллическая и раствор), сахароза, растворы  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ; спиртовой раствор резорцина (или тимола или  $\alpha$ -нафтола),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.).

### I. Общее представление об углеводах

Первый урок по углеводам методически достаточно сложен. Для формирования у школьников представления об отличительных признаках строения молекул, полноценной классификации этого типа соединений необходимо знать структурные особенности углеводов, а это материал следующих уроков. Получается некий замкнутый круг. Для того чтобы с меньшими потерями пройти этот участок пути, учитель в качестве предшествующего уроку домашнего задания просит ребят повторить первоначальные сведения об углеводах, полученные в курсе химии 9-го класса. Кроме того, последующая классификация углеводов должна носить некоторый декларативный характер. Отнесение углеводов к различным типам закрепляется на последующих уроках параллельно с изучением их структуры и химических свойств.

Углеводы являются, пожалуй, первым из изучаемых классов природных веществ, столь распространенных в природе и хорошо известных каждому ребенку. Вместе с тем это уже достаточно сложные полифункциональные соединения с громоздкими формулами, требующими не только понимания, но и запоминания. Отсюда вывод: к изучению углеводов ребятам следует подойти с должным вниманием и ответственностью.

*Тростниковый сахар* был известен людям достаточно давно. Родиной сахарного тростника считается Индия. В соке этого растения содержится углевод сахароза, который мы привычно называем *сахаром*. Белые твердые куски, похожие на камни, использовали не только для придания сладкого вкуса пище, но и как лекарственное средство. В XII в. сахарный тростник стали возделывать на Сицилии, а в XVI в. он был завезен на Кубу и другие острова Карибского моря. Примерно в то же время сахарозу стали завозить в Европу.

«Главной сладостью» в европейских государствах с давних времен был мёд и продукты на его основе. На первых порах сахар был заморской диковинкой и непозволительной роскошью. Потребность в новом продукте резко возросла, когда в европейских странах в моду вошли чай и кофе. Естественно, стали предприниматься многочисленные попытки получения сахара из растений, произрастающих в более холодных климатических условиях Европы. Производство сахара из свеклы связано с именем Андреаса Сигизмунда Марграффа, немецкого химика и металлурга. Марграфф одним из первых применил в химических исследованиях микроскоп, с помощью которого и обнаружил в 1747 г. кристаллы сахара в свекольном соке.

К середине XIX в. химикам было известно уже около десятка веществ, обладающих схожими с сахарозой свойствами. Из сладких плодов и ягод был выделен *виноградный сахар*, названный в последствии *глюкозой*. В составе мёда обнаружен углевод, очень похожий на глюкозу, но в отличие от нее очень трудно кристаллизующийся. Его называли *плодовым сахаром*, теперь химики называют его *фруктозой*. Из молока млекопитающих еще в XVII в. был получен кристаллический *молочный сахар* (*лактоза*).

Несмотря на столь разные источники получения углеводов, различную степень их сладости, химики с удивлением констатировали, что состав всех этих веществ мог быть выражен формулой  $C_n(H_2O)_m$ . Это и послужило появлению исторически сложившегося названия подобных веществ — *углеводы*. Учитель отмечает, что современное понятие углеводов основано не на формальном соответствии состава приведенной выше формулы, а сходстве химического строения и свойств веществ этого класса. Поэтому состав некоторых углеводов не соответствует формуле  $C_n(H_2O)_m$ , и наоборот, многие вещества с подобным составом не являются углеводами.

Перед тем как провести классификацию углеводов, необходимо в общих чертах выяснить природу содержащихся в их молекулах функциональных групп. Из курса химии 9-го класса школьникам известна молекулярная формула глюкозы:  $C_6H_{12}O_6$ . Следовательно, глюкоза относится к кислородсодержащим органическим веществам. В состав каких функциональных групп входит атом кислорода? Учащиеся называют гидроксильную, карбонильную, карбоксильную группы. Как правило, до простых и сложных эфиров дело не доходит. Но атомов кислорода в молекуле шесть, значит, кислородсодержащих функциональных групп в молекуле несколько.

Имея в распоряжении водный раствор глюкозы, учитель с помощью качественных реакций проверяет наличие в молекуле различных функциональных групп. Данный эксперимент целесообразно провести на этом уроке еще и потому, что занятие по моносахаридам значительно более насыщено информацией.

1. Прежде всего, хорошая растворимость углеводов в воде позволяет предположить наличие в их молекулах нескольких полярных функциональных групп.

2. Каким образом можно определить наличие в молекуле карбоксильной группы? Водный раствор глюкозы имеет нейтральную реакцию на индикатор, не взаимодействует с раствором карбоната натрия. Следовательно, карбоксильной группы в молекуле глюкозы нет.

3. Учитель спрашивает класс, с помощью каких реакций можно определить в молекуле альдегидную группу. Одни из таких тестов — реакция «серебряного зеркала». Она дает с глюкозой положительный результат — этот углевод является альдегидом.

4. В молекуле глюкозы шесть атомов кислорода. Могут ли все они быть в составе альдегидных групп? Нет, поскольку альдегидная группа может располагаться только на концах углеродной цепи. Тогда, быть может, это поликетон? Тоже исключено: в молекуле содержится 12 водородных атомов. Предположим, в молекуле глюкозы несколько гидроксильных групп. Какую качественную реакцию на многоатомные спирты могут вспомнить ребята? Образование ярких синих комплексных соединений с гидроксидом меди (II). Демонстрация наглядно показывает, что глюкозу действительно можно отнести к многоатомным спиртам.

Таким образом, не записывая уравнения реакций, совместными усилиями учитель с ребятами пришли к выводу, что простейшие углеводы — это *полифункциональные соединения*. В их составе содержится *карбонильная группа и несколько гидроксильных*.

В органическом анализе есть одна замечательная качественная реакция на углеводы. В нее вступают любые сахара: моно-, олиго- и полисахариды, растворимые и нерастворимые в воде, альдозы и кетозы, восстанавливающие и невосстанавливающие. Эта реакция называется *пробой Молиша*. Если в распоряжении учителя есть спиртовой раствор какого-либо из перечисленных ароматических гидроксисоединений (резорцин, тимол,  $\alpha$ -нафтол), он сумеет показать детям эту красивую реакцию.

В чисто вымытую пробирку наливают 1 мл воды и добавляют несколько крупинок сахарозы, или кристалликов глюкозы, или кусочек фильтровальной бумаги (целлюлоза). В раствор добавляют 2-3 капли раствора резорцина. Пробирку закрепляют в штативе наклонно и по стенке осторожно наливают 1-2 мл концентрированной серной кислоты. Пробирку поворачивают в вертикальное положение. В месте соприкосновения серной кислоты с водным раствором появляется красивое ярко-красное кольцо, свидетельствующее о наличии в исследуемой пробе углевода.

## II. Классификация углеводов

Классификация углеводов сложна и многопланова, поскольку проводится по большому числу признаков. Для большей наглядности учитель использует схему, изображенную на рисунке 33. Ребята переписывают ее в тетрадь и возвращаются к ней по мере изучения новых типов углеводов. В схеме приведена классификация углеводов по числу остатков моносахаридов в молекуле, по числу углеродных атомов в моносахариде и природе карбонильной группы в нем, по отношению к окислителям.

Углеводы, которые нельзя превратить гидролизом в более простое соединение, называются *моносахаридами*. Если углевод содержит несколько (от двух до десяти) остатков моносахаридов и образует их при гидролизе, его называют *олигосахаридом*. *Полисахариды* представляют собой природные полимеры, состоящие из нескольких сотен и даже тысяч остатков моносахаридов.

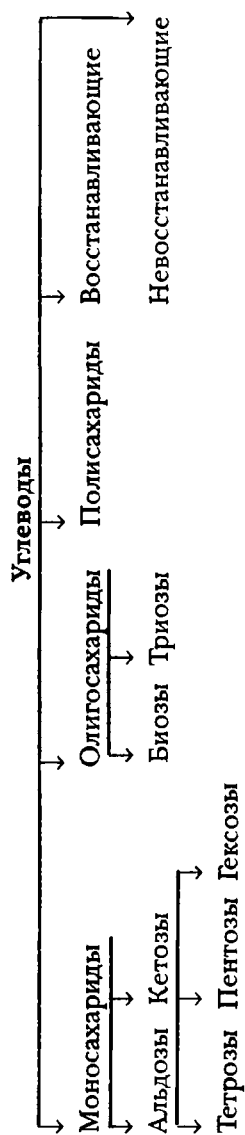


Рис. 33. Классификация углеводов



Если моносахарид содержит альдегидную группу и представляет собой *альдегидоспирт*, его называют *альдозой*. Если карбонильная группа находится не у первого углеродного атома, углевод является *кетоспиртом* и называется *кетозой*. По числу углеродных атомов в молекуле моносахариды делятся на *тетрозы* (4 атома С), *пентозы* (5), *гексозы* (6) и т. д. В природе чаще всего встречаются пентозы и гексозы.

Олигосахариды, способные вступать в реакцию с реактивом Толенса (реакция «серебряного зеркала»), называются *восстанавливающими*, в противном случае — *невосстанавливающими*.

### **Задание 1**

#### **1-й уровень**

Даже великие химики нередко ошибались. Одним из первых определил элементный состав сахарозы А. Л. Лавуазье и получил следующие результаты: углерод — 28%, водород — 8%, кислород — 64%. Вычислите действительное содержание этих элементов в сахарозе, зная ее молекулярную формулу  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

#### **2-й уровень**

Можно ли по данным элементного анализа (массовым долям элементов) различить глюкозу  $C_6H_{12}O_6$  и рибозу  $C_5H_{10}O_5$ . Почему?

### **Задание 2**

#### **1-й уровень**

При нуле градусов Цельсия в 100 г воды растворяется 179 г сахарозы или 32 г глюкозы. Рассчитайте массовую долю этих углеводов в насыщенных растворах при данной температуре.

#### **2-й уровень**

В среднем сладкоежки кладут 2 чайные ложки сахара на стакан чая. Зная, что в такой ложке помещается 7 г сахара, а объем стакана 200 мл, рассчитайте массовую долю сахарозы в растворе (плотность чая считать равной 1 г/мл).

## ВАЖНЕЙШИЕ МОНОСАХАРИДЫ, ИХ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

**ЦЕЛИ УРОКА.** Познакомить учащихся с важнейшими представителями моносахаридов, их строением и отображением этого строения на письме с помощью формул Фишера и Жуарса. Дать понятие о таутомерии. Рассмотреть альдегидные и спиртовые свойства глюкозы, а также реакции брожения ее.

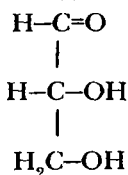
**ОБОРУДОВАНИЕ:** глюкоза,  $\text{NaHCO}_3$ , растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ . Демонстрационные образцы: прозрачные фруктовые соки (свежие или консервированные), мёд. Химический стакан (250 мл), настольная лампа, аквариумная водоросль (лучше — элодея).

### I. Общее строение моносахаридов

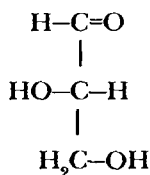
Итак, ребятам уже известен первичный набор сведений: углеводы содержат в составе молекулы альдегидный (или кетонный) фрагмент и несколько гидроксильных групп. Их состав в большинстве случаев соответствует общей формуле  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ .

Простейшим моносахаридом можно считать *глицериновый альдегид*, имеющий формулу  $\text{HOCH}_2\text{—CH(OH)—CHO}$ . Учитель задает классу вопрос: имеет ли это вещество оптические изомеры? Центральный углеродный атом глицеринового альдегида связан с *четырьмя различными заместителями* и, следовательно, является *асимметрическим центром*. Для таких веществ возможно существование двух оптических изомеров. Как же их изобразить на плоскости? Это удобно делать с помощью *проекционных формул Фишера*. Цепочку моносахарида мысленно берут «за голову» (карбонильный атом углерода), поднимают вертикально, кладут на лист бумаги (вдоль длинной стороны) и «прокатывают асфальтовым катком». Молекула «расплющивается», причем, для различных оптических изомеров гидроксильные группы при асимметрическом центре будут располагаться по разные сторо-

ны углеродной цепи. Углеродная цепочка нумеруется, начиная с верхнего атома. Формулы двух оптических изомеров глицеринового альдегида выглядят следующим образом:



*D*-глицериновый альдегид

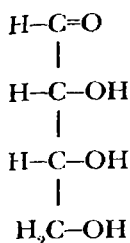


*L*-глицериновый альдегид

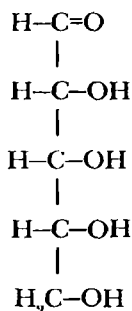
Тот изомер, у которого гидроксильная группа расположена справа от основной цепи, называют *D*-глицериновый альдегид (от латинского *dexter* — правый), второй — соответственно *L*-глицериновый альдегид (*laevus* — левый). Кроме глицеринового альдегида, других триоз-сахаров нет. Далее в ряду углеводов следуют тетразы. У них появляется еще один фрагмент  $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$  и новый асимметрический центр.

Формулы Фишера наглядно показывают взаимное расположение атомов водорода и гидроксильных групп при таких центрах. По положению заместителей при наиболее удаленном от карбонильной группы асимметрическом углероде все моносахариды относят к *D*- или *L*-ряду в соответствии с конфигурацией *D* и *L*-глицеринового альдегида. Изменение конфигурации у любого иного асимметрического центра соответствует уже другому углеводу. Следует отметить, что в природе обнаружены моносахариды только *D*-ряда. Учитель демонстрирует ребятам плакат, на котором изображены некоторые представители тетроз, пентоз и гексоз. Все они относятся к *D*-ряду. Теперь учитель имеет возможность вернуться к схеме классификации углеводов (см. рис. 33) и найти среди приведенных формул альдозы и кетоза; тетразы, пентозы и гексозы. Учитель также обращает внимание на то, чем дезоксиуглевод отличается от обычного моносахарида.

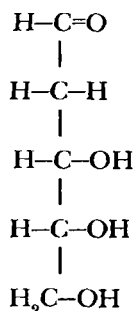
Конечно, учащихся смущает такое обилие новых названий и формул. Успокойте ребят. Во-первых, если при написании уравнения реакции не требуется детальная расшифровка структуры углевода, их формулы изображают в упрощенном виде. Во-вторых, не все из приведенных углеводов необходимо знать даже в профильном классе (далее пригодятся только рибоза с дезоксирибозой, глюкоза и фруктоза). В-третьих, формулы важнейших моносахаридов можно выписать на карточку-подсказку.



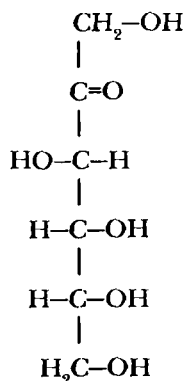
*D*-Эритроза



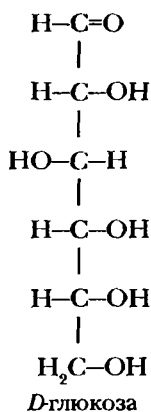
*D*-рибоза



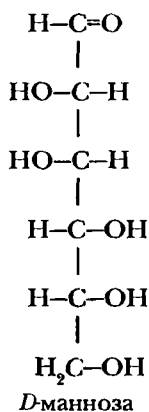
2-дезоксид-  
*D*-рибоза



*D*-фруктоза



*D*-глюкоза



*D*-манноза

## II. Глюкоза, ее строение и свойства

Глюкоза представляет собой наиболее распространенный и, безусловно, наиболее важный моносахарид. Она содержится в соке винограда (отсюда еще одно название глюкозы — *виноградный сахар*), других ягод и фруктов, является структурным звеном сахарозы, клетчатки и крахмала. В крови человека содержится около 0,1% *D*-глюкозы.

**Строение молекулы и физические свойства.** Учитель вновь обращается к плакату с изображением важнейших моносахаридов. Молекулярная формула глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Она имеет неразветвленный углеродный скелет и представляет собой *альдегидоспирт*, содержа-

щий одну альдегидную и пять гидроксильных групп. Внешний вид глюкозы ребятам уже знаком: белые игольчатые кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимы в воде.

Методически наиболее сложным для объяснения является вопрос кольчато-цепной таутомерии глюкозы. Учитель может воспользоваться кодограммой или плакатом, изображенным на рисунке 34. Комментарий к рисунку может быть примерно таким. Благодаря свободному вращению углеродной цепочки относительно простых С—С связей, в водном растворе альдегидная группа оказывается сближена с гидроксильной при 5-м углеродном атоме. Эти функциональные группы сильно полярны, поэтому гидроксил сравнительно легко присоединяется по двойной связи карбонильной группы. В результате такого внутримолекулярного присоединения образуются две возможные *циклические формы глюкозы*. Они представляют собой шестичленный цикл, содержащий атом кислорода. В циклических формах глюкозы по-прежнему пять гидроксильных групп, однако гидроксил при С(1), образованный из альдегидной группы цепной формы, имеет особые свойства и называется *гликозидным гидроксильным*.

Циклические формы углеводов удобно изображать *перспективными формулами Хеурса*. Цикл условно считают плоским и проектируют на плоскость листа под некоторым углом, причем атом кислорода изображают на максимальном удалении справа. Ближняя часть кольца на рисунке изображается снизу и иногда выделяется более жирной линией.

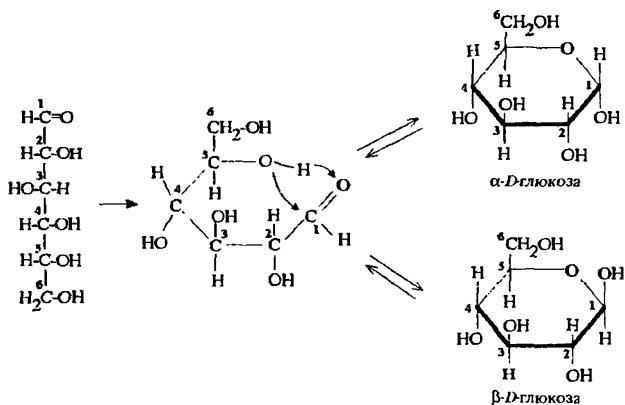


Рис. 34. Превращение цепной формы глюкозы в циклические  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы

Циклические формы глюкозы различаются взаимным положением гликозидного гидроксила и гидроксильной группы при последнем углеродном атоме C(6). Если эти группы находятся по разные стороны цикла, такой изомер называют  $\alpha$ -D-глюкоза, если по одну сторону —  $\beta$ -D-глюкоза (или просто  $\alpha$ - или  $\beta$ -глюкоза). В водном растворе присутствуют в равновесии все три формы глюкозы: цепная (в очень незначительном количестве) и обе циклические. В твердом состоянии глюкоза может существовать в одной из двух циклических форм.

Учитель должен быть готов просто и понятно ответить на вопросы, которые обязательно зададут любознательные ребята. А может быть, даже предупредить эти вопросы.

1. Почему группа  $-\text{CH}_2\text{OH}$  изображена над циклом? Это определяется оптической изомерией углевода. Для D-изомеров шестой атом углерода в формуле Хеуорса всегда будет располагаться над плоскостью цикла, для L-изомеров — под ней.

2. Как запомнить, где располагать гидроксильные группы при 2, 3 и 4-х атомах углерода? Это можно легко сделать, имея перед глазами формулу Фишера. Атомы или группы атомов, изображаемые в формулах Фишера справа, в формулах Хеуорса располагаются под плоскостью цикла и наоборот (вот вам и польза карточки-подсказки). Для глюкозы, как самого важного углевода, желательно писать гидроксилы при C(2), C(3) и C(4) машинально: под-над-под.

3. Как запомнить расположение гликозидного гидроксила для  $\alpha$  и  $\beta$ -изомеров глюкозы? Нет ничего проще: расположение — OH сверху или снизу определяется самим начертанием букв  $\alpha$ - и  $\beta$ -. Сравните: «головка снизу» и «головка сверху»



**Получение глюкозы.** Из курса биологии ребята знают, что глюкоза образуется в зеленых листьях растений из углекислого газа, поглощаемого из воздуха, и воды под действием солнечного света. Этот процесс протекает только в присутствии особого вещества — хлорофилла — и называется *фотосинтезом*. Химические реакции, протекающие при этом, чрезвычайно сложны. Упрощенно фотосинтез можно изобразить уравнением:



Роль фотосинтеза на Земле трудно переоценить. Это единственный источник кислорода в атмосфере нашей планеты и органического углерода всей живой природы. За счет фотосинтеза происходит связывание углекислого газа, что исключает его накопление в воздухе. Фотосинтез обеспечивает превращение световой энергии в химическую, которая затем в живых организмах способна превращаться в другие виды энергии. В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала или целлюлозы, о чем речь пойдет на последующих уроках.

Можно ли увидеть процесс фотосинтеза? Оказывается, нет ничего проще! В химический стакан объемом 250 см<sup>3</sup> с дистиллированной водой учитель помещает аквариумную водоросль (желательно — элодею) и добавляет щепотку гидрокарбоната натрия (за счет гидролиза он увеличивает содержание растворенного CO<sub>2</sub> в воде). Стакан устанавливают на демонстрационный столик и освещают светом настольной лампы (рис. 35). Через несколько минут будет заметно выделение пузырьков газа, поднимающихся на поверхность воды. Это кислород.

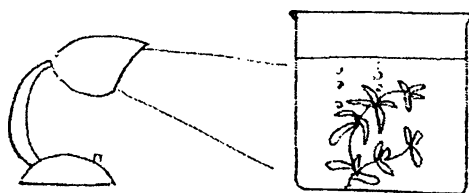
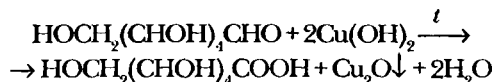
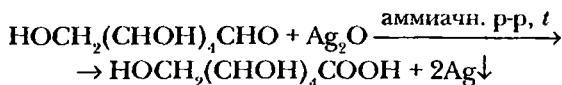


Рис. 35. Демонстрация образования кислорода в процессе фотосинтеза

**Химические свойства.** Глюкоза как представитель полиоксигидридов проявляет свойства многоатомных спиртов и свойства альдегидов, а также имеет ряд специфических особенностей.

1. *Реакции по альдегидной группе.* Как альдегид глюкоза легко окисляется, восстанавливается, присоединяет цианистый водород, дает продукты конденсации. Однако она не взаимодействует с раствором гидросульфита натрия.

1) Глюкоза является *восстанавливающим моносахаридом* и окисляется при нагревании реактивами Толенса (реакция «серебряного зеркала») и Фелинга (гидроксид меди (II) в щелочной среде):



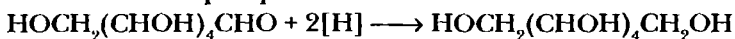
Образующееся соединение называется *глюконовой кислотой*.

Реакцию «серебряного зеркала» на чистой глюкозе ребята уже видели. Поэтому целесообразно испытать на наличие глюкозы реальные объекты с помощью гидроксида меди (II). В несколько пробирок учитель наливает по 1 мл раствора NaOH, добавляет 2-3 капли раствора медного купороса и несколько капель фруктового или ягодного сока, экстракт изюминки, сока свежего огурца, раствор мёда, варенья и др. Осадок гидроксида меди (II) сначала растворяется, затем при нагревании раствор приобретает окраску от красной до желто-оранжевой. Это свидетельствует о наличии в исследуемых жидкостях виноградного сахара — глюкозы.

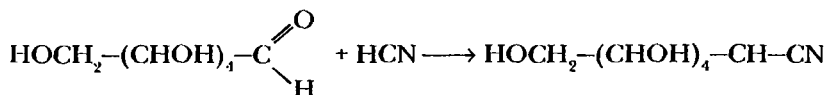
2) Более сильный окислитель — азотная кислота — окисляет не только альдегидную группу, но и 6-й углеродный атом до карбоксила. Образующаяся двухосновная кислота называется *сахарной*:



3) При восстановлении альдегидной группы глюкозы образуется шестиатомный спирт *сорбит*:



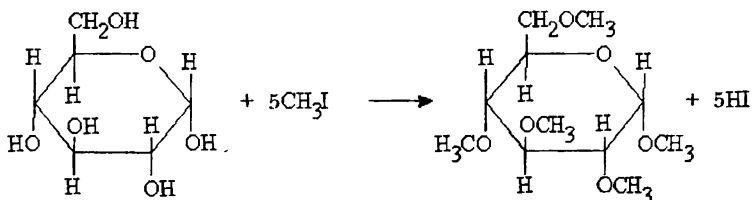
4) Присоединение синильной кислоты. Подобно алифатическим альдегидам, глюкоза присоединяет молекулу синильной кислоты, что позволяет увеличивать длину цепи углеводов:



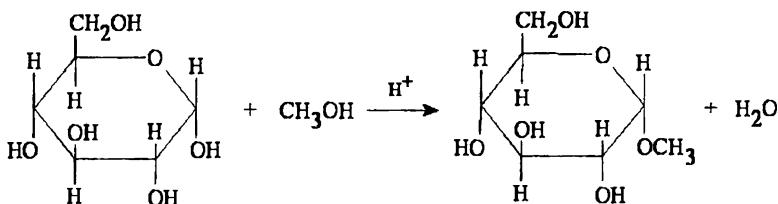
2. *Реакции гидроксильных групп*. Глюкоза проявляет свойства многоатомных спиртов. Одна из гидроксильных групп циклической формы, а именно гликозидный гидроксил имеет особые свойства.



1) *Образование простых эфиров.* При действии иодистого метила атом водорода во всех гидроксильных группах замещается на метильный радикал:

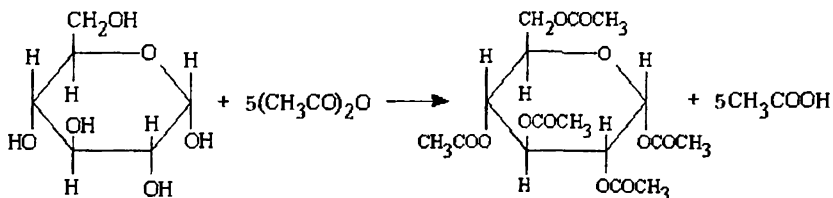


2) *Образование гликозидов.* При действии метилового спирта в кислой среде простой эфир образуется только за счет гликозидного гидроксила циклической формы:

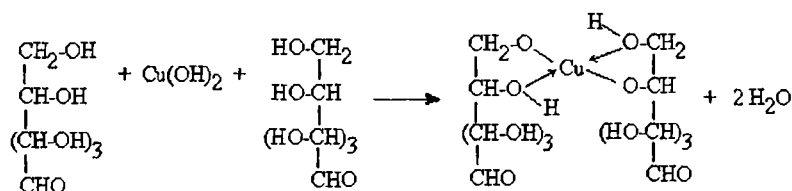


Продукты замещения водородного атома гликозидной гидроксильной группы называются в общем случае гликозидами, а конкретно для глюкозы — глюкозидами. В приведенном примере образуется  $\alpha$ -D-метилглюкозид. Это соединение уже не способно к образованию цепной (открытой) формы, поскольку не содержит ответственного за это гликозидного гидроксила.

3) *Образование сложных эфиров.* Под действием уксусного ангидрида гидроксильные группы глюкозы вступают в реакцию этерификации:



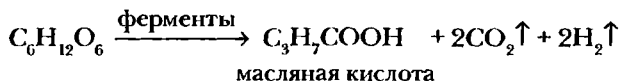
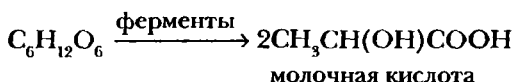
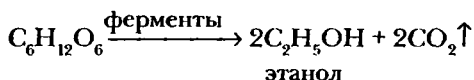
4) *Образование алкоголятов.* Свежеприготовленный осадок гидроксида меди (II) реагирует с раствором глюкозы с образованием растворимой в воде комплексной соли ярко-синего цвета:



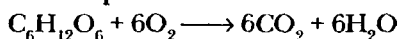
Подобные алкоголяты, образованные углеводами, называются общим термином *сахараты*.

### 3. Специфические свойства глюкозы.

1) Под действием микроорганизмов или ферментов глюкоза способна расщепляться с образованием молекул с меньшей молекулярной массой. Этот процесс называется брожением. Существует несколько типов брожения, важнейшими из которых являются спиртовое, молочнокислое и маслянокислое:



2) В живом организме происходит окисление глюкозы кислородом воздуха, в результате которого образуется углекислый газ и выделяется большое количество энергии, необходимой для функционирования клетки. Таким образом, глюкоза является своеобразным аккумулятором солнечной энергии.



### III. Краткие сведения о других моносахаридах

#### 1. Фруктоза

Наиболее важная из кетоз — *D-фруктоза*. Она широко распространена в растительном мире: содержится во фруктах, в пчелином мёде, входит в состав дисахарида сахарозы.

**Структура и физические свойства.** Учитель вновь проецирует на экран кодограмму с формулами важнейших моносахаридов. Фруктоза изомерна глюкозе и имеет молекулярную формулу  $C_6H_{12}O_6$ . Она представляет собой кетогексозу с карбонильной группой у второго углеродного атома цепи. Фруктоза, как и глюкоза, способна существовать в открытой и двух циклических формах. Особенностью ее циклических форм является меньший размер цикла, содержащего не шесть, а пять атомов. Равновесные формы фруктозы представлены на рисунке 36. Наиболее подготовленные учащиеся на примере фруктозы и последующих рибозы и дезоксирибозы отрабатывают превращение проекционных формул Фишера в перспективные Хеуорса.

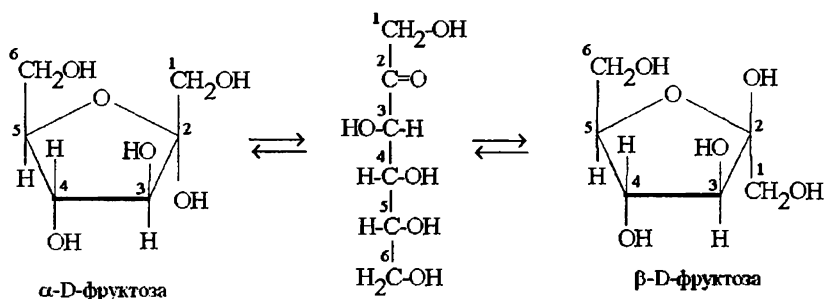


Рис. 36. Цепная и циклические формы *D*-фруктозы

Фруктоза — белые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Она имеет более сладкий вкус, чем глюкоза и сахароза.

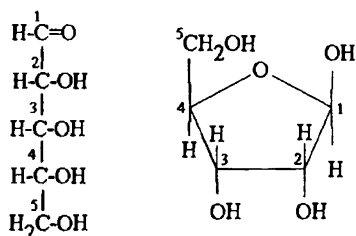
**Химические свойства.** Фруктоза вступает во все реакции многоатомных спиртов: образует сахараты с нерастворимыми в воде гидроксидами, простые и сложные эфиры. Однако наличие в молекуле вместо альдегидной группы кетонного фрагмента затрудняет реакции окисления фруктозы. Например, глюкоза окисляется бромной

водой до глюконовой кислоты, а фруктоза к подобному превращению не способна. Эта реакция позволяет отличить альдозы от кетоз.

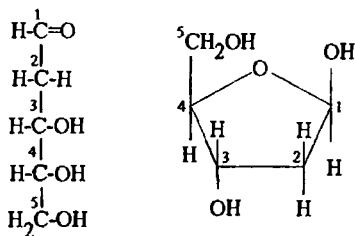
Как и все моносахариды, фруктоза не подвергается гидролизу.

## 2. Рибоза и дезоксирибоза

В качестве представителей альдопентоз, играющих важную роль для живых организмов, в классах с углубленным изучением химии учитель приводит *D*-рибозу и *D*-дезоксирибозу. Молекулярная формула рибозы  $C_5H_{10}O_5$ , она содержит альдегидную и четыре гидроксильные группы. Дезоксирибоза не имеет при втором углеродном атоме гидроксильной группы, ее состав  $C_5H_{10}O_4$ . Несмотря на то что формально эта молекула не отвечает формуле  $C_n(H_2O)_m$ , по химической сущности и биологической функции дезоксирибозу также относят к углеводам.



*D*-рибоза



2-дезокси-*D*-рибоза

Рибоза и дезоксирибоза в виде *N*-гликозидов с пуриновыми и пифимидиновыми основаниями входит в состав нуклеиновых кислот (ДНК и РНК).

### Задание 1

#### 1-й уровень

В двух пробирках без этикеток находятся растворы глюкозы и этиленгликоля. С помощью каких химических реакций можно различить эти вещества?

#### 2-й уровень

Как при помощи одного реактива распознать растворы следующих веществ: уксусная кислота, пропаналь, глюкоза, глицерин, метанол? Напишите уравнения соответствующих реакций.

## **Задание 2**

### **1-й уровень**

Требуется получить 2000 г 2%-ного раствора фруктозы из 10%-ного. Какой объем воды и какую массу 10%-ного раствора необходимо взять для этого?

### **2-й уровень**

Смешали 100 г 10%-ного и 200 г 5%-ного растворов глюкозы. Какова массовая доля углевода в полученном растворе?

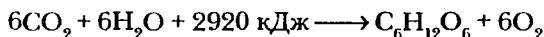
## **Задание 3**

### **1-й уровень**

При сжигании 45 г глюкозы выделилось 704 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

### **2-й уровень**

Процесс фотосинтеза можно условно представить следующим уравнением:



Каждый квадратный сантиметр земной поверхности ежеминутно получает в среднем 2 Дж солнечной энергии. Сколько времени потребуется, чтобы в 10 листьях образовалась глюкоза массой 0,9 г, если площадь каждого листа 10 см<sup>2</sup>, а солнечная энергия используется только на 10%?

## ВАЖНЕЙШИЕ ДИСАХАРИДЫ, ИХ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

**ЦЕЛИ УРОКА.** Познакомить учащихся с важнейшими представителями дисахаридов: сахарозой, лактозой, мальтозой, — их строением, свойствами и значением.

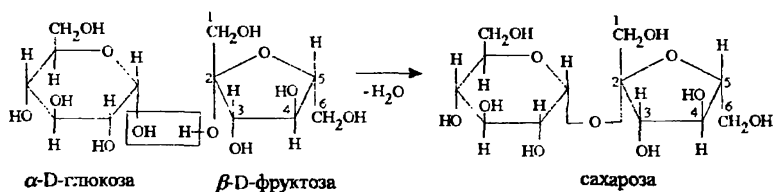
**ОБОРУДОВАНИЕ:** сахароза, растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ; фарфоровая чашка.

В соответствии с предлагаемым нами курсом материал по дисахаридам предназначен только для учащихся профильных классов. Поскольку он отсутствует в учебнике, мы приводим его в том объеме, который необходим по программе углубленного изучения химии.

Наряду с моносахаридами, в природе широко распространены *дисахариды*. Это всем хорошо известная *сахароза* (*тростниковый* или *свекловичный сахар*), *лактоза* (*молочный сахар*), *мальтоза* (*солодовый сахар*). В дисахаридах между собой связано два остатка моносахарида, которые можно получить гидролизом молекулы. Связывание двух моносахаридов в дисахарид может осуществляться либо за счет гликозидных гидроксильных групп обоих моносахаридов, либо с участием гликозидной гидроксильной группы одного и спиртовой гидроксильной группы другого моносахарида. В отличие от дисахаридов первого типа вторые обладают восстановительными свойствами.

### I. Сахароза

**Строение и нахождение в природе.** *Сахароза* представляет собой дисахарид с молекулярной формулой  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ . Этот дисахарид образован двумя молекулами гексоз:  $\alpha$ -D-глюкозой и  $\beta$ -D-фруктозой. В клетках растений сахароза образуется под действием ферментов за счет отщепления молекулы воды от гликозидных гидроксильных групп двух моносахаридов:



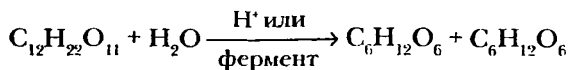
Учитель обращает внимание на то, что для удобства изображения молекулы сахарозы формула  $\beta$ -фруктозы развернута на  $180^\circ$  по сравнению с изображением на рисунке 36. Этот поворот ребята мысленно осуществляют относительно оси, проходящей через атом кислорода и середину связи C(3)—C(4).

В 1953 г. французским химиком Р. Лемье впервые в лабораторных условиях был осуществлен синтез сахарозы, который современники назвали «покорением Эвереста органической химии».

Сахароза — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, имеет сладкий вкус. Она содержится в соке сахарного тростника (14–16%), сахарной свеклы (16–21%) и некоторых других растений.

**Химические свойства.** Поскольку связь между остатками моносахаридов в сахарозе образована за счет обоих гликозидных гидроксильных групп, она не обладает восстановительными свойствами и не дает реакции «серебряного зеркала». В этом легко убедиться, проведя пробу с реактивом Фелинга (нитрат серебра лучше сэкономить). У сахарозы сохраняются свойства многоатомных спиртов: она образует растворимые в воде *сахараты* с гидроксидами металлов, в частности с гидроксидом кальция. Эта реакция используется для выделения и очистки сахарозы на сахарных заводах.

При нагревании водного раствора сахарозы в присутствии сильных кислот или под действием фермента *инвертазы* происходит *гидролиз* этого дисахарида с образованием смеси равных количеств глюкозы и фруктозы. Эта реакция обратна процессу образования сахарозы из моносахаридов:

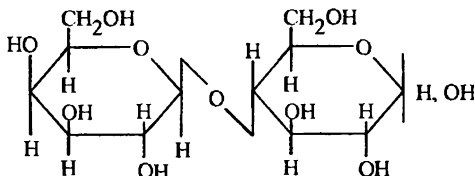


Несложный эксперимент позволяет продемонстрировать учащимся реакцию гидролиза сахарозы. В фарфоровой чашке с водой растворяют половину чайной ложки сахара, добавляют 10 капель соляной кислоты и нагревают в течение 3 мин. После такой процедуры проба на глюкозу с гидроксидом меди (II) дает положительный результат.

Полученная в результате гидролиза смесь моносахаридов называется *инвертным сахаром* и используется для производства карамели, подслащивания пищевых продуктов, предотвращения кристаллизации сахарозы, получения искусственного мёда, производства многоатомных спиртов.

## II. Лактоза

**Строение и нахождение в природе.** *Лактоза* изомерна сахарозе и имеет молекулярную формулу  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Это дисахарид, образованный двумя моносахаридами:  $\beta$ -D-галактозой и D-глюкозой.

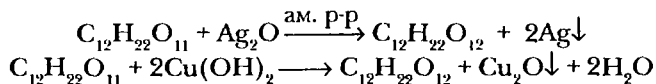


Остаток D-глюкозы (справа) сохраняет гликозидную гидроксильную группу, поэтому может существовать как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -форме. Это отражено в записи формулы, в которой атом водорода и гидроксил при C(1) указаны через запятую. Молекула галактозы (слева) отличается от глюкозы положением гидроксильной группы при C(4) углеродном атоме. Учитель предлагает ребятам написать проекционную формулу Фишера галактозы.

Лактоза входит в состав молока, где ее содержание составляет от 3 до 8%. В промышленном масштабе лактозу получают как побочный продукт при производстве сыра. Она содержится в сыворотке — водном растворе, остающемся после извлечения белков молока. Молоко скисает, когда лактоза под действием бактерий превращается в молочную кислоту.



**Химические свойства.** В отличие от сахарозы, лактоза является *восстанавливающим* дисахаридом. Она реагирует с аммиачным раствором оксида серебра и реактивом Фелинга при нагревании, окисляясь в *лактобионовую кислоту*:



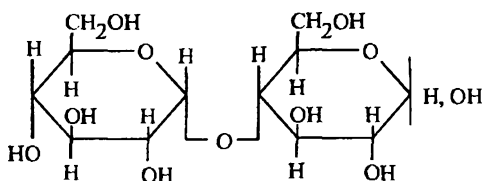
Кислотный или ферментативный гидролиз лактозы приводит к получению *D*-галактозы и *D*-глюкозы:



Лактоза, как и все углеводы, проявляет свойства многоатомных спиртов. Она имеет гораздо менее сладкий вкус, чем сахароза.

### III. Мальтоза

Строение и нахождение в природе. Еще один дисахарид состава  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  — *мальтоза*. Тот факт, что при гидролизе мальтозы образуется только глюкоза, позволяет предположить, что ее молекула состоит из двух одинаковых моносакхаридных звеньев. Остатки глюкозы связаны за счет гликозидного гидроксила одной молекулы и гидроксильной группы при C(4) другой:



Учитель спрашивает, является ли мальтоза восстанавливающим углеводом? Да, поскольку один из остатков глюкозы (правый) сохранил гликозидный гидроксил. Эта «замаскированная» альдегидная группа способна к окислению до карбоксильной, а также отвечает за существование  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм.

Мальтоза содержится в прорастающих зернах ячменя (*солод*), а также может быть получена при частичном гидролизе крахмала

в присутствии фермента *диастазы*. Практическое применение мальтоза находит в микробиологии как компонент питательных сред.

**Химические свойства.** При окислении реактивами Толенса или Фелинга мальтоза превращается в монокарбоновую *мальтобионовую кислоту*.

При кислотном или ферментативном (под действием фермента *мальтозы*) гидролизе мальтоза дает единственный моносахарид — глюкозу.

Как многоатомный спирт, мальтоза образует простые и сложные эфиры, дает растворимые в воде комплексы с гидроксидами металлов.

## ПОЛИСАХАРИДЫ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Рассмотреть важнейшие полисахариды: крахмал и целлюлозу в сравнении их строения, свойств, применения и значения в природе.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** крахмал и крахмальный клейстер, иодная настойка, растворы  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , пробирки, химический стакан на 100 мл, водяная баня. Демонстрационные образцы: картофеля, ломтик белого хлеба, мука, вата, хлопчатобумажная ткань, образцы тканей из ацетатного шелка.

### I. Понятие о полисахаридах

Введение в тему урока учитель может построить в виде следующего сообщения.

Ежедневно сталкиваясь со множеством бытовых предметов, продуктов питания, природных объектов, продуктов промышленного производства, мы не задумываемся о том, что все вокруг есть индивидуальные химические вещества или совокупность этих веществ. Любое вещество обладает собственной структурой и свойствами. Человек с момента своего появления на Земле употреблял растительную пищу, содержащую крахмал, использовал для своих нужд древесину и другие растительные объекты, состоящие главным образом из другого природного полисахарида — целлюлозы. Затем научился выделять и перерабатывать природные полимеры, получая из них ценные вещества, материалы, продукты: бумагу и ткани, муку и патоку, спирт и древесный уголь. И только в начале XIX в. стало возможным изучение химического состава природных высокомолекулярных веществ, строения их молекул. В этой области были сделаны важнейшие открытия.

Оказалось, что крахмал, целлюлоза, гликоген, инулин и многие другие вещества представляют собой природные полимеры, состоя-

щие из многих сотен и даже тысяч моносахаридных звеньев, входящих в состав одной макромолекулы. Поэтому такие вещества получили название полисахариды. Как и в дисахаридах, остатки простейших углеводов в полисахаридах связаны между собой гликозидными связями, которые расщепляются при гидролизе. Полисахариды можно рассматривать как продукты поликонденсации альдоз или кетоз. Если элементарным звеном полисахарида является остаток гексозы, его общую формулу можно записать в виде  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Но эта формула не дает полного представления о строении макромолекулы. Необходимо знать, какова природа моносахаридных звеньев и сколько их в каждой молекуле, как они связаны друг с другом, являются ли образующиеся гигантские молекулы линейными или разветвленными.

Наиболее важными среди полисахаридов являются крахмал и целлюлоза. Оба они образуются в растительных клетках из глюкозы, основного продукта процесса фотосинтеза.

Затем учитель переходит к рассмотрению важнейших представителей полисахаридов, проводя эту часть урока в форме рассказа с элементами беседы и химического эксперимента: демонстрационного в общеобразовательных и лабораторного – в профильных классах.

## II. Крахмал

**Состав и строение молекулы.** Большой вклад в изучение строения глюкозы внес выдающийся русский химик Константин Сигизмундович Кирхгоф. В 1811 г., нагревая крахмал с разбавленным раствором серной кислоты, Кирхгоф получил глюкозу. Поскольку количество серной кислоты до и после реакции оставалось неизменным, ученый сделал вывод о ее каталитической роли в данной реакции. Второй важный вывод: элементарным звеном полимерной цепи крахмала являются остатки глюкозы, его общая формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Дальнейшие исследования показали, что крахмал представляет собой неоднородный продукт, состоящий из двух типов полимерных веществ. На долю растворимой в воде фракции, называемой амилозой, приходится около 20% массы, оставшиеся 80% – это нерастворимый в воде амилопектин.

Следующим этапом в раскрытии тайны химического строения крахмала было выяснение пространственного расположения остатка

глюкозы в элементарном звене. Загадка состояла в том, что целлюлоза, столь непохожая на крахмал по свойствам, при полном гидролизе также давала единственный моносахарид — ту же глюкозу. Только в 30-е гг. XX в. удалось при помощи ферментов расщепить полимерную цепь крахмала с образованием не моно-, а дисахарида. Им оказалась мальтоза. Стало ясно, что крахмал состоит из остатков  $\alpha$ -D-глюкозы.

Амилоза представляет собой линейный полимер, в котором каждое звено  $\alpha$ -глюкозы связано с соседними за счет гликозидного гидроксила и OH- группы при четвертом углеродном атоме (рис. 37). Подобную природу связи имеет мальтоза:

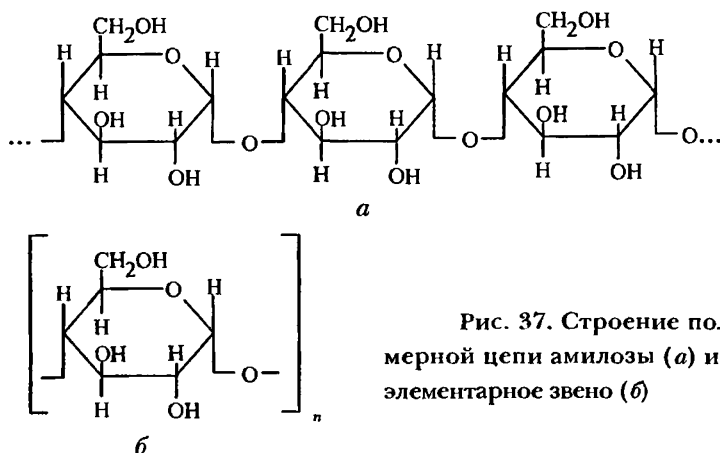
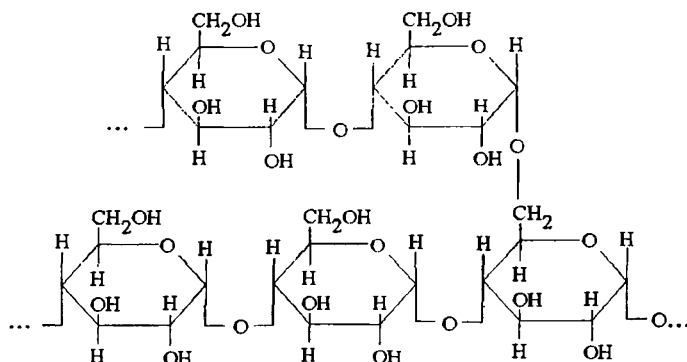


Рис. 37. Структура полимерной цепи амилозы (а) и ее элементарное звено (б)

В каждой макромолекуле амилозы содержится порядка 200 элементарных звеньев, что соответствует относительной молекулярной массе 30 000–40 000.

Структура амилопектина сложнее, чем амилозы. В состав макромолекулы входит более 1000 остатков  $\alpha$ -глюкозы. В отличие от амилозы, амилопектин представляет собой сильно разветвленную макромолекулу, состоящую из нескольких сотен коротких цепей по 20–25 звеньев в каждой. Один из концов каждой такой цепи связан посредством гликозидного гидроксила с атомом C(6) другой цепи:



Помимо крахмала растительного происхождения в печени человека и животных обнаружен животный крахмал — *гликоген*. Он имеет структуру, очень похожую на амилопектин, с той лишь разницей, что макромолекула еще более разветвлена и содержит более короткие цепи по 12–18 звеньев  $\alpha$ -глюкозы в каждой.

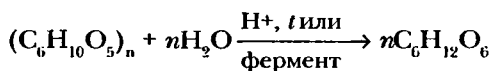
**Физические свойства.** Крахмал встречается в виде зерен белого цвета, форма и размеры которых характерны для каждого рода растений. Зерна крахмала не растворимы в холодной воде; если разрушить наружную мембрану растиранием, то крахмал в холодной воде *набухает* и *образовывает гель*. В горячей воде мембрана зерен лопается и крахмал также образует *коллоидный раствор* (гель). При нагревании крахмала происходит разрушение макромолекул с образованием соединений с меньшей молекулярной массой — *декстринов*. За счет частичной дегидратации декстрины приобретают желтую и золотисто-коричневую окраску. Этот процесс происходит при выпечке мучных кондитерских изделий, поскольку крахмал составляет основную часть пшеничной муки. В отличие от моно- и олигосахаридов полисахариды не обладают сладким вкусом.

**Химические свойства.** Целесообразно начать изучение химических свойств крахмала с качественной реакции. Линейная полимерная молекула амилозы свернута в спираль, внутри которой находится канал размером около 0,5 нм. Внутри этого канала могут вовлекаться некоторые молекулы, например иода. Иод образует с крахма-

лом комплексное соединение интенсивно синего цвета. Эта реакция чрезвычайно специфична и является качественной для обнаружения как крахмала, так и иода. Учитель демонстрирует эту реакцию, добавляя 1-2 капли разбавленной в 10 раз иодной настойки к раствору крахмала.

Учитель обращается к классу с вопросом: способен ли крахмал восстанавливать аммиачный раствор оксида серебра? Как и все полисахариды, крахмал относится к невосстанавливающим углеводам, поскольку все гликозидные гидроксильные группы задействованы в образовании химических связей.

Одним из самых важных свойств любых полисахаридов, в том числе и крахмала, является реакция гидролиза. При непродолжительном нагревании в присутствии растворов кислот или при участии ферментов (например,  $\alpha$ -амилазы) крахмал легко гидролизуетсся с образованием сначала цепей с меньшей молекулярной массой (декстрины), затем дисахарида мальтозы и наконец D-глюкозы:



При наличии достаточного количества времени на уроке или факультативном занятии учитель показывает опыт по кислотному и ферментативному гидролизу крахмала.

В плоскодонную колбу или химический стакан наливают 50 мл крахмального клейстера, добавляют 5 мл 10%-ного раствора серной кислоты и помещают на кипящую водяную баню. Через каждые 3–5 мин. отбирают в пробирку пробы по 2 мл жидкости, охлаждают и проводят качественную реакцию с иодом. Синяя окраска первых проб указывает на наличие в растворе крахмала. С течением времени окраска изменяется на красно-бурую: в пробе преобладают продукты гидролиза крахмала — декстрины. Через 20–25 мин. окрашивание в пробе исчезнет, крахмал гидролизировался до мальтозы и глюкозы. Очередную пробу жидкости нейтрализуют порошком карбоната кальция (мела) до прекращения выделения углекислого газа, часть жидкости декантируют в пробирку со свежеприготовленным гидроксидом меди (II). Яркосинее окрашивание подтверждает наличие в растворе продукта кислотного гидролиза крахмала — глюкозы. Если полученный раствор глюкозы упарить до сиропообразного состояния, полученный про-

дукт называется патока. Его в больших количествах получают на крахмалопаточных заводах и используют в пищевой промышленности в качестве подсластителя. Несмотря на то что глюкоза менее сладкая, чем сахароза, патока имеет одно важное преимущество: продукты на ее основе (например, джемы и варенья) не засахариваются.

Как уже было сказано, катализирует гидролиз крахмала не только кислота, но и ферменты, содержащиеся в пищеварительной системе человека и животных. Один из таких ферментов —  $\alpha$ -амилаза — содержится в слюне. Раствор фермента получают, прополоскав рот дистиллированной водой в течение одной минуты. Полученный раствор смешивают с равным объемом крахмального клейстера и помещают на водяную баню с температурой 40 °С. Попутно учитель объясняет, что нагревание при более высокой температуре недопустимо: ферменты при этом легко разрушаются и теряют свою активность. Проведение проб с раствором иода покажет, что через 10–15 мин. крахмала в растворе не останется. Легкость гидролиза делает крахмал легко усваиваемой пищей для человека и животных.

Следующую информацию о крахмале лучше дать в ходе беседы, используя межпредметные связи с курсом биологии.

**Нахождение в природе, биологическая роль и применение крахмала.** Крахмал, являясь одним из продуктов фотосинтеза, широко распространен в природе. Для различных растений он является запасным питательным материалом и содержится главным образом в плодах, семенах и клубнях. Наиболее богато крахмалом зерно злаковых растений: риса (до 86%), пшеницы (до 75%), кукурузы (до 72%), а также клубни картофеля (до 24%). В клубнях крахмальные зерна плавают в клеточном соке, поэтому картофель является основным сырьем для получения крахмала. В злаках частицы крахмала плотно склеены белковым веществом *клейковиной*.

Для организма человека крахмал наряду с сахарозой служит основным поставщиком углеводов — одного из важнейших компонентов пищи. Под действием ферментов крахмал гидролизруется до глюкозы, которая окисляется в клетках до углекислого газа и воды с выделением энергии, необходимой для функционирования живого организма. Из продуктов питания наибольшее количество крахмала содержится в хлебе, макаронных и других мучных изделиях, крупах, картофеле.



С помощью качественной реакции учитель демонстрирует наличие крахмала в картофеле, муке, хлебе, яблоке (желательно зеленом, недозрелом), макаронине.

В промышленности крахмал получают в основном из картофеля, риса или кукурузы. Этот процесс сводится к отделению крахмальных зерен от остальных составляющих клетки отмыванием водой.

В значительных количествах крахмал перерабатывается на декстрины, патоку и глюкозу, используемые в пищевой промышленности. Из продуктов гидролиза получают пищевой спирт, молочную кислоту и другие ценные продукты. Крахмал используют как клеящее средство, применяют для отделки тканей. В медицине на основе крахмала готовят некоторые мази и присыпки.

### III. Целлюлоза

Строение молекулы. Вторым наиболее распространенным в природе полисахаридом является целлюлоза или клетчатка. Это вещество является изомером глюкозы. Формула целлюлозы  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , элементарным звеном этого природного полимера также служат остатки *D*-глюкозы. Каково же различие в химическом строении этих соединений? Учитель изображает на доске элементарное звено крахмала и целлюлозы, а ребята сравнивают их. В отличие от крахмала, остаток глюкозы в полимерной цепи целлюлозы имеет  $\beta$ -форму:

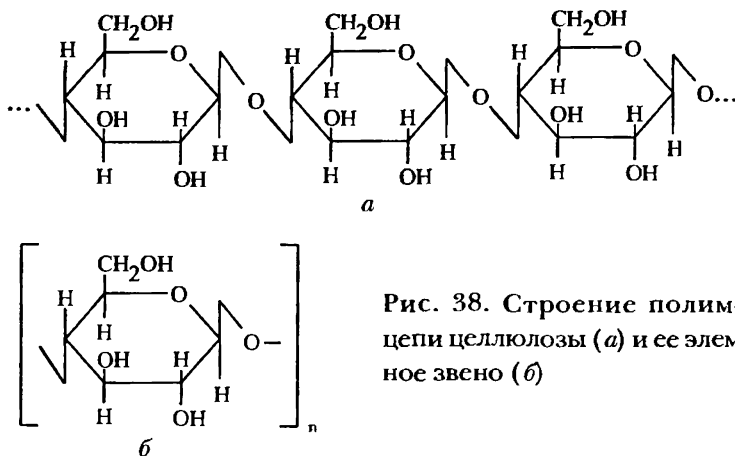


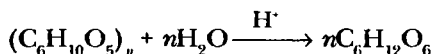
Рис. 38. Строение полимерной цепи целлюлозы (а) и ее элементарное звено (б)

Относительная молекулярная масса макромолекул целлюлозы колеблется от 250 000 до 1 000 000 и более. Учитель просит ребят посчитать, сколько элементарных звеньев содержится в молекуле в том и другом случае (с точностью до сотен)? Разделив относительную молекулярную массу полимера на  $M_1$  элементарного звена, учащиеся получают числа от 1500 до 6200. Степень разветвления молекулы очень мала, линейные участки содержат 1000 и более звеньев. Эти длинные цепи вытянуты и уложены пучками, причем они удерживаются друг возле друга межмолекулярными водородными связями между многочисленными соседними ОН- группами. Эти пучки сплетены подобно веревкам и образуют волокна, различимые глазом. Учитель демонстрирует классу кусочек хлопчатобумажной медицинской ваты, образцы которой (раздаточный материал) ученики могут рассмотреть с помощью лупы. Это и есть практически чистая целлюлоза.

**Физические свойства.** Чистая целлюлоза — твердое белое вещество, имеющее волокнистую структуру. Она нерастворима в воде и органических растворителях, но хорошо растворяется в аммиачном растворе гидроксида меди (II) (*реактив Швейцера*). Целлюлоза горит, а при нагревании без доступа воздуха дегидратируется с образованием водяных паров и углерода (*древесный уголь*). Как известно, сладкого вкуса целлюлоза не имеет.

**Химические свойства.** Учитель в очередной раз обращает внимание на то, как самые незначительные изменения в химическом строении веществ могут привести к существенному различию в физических и химических свойствах, их использованию в промышленности и быту. Разницу в физических свойствах крахмала и целлюлозы ребята уже усвоили. Как же структура элементарного звена отражается на химических свойствах этих природных полимеров?

1. *Гидролиз.* В отличие от крахмала клетчатка гидролизруется с трудом. Только очень длительное кипячение в водных растворах сильных кислот приводит к заметному расщеплению макромолекулы до глюкозы:



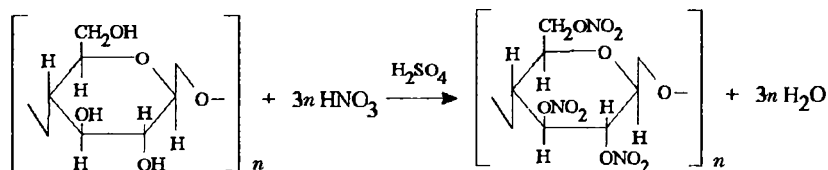
Кислотный гидролиз целлюлозы называют *осахариванием*. Этот процесс в больших масштабах осуществляют на гидролизных заво-

дах, которые перерабатывают отходы древесины (щепки, опилки) в глюкозосодержащие растворы и далее в спирт.

Под действием фермента  $\alpha$ -амилазы  $\beta$ -гликозидные связи не гидролизуются, а ферментов, способных расщеплять целлюлозу, в пищеварительном тракте человека нет. Поэтому человек в отличие от травоядных животных не может переваривать клетчатку, но она служит необходимым для нормального питания балластным веществом.

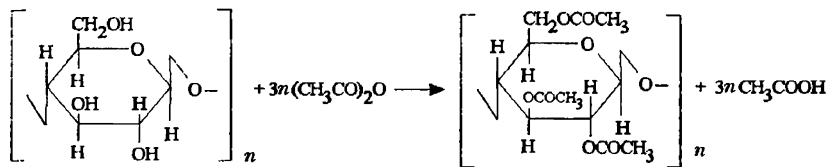
2. *Образование сложных эфиров.* Каждое элементарное звено молекулы целлюлозы имеет три гидроксильные группы, которые могут участвовать в образовании сложных эфиров как с органическими, так и с неорганическими кислотами.

1) *Нитраты целлюлозы.* При обработке целлюлозы смесью концентрированных азотной и серной кислот (*нитрующая смесь*) образуются *нитраты целлюлозы*. В зависимости от условий проведения реакции и соотношения реагирующих веществ можно получить продукт по двум (*динитрат*) или трем (*тринитрат*) гидроксильным группам:



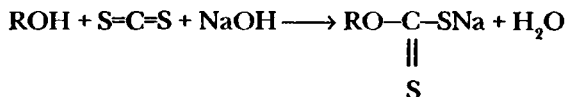
Тринитрат целлюлозы используется для изготовления бездымного пороха и взрывчатых веществ. *Пироксилин* содержит в каждом элементарном звене 2-3 остатка азотной кислоты. Исторически это был первый полимер, из которого была изготовлена промышленная пластмасса — целлулоид. Ранее пироксилин использовался для изготовления кино- и фотопленки и лаков. Его главный недостаток — легкая горючесть с образованием токсичных оксидов азота.

2) *Ацетат целлюлозы.* При действии уксусного ангидрида, уксусной кислоты в присутствии небольшого количества серной кислоты целлюлоза превращается в триацетат целлюлозы:



Полученное вещество является представителем широкого спектра промышленных продуктов — *искусственных волокон*. Искусственными волокнами называются полимерные нити, которые представляют собой химически модифицированные природные полимеры. Триацетат целлюлозы растворяют в смеси дихлорметана и этанола, а образующийся вязкий раствор продавливают через колпачки со множеством мельчайших отверстий — *фильеры*. Тонкие струи раствора пропускают через шахту, в которой противотоком проходит нагретый воздух. В результате растворитель испаряется, и триацетат целлюлозы образует тонкие длинные нити, из которых изготавливают ткань ацетатный шелк. Ацетат целлюлозы менее горюч, чем нитрат, поэтому из него изготавливают также безопасную фото-киноплёнку и органическое стекло, пропускающее ультрафиолетовое излучение.

3) Ксантогенат целлюлозы. При взаимодействии спиртов с *сероуглеродом*  $\text{CS}_2$  и водным раствором щелочи образуются соединения, называемые *ксантогенатами*:



Целлюлоза вступает в аналогичную реакцию, образуя *ксантогенат целлюлозы*. Он растворяется в щелочах с образованием вязкого раствора, называемого *вискозой*. Если вискозу продавливать через фильеры в ванну с раствором кислоты, целлюлоза регенерируется в виде тончайших волокон, которые называют искусственным или *вискозным шелком*. Если вискозу продавливать через узкую щель, то целлюлоза регенерируется в виде тонкой плёнки, которая после пластификации глицерином широко используется в виде упаковочного материала *целлофана*.

3. *Образование простых эфиров*. В промышленности алкилирование целлюлозы проводят действием алкилхлоридов в присутствии

щелочей. При этом происходит частичная деструкция молекул с образованием цепей меньшей длины. Метиловый, этиловый и бензиловый эфиры целлюлозы применяются в производстве текстильных материалов, пленок и различных пластических масс.

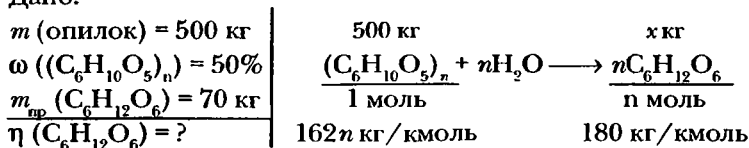
**Нахождение в природе, биологическая роль и применение целлюлозы.** Целлюлоза является основной частью стенок растений. Относительно чистой целлюлозой является волокна хлопчатника, джута и конопли. Древесина содержит от 40 до 50% целлюлозы, солома — 30%. Целлюлоза растений служит питательным веществом для травоядных животных, в организме которых имеются расщепляющие клетчатку ферменты.

Из целлюлозы изготавливают многочисленные искусственные волокна, полимерные пленки, пластмассы, бездымный порошок, лаки. Большое количество целлюлозы идет на производство бумаги. Осахариванием целлюлозы получают глюкозу, идущую на изготовление этилового спирта. Этанол, полученный таким путем, называется *гидролизным*.

Большинство расчетных задач в теме «Полисахариды» связано с реакциями гидролиза и образования сложных эфиров. При выполнении расчетов по химическому уравнению у ребят возникают трудности с расчетом молярной массы полимера. Как учесть число элементарных звеньев  $n$  в молекуле, коэффициент  $n$  перед формулами низкомолекулярных реагентов или продуктов реакции? Учитель разбирает одну из таких задач на доске, показывая, что в процессе вычислений число  $n$  обязательно сократится и не повлияет на однозначность ответа.

**Пример.** При гидролизе 500 кг древесных опилок, содержащих 50% целлюлозы, получили 70 кг глюкозы. Вычислить массовую долю выхода продукта реакции.

Дано:



1. Вычислим массу целлюлозы, содержащейся в опилках:

$$m((C_6H_{10}O_5)_n) = \frac{m(\text{опилок}) \cdot \omega((C_6H_{10}O_5)_n)}{100\%} = \frac{500 \text{ кг} \cdot 50\%}{100\%} = 250 \text{ кг}$$

2. Определим количество вещества целлюлозы, взятое в реакцию:

$$\nu((C_6H_{10}O_5)_n) = \frac{m((C_6H_{10}O_5)_n)}{M((C_6H_{10}O_5)_n)} = \frac{250 \text{ кг}}{162n \text{ кг/кмоль}} = \frac{1,543}{n} \text{ кмоль}$$

3. Найдем количество вещества глюкозы, образующейся в реакции гидролиза:

$$\nu(C_6H_{12}O_6) = n \cdot \nu((C_6H_{10}O_5)_n) = n \cdot \frac{1,543 \text{ кмоль}}{n} = 1,543 \text{ кмоль}$$

4. Теоретическая масса глюкозы по уравнению реакции составит:

$$m_{\text{теор}}(C_6H_{12}O_6) = \nu(C_6H_{12}O_6) \cdot M(C_6H_{12}O_6) =$$

$$= 1,543 \text{ кмоль} \cdot 180 \text{ кг/кмоль} = 277,7 \text{ кг}$$

5. Рассчитаем массовую долю выхода глюкозы:

$$\eta(C_6H_{12}O_6) = \frac{m_{\text{пр}}(C_6H_{12}O_6)}{m_{\text{теор}}(C_6H_{12}O_6)} \cdot 100\% = \frac{70 \text{ кг}}{277,7 \text{ кг}} \cdot 100\% = 25,2\%$$

Ответ: 25,2%

### **Задачи для самостоятельного решения**

#### **1-й уровень**

1. Какой объем этилового спирта (плотность 0,8 г/мл) можно получить спиртовым брожением глюкозы, полученной гидролизом 324 г крахмала? Стадия гидролиза протекает с количественным выходом (то есть 100%), массовая доля выхода этанола в стадии брожения составляет 90%.

2. Блузка из триацетатного волокна весит 144 г. Какая масса целлюлозы потребовалась для производства ткани, пошедшей на пошив блузки?

#### **2-й уровень**

1. Относительная молекулярная масса целлюлозы хлопчатника равна 1 750 000. Рассчитайте число элементарных звеньев в полимерной цепи (с точностью до сотен). Какой объем раствора азотной кис-

лоты с массовой долей 80% (плотность 1,45 г/мл) потребуется для нитрования до тринитроцеллюлозы хлопкового волокна массой 100 г?

2. Целлюлоза используется в пищевой промышленности как добавка, препятствующая слеживанию и комкованию порошкообразных продуктов (сухих смесей для приготовления киселей, печенья, тортов и т. д.) под кодом E460. Под действием соляной кислоты в желудке она гидролизруется на 5%. Какая масса глюкозы получится при этом из 5 г целлюлозы?

**ЦЕЛИ УРОКА.** Повторить, обобщить и систематизировать знания по кислородсодержащим органическим соединениям, в том числе на основе генетической связи между классами этого типа веществ. Подготовить к выполнению контрольной работы по теме.

### **I. Классификация кислородсодержащих органических соединений**

В качестве домашнего задания при подготовке к уроку учащиеся повторили параграфы учебника, касающиеся строения, способов получения и химических свойств кислородсодержащих органических веществ. Этот раздел достаточно объемен, поэтому задача учителя и учащихся на данном уроке сводится не к простому повторению материала, а к его систематизации, нахождению общих черт и различий между кислородсодержащими функциональными группами, способов перехода от соединений одного класса к другому.

Начать обобщение материала следует с классификации рассматриваемых классов веществ. Учитель может воспользоваться плакатом или слайдом, примерный вид которого представлен на рисунке 39.

В органической химии существует три важнейших функциональных группы, включающих атомы кислорода: **гидроксильная, карбонильная и карбоксильная**. Последнюю можно рассматривать как сочетание двух предыдущих. В зависимости от того, с какими атомами или группами атомов связаны данные функциональные группы, кислородсодержащие вещества делятся на спирты, фенолы, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты.

Ребята уже знают, что это не единственно возможный признак классификации. Одинаковых функциональных групп в молекуле может быть несколько, и учитель обращается к соответствующей строке таблицы.

Следующая строка отражает классификацию веществ по типу радикала, связанного с функциональной группой. Учитель обращает внимание на то, что в отличие от ароматических альдегидов, кетонов



Классификация кислородсодержащих органических соединений

Функциональная группа	Гидроксилсодержащие соединения	Карбонильные соединения	Карбоновые кислоты
	—ОН	$\begin{array}{c} \text{—C—} \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{O—H} \end{array}$
Классы веществ	Спирты	Альдегиды	Карбоновые кислоты
Особенности структуры	$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	—
Классификация по числу функциональных групп	$\begin{array}{c} \text{—} \\   \\ \text{—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	—
Классификация по типу углеводородного радикала	$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	—
Общая формула	$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{—C—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	—

Рис. 39. Примерный вид плаката по классификации кислородсодержащих соединений

и карбоновых кислот, ароматические спирты выделяют в отдельный класс соединений – фенолы.

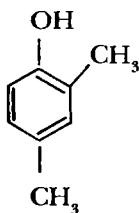
Число функциональных групп и строение радикала определяют общую молекулярную формулу веществ. В данной таблице они приведены только для предельных представителей классов с одной функциональной группой.

Все классы соединений, «уместившиеся» в таблицу, являются **монофункциональными**, то есть содержат только один вид кислородсодержащей функции. Но изученный раздел завершали соединения, в молекулах которых сосуществовало несколько типов функциональных групп. Это **бифункциональные** соединения – углеводы. Учащиеся вспоминают, что моносахариды по химическому строению относятся к классу альдегидспиртов или кетонспиртов.

Для закрепления материала по классификации, а заодно и номенклатуре кислородсодержащих веществ, учитель приводит несколько формул соединений и просит учащихся определить «их место» в приведенной классификации и дать название.



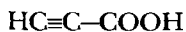
2-бутеновая кислота, непредельная



2,4-диметилфенол, одноатомный



пропандионовая кислота, предельная, двухосновная

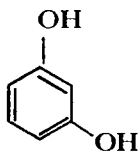


пропиновая кислота, непредельная, одноосновная

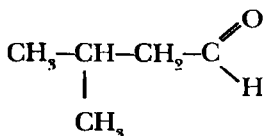


бутандиол-1,4,

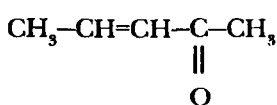
предельный, двухатомный



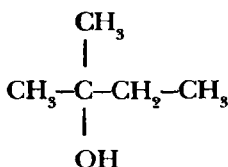
1,3-дигидроксibenзол, двухатомный фенол



3-метилбутаналь, предельный альдегид



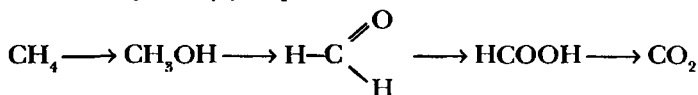
бутен-3-он-2, непредельный кетон



2-метилбутанол-2, предельный, одноатомный

## II. Генетическая связь между различными классами кислородсодержащих соединений

Учитель изображает на доске формулы ряда соединений, содержащих по одному атому углерода:



Почему именно в такой последовательности они изучаются в курсе органической химии? Почему ряд заканчивается неорганическим веществом (углекислым газом)?

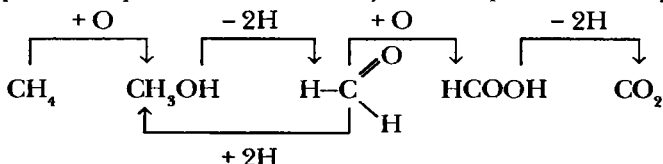
Учитель просит ребят рассчитать массовую долю кислорода в четырех последних веществах (можно работать по вариантам) и дополняет запись строчкой:

$\omega(\text{O}), \%$     0                    50,0                    53,3                    69,6                    72,7

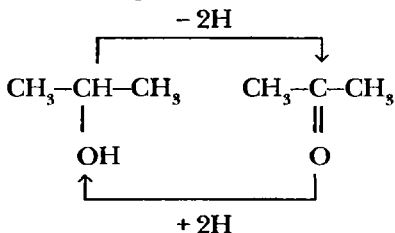
Очевидно, что массовая доля кислорода в ряду возрастает. А как изменяется степень окисления (CO) атома углерода? Учащиеся диктуют третью строчку:

CO (C)    -4                    -2                    0                    +2                    +4

Теперь становится ясно, что каждое последующее соединение является все более окисленной формой предыдущего. Отсюда очевидно, что продвигаться по генетическому ряду слева направо следует с помощью реакций окисления, а в обратном направлении – с использованием процессов восстановления. Учитель предлагает ребятам записать уравнения реакций, соответствующих переходам по стрелкам:

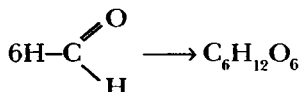


Не выпадают ли из этого «круга родственников» кетоны? Конечно, нет. Их предшественники – вторичные спирты.



А вот дальше окислить кетон без разрушения углерод-углеродной цепочки нельзя.

Чтобы из рассмотрения не выпадали углеводы, учитель также находит им генетических предшественников. В 1861 г. А. М. Бутлеров осуществил реакцию полимеризации формальдегида в присутствии гидроксида кальция. Продуктом оказалась смесь углеводов, изомерных глюкозе:



Практического применения эта реакция до сих пор не нашла, но она является ярким примером генетической связи между относи-

тельно простым кислородсодержащим веществом и природными полифункциональными соединениями сложного строения.

Задания по взаимопревращениям кислородсодержащих веществ ребята в большом количестве выполняли при изучении отдельных классов соединений, поэтому на уроке обобщения желательнее преподнести их в несколько необычной форме. В качестве примера даны варианты заданий для общеобразовательного и профильного уровней изучения химии.

*1-й уровень.* Соединение с молекулярной формулой  $C_3H_8O$  подвергли окислительному дегидрированию, в результате чего получили продукт состава  $C_3H_6O$ . Это вещество вступает в реакцию «серебряного зеркала», образуя соединение  $C_3H_6O_2$ . При действии на последнее гидроксидом кальция получили вещество, используемое в качестве пищевой добавки под кодом E282. Оно препятствует росту плесени в хлебобулочных и кондитерских изделиях и, кроме того, содержится в таких продуктах, как швейцарский сыр. Определите формулу добавки E282, напишите уравнения упомянутых реакций и назовите все органические вещества. (Пропионат кальция.)

*2-й уровень.* Ароматический углеводород состава  $C_7H_8$  подвергли бромированию на свету без катализатора. Образовавшееся дибромпроизводное гидролизovali разбавленным раствором гидроксида натрия. Полученный продукт окислили кислородом воздуха при нагревании. Получили вещество состава  $C_7H_6O_2$ , которое широко распространено в природе. Это соединение используется в пищевой промышленности в качестве добавки E210. Его добавляют в джемы, фруктовые соки, маринады, йогурты в качестве бактерицидного и противогрибкового средства (консерванта). Определите формулу пищевой добавки E210, напишите уравнения всех упомянутых реакций и назовите вещества. (Бензойная кислота.)

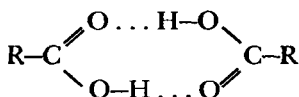
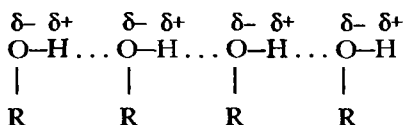
### III. Взаимосвязь строения и свойств кислородсодержащих соединений

Природа функциональной группы оказывает существенное влияние на физические свойства веществ данного класса и во многом определяет его химические свойства.

В понятие «физические свойства» входит агрегатное состояние веществ. Гомологический ряд альдегидов начинается с двух газо-

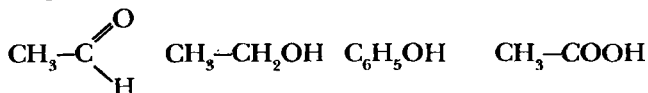
образных при комнатной температуре веществ, а среди одноатомных спиртов и карбоновых кислот газов нет. Учитель спрашивает класс, с чем это связано? Молекулы спиртов и кислот дополнительно связаны друг с другом водородными связями. Определение водородной связи довольно путаное, в разных учебниках трактуется по-разному и плохо запоминается учащимися. Учитель просит ребят сформулировать это определение, корректирует его и при необходимости диктует для записи:

**Химическая связь между электронодефицитным атомом водорода и электроноизбыточным атомом элемента с большой электроотрицательностью (F, O, N) называется водородной.**



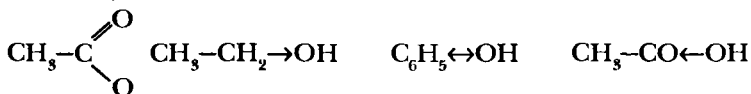
Химические свойства каждого класса веществ были подробно рассмотрены на соответствующих уроках. Для обобщения этого материала в профильных классах мы предлагаем проанализировать влияние природы функциональной группы на кислотные свойства вещества.

Учитель просит учащихся расположить фенол, этанол, уксусную кислоту и этаналь в порядке увеличения кислотных свойств. Нужный ряд выстраивается обычно без особых усилий:



Почему альдегид оказался в этом ряду первым, демонстрируя отсутствие кислотных свойств? Кислотой (по Бренстеду) является вещество, способное к отщеплению катиона водорода. В альдегиде все атомы водорода связаны с углеродом. Связь C—H очень мало полярна, ее гетеролитический разрыв требует большой затраты энергии. Кроме того, анион с отрицательным зарядом на углероде не ус-

тойчив. Остальные три вещества проявляют кислотные свойства за счет гидроксильной группы  $-\text{OH}$ . Легкость отрыва катиона водорода определяется величиной и знаком индуктивного эффекта заместителя, связанного с гидроксилом. Алкильный заместитель в спиртах обладает  $+I$ -эффектом, он уменьшает поляризацию связи  $\text{O}-\text{H}$ . Группа атомов  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$  (она называется ацетил), напротив, обедняет гидроксильную группу электронной плотностью, это облегчает гетеролитический разрыв связи  $\text{O}-\text{H}$ . Фенильный радикал по своему влиянию на полярность связи в гидроксиде занимает промежуточное положение между алкильным и ацильным заместителем.



Поскольку вопросы сравнения кислотных свойств кислородсодержащих соединений включены в итоговую контрольную работу, учитель должен закрепить этот материал на уроке или в форме домашнего задания.

### ***Задание***

Расположите вещества в порядке усиления кислотных свойств. Поясните свой выбор.

#### *1-й уровень*

$\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

#### *2-й уровень*

Этанол, 2,4,6-тринитрофенол, вода, фенол.

**«КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ  
СОЕДИНЕНИЯ»**

Аналогично итоговой контрольной работе по теме «Углеводороды» мы предлагаем два комплекта заданий в форме письменной работы и теста. Каждый комплект дифференцирован на варианты для общеобразовательных (*1-й уровень*) и профильных классов (*2-й уровень*). В каждом уровне по 4 варианта заданий, один из которых учитель разбирает в классе на уроке подготовки к контрольной работе или задает учащимся на дом.

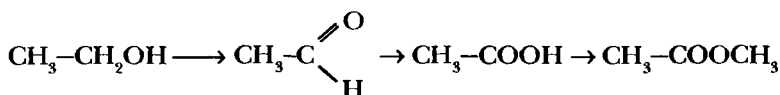
**КОМПЛЕКТ 1**

*1-й уровень*

**Вариант I**

1. Опишите: а) общие и специфические способы получения предельных одноатомных спиртов; б) различие в строении первичных, вторичных и третичных спиртов.

2. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



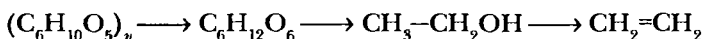
3. Какой объем водорода (н. у.) можно получить при взаимодействии 13,2 г смеси изомерных карбоновых кислот состава  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  с избытком металлического натрия? Напишите уравнения реакций для каждого изомера и назовите исходные кислоты по международной номенклатуре.



### Вариант II

1. Охарактеризуйте: а) химические свойства карбоновых кислот, обусловленные наличием карбоксильной группы; б) реакцию этерификации, как способ получения сложных эфиров карбоновых кислот.

2. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.

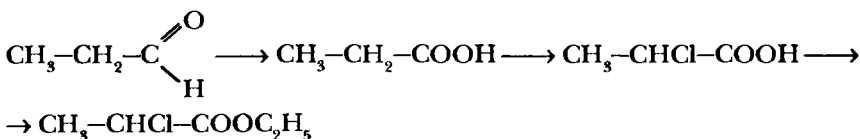


3. При сгорании органического вещества массой 6,90 г образовалось 13,2 г оксида углерода (IV) и 8,10 г воды. Плотность паров этого вещества по воздуху 1,59. Определите молекулярную формулу вещества, напишите структурные формулы возможных изомеров и назовите их.

### Вариант III

1. Охарактеризуйте: а) получение фенола в промышленности; б) химические свойства фенола: кислотные свойства, реакции замещения по ароматическому кольцу, конденсация с формальдегидом.

2. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



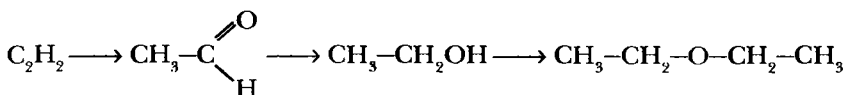
3. При окислении 12,0 г пропанола-1 получили 10,0 г соответствующего альдегида. Рассчитайте выход продукта реакции от теоретически возможного. Какой продукт получится при окислении спирта, являющегося изомером пропанола-1?

### Вариант IV

1. Охарактеризуйте: а) химические свойства альдегидов; б) качественные реакции на альдегидную группу.

2. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости

укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



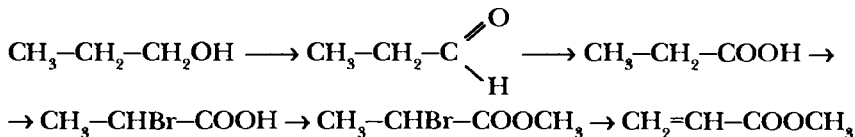
3. При окислении 4,3 г альдегида аммиачным раствором оксида серебра выделилось 10,8 г металла. Напишите формулы всех возможных изомеров альдегида и назовите их по международной номенклатуре.

2 уровень

### Вариант I

1. Сравните химические свойства предельных одноатомных спиртов и фенолов. Охарактеризуйте взаимное влияние атомов в молекулах органических веществ на примере фенола.

2. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



3. Масляную кислоту массой 8,8 г растворили в 41 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 20% (плотность 1,22 г/мл). Полученный раствор выпарили досуха, твердый остаток прокалили. Какой газ и в каком объеме (н. у.) выделился при этом? Какой газ получится, если вместо масляной кислоты в этой реакции использовать изомасляную кислоту (напишите уравнения реакций)?

### Вариант II

1. Сравните кислотные свойства предельных одноатомных спиртов, фенолов и карбоновых кислот. Приведите примеры химических реакций, подтверждающих сделанные выводы.

2. Белое твердое вещество А полимерного характера, дающее синее окрашивание с раствором иода, образует при гидролизе вещество Б. Окисление вещества Б аммиачными растворами веществ В

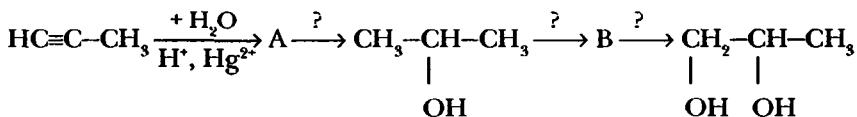
и Г дает один и тот же продукт Д. Действием метилового спирта в присутствии HCl вещество Б можно перевести в простой эфир Е. Напишите уравнения упомянутых реакций и назовите соединения А–Е.

3. Предельный одноатомный спирт массой 1,48 г, содержащий 64,86% углерода сожгли в избытке кислорода. Образовавшуюся смесь газов пропустили через 200 мл раствора KOH с массовой долей 5% (плотность 1,04 г/мл). Какая соль образовалась и какова ее масса? Напишите структурные формулы всех изомеров исходного спирта и назовите их по международной номенклатуре.

### Вариант III

1. Глюкоза, ее строение. Открытая и циклические формы глюкозы. Химические свойства, подтверждающие полифункциональность этого моносахарида. Биологическое значение глюкозы.

2. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. Запишите формулы веществ А и В. Назовите все органические вещества и укажите условия протекания реакций.



3. Предельная одноосновная карбоновая кислота и предельный одноатомный спирт имеют одинаковую относительную молекулярную массу, причем в спирте число атомов углерода в 1,5 раза больше, чем в кислоте. Какую массу сложного эфира можно получить при взаимодействии этих кислоты и спирта массой по 12 г при 60%-ном выходе продукта этерификации? Сколько изомерных сложных эфиров может получиться в результате этой реакции, напишите их структурные формулы и названия.

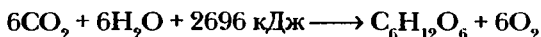
### Вариант IV

1. Охарактеризуйте электронное и пространственное строение карбонильной группы. Укажите сходства и различия в химических свойствах альдегидов и кетонов.

2. При реакции вещества А с металлическим натрием выделяется водород и продукт Б. Взаимодействие А с бромоводородом приво-

дит к образованию вещества В, при нагревании которого со спиртовым раствором щелочи получается 2-метилпропен. Напишите уравнения всех упомянутых реакций, структурные формулы и названия веществ А–В, если известно, что вещество А не окисляется без разрушения углеродного скелета молекулы.

3. Процесс фотосинтеза можно упрощенно представить следующим уравнением:



Каждый квадратный сантиметр земной поверхности ежеминутно получает в среднем 2 Дж солнечной энергии. Сколько времени потребуется, чтобы в 10 листьях образовалась глюкоза массой 0,9 г, если площадь каждого листа 10 см<sup>2</sup>, а солнечная энергия используется только на 10%?

## КОМПЛЕКТ 2

*1 уровень*

### Вариант I

I. Укажите молекулярную формулу предельного одноатомного спирта

- 1)  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$       2)  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$       3)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$       4)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

II. Какое из перечисленных веществ не содержит карбонильной группы?

- 1) муравьиная кислота      2) формальдегид  
3) этанол      4) уксусный альдегид

III. Назовите вещество

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & & | & & & & | & & \\ & & \text{OH} & & & & \text{C}_2\text{H}_5 & & \end{array}$$

- 1) 2-этилпентанол-4      2) 4-этилпентанол-2  
3) 3-метилгексанол-5      4) 4-метилгексанол-2

IV. С помощью какой реакции нельзя получить карбоновую кислоту

- 1) окисление альдегида  
2) гидролиз сложного эфира

- 3) восстановление альдегида
- 4) окисление алкана

V. Какая из четырех кислот наиболее сильная

- 1)  $\text{CCl}_3\text{—COOH}$
- 2)  $\text{CH}_3\text{—COOH}$
- 3)  $\text{CH}_2\text{Cl—COOH}$
- 4)  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$

VI. Допишите уравнение химической реакции и укажите ее название



- 1) реакция Вагнера
- 2) реакция Зелинского
- 3) реакция Кучерова
- 4) реакция Вюрца

VII. Какое вещество дает реакцию «серебряного зеркала»

- 1) глюкоза
- 2) этанол
- 3) фенол
- 4) крахмал

VIII. Сколько из перечисленных веществ реагирует с этаналем: муравьиная кислота, водород, циановодород, магний, гидросульфит натрия, гидроксид меди (II)

- 1) три
- 2) четыре
- 3) пять
- 4) шесть

IX. Мыло представляет собой

- 1) сложный эфир высшей карбоновой кислоты
- 2) сложный эфир глицерина
- 3) натриевую соль высшей карбоновой кислоты
- 4) смесь высших карбоновых кислот

X. Какой объем водорода (н. у.) выделится при взаимодействии 0,1 моль этанола с избытком металлического натрия

- 1) 2,24 л
- 2) 1,12 л
- 3) 3,36 л
- 4) 4,48 л

## Вариант II

I. Какое из веществ не является многоатомным спиртом

- 1) этиленгликоль
- 2) глюкоза
- 3) глицерин
- 4) пропанол-2

II.  $\pi$ -связь в молекуле имеет

- |            |                  |
|------------|------------------|
| 1) этаналь | 2) глицерин      |
| 3) метанол | 4) этиленгликоль |

III. Укажите пару изомеров

- |                       |                               |
|-----------------------|-------------------------------|
| 1) метанол и этанол   | 2) фенол и гексанол-1         |
| 3) глюкоза и фруктоза | 4) ацетон и уксусный альдегид |

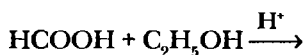
IV. Первичный спирт можно получить

- 1) окислением пропаналя
- 2) гидратацией пропена
- 3) восстановлением бутаналя
- 4) окислением бутана

V. Расположите указанные вещества в ряд по усилению кислотных свойств: а)  $\text{HCOOH}$  б)  $\text{HCl}$  в)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  г)  $\text{CH}_3\text{—COOH}$

- |               |               |               |               |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1) а, в, г, б | 2) а, г, в, б | 3) в, г, а, б | 4) б, в, а, г |
|---------------|---------------|---------------|---------------|

VI. Допишите уравнение химической реакции и укажите ее тип



- |                  |                 |
|------------------|-----------------|
| 1) омыление      | 2) гидролиз     |
| 3) нейтрализация | 4) этерификация |

VII. Образование ярко-синего комплексного соединения с гидроксидом меди (II) является качественной реакцией на

- |              |                        |
|--------------|------------------------|
| 1) альдегиды | 2) многоатомные спирты |
| 3) фенолы    | 4) карбоновые кислоты  |

VIII. Сколько из перечисленных веществ реагируют с уксусной кислотой: гидроксид железа (III), пропанол-1, цинк, хлор (в присутствии катализатора), карбонат натрия, формальдегид

- |        |           |         |          |
|--------|-----------|---------|----------|
| 1) три | 2) четыре | 3) пять | 4) шесть |
|--------|-----------|---------|----------|

IX. Жиры представляют собой

- 1) сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот
- 2) сложные эфиры этиленгликоля и высших карбоновых кислот

3) натриевые соли высших карбоновых кислот

4) смесь высших карбоновых кислот

Х. Окислением 4,4 г уксусного альдегида получили 5,4 г уксусной кислоты. Выход продукта составил

1) 81,5%

2) 73,3%

3) 80,0%

4) 90,0%

### Вариант III

I. Найдите лишнее вещество в ряду

1) 2-метилбутаналь

2) 3-метилпентанол-2

3) бензальдегид

4) этаналь

II. Какое из перечисленных веществ содержит карбоксильную группу?

1) бутанол-2

2) 3-метилпентановая кислота

3) пентанон-2

4) глюкоза

III. Найдите пару гомологов

1) глицерин и этиленгликоль

2) метанол и бутанол-2

3) уксусный альдегид и уксусная кислота

4) фенол и этанол

IV. Между какими веществами возможна реакция поликонденсации

1) фенол и формальдегид

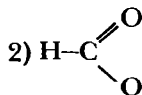
2) пропионовая кислота и этанол

3) уксусный альдегид и циановодород

4) метанол и бромоводород

V. Раствор какого вещества не изменяет окраску лакмуса

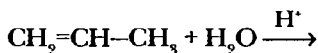
1)  $C_6H_5OH$



3)  $C_6H_5-COOH$

4)  $CH_3COOH$

VI. Допишите уравнение химической реакции и укажите ее тип



- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 1) гидратация   | 2) гидролиз     |
| 3) гидрирование | 4) дегидратация |

VII. Синее окрашивание с раствором иода дает

- |              |             |
|--------------|-------------|
| 1) глюкоза   | 2) крахмал  |
| 3) целлюлоза | 4) сахароза |

VIII. Сколько из перечисленных веществ реагируют с пропанолом-2: уксусная кислота, бромистый водород, гидроксид меди (II), натрий, аммиачный раствор оксида серебра, оксид меди (II) при нагревании

- |        |           |         |          |
|--------|-----------|---------|----------|
| 1) три | 2) четыре | 3) пять | 4) шесть |
|--------|-----------|---------|----------|

IX. Жидкие жиры отличаются от твердых тем, что в их составе содержатся

- 1) свободные гидроксильные группы
- 2) остатки ароматических карбоновых кислот
- 3) сложные эфиры высших карбоновых кислот и этиленгликоля
- 4) остатки непредельных карбоновых кислот

X. Какой объем оксида углерода (IV) (н. у.) выделится при взаимодействии раствора, содержащего 2,3 г муравьиной кислоты с избытком карбоната кальция:

- |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1) 1,12 л | 2) 0,56 л | 3) 2,24 л | 4) 1,68 л |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

#### Вариант IV

I. Укажите формулу предельной одноосновной карбоновой кислоты:

- |                                     |                                     |                                     |                                     |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ | 2) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ | 3) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ | 4) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|

II. Какое из перечисленных веществ является гомологом муравьиной кислоты:

- |                        |                      |
|------------------------|----------------------|
| 1) стеариновая кислота | 2) олеиновая кислота |
| 3) бензойная кислота   | 4) щавелевая кислота |



III. Межклассовым изомером альдегидов являются

- |                       |                  |
|-----------------------|------------------|
| 1) карбоновые кислоты | 2) сложные эфиры |
| 3) кетоны             | 4) спирты        |

IV. Получить предельный одноатомный спирт можно

- 1) окислением альдегида
- 2) этерификацией карбоновой кислоты
- 3) окислением алкена
- 4) гидратацией алкена

V. Какое вещество не проявляет кислотных свойств

- |                                    |   |
|------------------------------------|---|
| 1) $\text{CH}_3\text{OH}$          | 2) $\text{CH}_3\text{—COH}$                 |
| 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | 4) $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{—COOH}$ |

VI. Допишите уравнение химической реакции и укажите ее тип



- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 1) гидратация   | 2) гидролиз     |
| 3) гидрирование | 4) дегидратация |

VII. Какое из веществ имеет полимерное строение

- |              |                         |
|--------------|-------------------------|
| 1) глюкоза   | 2) тристеарат глицерина |
| 3) целлюлоза | 4) этиленгликоль        |

VIII. Сколько из перечисленных веществ реагирует с глюкозой: водород (в присутствии катализатора), фенол, аммиачный раствор оксида серебра, этаналь, гидроксид меди (II), ацетат натрия

- |        |           |         |          |
|--------|-----------|---------|----------|
| 1) три | 2) четыре | 3) пять | 4) шесть |
|--------|-----------|---------|----------|

IX. Остаток какой кислоты не содержится в природных жирах

- |               |                  |
|---------------|------------------|
| 1) муравьиной | 2) масляной      |
| 3) олеиновой  | 4) пальмитиновой |

X. Какой объем хлора (н. у.) потребуется для хлорирования 6,0 г уксусной кислоты до монохлоруксусной:

- |           |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1) 2,24 л | 2) 1,12 л | 3) 4,48 л | 4) 3,36 л |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

2 уровень

**Вариант I**

I. Какая кислота не существует

- |                     |                        |
|---------------------|------------------------|
| 1) 2-этилпропановая | 2) 2,2-дихлорбутановая |
| 3) 4-метилбензойная | 4) пропенвая           |

II. Сколько существует изомерных веществ состава  $C_4H_{10}O$  (без оптических изомеров)

- |        |           |         |          |
|--------|-----------|---------|----------|
| 1) три | 2) четыре | 3) пять | 4) шесть |
|--------|-----------|---------|----------|

III. Водородная связь образуется между молекулами

- |               |                   |
|---------------|-------------------|
| 1) альдегидов | 2) сложных эфиров |
| 3) спиртов    | 4) простых эфиров |

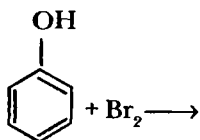
IV. Какую реакцию нельзя использовать для получения спиртов:

- 1) гидратация алкенов
- 2) гидролиз галогеналканов
- 3) восстановление альдегидов
- 4) окисление альдегидов

V. Укажите самую сильную кислоту

- |                  |                         |
|------------------|-------------------------|
| 1) $CH_3-COOH$   | 2) $HCOOH$              |
| 3) $C_6H_5-COOH$ | 4) $n-NO_2-C_6H_4-COOH$ |

VI. Допишите уравнение химической реакции, расставьте коэффициенты и укажите тип реакции



- 1) радикальное замещение
- 2) электрофильное присоединение
- 3) электрофильное замещение
- 4) элиминирование

VII. Какое из веществ не дает реакцию «серебряного зеркала»

- |                       |                 |
|-----------------------|-----------------|
| 1) глюкоза            | 2) сахароза     |
| 3) муравьиная кислота | 4) формальдегид |

VIII. Какое из веществ способно полимеризоваться

- 1) уксусная кислота
- 2) фенол
- 3) метиловый эфир акриловой кислоты
- 4) этиленгликоль

IX. Молекула целлюлозы построена из остатков

- |                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| 1) $\alpha$ -глюкозы | 2) $\beta$ -глюкозы |
| 3) $\beta$ -фруктозы | 4) сахарозы         |

X. Какую массу бутилового эфира уксусной кислоты можно получить из 9 г уксусной кислоты и 7,4 г бутанола-1, если выход продукта составляет 60%

- |           |           |           |            |
|-----------|-----------|-----------|------------|
| 1) 16,4 г | 2) 11,6 г | 3) 6,96 г | 4) 10,44 г |
|-----------|-----------|-----------|------------|

### Вариант II

I. Вещество какого состава может быть гомологом фенола

- |                   |                  |
|-------------------|------------------|
| 1) $C_5H_4OH$     | 2) $C_7H_7OH$    |
| 3) $C_6H_4(OH)_2$ | 4) $C_6H_{13}OH$ |

II. В каком гомологическом ряду раньше появляется изомерия

- 1) предельные одноатомные спирты
- 2) альдегиды
- 3) фенолы
- 4) карбоновые кислоты

III. Межмолекулярная водородная связь отсутствует в

- |                        |               |
|------------------------|---------------|
| 1) карбоновых кислотах | 2) альдегидах |
| 3) одноатомных спиртах | 4) гликолях   |

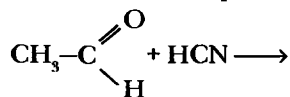
IV. Альдегид получается гидратацией

- |                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| 1) $HC \equiv CH$         | 2) $HC \equiv C-CH_3$ |
| 3) $CH_3-C \equiv C-CH_3$ | 4) $CH_2=CH_2$        |

V. Какое из приведенных веществ проявляет самые сильные кислотные свойства

- |                                       |                                     |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 1) $\text{CH}_3\text{—COOH}$          | 2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$ |
| 3) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ | 4) $\text{HCOOH}$                   |

VI. Допишите уравнение химической реакции и укажите ее тип:



- 1) нуклеофильное присоединение
- 2) электрофильное присоединение
- 3) электрофильное замещение
- 4) нуклеофильное замещение

VII. Какое из веществ не является функциональным производным уксусной кислоты

- |                      |               |
|----------------------|---------------|
| 1) уксусный альдегид | 2) этилацетат |
| 3) уксусный ангидрид | 4) ацетамид   |

VIII. Окислением этилбензола можно получить

- |                            |                          |
|----------------------------|--------------------------|
| 1) бензойную кислоту       | 2) уксусную кислоту      |
| 3) 2-этилбензойную кислоту | 4) фенилуксусную кислоту |

IX. По химическому строению жиры представляют собой

- |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| 1) сложные эфиры      | 2) трехатомные спирты |
| 3) карбоновые кислоты | 4) полисахариды       |

X. При взаимодействии 180 г раствора глюкозы с массовой долей 10% и избытка аммиачного раствора оксида серебра масса образовавшегося металла составит

- |           |          |           |           |
|-----------|----------|-----------|-----------|
| 1) 10,8 г | 2) 5,4 г | 3) 16,2 г | 4) 21,6 г |
|-----------|----------|-----------|-----------|

### Вариант III

I. Какое минимальное количество атомов углерода может содержаться в молекуле трехатомного спирта

- |         |        |        |           |
|---------|--------|--------|-----------|
| 1) один | 2) два | 3) три | 4) четыре |
|---------|--------|--------|-----------|

II. Карбоновая кислота состава  $C_3H_4O_2$  является

- |                 |                  |
|-----------------|------------------|
| 1) предельной   | 2) непредельной  |
| 3) двухосновной | 4) ароматической |

III.  $\pi$ -связь есть в молекуле

- |                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| 1) 2-метилбутанала | 2) 2,3-диметилбутанола-1 |
| 3) этандиола-1,2   | 4) пропантриола-1,2,3    |

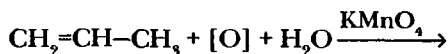
IV. Третичный спирт получится при гидратации

- |                     |                    |
|---------------------|--------------------|
| 1) бутена-2         | 2) пропена         |
| 3) 3-метилпентена-1 | 4) 2-метилбутена-1 |

V. Укажите вещество, не проявляющее кислотных свойств

- |                    |                        |
|--------------------|------------------------|
| 1) $CH_3OH$        | 2) $CH_3-C\equiv CH$   |
| 3) $CH_3-COOCCH_3$ | 4) $C_{17}H_{35}-COOH$ |

VI. Допишите уравнение химической реакции и укажите ее тип



- |               |                   |
|---------------|-------------------|
| 1) гидратация | 2) окисление      |
| 3) гидролиз   | 4) восстановление |

VII. Карбоновая кислота превращается в ангидрид кислоты под действием

- |                      |              |
|----------------------|--------------|
| 1) $H_2SO_4$ (конц.) | 2) $Cl_2$    |
| 3) $P_2O_5$          | 4) $Al_2O_3$ |

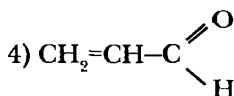
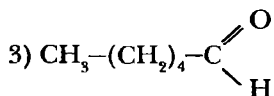
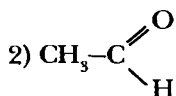
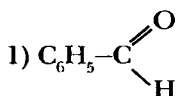
VIII. Сорбит получают

- |                        |                            |
|------------------------|----------------------------|
| 1) гидролизом сахарозы | 2) димеризацией глицерина  |
| 3) окислением глюкозы  | 4) восстановлением глюкозы |

IX. По химическому строению глюкоза представляет собой

- |                       |                   |
|-----------------------|-------------------|
| 1) многоатомный спирт | 2) сложный эфир   |
| 3) оксикислоту        | 4) альдегидоспирт |

X. При окислении 10,6 г альдегида получено 12,2 г одноосновной карбоновой кислоты. Какой альдегид был взят



#### Вариант IV

I. Какая кислота проявляет свойства альдегида

- |              |               |
|--------------|---------------|
| 1) бензойная | 2) муравьиная |
| 3) щавелевая | 4) глюконовая |

II. Изомером глюкозы является

- |                 |             |
|-----------------|-------------|
| 1) формальдегид | 2) сахароза |
| 3) крахмал      | 4) фруктоза |

III. Атом углерода в  $sp^2$ -гибридизации отсутствует в молекуле

- 1) фенола
- 2) этилового эфира уксусной кислоты
- 3) изопропилового спирта
- 4) пропионового альдегида

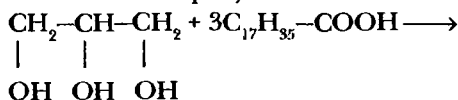
IV. Окислением 2-метилпропаналя можно получить кислоту

- |                |                    |
|----------------|--------------------|
| 1) изомасляную | 2) пропионовую     |
| 3) масляную    | 4) изовалериановую |

V. Расположите указанные вещества в ряд по увеличению кислотных свойств: а)  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , б)  $\text{CH}_3-\text{COOH}$ , в)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ , г)  $\text{HOOC}-\text{COOH}$

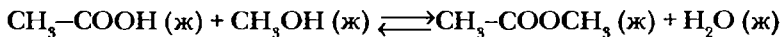
- |               |               |               |               |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1) а, б, в, г | 2) а, в, б, г | 3) в, а, б, г | 4) а, в, г, б |
|---------------|---------------|---------------|---------------|

VI. Допишите уравнение химической реакции и укажите, к какому типу веществ относится ее продукт



- 1) мыло
- 2) синтетическое моющее средство
- 3) полисахарид
- 4) жир

#### VII. Равновесие реакции этерификации



можно сместить вправо

- 1) использованием катализатора
- 2) увеличением давления
- 3) отгонкой воды
- 4) уменьшением концентрации спирта

#### VIII. Реакции окисления наиболее характерны для

- |               |                      |
|---------------|----------------------|
| 1) кетонов    | 2) сложных эфиров    |
| 3) альдегидов | 4) карбоновых кислот |

#### IX. Ацетатный шелк представляет собой

- |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| 1) натуральное волокно   | 2) синтетическое волокно |
| 3) искусственное волокно | 4) природный биополимер  |

X. Для полного взаимодействия с фенолом массой 0,94 г требуется 2%-ный раствор брома массой

- |          |         |          |          |
|----------|---------|----------|----------|
| 1) 240 г | 2) 80 г | 3) 120 г | 4) 160 г |
|----------|---------|----------|----------|

## АМИНЫ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Дать понятие об аминах, их классификации, изомерии, номенклатуре и свойствах в сравнении с аммиаком. Рассмотреть способы получения аминов и особенно анилина.

**ОБОРУДОВАНИЕ.** Демонстрационные образцы: анилин, пакетики анилиновых красителей.

**I. Классификация, изомерия и номенклатура аминов**

Учебный год приближается к концу, замечательное свойство человеческой памяти (способность забывать) постепенно «стирает» у ребят те знания, которые они получили в самом начале года. А что, если на пять минут вернуться в золотой сентябрь нашего курса, а по календарю истории химии — в середину XIX в.? И учитель в качестве введения в тему урока может сделать следующее сообщение, включая в него элементы беседы по уже известному учащимся материалу.

За десять лет до появления теории химического строения А. М. Бутлерова в органической химии шли интенсивные поиски закономерностей, которые могли бы преодолеть хаос в вопросах классификации и строения веществ «живой природы». Наиболее прогрессивной в то время была теория типов О. Лорана и Ш. Жерара. Многие органические вещества они относили к типу воды, рассматривая их как продукты замещения одного или обоих атомов водорода в этом веществе на радикалы. Учитель изображает на доске формулы веществ так, как это было принято полтора столетия назад, и получает у класса ответы на вопросы. К какому классу веществ можно отнести «производные воды», в которых атом водорода замещен на углеводородный радикал? Это спирты. Если такой замене подвергнуть оба атома водорода? Получаются простые эфиры. Вместо одного атома водорода поставим ацил (в частности,



ацетил). Получилась карбоновая кислота. Два ацила? Ангидрид кислоты. И так далее.

$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H}-\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO} \\   \\ \text{H}-\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3-\text{CO} \end{array}$
тип воды	спирт	простой эфир	кислота	ангидрид
вода	этанол	диэтиловый	уксусная	уксусный
		эфир	кислота	ангидрид

Любая теория хороша, если с ней согласуются как можно больше экспериментальных фактов. На радость Жерару в 1849 г. его тезка Шарль Вюрц в продуктах гидролиза азотсодержащих природных веществ обнаружил «летучие органические основания». Это были алифатические амины. После того как ученым удалось установить их молекулярный состав, Жерар развил свою теорию новым типом веществ — типом аммиака.

$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}-\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
тип аммиака	первичный амин	вторичный амин	третичный амин
аммиак	метиламин	диметиламин	триметиламин

Такая картинка замечательно ложится на то определение аминов, которые дает учитель.

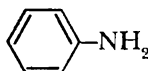
Как видим, это есть первая классификация аминов. Классификационным признаком в данном случае является число углеводородных радикалов, связанных с атомом азота. Необходимо обязательно обратить внимание ребят на то, что значение терминов «первичный», «вторичный», «третичный» по отношению к аминам совершенно иное, нежели применительно к спиртам. Учитель выясняет, помнят ли учащиеся классификацию спиртов по данному признаку.

Второй признак классификации аминов — тип углеводородного радикала, связанного с атомом азота. Изображая формулы аминов различного типа, учитель записывает на доске их названия, поясняя, как они строятся.



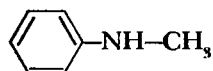
этиламин

алифатический



фениламин  
(анилин)

ароматический



метилфениламин  
(N-метиланилин)

жирноароматический

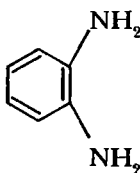
Встречаются амины, содержащие *две и более* аминогруппы. Важнейшие из них — *этилендиамин* (1,2-диаминоэтан), *гексаметилендиамин* (1,6-диаминогексан), *орто-фенилендиамин* (1,2-диаминобензол):



этилендиамин



гексаметилендиамин

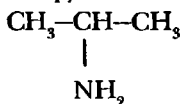


орто-фенилендиамин

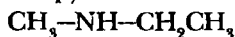
Для аминов характерны два типа структурной изомерии: углеродного скелета и положения функциональной группы:



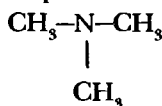
n-пропиламин



изопропиламин



метилэтиламин



триметиламин

## II. Электронное и пространственное строение аминов

Переходя к вопросу об электронном и пространственном строении аминов, учитель продолжает логику изложения материала, сформированную при рассмотрении углеводов и кислородсодержащих соединений. В молекулах аминов появляется новый элемент, важный органоген — атом азота. Целесообразно на основании положения в Периодической системе вспомнить электронное строение

атома этого элемента. Учащиеся с места отвечают на короткие вопросы учителя:

- положение азота в Периодической системе?
- каков заряд ядра атома?
- число энергетических уровней у атома азота?
- сколько электронов имеет атом этого элемента?
- полная электронная формула азота?
- каково число электронов на внешнем уровне?
- электронная формула внешнего энергетического уровня?

После получения ответов на все вопросы учитель сообщает, что атом азота в аминах находится в состоянии *sp<sup>3</sup>-гибридизации* и имеет тетраэдрическую ориентацию орбиталей (рис. 40). Три из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании связей N—C или N—H. В отличие от атома углерода в алканах на четвертой *sp<sup>3</sup>*-орбитали находятся два спаренных электрона, способных к образованию химической связи только по донорно-акцепторному механизму. Наличие неподеленной пары электронов, способной к присоединению катиона водорода подобно молекуле аммиака, обуславливает свойства аминов как *органических оснований*.

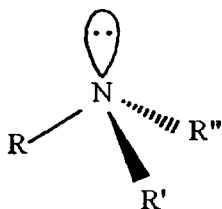


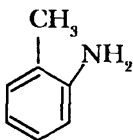
Рис. 40. *sp<sup>3</sup>*-Гибридизация атома азота в аминах

### III. Гомологические ряды предельных алифатических и ароматических аминов

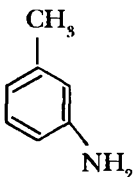
Простейшим амином является производное аммиака, в котором один водородный атом замещен на метильный радикал — метиламин  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Начиная со следующего представителя гомологического ряда, возникает изомерия:  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$  этиламин и  $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_3$  — диметиламин. Общая формула предельных алифатических аминов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$ . Если известно, что амин первичный, его общую формулу можно записать в виде  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ , выделив при этом аминогруппу.

Простейшим ароматическим амином является фениламин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ , называемый **анилином**. Следующий представитель гомологического ряда, отличающийся от анилина на группу  $\text{CH}_2$  (гомологическая разность), имеет три изомера. Они различаются взаимным

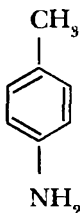
положением метильной и аминогруппы в кольце. Четвертый изомер того же состава (*N*-метиланилин) относится к жирноароматическим аминам:



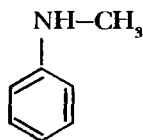
*орто*-толуидин  
2-аминотолуол



*мета*-толуидин  
3-аминотолуол



*пара*-толуидин  
4-аминотолуол

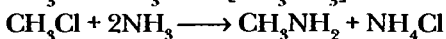
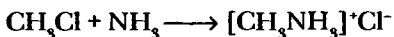


*N*-метиланилин

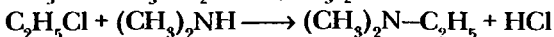
Общая формула ароматических аминов  $C_nH_{2n-7}NH_2$ . Для ближайших гомологов анилина обычно используются тривиальные названия (*о*-, *м*- и *п*-толуидины).

#### IV. Получение аминов

1. *Взаимодействие аммиака или аминов с галогенпроизводными.* Данный метод является основным способом получения алифатических аминов. При нагревании алкилгалогенидов с аммиаком при повышенном давлении происходит замещение атома галогена на аминогруппу с образованием соли. Для того чтобы в результате реакции получить свободный амин, необходимо брать двукратный избыток аммиака:



Аналогично протекает реакция с первичными или вторичными аминами. Таким способом можно получать и смешанные амины. Не принимая во внимание избыток амина для связывания выделяющегося HCl, уравнение реакций упрощенно можно изобразить так:



2. Первичные амины можно получить *восстановлением нитропроизводных* алифатических или ароматических углеводов. Если для получения алкиламинов этот способ применяется редко, то для анилина и других ароматических аминов он является основным.

С 20-х гг. XIX в. химики «открывали» анилин неоднократно: в каменноугольной смоле, разложением сложных органических масел (масло оленьего рога). Каждый раз полученная маслянистая жидкость, быстро темнеющая на воздухе, получала новое название. Происхождением своего названия аминобензол обязан академику Петербургской академии наук Юлию Федоровичу Фрицше. В 1840 г. Фрицше, нагревая природный краситель синего цвета индиго, выделил азотсодержащее основание, которое назвал анилином (от арабского *anil* – *синий*). Он же обнаружил, что при окислении анилина образуются интенсивно окрашенные вещества. Однако по единодушному признанию химиков всего мира одним из самых значительных открытий, положивших начало промышленной органической химии, стала реакция восстановления нитросоединений в амины, впервые осуществленная Н. Н. Зининым в 1842 г.

Николай Николаевич Зинин был разносторонне образованным человеком. Он был прекрасным математиком, преподавал физику, аналитическую механику, гидравлику, гидростатику. Но именно на поприще химии его талант раскрылся в полной мере. Он работал в Германии, Франции, Англии с замечательными химиками того времени: Э. Мичерлихом, Г. Розе, Ю. Либихом. С 1841 г. работал профессором Казанского университета, затем профессором медико-хирургической академии в Петербурге, с 1865 г. был избран академиком Петербургской академии наук, участвовал в создании и первым возглавил Русское химическое общество.

В 1842 г. в одной из научных статей Н. Н. Зинин сообщил, что при небольшом нагревании нитробензола с сероводородной кислотой или сульфидом аммония образуется «восстановленный нитробензол», который оказался известным к тому времени анилином. Вскоре эта реакция была распространена на другие ароматические нитросоединения, а также найдены более удобные и дешевые восстановители. Тем не менее реакция восстановления ароматических нитросоединений получила имя Н. Н. Зинина, ее открытие явилось мощным фактором развития химической промышленности в XIX в. Дело в том, что в 1850-е гг. на основе анилина был синтезирован целый ряд уникальных красителей: мовеин, фуксин, розанилин, метиловый зеленый и другие. Бурными темпами стала развиваться анилино-кра-



## **Задание 2**

### **1-й уровень**

Напишите структурные формулы всех изомерных первичных аминов состава  $C_4H_{11}N$  и назовите их.

### **2-й уровень**

По молекулярным формулам определите, к каким гомологическим рядам можно отнести следующие соединения:  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_3H_8O$ ,  $C_3H_6O$ ,  $C_3H_6O_2$ ,  $C_3H_9N$ . Какие из формул могут принадлежать веществам различных классов и почему? Напишите структурные формулы всех возможных изомеров азотсодержащего вещества и назовите их.

## **Задание 3**

### **1-й уровень**

Органическое вещество содержит 38,7% углерода, 45,15% азота и 16,15% водорода. Относительная плотность его паров по водороду равна 15,5. Определите формулу вещества.

### **2 уровень**

При сгорании 5,64 г органического вещества, состоящего из углерода, водорода и азота, образовалось 3,84 г воды и 15,94 г оксида углерода (IV). Определите молекулярную формулу вещества.

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОВ

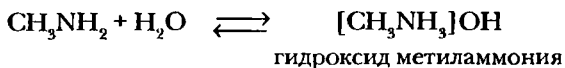
**ЦЕЛИ УРОКА.** Конкретизировать сделанный на предыдущем уроке прогноз о том, что амины — это органические основания, рассмотреть химические свойства их. Дать понятие об амидах и на их основе — о синтетических полиамидных материалах. Показать основные области применения аминов.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** анилин и насыщенный раствор анилина, метиламина гидрохлорид, гидроксид натрия, хлороводородная кислота, бромная вода. Демонстрационные образцы: кусочек нейлоновой ткани.

### I. Химические свойства аминов

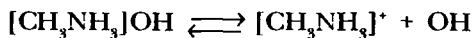
Объяснение нового материала учитель начинает с констатации того факта, что свойства алифатических аминов представлены прежде всего реакциями по атому азота. Для аминов ароматического ряда большое значение имеют также химические реакции по бензольному кольцу.

1. *Основные свойства аминов.* Поскольку амины проявляют основные свойства благодаря наличию неподеленной электронной пары у атома азота, учитель просит ребят вспомнить электронное строение аминогруппы. Необходимо провести аналогию с аммиаком как с точки зрения строения молекулы, так и способности присоединять протон, растворимости в воде, основных свойств водных растворов. При растворении в воде амины, подобно аммиаку, частично с ней взаимодействуют с образованием оснований — гидроксидов:

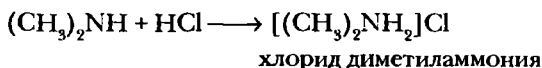




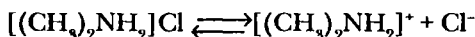
Будучи слабыми основаниями, гидроксиды аминов частично диссоциируют, их водные растворы имеют слабо щелочную реакцию и изменяют окраску индикаторов:



Как и аммиак, амины образуют соли с органическими и неорганическими кислотами.

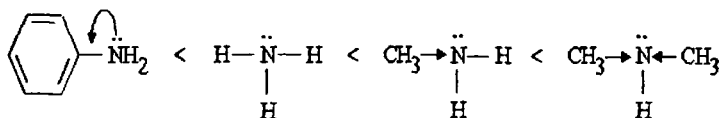


Соли аминов представляют собой твердые вещества, имеющие ионный тип связи, хорошо растворимы в воде, в водных растворах полностью диссоциируют:



Сравнение основности различных аминов — важный вопрос, на который учащиеся должны уметь отвечать на основании анализа строения их молекул.

Основность аминов определяется главным образом числом и природой заместителей при атоме азота. Поскольку алкильные радикалы обладают положительным индуктивным эффектом, они увеличивают электронную плотность на азоте, основность амина возрастает. Метиламин — более сильное основание, чем аммиак, а диметиламин основнее метиламина. В анилине неподеленная электронная пара азота вовлечена в ароматическое сопряжение бензольного кольца (аналогичный эффект наблюдался в феноле), поэтому основность анилина значительно ниже, чем у аммиака:

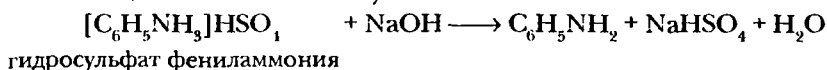


сравнение основности аммиака и аминов

Про третичный амин — триметиламин — учитель может умолчать. Если же такой вопрос возникнет, то необходимо помнить: основность триметиламина чуть выше, чем у аммиака (и меньше, чем

у метиламина) из-за пространственного экранирования пары электронов тремя метильными группами.

В щелочной среде соли аминов претерпевают реакцию ионного обмена, что позволяет получать амины из их солей:



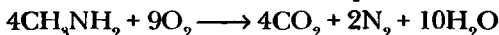
2. *Алкилирование.* Взаимодействие аминов с галогеналканами позволяет получать вторичные и третичные амины из первичных. Выделяющийся галогеноводород связывают избытком амина или другими основаниями:



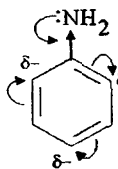
Третичные амины также реагируют с галогеналканами, при этом образуются так называемые *четвертичные аммониевые соли*:



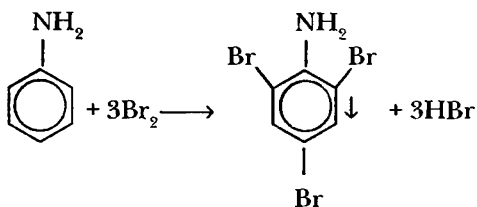
3. *Горение.* Газообразные алифатические амины горят, прочие — окисляются кислородом при нагревании. Продукты горения — углекислый газ, азот и водяной пар:



#### 4. Реакции электрофильного замещения ароматических аминов.



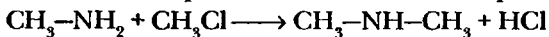
Говоря об основности аминов, учитель совместно с ребятами выяснил влияние бензольного кольца на аминогруппу. В свою очередь, атом азота в анилине и его гомологах существенно влияет на реакционную способность ароматического цикла. Увеличивая электронную плотность в кольце, аминогруппа облегчает протекание реакций электрофильного замещения, т. е. является активирующим заместителем. Кроме того, в цикле происходит перераспределение электронной плотности, в результате которого она возрастает в *орто*- и *пара*-положениях. Именно сюда и направляется атака электрофильного реагента. Например, анилин легко (при комнатной температуре, без катализатора) реагирует с бромной водой, в результате чего образуется белый осадок 2,4,6-tribроманилина:



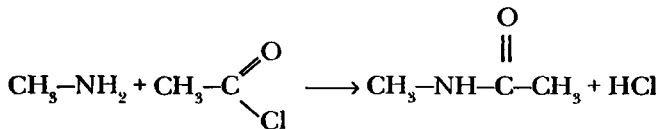
Свойства какого производного бензола напоминает анилин в этой реакции? Точно так же с бромной водой реагирует фенол. Гидроксильная группа и аминогруппа аналогичны по своему воздействию на ароматическое кольцо, это ориентанты первого рода.

5. *Образование амидов.* Первое представление об амидах у ребят должно было сложиться при изучении функциональных производных карбоновых кислот. Учитель подходил к формированию этого понятия «со стороны кислоты» (амид — это продукт замещения гидроксильной группы в карбоновой кислоте на аминогруппу). Теперь можно подвести учащихся к соединениям такого типа «со стороны аминов».

Учитель просит ребят написать уравнение только что изученной реакции алкилирования метиламина хлористым метилом:



Какие типы органических соединений, содержащих галогены, ребятам известны? Первыми в голову приходят хлоралкены, хлорарены, но это тоже галогенпроизводные углеводородов. А еще? С подсказкой учителя или без нее удастся вспомнить галогенангидриды карбоновых кислот. Реагируют ли они с аминами? Оказывается, да, причем аналогично галогеналканам. Учитель просит кого-либо из учащихся написать уравнение этой реакции.



Что напоминает строение полученного продукта? Он очень похож на амид уксусной кислоты, только один из атомов водорода в аминогруппе замещен на метильный радикал. Но это тоже амид, и называется он метиламид уксусной кислоты. Введение в молекулу амина ацильного остатка (остатка карбоновой кислоты R—CO) назы-

нается *реакцией ацилирования*. Ребятам известен еще один ацилирующий реагент — ангидрид кислоты. Будет ли он реагировать с амином? При взаимодействии аминов с ангидридами кислот также образуются амиды:

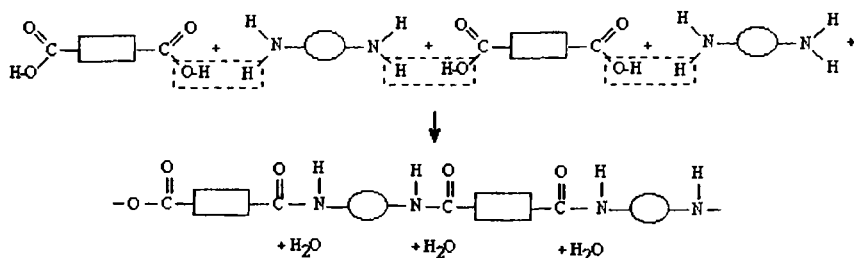


Можно ли получить амид непосредственно из карбоновой кислоты и амина? Это возможно только при повышенной температуре, поскольку без нагревания кислоты с аминами образуют соли. В качестве примера учитель может привести реакцию, данную в учебнике.

## II. Синтетические полиамидные материалы

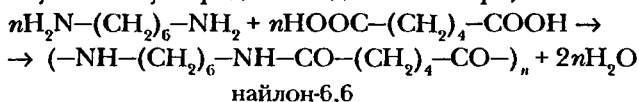
Логическим завершением темы станет формирование у учащихся понятия о полиамидах, как одном из основных типов синтетических волокон. Прежде чем обрисовать ребятам проблемную ситуацию, учитель делает небольшой исторический экскурс.

С 20-х гг. XX в. американская химическая компания «Дюпон» стала лидером в разработке и производстве полимеров. С 1928 г. это направление исследований возглавил 32-летний химик Уоллес Хьюм Карозерс. К тому времени уже многое было известно о химическом строении не только синтетических, но и природных полимерных веществ. Химики знали, что шерсть и шелк являются полиамидами и содержат в своем составе многократно повторяющийся фрагмент —  $\text{CO}-\text{NH}-$ . Для построения полиамидной цепи Карозерс решил использовать дифункциональные соединения: диамины и дикарбоновые кислоты. Учитель ставит перед учащимися вопрос: чем отличается взаимодействие таких веществ от реакции одноосновной карбоновой кислоты с амином? Наглядная схема поможет ответить на этот вопрос:

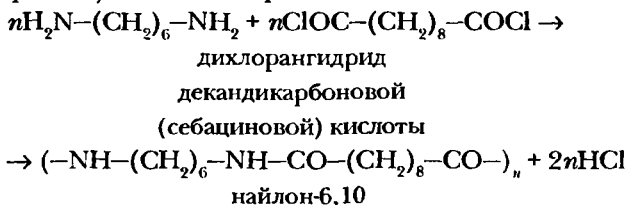


Каждая молекула образует не одну, а две амидные связи, в результате чего цепочка может удлиняться в обе стороны, образуется линейная полимерная молекула. Учитель задает вопрос: как называется процесс образования полимера, в результате которого выделяется побочное низкомолекулярное вещество? Это **реакция поликонденсации**. Образующийся продукт будет относиться к типу **полиамидов**. Из расплавленной массы полиамида можно вытягивать очень тонкие прочные нити. Это полиамидное **синтетическое волокно**. Оно идет на изготовление тканей, получивших общее название **найлон**.

Если в реакцию поликонденсации ввести 1,6-диаминогексан (гексаметилендиамин) и гександикарбоновую кислоту (адипиновая кислота), то полученный полимер будет иметь название **найлон-6,6** (по числу атомов углерода в каждом мономере):



Как уже было сказано, гораздо быстрее реакция протекает не с карбоновой кислотой, а с хлорангидридами кислот. В промышленности реализуется и такая реакция:



Карозерс впервые синтезировал найлон весной 1935 г. В 1938 г. в продаже появилось первое изделие из этого полимера — зубная щетка с синтетической щетинкой. Через год на прилавках магазинов

покупатели увидели нейлоновые чулки. Однако главным образом нейлон шел на изготовление искусственного шелка для пошива одежды и парашютов.

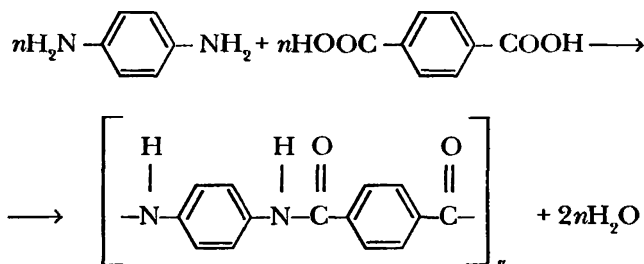
К сожалению, Карозерс не стал свидетелем триумфа своего изобретения. Его неудовлетворенность жизнью и смерть любимой сестры довели его до самоубийства: 29 апреля 1937 г. он покончил собой, выпив коктейль из смеси лимонного сока и цианистого калия. Через семь месяцев у него родилась дочь Джейн...

Полиамиды — это не только синтетические волокна, но и важные конструкционные материалы. Из них можно изготавливать многие изделия (например, детали машин), заменяя в этом отношении металлы. Полиамиды химически инертны и очень прочны. Нить из нейлона в десятки раз прочнее, чем полиэтиленовая. Это обусловлено наличием многочисленных межмолекулярных водородных связей между линейными молекулами полиамида.

Потребности и пристрастия человека очень изменчивы. Мода на синтетические ткани стала заметно ослабевать к семидесятым годам XX в. Причина состояла в том, что нейлон гидрофобен, то есть не пропускает влагу и водяные пары. Для дождливой погоды или изготовления спецодежды это, конечно, большой плюс. Но человек в одежде из нейлона потеет, носить ее недостаточно комфортно. Вкусы покупателя изменились, и спросом вновь стали пользоваться изделия из мягких натуральных тканей. Но техническая мысль ученых и инженеров не дремала. Химики научились не только уменьшать толщину нити, но и «распушать» пряжу. Это достигалось благодаря образованию на нити многочисленных завитков, петель, спиралей. Такая ткань была мягкой, как хлопок, из-за значительно меньшей плотности. Но главное — такая ткань стала «дышать»: она пропускала водяные пары от тела, но не пропускала снаружи капли воды! Новое волокно называли тактелом. Таким образом, техническая мысль позволила удовлетворить потребности человека в комфорте, не синтезируя для этого новые полимеры.

Поистине химия — это наука чудес! Она способна создавать такие материалы, которые по своим свойствам значительно превосходят природные. В диалоге с учащимися учитель выясняет, что диамины и дикарбоновые кислоты бывают не только алифатическими, но и ароматическими. В качестве примера учитель приводит форму-

лы 1,4-диаминобензола (*n*-фенилендиамин) и 1,4-бензолдикарбоновой (терефталевой)кислоты. Можно ли на их основе получить полиамид? Технически это оказалось не очень просто. Из-за отсутствия подходящего растворителя полимерные цепи никак не получались достаточно длинными. Решение проблемы стало довольно неожиданным: в качестве растворителя использовали концентрированную серную кислоту.



Полученный полимер назвали *кевлар*. Из него изготавливают поистине уникальное суперволокно! Этот материал очень огнестоек из-за малого содержания в нем водорода и достаточно гибок. Плотность кевлара в четыре раза меньше, чем у стали, но при этом он в пять раз прочнее! Из него изготавливают канаты, защитные костюмы пожарных и гонщиков формулы 1, детали крыльев самолетов, корды для автомобильных шин, пуленепробиваемые жилеты и куртки фехтовальщиков.

Приведенный материал должен убедить ребят, что благодаря достижениям современной химической науки появилась возможность создавать уникальные вещества и материалы, которых нет в природе. Такие привычные для нас вещи, как вычислительная техника или лекарства, полет в космос или ксерокопирование, трансгенные организмы или ядерная энергетика стали возможны благодаря тесной взаимосвязи химии с другими науками.

**Задание 1.** Расположите вещества в порядке усиления основных свойств.

1-й уровень

а) аммиак; б) этиламин; в) анилин

2-й уровень

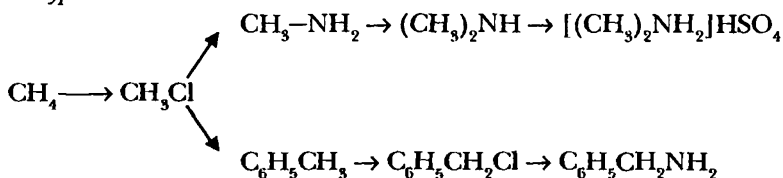
- а) *o*-толуидин; б) анилин; в) *n*-нитроанилин; г) аммиак;  
д) гидроксид натрия; е) метиламин.

**Задание 2.** Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений.

1-й уровень



2-й уровень



**Задание 3**

1-й уровень

Смешали 10 л газообразного метиламина и 10 г хлороводорода. Какой газ останется в избытке и каков его объем в тех же условиях?

2-й уровень

Смесь фенола и анилина полностью прореагировала с 40 г 5%-ного раствора гидроксида натрия. Такая же масса этой смеси может прореагировать с бромной водой, содержащей 72 г брома. Определите массы фенола и анилина в исходной смеси.



## АМИНОКИСЛОТЫ, ИХ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

**цели урока.** Дать понятие об аминокислотах как органических амфотерных соединениях и рассмотреть их строение, классификацию, изомерию и номенклатуру. Предложить разобрать основные способы получения и применения аминокислот.

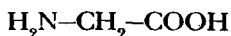
**оборудование:** глицин, формалин, растворы нингидрина, NaOH, фенолфталеина, универсальная индикаторная бумага. Демонстрационные образцы: капроновая ткань, аптечная упаковка глицина.

### 1. Первое знакомство с аминокислотами

Для учащихся это знакомство состоялось почти год назад — в конце 9-го класса. А для химиков? И учитель делает следующее сообщение с акцентом на межпредметные связи с биологией. Несколько раньше, в 1820 г., именно тем далеким летом французский химик Анри Браконно проводил свои опыты с веществами животного происхождения. В результате длительного нагревания кожи, хрящей и сухожилий с раствором серной кислоты он получил некоторое количество белых кристаллов сладкого вкуса. Какой тип реакций вероятнее всего протекал при этом? Очевидно, реакции гидролиза, катализируемые сильной кислотой. Ученый назвал новое вещество *гликоколл*. Учитель просит ребят вспомнить знакомые им однокоренные химические термины. Первым в памяти ребят возникает *глицерин*, через некоторое время — *глюкоза*, *гликоген*. Все эти слова происходят от греческого прилагательного *glykys* — *сладкий*. В настоящее время это название трансформировалось в **глицин**. Гликоколл долгое время считался «родственником» углеводов, пока в 1838 г. голландский химик Г. Мульдер не обнаружил в его составе азот. Спустя еще шесть лет Э. Хорсфорд установил формулу вещества —  $C_2H_5O_2N$ .

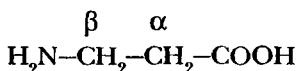
## II. Структура, классификация, номенклатура и изомерия аминокислот

Аминокислоты также, как углеводы, относятся к полифункциональным соединениям. Что это означает? В их молекулах содержится несколько функциональных групп. Сам термин «аминокислота» указывает на то, что в ее составе имеются аминогруппа и карбоксильная группа. Простейшей аминокислотой как раз и является глицин или **аминоуксусная кислота**:

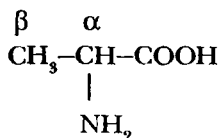


Учитель просит дать международное название глицину: 2-аминоэтановая или просто **аминоэтановая кислота**.

Следующий гомолог этого ряда соединений методически очень важен. После того как ребята вспомнили, что такое гомологи, им предлагается написать формулу второго представителя ряда. Кто-то сразу приходит к выводу, что в данном случае возможно существование двух изомеров. Необходимо написать их формулы и дать названия:



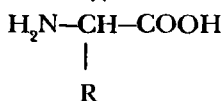
3-аминопропановая кислота  
β-аминопропионовая кислота



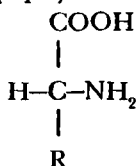
2-аминопропановая кислота  
α-аминопропионовая кислота  
аланин

Какой это тип изомерии? Это изомерия положения функциональной группы. По взаимному расположению карбоксильной и аминогрупп в углеродной цепи различают α-, β-, γ-аминокислоты и т. д. Учитель напоминает, что обозначение углеродных атомов буквами латинского алфавита начинается от **ближайшего к карбоксильной группе** атома (но не самого карбоксила!). Еще проще строятся международные названия аминокислот. Только в этом случае нумерация атомов углерода начинается с **карбоксильной группы**. Наиболее важными являются α-аминокислоты, поскольку именно они служат «кирпичиками» для построения важнейших молекул живой природы — белков. Все встречающиеся в природе α-аминокислоты имеют свои тривиальные названия. Приведенное выше вещество называется **аланином**.

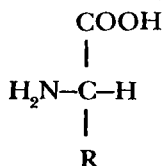
Общую формулу  $\alpha$ -аминокислот можно изобразить в удобном для дальнейшего использования виде:



Учитель просит ребят внимательно посмотреть на эту формулу и определить, есть ли в молекуле асимметрический атом углерода. Для всех аминокислот, кроме глицина, асимметрическим центром является  $\alpha$ -углеродный атом. Следовательно, могут существовать два оптических изомера. Их можно изобразить с помощью проекционных формул Фишера, знакомых по теме «Углеводы»:



*D*-аминокислота



*L*-аминокислота

Отнесение к *D*- или *L*-ряду проводят так же, как для глицеринового альдегида: для *D*-изомера аминогруппа изображается справа, для *L*-антипода — слева. В природе обнаружено около 150 различных аминокислот, но только немногим более 20 входят в состав белков. Удивительно, но все они являются оптическими изомерами и относятся к *L*-ряду. Примерно половина из их числа относится к **незаменимым аминокислотам**: они не могут синтезироваться в организме человека и поступают только с пищей. Учителю необходимо иметь в кабинете плакат с изображением формул и буквенных обозначений важнейших аминокислот наподобие того, который изображен ниже.

### Структура и названия некоторых $\alpha$ -аминокислот

Формула	Обозначение	Название
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Gly или Гли	глицин
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Ala или Ала	аланин
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Val или Вал	валин*
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Leu или Лей	лейцин*
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Phe или Фен	фенилаланин*
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Ser или Сер	серин

$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Cys или Цис	цистеин*
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Asp или Асп	аспарагиновая к-та
$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Asn или Асн	аспарагин
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Glu или Глу	глутаминовая к-та
$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Gln или Глн	глутамин
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Lys или Лиз	лизин*
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Thr или Тре	треонин *

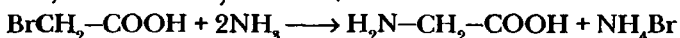
\* Звездочками обозначены названия незаменимых аминокислот

Группа R аминокислоты может быть как углеводородным радикалом, так и содержать атомы азота, кислорода, серы, различные циклы и функциональные группы.

### III. Получение аминокислот

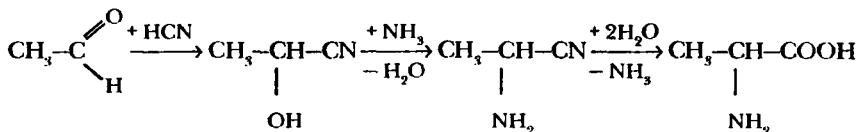
1. Исторически первым способом получения аминокислот был гидролиз белков. Кроме глицина А. Браконно удалось получить лейцин. Аспарагин и глутамин также были впервые выделены из природных объектов. Сложность состоит в том, что при гидролизе белков образуется смесь аминокислот, которую довольно трудно разделить на индивидуальные компоненты.

2. Удобным способом получения α-аминокислот является взаимодействие α-галогенпроизводных карбоновых кислот с аммиаком. Впервые таким способом английский химик-органик Уильям Перкин (старший) в 1858 г. получил глицин:



Учащиеся вспоминают, как синтезируют галогенпроизводные из карбоновых кислот.

3. В 1850 г. А. Штреккер предложил наиболее общий способ синтеза α-аминокислот из соответствующих альдегидов действием циановодорода, аммиака с последующим гидролизом нитрила до кислоты. Первой из синтезированных таким способом аминокислот стал аланин:



4. Самым перспективным в настоящее время является биотехнологический способ получения аминокислот. Особый штамм микроорганизмов, продуцирующих в больших количествах определенную аминокислоту, помещается в питательную среду и начинает свою работу. В результате получают не просто чистый продукт, а индивидуальный оптический изомер! Так, например, производят лизин и метионин, используемые в качестве высокоэффективных кормовых добавок.

#### IV. Химические свойства аминокислот

##### 1. Кислотно-основные свойства.

Особенность химического строения аминокислот состоит в том, что в одной молекуле этих веществ содержится как кислотная группа ( $-\text{COOH}$ ), так и основная ( $-\text{NH}_2$ ). В водном растворе карбоксильная группа диссоциирует с отщеплением катиона водорода, который сразу же присоединяется по неподеленной электронной паре атома азота. Тем самым равновесие диссоциации еще более смещается вправо. Молекула аминокислоты превращается в особую частицу — биполярный ион или внутреннюю соль. Какова реакция среды в растворе такой аминокислоты? Среда будет нейтральная, что учитель и демонстрирует при помощи раствора глицина и индикаторной бумаги. Аминокислоты — амфотерные органические соединения. Они проявляют свойства как кислот, так и оснований. Существуют ли подобные вещества в неорганической химии? Амфотерными являются некоторые основания. Такие соединения способны реагировать как с кислотами, так и с основаниями, с образованием солей. Для удобства объяснения материала учитель рисует на доске схему, изображенную на рисунке 41.

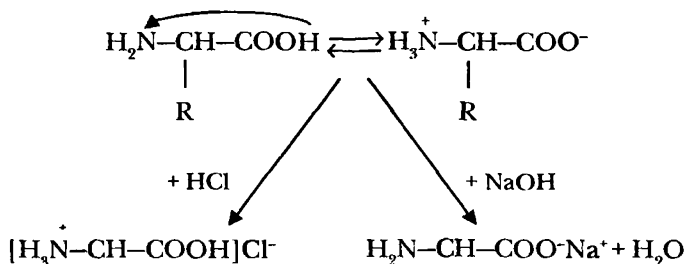


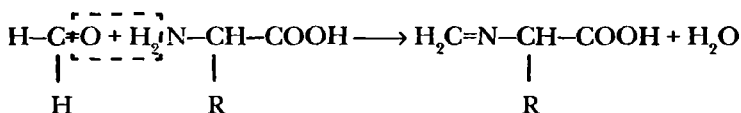
Рис. 41. Образование солей аминокислот

Благодаря амфотерным свойствам, растворы аминокислот способны связывать избыток катионов водорода или гидроксид-анионов, поддерживая постоянную кислотность среды, близкую к нейтральной. Такие растворы называются **буферными**. Упомянутое свойство аминокислот очень важно для поддержания постоянства pH биологических жидкостей.

Если в раствор аминокислоты погрузить два электрода и подключить постоянный ток, то в нейтральной среде биполярные молекулы не реагируют на наличие электрического поля. В кислой среде катион аминокислоты движется к отрицательному полюсу источника тока (катоде), а в щелочной аминокислота в виде аниона совершает направленное движение к аноду. Однако существуют аминокислоты, содержащие две карбоксильные группы и одну аминогруппу (например, аспарагиновая и глутаминовая кислоты) или наоборот (лизин). В водных растворах этих веществ среда будет соответственно кислой или щелочной.

Свободные аминокислоты содержатся в тканях растений и животных, в биологических жидкостях. На взаимодействии карбоксильной группы со щелочами основан метод определения их содержания. На факультативном занятии или лабораторной работе в профильном классе можно провести эксперимент, предложенный Т. В. Северухиной и В. В. Сентемовым.

К 5 мл молока добавляют несколько капель фенолфталеина и добавляют 0,1н раствор NaOH до появления розовой окраски. При этом нейтрализуются кислоты, не содержащие аминогруппы. К полученному раствору добавляют 2-3 мл формалина. Розовая окраска исчезает, а содержащиеся в растворе аминокислоты превращаются в имины, не имеющие амфотерного характера. Теперь их можно оттитровать щелочью, как обычные карбоновые кислоты.



Полученный раствор титруют 0,1н раствором NaOH до нового появления розовой окраски. Расчет концентрации свободных аминокислот ведут по формуле:

$$C_N (\text{аминокислот}) = \frac{C_N (\text{NaOH}) \cdot V (\text{NaOH})}{V (\text{молока})} = \frac{0,1 \cdot V (\text{NaOH})}{5}$$

Опыт интересен еще и тем, что его можно использовать для исследования образца пищевого продукта в процессе хранения. С течением времени белки гидролизуются и содержание аминокислот возрастает.

## 2. Реакции этерификации.

Карбоксильная группа аминокислот сохраняет способность образовывать сложные эфиры. Реакция протекает в присутствии газообразного хлористого водорода в качестве катализатора:



## 3. Специфические свойства аминокислот.

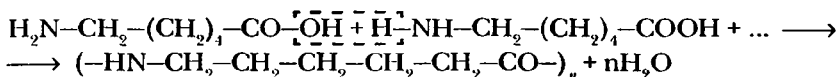
1) Все  $\alpha$ -аминокислоты образуют со специальным реагентом нингидрином сине-фиолетовое окрашивание, вызванное протеканием окислительно-восстановительного взаимодействия. Эта реакция является качественной на  $\alpha$ -аминокислоты и используется для определения их количества в растворе. При наличии в лаборатории раствора нингидрина учитель может показать эффектный опыт. На листе белой бумаги делают надпись или рисунок водным раствором глицина и высушивают. Лист остается совершенно белым. При опрыскивании листа с помощью пульверизатора раствором нингидрина рисунок проявляется в виде ярких синих линий.

2) Аминокислоты, имеющие в своем составе бензольное кольцо, реагируют с концентрированной азотной кислотой, образуя нитропроизводные желтого цвета. Эта качественная реакция называется ксантопротеиновой.

## 4. Реакции конденсации.

Учитель еще раз повторяет важную мысль: аминокислоты сочетают свойства как аминов, так и карбоновых кислот. При изучении аминов рассматривалась реакция образования амидов карбоновых кислот. Действием каких реагентов можно превратить амины в амиды? Помимо ангидридов и галогенангидридов можно воспользоваться и самой карбоновой кислотой. И еще одно важное «воспоминание». Для получения полиамидного волокна Карозерс предложил

использовать в качестве мономеров дикарбоновую кислоту и диамин. Как подобные реакции будут выглядеть для аминокислот, содержащих обе функциональные группы? Они также вступают в реакцию поликонденсации с образованием полиамидов. Например, при нагревании ε-аминокапроновой кислоты происходит отщепление воды за счет карбоксильной группы одной молекулы и аминогруппы другой:



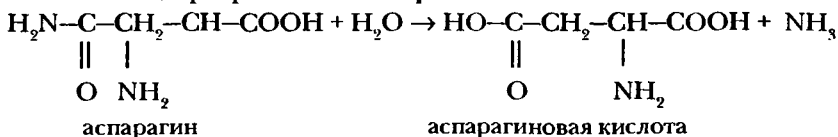
Полученный полимер называется *капроном* и используется для получения *искусственного волокна*.

Природные α-аминокислоты также способны образовывать продукты конденсации — полипептиды и белки, о которых пойдет речь на следующем уроке.

## V. Применение и биологическая функция аминокислот

Аминокислоты имеют исключительно важное значение для живых организмов не только как исходные вещества для построения полипептидов и белков, но и сами выполняют ответственные физиологические функции. Кроме того, аминокислоты и их производные используют многие отрасли промышленности: пищевая, медицинская, микробиологическая, химическая.

В 1806 г. французские химики-органики Луи Никола Воклен и Пьер Жан Робике исследовали состав сока некоторых растений. Из сока спаржи им удалось выделить белое кристаллическое вещество, названное ими **аспарагином** (от греческого названия *спаржи* — *asparagus*). Это была первая аминокислота, выделенная химиками из природных объектов (Браконно не выделил, а получил глицин гидролизом белка). В 1848 г. итальянец Рафаэль Пириа обнаружил, что гидролизом аспарагина можно получить аспарагиновую кислоту. В живых организмах аспарагиновая кислота, напротив, связывает токсичный аммиак, превращаясь в аспарагин:





Из белка, содержащегося в зернах пшеницы, была выделена очень похожая по строению на аспарагиновую кислота, названная глутаминовой (по латыни *gluten* — *клейковина*). В значительных количествах она содержится в мозге, сердечной мышце и плазме крови. Она также способна взаимодействовать с аммиаком, превращаясь в амид — глутамин. Это ее свойство используется при лечении некоторых нервных заболеваний (шизофрении, эпилепсии).



Еще одно неожиданное свойство аминокислот. Предприимчивые японцы давно заметили, что добавление в пищу приправы из сушеных водорослей усиливает ее вкус и аромат. Химики уверены, что в основе любых явлений и проявлении жизни лежат химические вещества и реакции. В 1909 г. японский ученый К. Икеда выяснил, что причина такого действия приправы кроется в содержании глутаминовой кислоты и ее солей. Икеда запатентовал свое открытие, и теперь во всем мире в качестве пищевых добавок, усиливающих вкус и аромат продукта, используется глутаминовая кислота (E620), глутаминат натрия (E621, часто называется глютамат натрия) и глутаминаты других металлов (E622–625). Ссылки на эти вещества легко найти, например, на баночке мясного паштета. Для тех же целей применяется глицин (E640) и лейцин (E641).

Неверно было бы полагать, что физиологические функции выполняют только  $\alpha$ -аминокислоты. Функционирование нервной системы связано с участием  $\gamma$ -аминомасляной кислоты (ГАМК). Учитель просит ребят написать структурную формулу этого вещества и пояснить, почему оно не имеет оптических изомеров.

При поступлении нервного импульса к нервной клетке она возбуждается, пропуская внутрь через каналы клеточной мембраны ионы натрия. Внутри клетки возникает избыточный положительный заряд. Для того чтобы «выключить» действие нервной клетки, необходимо

компенсировать этот заряд ионами хлора. Но каналы мембраны клетки для таких ионов закрыты. Тогда на помощь приходит *нейромедиатор* – ГАМК. Каждый ионный канал окружен молекулами белка, встроенными в мембрану клетки. Молекулы ГАМК присоединяются к рецепторным точкам этих белковых молекул, молекулы белка изменяют свою форму и открывают ионный канал. Ионы хлора устремляются внутрь клетки, происходит торможение нервного импульса. Одним из эффектов, связанных с употреблением алкоголя, является торможение нервной активности за счет активирования действия ГАМК. Тот же принцип лежит в основе действия успокоительных лекарственных препаратов – транквилизаторов. Употребление алкоголя опасно само по себе, а в сочетании с некоторыми лекарствами (теми же транквилизаторами) особенно. Торможение нервной системы может оказаться настолько сильным, что приведет к летальному исходу.

Аминокислоты и их производные используются в качестве лекарственных средств в медицине. В аптеке можно купить глицин в таблетках. Этот препарат оказывает укрепляющее действие на организм и стимулирует работу мозга. Производимый в больших количествах лизин и метионин используется как добавка в рацион сельскохозяйственных животных. Синтетические аминокислоты – сырье для производства полиамидных синтетических волокон и изделий из этих полимеров.

### **Задание 1**

#### *1-й уровень*

Определите молекулярную формулу аминокислоты, содержащей 32,00% углерода, 6,66% водорода, 42,67% кислорода и 18,67% азота. Напишите структурную формулу этой кислоты и назовите ее.

#### *2-й уровень*

Какое количество вещества и сколько молекул содержится в 10,5 г серина?

### **Задание 2**

#### *1-й уровень*

При взаимодействии 89 г  $\alpha$ -аминопропионовой кислоты с гидроксидом натрия образовалась соль массой 100 г. Рассчитайте массовую долю выхода соли.

*2-й уровень*

Какой объем аммиака потребуется для превращения 27,8 г бромуксусной кислоты в глицин, если объемная доля потери аммиака составляет 5%?

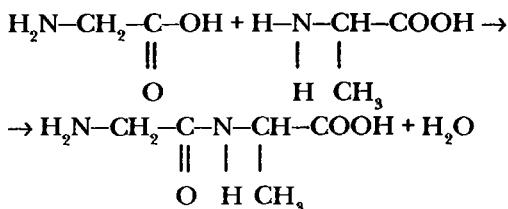
## БЕЛКИ И ПЕПТИДЫ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Дать понятие о белках и пептидах на основе межпредметных связей с биологией. Рассмотреть строение, химические свойства и биологические функции белков. В связи с валеологией дать характеристику белкам, как важнейшим составным частям пищи.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** растворы NaOH, CuSO<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb, яичного белка, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (насыщ.), азотная кислота (конц.), аптечный препарат фестал, мясной бульон. Демонстрационные образцы: бутылка или этикетка лимонада с подсластителем E951, молоко, яйцо вкрутую.

### I. Понятие пептидов, их строение и свойства

Учитель начинает урок с проверки домашнего задания. Важнейшим свойством аминокислот являются реакции конденсации. Учитель просит написать на доске уравнение взаимодействия глицина с аланином:

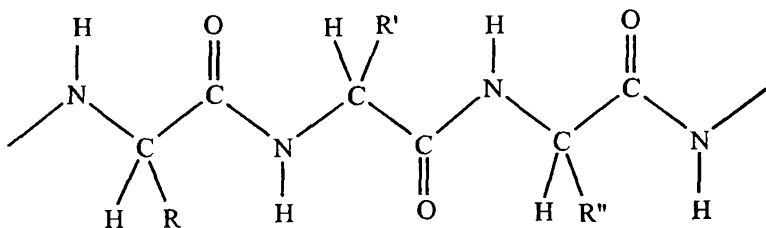


Группа атомов —CO—NH—, с помощью которой связаны две α-аминокислоты, называется **пептидной связью**, а продукт реакции — дипептидом. (Кстати, возможно образование изомерного дипептида. Какова его формула?) Дипептид, как и аминокислота, обладает свободными аминогруппой и карбоксильной группой. Следовательно, он способен конденсироваться со следующей молекулой аминокислоты. Учащиеся сами формулируют определение полипептидов.

**Пептидами** называются органические соединения, содержащие два или более остатка  $\alpha$ -аминокислот, связанных между собой пептидной связью.

По числу остатков аминокислот в молекуле различают дипептиды, трипептиды и так далее вплоть до полипептидов.

Полимерная цепь пептидной молекулы представляет собой чередование пептидных связей с атомами углерода, содержащими аминокислотные остатки R. В 1901–1902 гг. это впервые экспериментально доказал выдающийся немецкий ученый, лауреат Нобелевской премии Эмиль Фишер (тот самый, который предложил проекционные формулы углеводов).



Пептидный фрагмент является плоским: углерод карбонильной группы, азот и связанные с ними четыре атома лежат в одной плоскости. Валентные углы при  $sp^2$ -гибридном углероде близки к  $120^\circ$ , при  $sp^3$ -углероде —  $110^\circ$ .

Изображать молекулу пептида удобно с помощью буквенных обозначений аминокислот. Слева изображают остаток аминокислоты, сохранившей аминогруппу, а справа — аминокислоту с незамещенным карбоксилем. Например, формула дипептида, написанная на доске кем-то из учеников, будет выглядеть так:  $\text{H}_2\text{N}-\text{Gly}-\text{Ala}-\text{COOH}$ .

Загружать детей астрономическими цифрами возможных комбинаций аминокислот в полипептидах не всегда целесообразно, однако учитель должен обладать этой информацией. Действительно, число пептидов, которые могут быть образованы из 20 природных аминокислот, огромно. Теоретически можно получить  $20^n$  пептидов, содержащих  $n$  остатков. Таким образом, может существовать 400 дипеп-

тидов, 8000 трипептидов и т. д. При  $n=62$  число возможных пептидов превосходит число атомов во Вселенной ( $10^{80}$ ).

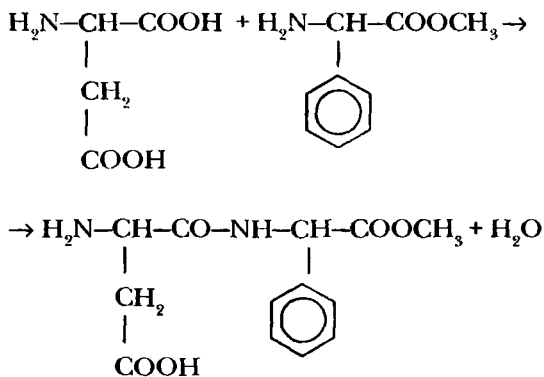
В живых организмах синтез пептидов происходит из аминокислот при участии ферментов. Аминокислоты же поступают с пищей или синтезируются самим организмом.

Синтез пептидов возможен и искусственным путем. Первое упоминание об этом относится к 1881–1884 гг., когда немецкий химик Теодор Курциус предложил метод синтеза «биуретовых оснований» из производных аминокислот. Ученому не удалось расшифровать строение полученных соединений, которые, как выяснилось впоследствии, оказались пептидом. Начало целенаправленному синтезу полипептидов положил Э. Фишер, получивший в 1907 г. октадекапептид с молекулярной массой 1213.

Искусственное получение природных полипептидов также возможно. Для этого необходимо знать, какие аминокислоты входят в состав молекулы, сколько аминокислот каждого вида в полимерной цепи, в какой последовательности они связаны между собой.

Выдающимся достижением органической химии стал синтез *окситоцина*. Этот гормон пептидной природы, стимулирующий выделение молока молочными железами, состоит из остатков 9 аминокислот. Выдающемуся американскому биохимику Винсенту Дю Винью, всю свою жизнь посвятившему изучению гормонов, витаминов и антибиотиков, в 1932 г. удалось установить структуру окситоцина, а в 1954 г. осуществить его полный синтез из отдельных аминокислот. За эти исследования ему в 1955 г. была присуждена Нобелевская премия.

Более простые пептиды в настоящее время синтезируют химическим или микробиологическим путем. Например, в качестве синтетического заменителя сахара в пищевой промышленности широко используется вещество, называемое *аспартам*. На этикетках с дешевыми газированными напитками он обозначается кодом E951 (его добавляют также в жевательную резинку). По химическому строению аспартам представляет собой дипептид, образованный аспарагиновой кислотой и метиловым эфиром фенилаланина:



Это вещество в 300 раз слаще сахара! Однако при гидролизе в организме оно образует фенилаланин, нежелательный при некоторых заболеваниях или нарушении обмена веществ. Поэтому более дорогие напитки («Фанта», «Спрайт», «Фруктайм») подслащивают сахарозой.

Пептиды являются предшественниками более сложных природных веществ — белков, однако сами по себе также играют важную роль в природе. Например, один из простейших пептидов — трипептид *глутатион*  $\text{H}_2\text{N}-\text{Gln}-\text{Cys}-\text{Gly}-\text{COOH}$  — встречается в большинстве живых клеток и относится к классу гормонов, т. е. биологически активных веществ, участвующих в регуляции функций живого организма. Нонапептид *вазопрессин* представляет собой гормон, вырабатываемый задней долей гипофиза, он участвует в регулировании кровяного давления. Гормон *соматостатин* (14 остатков аминокислот) содержится в гипоталамусе, поджелудочной железе, желудочно-кишечном тракте. Он подавляет секрецию гипофизом гормона роста соматотропина, в результате чего взрослый человек прекращает расти.

## II. Понятие и история исследования белков

Первый белок, очищенный от примеси соединений другой природы, был получен в 1728 г. Я. Беккари. Это был белок пшеничного зерна, называемый клейковиной. Вскоре было обнаружено, что сходные соединения находятся во всех органах не только растений, но и животных. Этот факт очень удивил ученых, привыкших делить вещества на соединения «животного и растительного мира». Общим свойством новых веществ оказалось то, что при нагревании они вы-

деляли «летучие щелочи», то есть вещества основного характера — аммиак и амины. В первой половине XIX в. выяснилось, что белки составляют неотъемлемую часть всех без исключения живых веществ на Земле. Их уважительно стали именовать **протеинами** от греческого слова *protos* — *первый*.

После разработки в начале XIX в. методов элементного анализа органических веществ стало известно, что в состав белков помимо углерода, водорода и кислорода входят азот, сера, фосфор и даже некоторые металлы. Открытие аминокислот, а также исследование свойств и методов получения пептидов явилось предварительной ступенькой к установлению структуры белковых молекул.

В начале XX в. Э. Фишер предположил, что белки представляют собой линейные нитевидные полимеры с молекулярной массой 4000–5000. Это оказалось верным лишь отчасти. Полимерная цепочка белка не нитевидна, а свернута в клубок или более сложное образование, а ее молекулярная масса значительно больше.

Во время Второй мировой войны и сразу после нее исследования белков получили новый стимул: среди веществ этого класса были открыты физиологически активные соединения — антибиотики, гормоны. Ученые научились сцеплять между собой 100 и более аминокислотных остатков. Проблема состояла в том, что это были остатки либо одной аминокислоты, либо многих, но в хаотической последовательности. С 50-х гг. появилась возможность получить полипептид заданного строения. Синтетическая химия опередила химию аналитическую: чтобы синтезировать природную белковую молекулу, надо точно знать последовательность аминокислот в ее цепи.

С 1945 г. английский биохимик Фредерик Сенгер приступил к изучению природного белка инсулина. Этот гормон поджелудочной железы регулирует в организме содержание глюкозы в крови. Нарушение синтеза инсулина приводит к сбою углеводного обмена и тяжелому заболеванию — сахарному диабету. Воспользовавшись всеми доступными ему методами и проявив огромное искусство, Сенгер расшифровал строение инсулина. Оказалось, что он состоит из двух полипептидных цепей длиной 21 и 30 остатков аминокислот, соединенных между собой в двух местах дисульфидными мостиками цистеиновых фрагментов. Филигранная работа потребовала долгих девяти лет, но была вознаграждена Нобелевской премией по химии. На ос-



нове открытия Сенгера в 1963 г. был завершен первый синтез инсулина из отдельных аминокислот. Это был триумф синтетической органической химии!

Триумф этот несколько омрачился выходом конечного продукта: он составлял всего 0,02–0,07%. Стало понятно, что количественное получение искусственного белка в практических целях проблематично. Выход из создавшегося положения нашел американский химик-биоорганик Роберт Брюс Меррифилд. Он открыл принципиально новый метод синтеза белков на твердом полимерном носителе. Полипептидные цепи растут на поверхности полимера, как волосы на голове, только удлиняются с кончиков, а не у корней. В 1969 г. Меррифилд получил сразу несколько полипептидов: брадикинин (гормон, сосудорасширяющее действие, сокращение гладкой мускулатуры), ангиотензин (гормон, повышение кровяного давления, регуляция функции почек), рибонуклеазу (фермент, катализирует гидролиз РНК). Метод Меррифилда позволил не только получить конечный продукт с невиданными до тех пор выходами, но и на основе автоматизации процесса наладить промышленное производство полипептидов.

### III. Структура белков

При первом знакомстве с белками в 9-м классе упоминалась лишь первичная структура белковых молекул. В 10-м классе само собой напрашивается проведение интегрированного урока химии-биологии на тему «Структура и функции белков, их биологическое значение». Учителя подробно останавливаются на определяющем значении первичной структуры белковой молекулы, различных вариантах свертывания полимерной цепи в  $\alpha$ -спираль или складчатый лист (вторичная структура), образовании глобул или волокон, отличающих глобулярные белки от фибриллярных (третичная структура). Поскольку иллюстративное сопровождение материала очень сложно, учителю заранее придется позаботиться о плакатах, слайдах, кодogramмах, программном компьютерном обеспечении, в зависимости от того, какими техническими средствами располагает кабинет химии или биологии. Объяснения учителя (в дополнение к материалу учебника) предлагаем провести по следующему сценарию.

Подобно полипептидам, молекулы белков представляют собой длинные цепи, состоящие из остатков  $\alpha$ -аминокислот, связанных

между собой пептидными связями. Структуру этих гигантских молекул можно рассматривать на нескольких уровнях.

*Первичная структура белка* — это последовательность аминокислот в полипептидной цепи. В полимерную молекулу входят остатки тех же двадцати с небольшим природных  $\alpha$ -аминокислот, из которых состоят полипептиды. Число аминокислотных звеньев в молекуле может колебаться от нескольких десятков до сотен тысяч. Это отражается на молекулярной массе белков, изменяющейся в широких пределах: от 6500 (инсулин) до 32 миллионов (белок вируса гриппа).

На основании определения молекулярной массы и элементного состава белка можно установить общую формулу белковой молекулы. Например, формула *гемоглобина* крови, осуществляющего перенос кислорода от легких к клеткам тканей,  $(C_{738}H_{1166}N_{203}O_{208}S_2Fe)_4$ .

Первичная структура белковой молекулы играет чрезвычайно важную роль. Изменение только одной аминокислоты на другую может привести либо к гибели всего организма, либо к появлению совершенно нового вида. Замена одного остатка аминокислоты *глутамина* на *валин* в молекуле гемоглобина (содержащего 574 аминокислотных группы!) приводит к тяжелейшему заболеванию анемии, приводящему к смертельному исходу.

Изучение последовательности аминокислот в белках используют для выяснения вопроса эволюции в новой области науки — *химической палеогенетике*. Молекула гемоглобина лошади отличается от соответствующего белка человека в 26 местах, свиньи — в 10 местах, а гориллы — всего лишь в одном месте. Удачная замена аминокислотного остатка в белке, повышающая шансы на выживание вида, может произойти в среднем один раз за 10 миллионов лет.

*Вторичная структура белка*. В пространстве полипептидная цепь белка может располагаться двумя способами. Она может быть закручена в спираль, на каждом витке которой располагается 3,6 звена аминокислот с обращенными наружу радикалами. Отдельные витки скреплены между собой водородными связями между группами NH и CO различных участков цепи (рис. 42). Такая структура белка называется  $\alpha$ -спираль и наблюдается, к примеру, у  $\alpha$ -кератина (шерсть, волосы, рога, ногти).

Если боковые группы аминокислотных остатков не очень велики (глицин, аланин, серин), две полипептидных цепи могут быть расположены параллельно и скрепляться между собой водородными связями. При этом полоса получается не плоской, а складчатой. Это  $\beta$ -структура белка, характерная, например, для *фибрина* шелка (см. рис. 42).

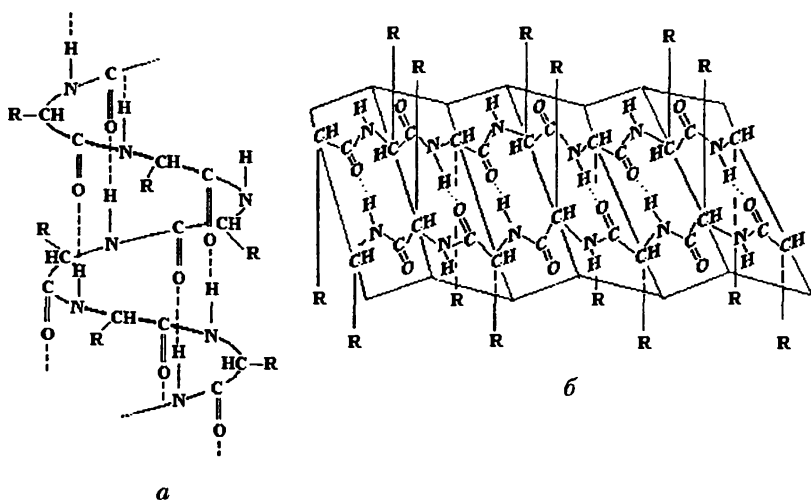


Рис. 42. Вторичная структура белка:  $\alpha$ -спираль (а) и  $\beta$ -структура (б)

*Третичная структура* — это способ расположения  $\alpha$ -спирали или  $\beta$ -структуры в пространстве. Белковая молекула свернута в клубок — глобулу, которая сохраняет пространственную форму за счет дисульфидных мостиков  $-S-S-$ . Эти мостики образуются между двумя остатками цистеина различных участков цепи. На рисунке 43 представлена третичная структура молекулы фермента гексакиназы, катализирующего спиртовое брожение глюкозы. Хорошо видно углубление в глобуле, с помощью которого белок захватывает молекулу глюкозы и где она претерпевает дальнейшие химические превращения.

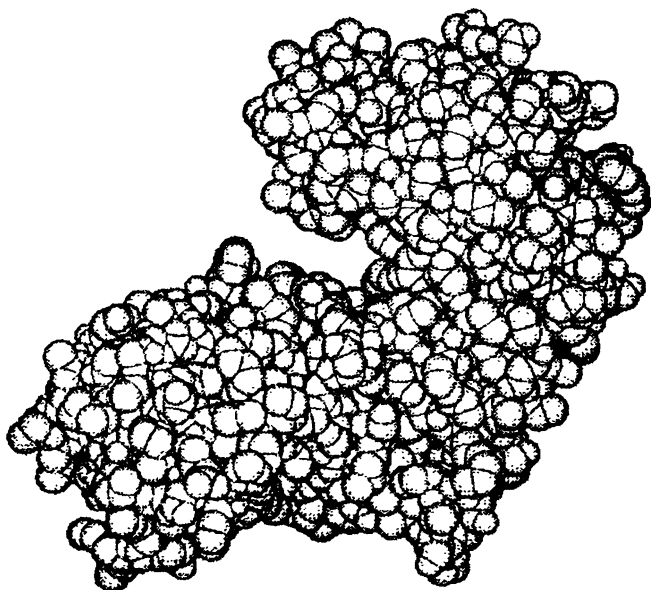


Рис. 43. Третичная структура (глобула) белка гексакиназы хлебопекарных дрожжей

**Четвертичная структура белка.** Некоторые белки (например, гемоглобин) представляют собой сочетание нескольких белковых молекул с небелковыми фрагментами, называемыми *простетическими группами*. Такие белки именуются *сложными* или *протеидами*. Строение протеида и представляет собой четвертичную структуру белка.

Физические свойства белков определяются тем, к какому классу они относятся. Молекулы *фибрилярных белков* вытянуты в длину, нитеобразны и склонны группироваться одна возле другой с образованием волокон. Это основной строительный материал тканей: сухожилий, мышечных и покровных тканей. Такие белки в воде не растворимы. Прочность белковых молекул просто поразительна! Человеческий волос прочнее меди и может соперничать со специальными видами стали. Пучок волос площадью 1 см<sup>2</sup> выдерживает вес в 5 тонн, а на женской косе в 200 тыс. волосинок можно поднять груженный КАМАЗ весом 20 т.

*Глобулярные белки* свернуты в клубочки. В организме они выполняют ряд биологических функций, требующих их подвижности и, следо-

вательно, растворимости. Поэтому глобулярные белки растворимы в воде либо растворах солей кислот или оснований. Из-за большого размера молекул образующиеся растворы являются коллоидными.

#### IV. Химические свойства белков

При рассмотрении химических свойств белков учитель получает возможность украсить объяснение материала демонстрационным экспериментом.

1. *Денатурация*. При нагревании, под действием сильных кислот или оснований, солей тяжелых металлов и некоторых других реагентов происходит необратимое осаждение (*свертывание*) белков, называемое *денатурацией*. Крайняя легкость денатурации многих белков очень затрудняет их изучение. При денатурации происходят изменения во вторичной и третичной структуре белка, а первичная структура сохраняется. При этом их биологические функции полностью уничтожаются. В некоторых случаях возможен и обратный процесс, он называется *пептизация* белка. А ведь мы до сих пор не говорили об этимологии термина *пептид*. Оказывается, в переводе с греческого *reptos* означает *сваренный*. Это слово как раз и отражает первое свойство белка — свертывание при нагревании.

Учитель задает ребятам вопрос: к каким продуктам в быту мы применяем термин «свернуться»? Это белок куриного яйца и, конечно, молоко. На уроке можно продемонстрировать оба эти опыта или какой-либо один. При небольшом нагревании в пробирке раствора яичного белка (альбумина) содержимое белеет и образуются сгустки неправильной формы: свернувшийся белок. Большинство белков свертывается при температуре до 100 °С. Именно поэтому все живое гибнет в огне, практически все — при кипячении в воде, в привычной для нас форме невозможна жизнь на «горячих» планетах Солнечной системы (кстати, какие две планеты расположены к Солнцу ближе, чем Земля? Меркурий и Венера).

В пробирку с молоком учитель добавляет несколько капель насыщенного раствора сульфата аммония (сильный электролит вызывает денатурацию белка). В осадок выпадают белые хлопья, представляющие собой денатурированный белок молока — казеин. Подобным образом получают творог — богатый белком пищевой продукт.

2. *Гидролиз*. Под действием ферментов, а также водных растворов кислот или щелочей происходит разрушение первичной структуры белка в результате разрыва пептидных связей. Гидролиз приводит к образованию пептидов и аминокислот. Гидролиз – основа процесса пищеварения. В организм человека ежедневно должно поступать с пищей 60–80 г белка. В желудке под действием ферментов (из группы пептидаз) и соляной кислоты белковые молекулы «разбираются» по кирпичикам-аминокислотам. Попадая в кровь, они разносятся по всем клеткам организма, где участвуют в строительстве собственных белковых молекул, свойственных только данному виду.

Продемонстрировать модель процесса пищеварения на уроке нельзя из-за недостатка времени, а вот посвятить этому лабораторную работу в профильных классах вполне реально. В две пробирки наливают по 2 мл раствора куриного белка, в одну из них добавляют 1 мл раствора фермента. В качестве такового можно использовать насыщенный раствор аптечного препарата фестал (таблетку предварительно освободить от гладкой облатки). Фестал представляет собой ферментативный препарат, облегчающий пищеварение. В его состав входят ферменты липаза (расщепляет жиры), амилаза (расщепляет углеводы), протеаза (гидролизует белки). Обе пробирки помещают в водяную баню при температуре человеческого тела – 37–40 °С. В течение 30 мин. продолжается процесс «переваривания» белка. По окончании нагревания в обе пробирки добавляют по 2 мл насыщенного раствора сульфата аммония. В первой (контрольной) образуется обильный белый осадок: белок денатурирует. Во второй таких изменений не наблюдается: белок гидролизовался, а аминокислоты и пептиды с небольшой молекулярной массой не свертываются.

### 3. Качественные реакции на белки.

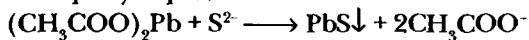
1) *Биуретовая реакция*. При действии на белки раствора солей меди (II) в щелочной среде возникает сиреневое или фиолетовое окрашивание. К равным объемам раствора белка (можно использовать мясной бульон) и гидроксида натрия учитель добавляет несколько капель раствора сульфата меди (II). Голубая окраска раствора соли меди изменяется на фиолетовую (или несколько иную в зависимости от природы белка) за счет образования комплексных соединений.

2) *Ксантопротеиновая реакция*. При действии на белки концентрированной азотной кислоты образуется желтая окраска, связанная

с нитрованием ароматических колец в соответствующих аминокислотах. Если биуретовая реакция универсальна на все белки, то ксантопротеиновую дают только те полипептиды, которые содержат остатки фенилаланина, триптофана, тирозина. Таких аминокислот много в белках мышечных тканей (миозин), но почти нет в соединительных (желатин). Если на скорлупу вареного вкрутую яйца нанести несколько капель концентрированной азотной кислоты, происходит бурное вспенивание. Скорлупа состоит главным образом из карбоната кальция. Разрушая скорлупу, кислота проходит до белка. После промывания яйца под струей воды освободите его от остатков скорлупы. В месте попадания азотной кислоты осталось желтое пятно. Его окраска усилится и перейдет в оранжевую, если вырезанный фрагмент белка с пятном опустить в раствор щелочи или аммиака (нитроарен переходит в ацинитроформу).

Учитель, давая детям отдохнуть, переключает их внимание. Знают ли они, как отличить яйцо, сваренное вкрутую, от сырого? Если крутнуть вареное яйцо на столе, оно долго и с удовольствием будет вращаться. Сырое же покачается и быстро остановится. При варке яйцо никогда не лопнет, если в его тупом конце проколоть иголкой маленькую дырку. Его даже в кипяток опускать можно.

*4. Качественное определение серы в белках.* При горении белки издают характерный запах «жженого рога» (дети говорят – горелых мух). В этом легко убедиться, если поджечь шерстяную нитку или пучок волос. В значительной степени этот запах определяется содержанием в белках атома серы (цистеин, метионин, цистин). Химически доказывают наличие в белках этого элемента следующим образом. К раствору белка добавляют равный объем щелочи, нагревают до кипения и добавляют несколько капель раствора ацетата свинца. Выпадение черного осадка свидетельствует о присутствии в полученном растворе сульфид-аниона:



## V. Белки как компонент пищи

В «Настольной книге учителя химии» 9-го класса мы уже приводили ряд сведений по пищевой ценности белка. Поскольку это последний из изучаемых основной компонент пищи после жиров и углеводов, настало время сделать ряд обобщений.

При переваривании в желудочно-кишечном тракте органических веществ, входящих в состав пищевых продуктов, выделяется энергия. Энергетическая ценность белковой пищи невелика и уступает жирам и углеводам. Однако это единственный источник незаменимых аминокислот в организме. В сутки человеку необходимо потреблять такое количество пищи, которое даст 1500–2000 килокалорий энергии. В настоящее время контроль за этой цифрой установили для себя многие: спортсмены, артисты, модницы, люди, страдающие различными заболеваниями или избыточным весом. Поэтому на этикетках пищевых продуктов часто указана их энергетическая ценность. А если это продукты без упаковки (овощи, рыба, мясо, хлеб)? Или наши кулинарные способности позволяют приготовить из набора продуктов новое блюдо? Существует несметное число таблиц и памяток, позволяющих рассчитать число «съеденных» калорий. Вот краткая выдержка из них.

**Энергетическая ценность 100 г продукта, ккал**

1. Салат «Оливье»	300
2. Судак	80
3. Селедка	200
4. Ножка курицы	130
5. Ножка гуся	340
6. Филе телятины	90
7. Филе свинины	600
8. Торт «Наполеон»	540
9. Шоколадная конфета, 1 шт	80
10. Бокал десертного вина (100 мл)	150
11. Рюмка водки (30 мл)	235

Большая часть полученной энергии расходуется на совершение работы, остальная часть — на протекание эндотермических реакций в организме и поддержание температуры тела. 55 ккал в час расходуется, когда мы спим, 75 — когда сидим, 200 — когда ходим, 500 ккал в час — когда поднимаемся или спускаемся по лестнице.

Учитель обращается к классу. Не приходила ли вам в голову такая мысль. Поскольку при переваривании пищи в организме выделяется энергия, нельзя ли создать некий генератор, имитирующий пищеварение: загружаем продукты, получаем энергию? Оказывается,



недавно изобретены не только такие источники энергии, но и роботы на их основе. По сообщению журнала «New Scientist» в университете Южной Флориды создан робот, получающий энергию из мяса. Его зовут Чу-Чу (от английского Chew Chew — «жевать-жевать»). Странного вида 12-колесный механизм работает на микробиологических топливных элементах. Вырабатываемые устройством ферменты расщепляют жиры, белки и углеводы, вырабатываемая энергия превращается в электричество — и робот готов к работе. Изобретатель Чу-Чу Стюарт Вилкинсон уже придумал новый термин — гастроробот. В планах изобретателя создание газонокосилок, работающих на скошенной траве. Конечно, идеальной пищей для робота в плане энергетической ценности является мясо. Но делать это нужно с большой осторожностью, а то кровожадная железяка, наделенная искусственным интеллектом, может обратить внимание на человека.

Как уже поняли ребята, белки в живом организме «собираются» из отдельных аминокислот. «Инструкция по сборке» зашифрована в еще одном виде природных биополимеров — молекулах ДНК, о которых и пойдет речь на следующем уроке.

### ***Задание 1***

#### ***1-й уровень***

С помощью буквенных обозначений написать формулы изомерных дипептидов, содержащих по одному остатку глицина и аланина.

#### ***2-й уровень***

Написать структурные формулы и буквенные обозначения всех возможных трипептидов, составленных из любой возможной комбинации остатков двух аминокислот: фенилаланина и глицина (8 изомеров).

### ***Задание 2***

#### ***1-й уровень***

Каким образом можно отличить одежду из натуральной кожи от искусственной, шерстяную нить от лавсановой?

#### ***2-й уровень***

При щелочном гидролизе 32 г дипептида образовалось только одно вещество — натриевая соль некоторой аминокислоты. Масса соли составила 44,4 г. Установить строение дипептида.

## НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Дать понятие об азотсодержащих гетероциклах и азотистых основаниях и на этой основе рассмотреть строение ДНК и РНК в сравнении. Раскрыть биологическую роль этих биополимеров. Познакомить учащихся с биотехнологией и генной инженерией.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** плакаты с формулами пиримидиновых и пуриновых оснований, модель двойной спирали ДНК.

### I. Вводная часть урока

На предыдущих уроках учащиеся усвоили, что главными молекулами органической химии — молекулами жизни — являются белки. Учитель подчеркивает, что их строение специфично для каждого организма, а живая клетка представляет собой уникальную биохимическую лабораторию по синтезу белковых молекул. Затем учитель ставит проблемный вопрос: как же клетка получает инструкцию, в какой последовательности соединять друг с другом аминокислоты, чтобы получить требуемую молекулу белка? Долгое время для биохимиков это оставалось загадкой.

Объяснение — ответ на поставленный вопрос может быть, например, следующим. Раскрытие тайны биосинтеза белка началось с 1869 г., когда швейцарский врач Фридрих Мишер выделил из остатков клеток, содержащихся в гное, неизвестное ранее вещество. В его состав помимо углерода, водорода и кислорода входили азот и фосфор. Мишер назвал вещество **нуклеином** (от латинского *nucleus* — *ядро*), поскольку полагал, что оно содержится только в ядрах клеток. Немного позже было показано, что нуклеин — это сложный биологический объект, состоящий из белковой составляющей и кислотной части, которую называли **нуклеиновой кислотой**. Каково же химическое строение нуклеиновых кислот? В классах с углубленным изучением химии следует предварительно дать понятие об азотсодержащих

гетероциклах и азотистых основаниях, входящих в состав нуклеиновых кислот.

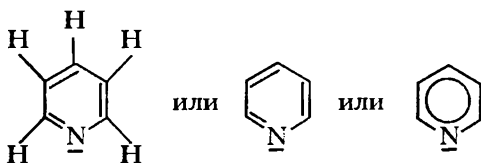
## II. Азотсодержащие гетероциклы и азотистые основания

В качестве повторения пройденного материала учитель просит ребят прокомментировать схему классификации органических соединений, представленную на рисунке 1. Все термины ребятам уже знакомы, кроме одного – гетероциклические соединения. Однако они без труда формулируют, что гетероциклы содержат в своем составе замкнутую цепочку атомов углерода и какого-либо иного элемента.

*Гетероциклические соединения* представляют собой обширную и чрезвычайно важную группу органических веществ. Наиболее распространенными и важными из них являются азот-, кислород- и серусодержащие гетероциклы. Классифицируют гетероциклические соединения по числу и природе гетероатомов в цикле, а также по числу, взаимному расположению и размеру циклов. Учитель сразу ограничивает эту необъятную область органической химии азотсодержащими гетероциклами, которые играют исключительно важную роль в биохимических процессах.

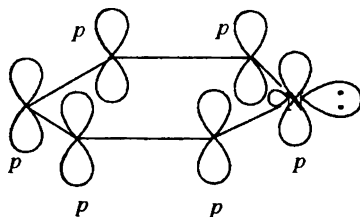
В природе встречаются гетероциклические соединения, содержащие шестичленные циклы с одним или двумя атомами азота. Они, в частности, могут являться производными *пиридина* и *пиримидина*.

**Пиридин** представляет собой простейший ароматический азотсодержащий гетероцикл. Его молекулярная формула  $C_5H_5N$ . Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа  $CH$  в цикле замещена на атом азота:

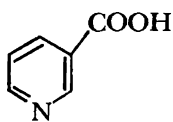


По электронному строению пиридин также напоминает бензол. Все атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Шесть электронов (по одному от каждого атома цикла), находящихся на негибридизованных  $p$ -орбиталях, образуют  $\pi$ -электронную ароматическую систему. Два оставшихся неспаренных электрона атома

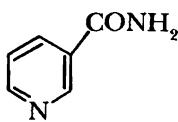
азота участвуют в образовании двух  $\sigma$ -связей с соседними атомами углерода, два спаренных электрона не участвуют в образовании связей, что и обуславливает наличие у пиридина *основных свойств*:



Производные пиридина широко распространены в природе и играют важную роль в функционировании живых организмов. Например, никотиновая кислота и ее амид относятся к витаминам группы В. Суточная норма потребления никотиновой кислоты для взрослого человека составляет 15 мг.

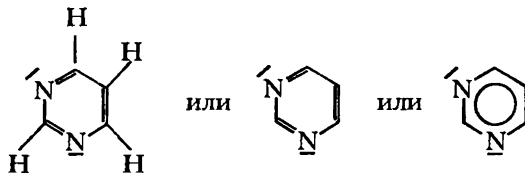


никотиновая кислота



амид никотиновой кислоты

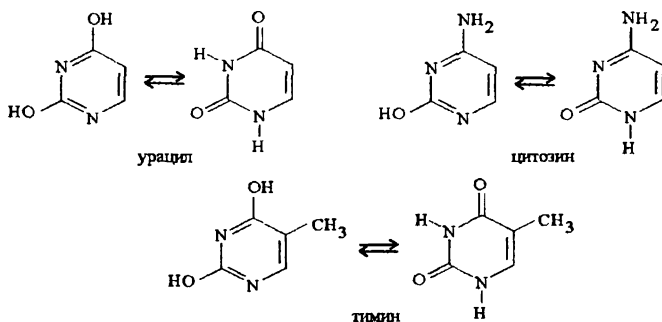
Примером шестичленного гетероцикла с двумя гетероатомами является **пиримидин**. Молекулярная формула этого гетероцикла  $C_4H_4N_2$ , его можно рассматривать как производное бензола, в котором две группы  $CH$  в мета-положении друг относительно друга замещены на атомы азота:



Основные свойства пиримидина выражены слабее, чем у пиридина.

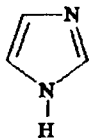
Производные пиримидина также очень широко распространены в природе и участвуют во многих важнейших биологических про-

цессах. Ядро этого гетероцикла содержится в витамине В<sub>1</sub>, некоторых антибиотиках. Пиримидиновое кольцо входит в состав очень важных природных соединений, о которых упоминалось в начале урока, — нуклеиновых кислот. Такими производными, имеющими общее название *пиримидиновые основания*, являются *урацил*, *цитозин* и *тимин*:



Каждое из этих веществ может существовать в двух формах. В свободном состоянии пиримидиновые основания имеют ароматическую структуру, в составе нуклеиновых кислот — NH-форму.

Аналогично шестичленным гетероциклам, пятичленные также могут содержать один, два или более гетероатомов. Примером пятичленного азотсодержащего гетероцикла с двумя гетероатомами является **имидазол**:



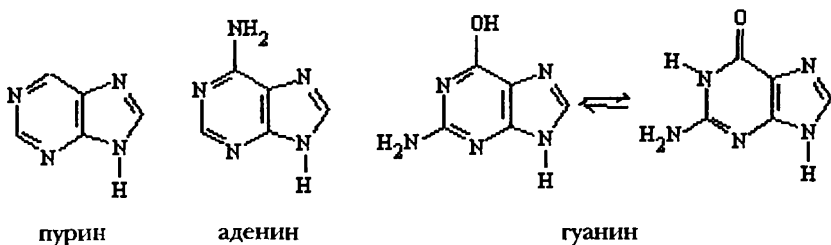
Как видно из приведенной формулы, атомы азота в этом соединении имеют различные свойства. Тот из них, который связан с атомом водорода, называется **пиррольным**, а второй — **пиридиновым**. Благодаря этому имидазол имеет амфотерный характер. Пирроль-

ный азот придает соединению слабые кислотные свойства, а пиридиновый — основные.

Имидазол обладает ароматическим характером, поскольку содержит в замкнутом цикле шесть электронов: по одному от атомов углерода и пиридинового азота и два от атома азота пиррольного типа. Как следствие, для него характерны реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, сульфирование.

Имидазол широко применяется для синтеза красителей, лекарственных препаратов, гербицидов. Он входит в состав многих природных соединений.

Существуют гетероциклические соединения, содержащие в своем составе не один, а два или более циклов. Если эти циклы имеют одну общую химическую связь (общую «сторону»), они называются *конденсированными*. Например, молекула гетероцикла пурина состоит из конденсированных пиримидинового и имидазольного циклов. Это соединение также имеет ароматический характер и амфотерно. Биологическое значение пурина очень велико, поскольку этот гетероцикл входит в состав *пуриновых оснований*, которые наряду с пиримидиновыми являются составной частью нуклеиновых кислот. Такие основания называются *аденин* и *гуанин*.



Гуанин, подобно пиримидиновым основаниям, может существовать в двух формах, различающихся строением шестичленного цикла.

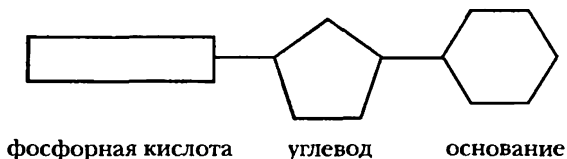
### III. Нуклеотиды

Учитель спрашивает класс, какие природные полимеры ребятам известны? Это полисахариды и белки. Какие вещества служат мономерами для построения этих макромолекул? Полисахариды состоят из остатков моносахаридов, белки — из остатков  $\alpha$ -аминокислот.

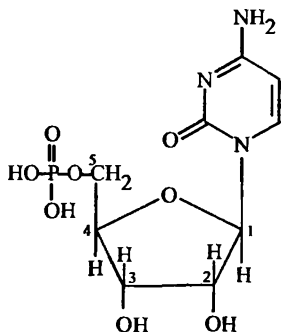
Нуклеиновые кислоты также представляют собой природные полимеры. Их полимерные цепочки состоят из более сложных звеньев, называемых **нуклеотидами**.

**Нуклеотидом называется молекула, состоящая из остатка моносахарида (рибозы или дезоксирибозы), гетероциклического азотистого основания (пиримидинового или пуринового) и фосфорной кислоты (одной, двух или трех молекул, соединенных между собой и с углеводом).**

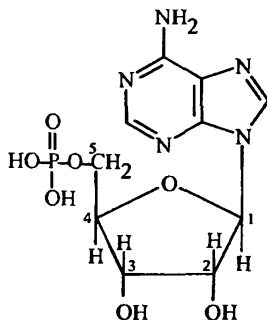
Для общеобразовательных классов детализировать структуру нуклеотидов не обязательно. Учащиеся должны схематически представлять строение молекулы:



В профильных классах учитель конкретизирует строение нуклеотида. Центральной частью молекулы является цикл углевода. Соединение гетероциклического основания с ним осуществляется за счет гликозидной связи. Остаток фосфорной кислоты образует сложную эфирную связь с С(5) или С(3) моносахарида. В качестве примера учитель приводит формулы одного-двух нуклеотидов пиримидинового и пуринового ряда:



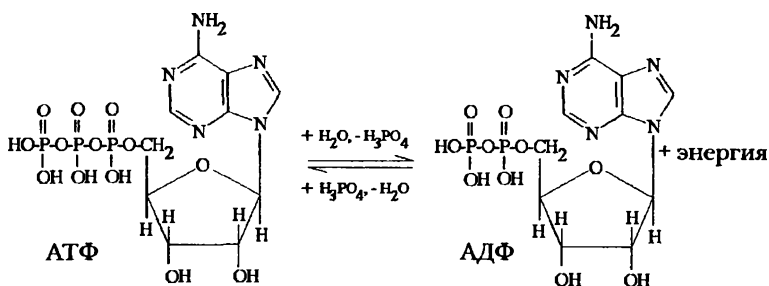
цитидин-5-фосфат



аденозин-5-фосфат

При отщеплении от нуклеотидов остатка фосфорной кислоты в результате гидролиза образуются соответствующие **нуклеозиды**. Молекула нуклеотида может содержать не один, а два или три остатка фосфорной кислоты, связанных друг с другом в цепочку. Они называются соответственно *нуклеотиддифосфаты* и *нуклеотидтрифосфаты*.

Нуклеотиды являются промежуточными продуктами обмена веществ в организме. Важнейшие из них встречаются в свободном состоянии, это *аденозиндифосфат (АДФ)* и *аденозинтрифосфат (АТФ)*. При образовании АТФ из АДФ и фосфорной кислоты происходит накопление энергии, поэтому АТФ является богатым энергией соединением. При расщеплении АТФ накопленный энергетический запас высвобождается и используется организмом для протекания других реакций:

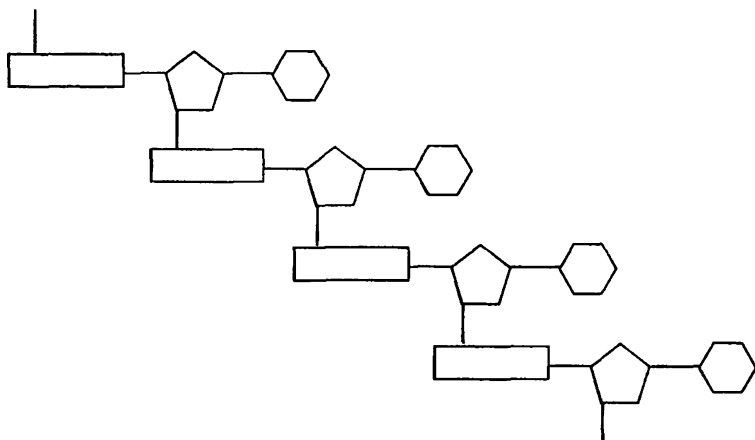


#### IV. Дезоксирибонуклеиновые кислоты

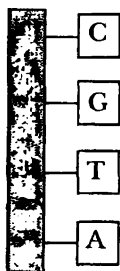
Учитель опирается на знание учащихся по курсу общей биологии и поэтому эта часть урока проводится в форме объяснения с элементами беседы.

Дезоксирибонуклеиновые кислоты встречаются преимущественно в ядре клеток и представляют собой природные полимеры с молекулярной массой от 500 000 до многих миллионов. Молекула ДНК построена путем соединения друг с другом отдельных нуклеотидов, содержащих в качестве моносахаридного фрагмента дезоксирибозу. Используя приведенную выше упрощенную схему изображения нуклеотида, полимерную цепь с составе ДНК можно изобразить так:





Учитель просит ребят внимательно рассмотреть соответствующий рисунок в учебнике. Связь в полимерной цепи осуществляется за счет остатка фосфорной кислоты одного нуклеотида и гидроксильной группы при 3-м атоме углерода дезоксирибозы другого нуклеотида. Сложно рисовать подобные формулы? Безусловно! Поэтому химики совместно с биологами придумали облегченный вариант. Для этого каждое из пяти азотистых оснований обозначили одной буквой латинского (есть и русскоязычный вариант) алфавита: урацил U, цитозин C, тимин T, аденин A и гуанин G. Фосфорноуглеводный скелет в полимерной цепочки ДНК совершенно одинаков, специфична только последовательность азотистых оснований. Значит, ни химическая, ни биологическая сущность не пострадает от такого обозначения (для участка, изображенного в учебнике):



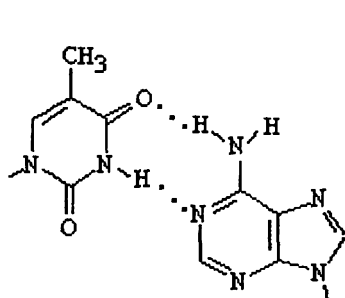
или даже такого



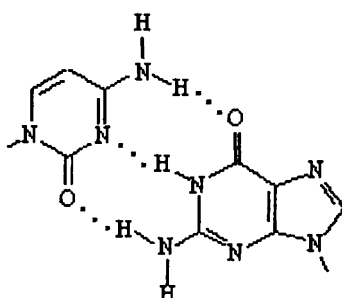
ДНК содержат в качестве оснований остатки аденина, гуанина, цитозина и тимина, но не содержат остатки урацила. Отдельные ДНК различаются между собой соотношением различных оснований и последовательностью соединения нуклеотидов, то есть *первичной структурой*.

Одним из величайших достижений XX в. считается расшифровка вторичной структуры ДНК. Совершили это открытие в 1953 г. два выдающихся ученых Фрэнсис Крик и Джеймс Уотсон. Англичанин по происхождению, физик по образованию и биохимик от Бога, Ф. Крик в том году отметил свое 37-летие, а американцу Д. Уотсону исполнилось всего 25! Открытие строения ДНК положило основу работ по молекулярной генетике, геной инженерии и биотехнологии и было заслуженно оценено присуждением этим ученым в 1962 г. Нобелевской премии по медицине и физиологии.

Ключевым моментом в теории Уотсона—Крика стало понимание того, что азотистые основания в одной цепочке ДНК могут попарно образовывать водородные связи с азотистыми основаниями другой цепочки ДНК: тимин с аденином (Т—А), а цитозин — с гуанином (С—G). В первой паре основания связаны двумя водородными связями, во второй — тремя:



тимин—аденин (Т—А)



цитозин—гуанин (С—G)

Такая избирательность в образовании водородных связей называется *комплементарностью*.

Молекула ДНК представляет собой двойную спираль и состоит из двух полинуклеотидных цепей, закрученных вокруг общей оси.

Пуриновые и пиримидиновые основания расположены внутри спирали, а остатки фосфорной кислоты — снаружи (рис. 42 учебника). На полный виток спирали приходится примерно 10 нуклеотидов. Таким образом, две спирали в молекуле ДНК комплементарны друг другу, последовательность нуклеотидов в одной из них однозначно определяет строение другой.

Двухспиральная структура ДНК с комплементарными полинуклеотидными цепями обеспечивает возможность самоудвоения (**репликации**) этой молекулы. Этот сложный процесс можно упрощенно представить следующим образом. Перед удвоением водородные связи разрываются, и две цепи раскручиваются и расходятся. Каждая цепь затем служит матрицей для образования на ней комплементарной цепи (рис. 44).

Таким образом, после репликации образуются две дочерние молекулы ДНК, в каждой из которых одна спираль взята из родительской ДНК, а другая (комплементарная) спираль синтезирована заново. Синтез новых цепей в организме происходит с участием фермента *ДНК-полимеразы*.

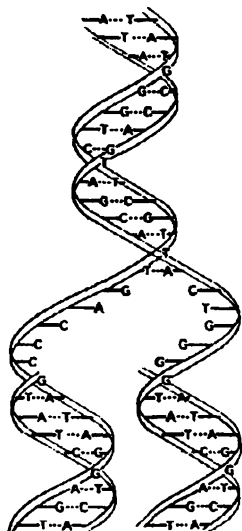


Рис. 44. Схема репликации ДНК. Верхняя часть спирали — старая ДНК, нижняя часть — две новые молекулы

Длина полинуклеотидных цепей практически не ограничена. Число пар оснований в двойной спирали может меняться от нескольких тысяч у простейших вирусов до сотен миллионов у человека.

## V. Рибонуклеиновые кислоты

В клетках любого живого организма находится еще один тип биополимеров, построенный из остатков нуклеотидов — **рибонуклеиновые кислоты (РНК)**. Особенностью их строения является присутствие в качестве моносахаридной части фрагмента рибозы.

В отличие от ДНК, молекулы РНК состоят из одной полинуклеотидной цепи. Число нуклеотидов может колебаться от сотни до нескольких тысяч, что значительно меньше, чем в ДНК. В качестве оснований нуклеотиды рибонуклеиновых кислот содержат остатки аденина, гуанина, цитозина, урацила и значительно реже — тимина.

Полинуклеотидная цепь РНК не имеет строго определенной структуры. Она может накладываться сама на себя, образуя отдельные двухцепочные участки с водородными связями между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями.

Различают три вида РНК: информационную (иРНК), транспортную (тРНК) и рибосомную (рРНК). Каждый вид играет собственную роль в построении белковой молекулы. О том, как это происходит, учитель расскажет чуть позже. А пока необходимо уяснить, как в цепи РНК закодирована последовательность аминокислот, составляющих белковую молекулу.

Полимерная цепь РНК, представляющая собой чередование остатков рибозы и фосфорной кислоты, является своего рода «бельевой веревкой», на которой подвешены в определенной последовательности азотистые основания. Они-то и кодируют очередность связей аминокислот в белке. Каким образом?

Учитель предлагает ребятам предположить, что каждое азотистое основание соответствует одной аминокислоте. Последовательность оснований в РНК будет соответствовать очередности аминокислот. Но тогда белковые молекулы состояли бы только из четырех различных аминокислот. Но это не так. Учащиеся должны вспомнить, что в состав белков входят 20  $\alpha$ -аминокислот. Предположим, что одну аминокислоту кодирует не одно, а два соседних основания. Различным сочетанием четырех таких гетероциклов можно построить  $4^2 = 16$  комбинаций. До

20 все равно не дотягиваем. Оказалось, что одна аминокислота зашифрована последовательностью трех азотистых оснований — триплетом в цепи РНК, так называемым *троичным кодом* или кодоном. Например, аминокислота аланин кодируется кодоном GCU, глицин — GGA, серин — UCU. Но ведь число комбинаций из трех оснований равно  $4^3 = 64$ ? Выяснилось, что многие аминокислоты могут быть закодированы несколькими способами. Тот же аланин помимо GCU соответствует кодонам GCC, GCA и GCG. А вот для фенилаланина предусмотрено только два кодона — UUU и UUC. Оставшиеся три кодона обозначают прекращение строительства белковой молекулы: UAA, UAG и UGA.

Учитель подчеркивает, что генетический код универсален. Включение в белковую молекулу аминокислоты метионина, например, осуществляется одним и тем же кодоном AUG для любого живого организма от кишечной палочки, плакучей ивы, дождевого червяка до человека. Этот факт является еще одним доказательством единого происхождения всего живого на Земле.

## VI. Биосинтез белка в живой клетке

В курсе биологии школьники изучают тему «Биосинтез белка», поэтому данный урок является классическим для реализации межпредметных связей и по возможности должен быть интегрированным.

Молекулы ДНК, содержащиеся в ядре клетки, содержат зашифрованную информацию о строении всех белков данного организма. Участок ДНК, ответственный за синтез белка определенного вида, называется **геном**. Полный набор всех генов в организме получил название **геномом**. Впервые полностью расшифровать геном удалось в 1987 г. для бактерии *Escherichia coli*. Он состоял примерно из пяти миллионов пар оснований и содержал около 300 генов. Следовательно, бактерия могла синтезировать 300 различных белковых молекул.

Естественно, ученые начали интенсивные работы по расшифровке генома человека. Решение о финансировании и проведении таких исследований было принято в 1988 г. и было рассчитано на 15 лет. И вот — первое выдающееся открытие XXI в. В начале 2001 г. ученые-генетики из 18 стран, работающие по международной программе «Геном человека», досрочно сообщили о его полной расшифровке! Прогноз о том, что человеческий геном состоит из 100 000 генов, оказался завышенным почти в 2,5 раза. Наш организм может

продуцировать около 35 000–45 000 белков, что немногим более, чем для мухи-дрозофилы или банана. Правда, характерные особенности человека (например, выдающиеся музыкальные способности) кодируются не одним геном, а сочетанием нескольких. Понятно, что число таких комбинаций астрономически велико.

При объяснении процесса биосинтеза белка учителю поможет схема, представленная на рисунке 45. Синтез белка в клетках высших организмов состоит из следующих основных стадий.

1. Информация о структуре белка, закодированная в ДНК, переносится на иРНК.

2. Информационная РНК переносит кодоны, определяющие последовательность аминокислот в белке, от ядра клетки к рибосомам, где осуществляется синтез.

3. Транспортные РНК собирают в цитоплазме клеток аминокислоты и также доставляют их в рибосому.

4. Молекулы тРНК узнают соответствующие кодоны иРНК и связываются с ними с помощью антикодонов. Основание G в антикодоне специфически «узнает» основание C в кодоне (и наоборот), точно так же «узнают» друг друга основания A и U. Поэтому, например, антикодон CGG присоединяется к кодону GCC.

5. После присоединения аминокислот друг к другу транспортная РНК покидает рибосому и отправляется в цитоплазму за новой молекулой аминокислоты.

6. Рибосома катализирует образование белка в клетках. Она представляет собой сложное образование, состоящее из нескольких белковых молекул, связанных с РНК третьего типа – рибосомной (рРНК). Когда в клеточной жидкости рибосома встречает информационную РНК, она движется вдоль нее, как бусинка по цепочке, считывает код и регулирует реакции присоединения аминокислот.

Рибосомы – это своеобразные «фабрики» по производству белковых молекул. Производительность их просто поразительна: для построения полипептида из 350 аминокислот при благоприятных условиях требуется всего около 10 секунд!

## **VII. Генная инженерия и биотехнология**

При подготовке к данному разделу урока учитель может использовать обширный материал, регулярно появляющийся в центральной

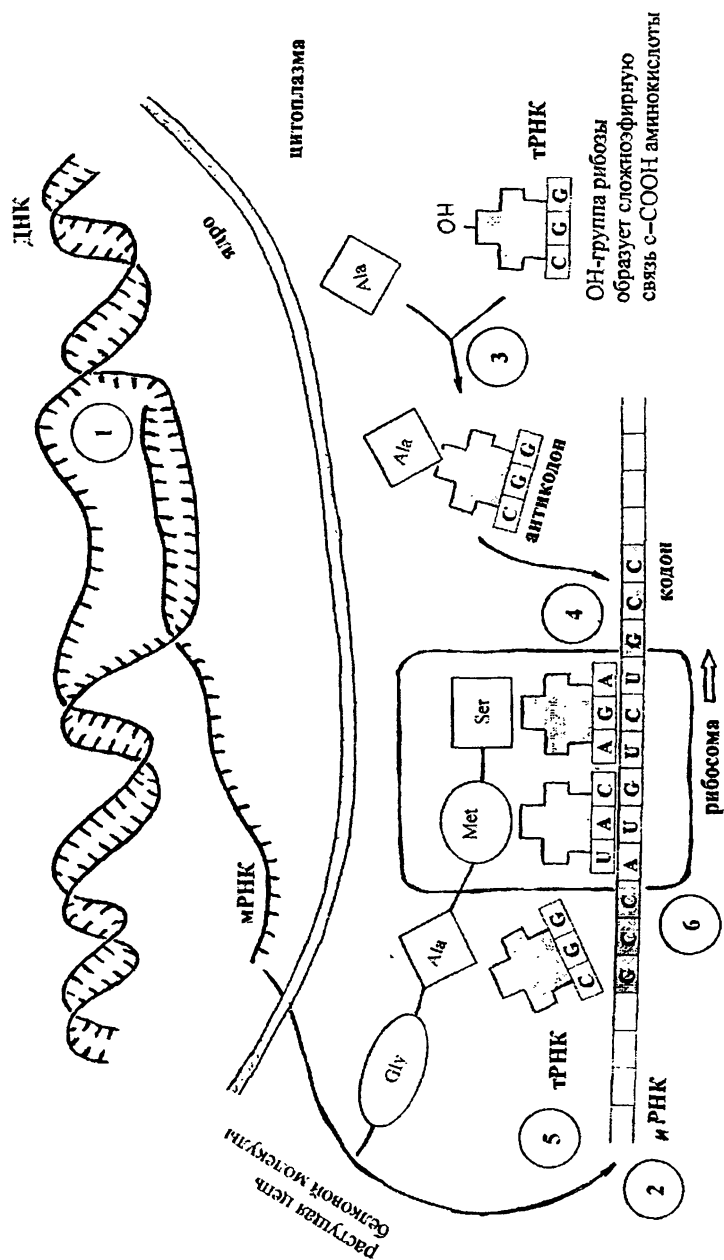


Рис. 45. Схема биосинтеза белка в клетке

периодической печати, а также часть II курса Солтерсовской химии<sup>1</sup>. Поскольку это издание есть далеко не во всех школьных библиотеках, позволим себе близко к оригиналу пересказать соответствующий раздел.

Каждая клетка в организме человека содержит полный набор генов. В том числе в ДНК имеется ген, который отвечает, например, за синтез инсулина (учитель просит ребят вспомнить, что они знают про инсулин). Однако «включается» этот ген только в особых клетках поджелудочной железы, которые продуцируют этот гормон (в так называемых  $\beta$ -клетках островков Лангерганса).

Инсулин – важнейший препарат, используемый для лечения сахарного диабета. Задача искусственного получения этого гормона белковой природы была решена в 80-х гг. XX в.

Первым из предложенных путей получения инсулина был следующий. Предлагалось взять клетки поджелудочной железы, вырастить колонию таких клеток, обеспечить их необходимыми аминокислотами в качестве «строительного материала» построения цепочки инсулина, а затем выделить готовый продукт. К сожалению, этот путь реализовать невозможно: человеческие клетки тогда еще было нельзя вырастить подобным образом.

Однако технология выращивания других, более грубых типов клеток, в особенности клеток бактерий и дрожжей, хорошо разработана. Бактерии используются при получении таких химических веществ, как молочная и лимонная кислоты. Пивовары на протяжении тысячелетий используют дрожжи для превращения сахаров в этанол. Относительно недавно стали производить в биореакторах такие лекарственные вещества, как пенициллин и окситетрациклин, используя плесневые грибки. **Процесс получения различных веществ и продуктов с применением клеток микроорганизмов или ферментов называется биотехнологией.**

В последние годы ученые научились встраивать гены высших организмов, в том числе человека, в клетки бактерий или дрожжей. Эти клетки можно использовать затем для синтеза белков. Подобным образом удалось заставить «работать» ген инсулина. Человеческий

---

<sup>1</sup>Химия и жизнь (Солтерсовская химия). Часть II. Химические новеллы: Пер. с англ. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997 – 437 с., ил.



инсулин был впервые получен с помощью бактерий *E.coli* и стал доступен в 1982 г. Позднее для этой цели были использованы клетки дрожжей, которые больше похожи на клетки человека. На рисунке 46 представлена общая схема получения человеческого инсулина с помощью клеток микроорганизмов.

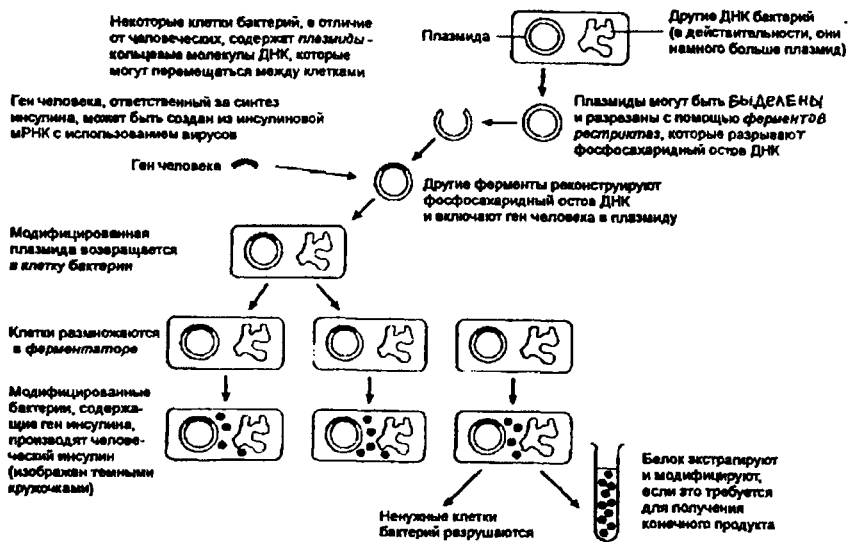


Рис. 46. Схема получения инсулина методом генной инженерии

**Извлечение генов из клеток организмов одного типа и вживление их в клетки организмов другого типа называется генной инженерией, или технологией рекомбинантных ДНК.**

Такие белки, как инсулин, человеческий гормон роста соматотропин и фактор VIII (или коагулирующий фактор — вызывает свертывание крови, применяют при гемофилии), — это продукты генной инженерии. Важнейшее преимущество этих препаратов состоит в том, что они дешевле и чище, чем вещества, полученные традиционным путем. Например, произведенный методом генной инженерии фактор VIII исключает риск заболевания СПИДом, который существует, когда препарат готовят из донорской крови.

Применение и тем более потенциальные возможности генной инженерии простираются гораздо дальше получения медицинских препаратов.

Иммунная система человека защищает его от вирусной инфекции, распознавая слой белка в оболочке вируса. Если методом генной инженерии произвести только этот белок (без опасного содержимого – вируса) и сделать инъекцию, то препарат будет работать как вакцина. Вакцина против гепатита В получена и действует именно таким образом.

Модифицированные бактерии и грибы, которые преобразуют потенциально вредные соединения в безвредные, могут широко использоваться предприятиями и организациями по защите окружающей среды. Составив генетический набор из нескольких бактерий, можно получить, например, новые «нефтепожирающие супермикробы». Бактерии выбраны для этой цели потому, что в их обмене веществ используются разные компоненты сырой нефти. Если приготовить комбинацию из соответствующих генов всех бактерий, то бактерия-носитель этой комбинации сможет разлагать все соединения, содержащиеся в сырой нефти.

Для борьбы с сорняками и вредителями методами генной инженерии используют два подхода. Во-первых, гены, определяющие устойчивость растений к действию пестицидов и гербицидов, трансплантируют в штаммы сельскохозяйственных культур. При обработке полей соответствующими препаратами вредители и сорняки уничтожаются без ущерба для культурных растений. Во-вторых, некоторые растения производят свои собственные пестициды. Гены, отвечающие за продуцирование токсичных для вредных насекомых белков, вводят в клетки томатов или зерновых. Это уменьшает потребность в искусственных пестицидах.

С помощью генной инженерии производят селекцию сельскохозяйственных культур. Гены, ускоряющие фотосинтез или увеличивающие устойчивость к засухе, могут быть встроены в клетки растений с целью сделать эти растения пригодными для выращивания в менее солнечных или более засушливых местностях. Дальнейшее развитие этой технологии может расширить область ее применения, распространив ее на гены, отвечающие, например, за связывание

атмосферного азота, что позволит уменьшить потребность в минеральных удобрениях.

### ***Задание 1***

#### ***1-й уровень***

Массовые доли углерода, водорода и азота в веществе равны соответственно 75,95%, 6,33% и 17,72%. Найдите простейшую формулу вещества.

#### ***2-й уровень***

При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, образовалось 0,75 моль  $\text{CO}_2$ , 0,375 моля воды и 0,075 моля азота. Установите формулу исходного соединения.

### ***Задание 2***

#### ***1-й уровень***

Какие частицы составляют элементарное звено молекулы ДНК: моносахариды, аминокислоты, нуклеотиды или нуклеозиды? Остатки каких молекул входят в состав нуклеозидов и нуклеотидов?

#### ***2-й уровень***

Одна из нитей ДНК имеет следующую последовательность оснований: CCGTAG. Напишите соответствующую последовательность оснований в комплементарной нити ДНК и цепочке иРНК, которая скопирована с вышеуказанной. Учтите, что водородные связи А...Т в ДНК аналогичны взаимодействию А...У между основаниями в ДНК и РНК.

**«АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ  
СОЕДИНЕНИЯ»**

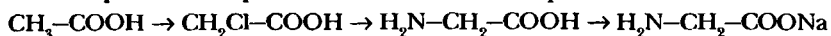
**КОМПЛЕКТ I**

*1-й уровень*

**Вариант I**

1. Классификация и изомерия аминов. Способы получения алифатических и ароматических аминов.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.

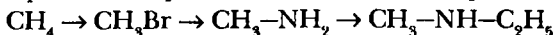


3. При сжигании 46,5 г анилина выделилось 1700 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

**Вариант II**

1. Аминокислоты как амфотерные органические соединения. Взаимодействие аминокислот с органическими и неорганическими реагентами. Биологические функции аминокислот.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.

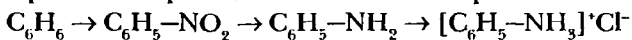


3. Какой объем хлороводородной кислоты с массовой долей HCl 15% ( $\rho=1,07$  г/мл) потребуется для взаимодействия с 18,6 г анилина?

**Вариант III**

1. Строение белков, их химические свойства. Качественные реакции на белки. Биологические функции белков.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.

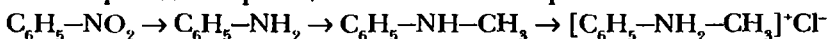


3. Рассчитайте массу соли, образующейся при смешивании 30 г раствора аминокислоты с массовой долей 10% и 15 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 7% ( $\rho=1,08$  г/мл).

#### Вариант IV

1. Нуклеиновые кислоты — носители наследственной информации. Различие в строении и биологических функциях ДНК и РНК. Понятия ген, геном, геновая инженерия, биотехнология.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



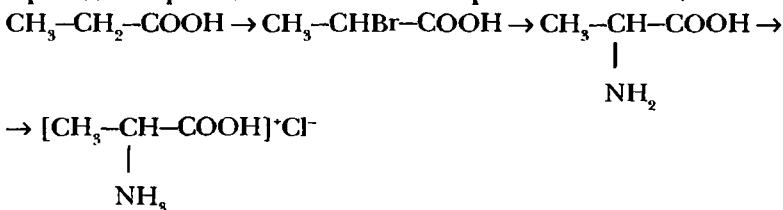
3. Какой объем воздуха (объемная доля кислорода 20%) потребуются для сжигания 200 л этиламина, содержащего в качестве примеси 5% по объему азота.

#### 2-й уровень

#### Вариант I

1. Электронное строение аминогруппы. Амины как органические основания. Зависимость основности аминов от их химического строения.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



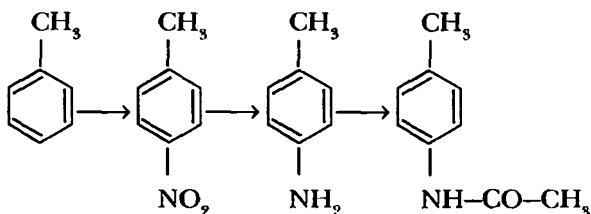
3. При взаимодействии 46,5 г раствора анилина и фенола в бензоле с избытком бромной воды образовалось 122 г осадка. При обра-

ботке такой же массы смеси гидроксидом натрия получили соль массой 11,6 г. Определите массовые доли анилина и фенола в растворе.

### Вариант II

1. Важнейшие свойства аминокислот: амфотерность, реакции этерификации, ацилирования и поликонденсации. Капрон как представитель группы полиамидных синтетических волокон.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.

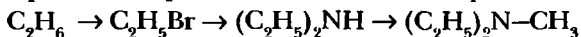


3. Какая масса хлороводорода прореагирует с 10 г вторичного амина, содержащего 61,0% углерода, 15,3% водорода и 23,7% азота?

### Вариант III

1. Пептидная связь. Первичная структура белков. Схема синтеза белков в организме. Синтез белков химическим путем, методами биотехнологии и генной инженерии.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.

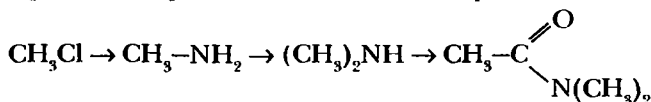


3. Бензол в количестве 5 моль обработали нитрующей смесью, в результате чего с выходом 85% получили мононитропроизводное. Какой объем анилина ( $\rho = 1,02$  г/мл) можно получить восстановлением этого вещества, если выход продукта на стадии восстановления 78%?

### Вариант IV

1. Сравните: а) первичную и вторичную структуру ДНК и белка; б) гидролиз белков и нуклеиновых кислот; в) строение нуклеотидов.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций. Назовите все органические вещества.



3. На взаимодействие с 32,4 г смеси анилина и *n*-толуидина израсходовано 105 мл 10%-ного раствора хлороводородной кислоты ( $\rho=1,042$  г/мл). Рассчитайте массовые доли аминов в смеси.

## КОМПЛЕКТ 2

*1-й уровень*

### Вариант I

I. Массовые доли углерода, водорода и азота в веществе составляют соответственно 65,75%, 15,07% и 19,18%. Вещество имеет формулу

- 1)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$       2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$       3)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$       4)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

II. Изомером *n*-пропиламина не является

- 1) триметиламин      2) метилэтиламин  
3) диметиламин      4) 2-аминопропан

III. Самые сильные основные свойства проявляет

- 1) метиламин      2) анилин  
3) *N*-метиланилин      4) диметиламин

IV. Аланин реагирует с

- 1) этаном      2) серной кислотой  
3) хлоридом натрия      4) формальдегидом

V. При гидролизе белков получают

- 1) аминокислоты      2) моносахариды  
3) полипептиды      4) нуклеотиды

VI. ДНК в живых клетках располагается в

- 1) рибосоме      2) ядре  
3) цитоплазме      4) митохондри





### III. Самые сильные основные свойства проявляет

- 1) аммиак 2) анилин 3) *N,N*-диэтиланилин 4) метиламин

#### IV. Аминоуксусную кислоту можно получить взаимодействием

- 1) бромуксусной кислоты с аммиаком
- 2) уксусной кислоты с аммиаком
- 3) метиламина с оксидом углерода (IV)
- 4) дихлоруксусной кислоты с аммиаком

V. Биуретовой называют качественную реакцию на белки с

- 1) ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в щелочной среде
- 2) азотной кислотой
- 3) гидроксидом натрия
- 4) нингидрином

## VI. В состав РНК в качестве углевода входит

- 1) фруктоза                      2) рибоза  
3) дезоксирибоза            4) глюкоза

### Вариант IV

**I. Массовые доли углерода, водорода и азота в веществе составляют соответственно 61,02%, 15,25% и 23,73%. Вещество имеет формулу:**

- 1)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$       2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$       3)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$       4)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

## II. Реакция среды в водном растворе аланина

- 1) кислая                      2) соленая  
3) щелочная                4) нейтральная

### III. Самые сильные основные свойства проявляет

- 1) диметиламин                      2) метиламин  
3) гидроксид натрия                4) триметиламин

#### IV. Реакция среды в водном растворе фенилаланина

- 1) кислая                      2) нейтральная  
3) соленая                  4) щелочная

V. К какому классу веществ принадлежат белки

- |                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| 1) сложные эфиры       | 2) полинуклеотиды |
| 3) многоатомные спирты | 4) полиамиды      |

VI. При мягком гидролизе ДНК можно получить

- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 1) нуклеотиды   | 2) моносахариды |
| 3) аминокислоты | 4) пептиды      |

2-й уровень

**Вариант I**

I. Массовые доли углерода, водорода и азота в веществе составляют соответственно 77,42%, 7,53% и 15,05%. Вещество имеет формулу

- |                 |                 |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1) $C_6H_5NH_2$ | 2) $C_7H_7NH_2$ | 3) $C_3H_7NH_2$ | 4) $C_4H_9NH_2$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|

II. Оптических изомеров не имеет

- |                |           |
|----------------|-----------|
| 1) фенилаланин | 2) глицин |
| 3) аланин      | 4) валин  |

III. Самые сильные основные свойства проявляет

- |                      |                          |
|----------------------|--------------------------|
| 1) анилин            | 2) <i>n</i> -толуидин    |
| 3) 2,4-диметиланилин | 4) <i>n</i> -нитроанилин |

IV. Получить диметиламин можно взаимодействием

- 1) 1 моль хлорметана с 1 моль аммиака
- 2) метиламина с соляной кислотой
- 3) 2 моль метана с 1 моль аммиака
- 4) метиламина с бромметаном

V. Число изомерных трипептидов, содержащих по одному остатку лейцина, метионина и валина, равно

- |         |            |         |          |
|---------|------------|---------|----------|
| 1) трем | 2) четырем | 3) пяти | 4) шести |
|---------|------------|---------|----------|

VI. Бициклическим азотистым основанием является

- |          |           |            |           |
|----------|-----------|------------|-----------|
| 1) тимин | 2) аденин | 3) цитозин | 4) урацил |
|----------|-----------|------------|-----------|



III. Самые сильные основные свойства проявляет

- |                    |                |
|--------------------|----------------|
| 1) гидроксид калия | 2) глицин      |
| 3) аммиак          | 4) диметиламин |

IV. Сколько из перечисленных веществ могут реагировать с анилином: гидроксид натрия, бромэтан, серная кислота, нитробензол, бромная вода, уксусный ангидрид

- |        |        |           |         |
|--------|--------|-----------|---------|
| 1) два | 2) три | 3) четыре | 4) пять |
|--------|--------|-----------|---------|

V. В состав белков не входит аминокислота

- |                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| 1) аминокислотная          | 2) α-аминопропионовая |
| 3) β-метил-α-аминомасляная | 4) γ-аминомасляная    |

VI. При гидролизе нуклеотида можно получить

- 1) фосфорную кислоту, глюкозу и рибозу
- 2) рибозу, фосфорную кислоту и основание
- 3) основание, рибозу и аминокислоту
- 4) глюкозу, фосфорную кислоту и основание

#### Вариант IV

I. Массовая доля азота в глутамине составляет

- |          |           |           |           |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| 1) 9,59% | 2) 14,61% | 3) 19,18% | 4) 28,77% |
|----------|-----------|-----------|-----------|

II. Число изомерных аминов с общей формулой  $C_7H_9N$ , содержащих бензольное кольцо, равно

- |           |         |         |            |
|-----------|---------|---------|------------|
| 1) одному | 2) двум | 3) трем | 4) четырем |
|-----------|---------|---------|------------|

III. Самые сильные основные свойства проявляет

- |               |              |
|---------------|--------------|
| 1) нитрометан | 2) метиламин |
| 3) аммиак     | 4) анилин    |

IV. Для получения анилина можно использовать реакцию

- 1)  $C_6H_6 + NH_3 \longrightarrow$
- 2)  $C_6H_5Cl + NH_3 \longrightarrow$
- 3)  $C_6H_5NO_2 + NH_3 \longrightarrow$
- 4)  $C_6H_5NO_2 + Fe + HCl \longrightarrow$

V. К веществам белковой природы относится

- |                      |            |
|----------------------|------------|
| 1) инсулин           | 2) крахмал |
| 3) аденозинтрифосфат | 4) капрон  |

VI. Комплементарной не является пара оснований

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| 1) гуанин—цитозин | 2) тимин—аденин   |
| 3) урацил—аденин  | 4) цитозин—урацил |

## ВИТАМИНЫ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Дать общее представление о витаминах, познакомить учащихся с их классификацией, представителями и значением. На основе межпредметных связей с биологией раскрыть важнейшую роль витаминов для здоровья человека, дать понятие об авитаминозах и гиповитаминозах на примере важнейших представителей водо- и жирорастворимых витаминов.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** коллекция витаминных препаратов, аскорбиновая кислота (порошок), рыбий жир, хлороформ, серная кислота (конц.), лакмусовая бумажка, шпатели, стаканчики, часовые стекла, пипетки. Иллюстрации фотографий больных с разными формами авитаминозов, плакаты с формулами отдельных представителей витаминов.

Так как этот материал учащимся знаком из курса биологии, то очевидно, что первая часть занятия – лекция, будет носить синтетический характер, так как учитель регулярно будет варьировать ее с беседой, с обращением к знаниям, полученным учащимися на уроках биологии, к их жизненному опыту. Понятно, что удельный вес такого обращения будет определяться психолого-педагогическими особенностями каждого конкретного класса. Поэтому мы остановимся на материале, который может быть включен в лекцию.

### I. Историческая справка

Начало изучения витаминов было положено русским врачом Н. И. Луниным, который еще в 1888 г. установил, что для нормального роста и развития животного организма кроме белков, жиров, углеводов, воды и минеральных веществ необходимы еще какие-то, пока неизвестные науке вещества, отсутствие которых приводит организм к гибели.

В 1912 г. польский врач и биохимик К. Функ выделил из рисовых отрубей вещество, излечивающее паралич голубей, питавшихся только полированным рисом (бери-бери – так называли это заболева-

ние люди стран Юго-Восточной Азии, где население питается преимущественно одним рисом). Химический анализ выделенного К. Функом вещества показал, что в его состав входит азот. Открытое им вещество Функ назвал **витамином** (от слов «вита» – «жизнь» и «амин» – «содержащий азот»). Правда, потом оказалось, что не все витамины содержат азот, но старое название этих веществ осталось.

В наши дни принято обозначать витамины их химическими названиями: ретинол, тиамин, аскорбиновая кислота, никотинамид, – соответственно витамины А<sub>1</sub>, В<sub>1</sub>, С, РР. Привычные нам буквенные обозначения – это дань традиции.

## II. Виды витаминной недостаточности

Полное отсутствие в организме какого-либо витамина служит причиной авитаминоза – тяжелого заболевания организма. Ребята сами назовут примеры таких авитаминозов, как цинга, рахит, куриная слепота, пеллагра, бери-бери.

Чаще встречаются случаи частичной недостаточности витамина – *гиповитаминозы*, которые проявляются легким недомоганием, быстрой утомляемостью, понижением работоспособности, повышенной раздражимостью, снижением сопротивляемости организма к инфекциям.

Снабжение организма витаминами приобретает особое значение в конце зимы и весной, когда организм истощает свои ресурсы витаминов и значительно снижена «витаминная кладовая» продуктов питания.

Причинами гиповитаминозов могут быть:

- однообразное и, как правило, неполноценное питание;
- ограниченное питание в период религиозных постов;
- повышенная потребность в витаминах в период беременности и кормления, роста организма и т. д.;
- различные заболевания, разрушающие всасывание или усвоение витаминов и др.

Будет верно, если учитель подчеркнет, что вредны обе крайности: как недостаток, так и избыток витаминов. Так, при избыточном потреблении витаминов развивается отравление (интоксикация) организма, получившее название *гипервитаминозов*. Оно очень часто наблюдается у ребят, которые занимаются столь модным сейчас культуризмом – бодибилдингом и нередко неумеренно потребляют пищевые добавки и витамины.

Понятно, что более токсичным действием обладают избыточные дозы жирорастворимых витаминов в силу того, что они способны накапливаться в организме, и менее токсичны избыточные дозы водорастворимых витаминов в силу того, что они легче удаляются организмом через почки.

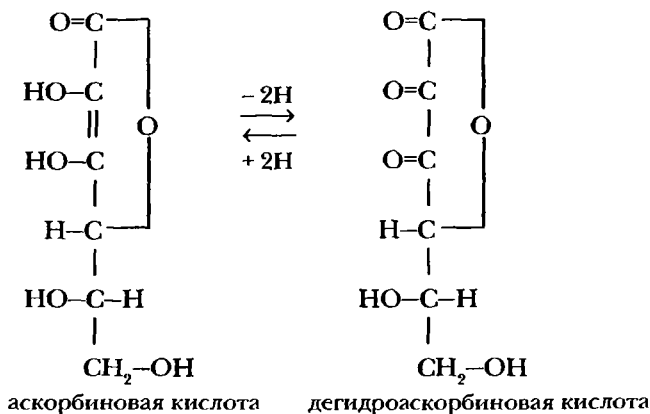
### III. Классификация витаминов

Учитель указывает, что важнейший признак классификации был уже назван – это способность витаминов растворяться в воде или жирах. По этому признаку различают два класса витаминов: 1. *Водорастворимые витамины*: к ним относятся витамины С, РР, группы В и др. 2. *Жирорастворимые витамины*: к ним относятся витамины групп А, Д, Е и К.

### IV. Водорастворимые витамины

Основным источником этого класса витаминов служат овощи и фрукты. Вместе с витаминами, подчеркивает учитель, они содержат также и *фитонциды*, обладающие антисептическим и дезинфицирующим действием (лук, чеснок, антоновские яблоки и др.) и эфирные масла (цитрусовые, пряности, зелень и др.), способствующие санации пищеварительной системы.

Этот класс витаминов мы предлагаем рассмотреть на примере витамина С. Здесь учитель может предложить учащимся решить проблему: проанализировать представленную на плакате формулу аскорбиновой кислоты (первая формула):





Предлагается выполнить лабораторный опыт: растворить немного порошка витамина С (на кончике ножа) в стакане с 5 мл воды и испытать раствор лакмусовой бумажкой. Что можно сказать о растворимости и кислотных свойствах вещества?

Почему вещество называется кислотой, хотя в ее молекуле отсутствует карбоксильная группа?

Если учащиеся затрудняются с ответом, учитель напоминает, что и в молекуле фенола нет карбоксильной группы, но тем не менее он проявляет кислотные свойства из-за большой подвижности атома водорода в гидроксиле и даже называется карболовой кислотой. Аналогично и в молекуле витамина С значительная подвижность водородных атомов у  $C_3$  и  $C_4$  -ОН групп придает ей кислотные свойства. Изучение химической структуры витамина С позволило наладить его синтез из глюкозы.

Аскорбиновая кислота является сильным восстановителем и легко превращается в свою дегидроформу.

Витамин С способствует увеличению сопротивляемости организма к простудным заболеваниям, к различным видам стрессов.

Потребность в этом витамине у мужчин составляет в день от 70 до 95 мг, для женщин — 60–80 мг, для подростков — 60–70 мг. Эта норма возрастает при увеличении физической и нервно-психической нагрузки.

Особенностью витамина С является его быстрая окисляемость: весь витамин в организме может окислиться за 14–16 дней, что доказывает жизненную необходимость его потребления.

Учитель может также подчеркнуть, что длительная термическая обработка овощей и фруктов (варка) или хранение их в воде, варка в открытой посуде или в присутствии следов железа и меди, которые активизируют окисление витамина С, приводит к его разрушению.

Наиболее богаты витамином С такие продукты, как шиповник, зеленый и красный болгарские перцы, черная смородина, цитрусовые, овощи, хвоя и т. д.

Авитаминозом этого витамина является цинга, которая проявляется точечными кровоизлияниями на теле, на внутренних органах, кровоточивостью десен, выпадением зубов, одышкой, болями в области сердца и др.

## V. Жирорастворимые витамины

Учитель просит ребят попытаться назвать отличительные особенности этого класса витаминов, исходя из информации, которую они получили выше. Учащиеся без особого труда называют такие особенности:

- жирорастворимые витамины, что следует из их названия, растворяются в жирах и поэтому усваиваются организмом только в присутствии жиров и желчи;

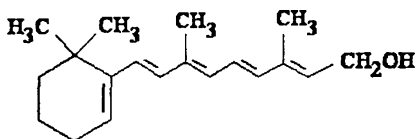
- способны накапливаться в организме при поступлении в больших количествах, что, в свою очередь, может привести к развитию *гипервитаминозов*.

Учитель называет и еще одну такую особенность, как

- наличие нескольких аналогов с близкой структурой и идентичным биологическим действием. Так, у витаминов А и К обнаружено по два аналога, у Е – четыре, а у витамина Д – десять.

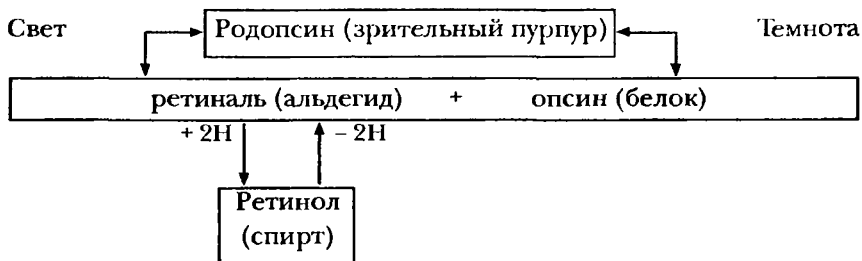
Учитель подчеркивает, что так как эти витамины не растворимы в воде и экстрагируются органическими растворителями, их относят к *липидам*. Жирорастворимые витамины имеют одну общую структурную особенность – их молекулы построены из изопреновых фрагментов – изопреноидных блоков, подобно терпенам и стероидам.

Этот класс витаминов мы предлагаем рассмотреть на примере витамина А. Витамин А – ретинол по своей химической структуре является непредельным циклическим одноатомным спиртом, который легко окисляется в альдегид (ретиаль)



Как было сказано, витамин А существует в виде двух аналогов: А<sub>1</sub> (ретинол-1) и А<sub>2</sub> (ретинол-2). Оба аналога представляют собой спирты, содержащие шестичленный цикл и боковые изопреновые цепи. Недостаток в пище витамина А ведет к нарушению зрения (сумеречное или «куриная слепота»), поражению дыхательных путей (склонность к бронхитам, пневмониям), поражению покровов (сухость кожи, фурункулезы). Участие ретинола в процессе зрения за-

ключается в том, что содержащиеся в сетчатке глаза комплексное соединение — родопсин или зрительный пурпур распадается на составные части: белок (опсин) и альдегид (ретиаль), который восстанавливается в ретинол:



Суточная потребность в витамине А составляет 1,5–2,0 мг.

Он содержится только в продуктах животного происхождения: печени животных и рыб, сливочном масле, сыре, яичном желтке, рыбьем жире.

Растения лишены витамина А, однако они содержат провитамины (предшественники) этого витамина.  $\beta$ -каротины, содержащиеся в моркови, красном перце, зеленых растениях, плодах шиповника и облепихи, абрикосах, представляют собой удвоенную молекулу витамина А. При ее окислительном распаде в животных тканях образуются две молекулы витамина А.

Гипервитаминоз возникает при избыточном потреблении продуктов, богатых витамином А, и накоплении его в печени. У детей гипервитаминоз возникает при передозировке синтетическими препаратами. Признаками его являются похудание, тошнота, рвота, частые переломы костей, кровоизлияния. Поэтому необходим строгий контроль за потреблением этого витамина. Учитель предлагает проделать лабораторный опыт по обнаружению витамина А микрометодом.

На сухое часовое стекло помещают с помощью пипетки одну каплю рыбьего жира, приливают 5 капель хлороформа и 1 каплю концентрированной серной кислоты. Смешивают. Появляется фиолетово-красное окрашивание, которое быстро переходит в бурое.

## VI. Сохранность витаминов в плодовоовощной продукции

Эта часть урока решает проблему, с которой сталкивается каждый, кто имеет приусадебный участок или дачу. Существует мнение, что зимние запасы выращенных на участке или даче лука, чеснока, свежей капусты, картофеля и т. п. теряют запасы содержащихся в них витаминов чуть ли не через 2-3 недели. Так ли это? Оказывается, нет, о чем говорит таблица, составленная по данным специалистов Всероссийского НИИ селекции и семеноводства овощных культур России.

Культура	Основные витамины	Время уборки и закладки на хранение	Оптимальные $t$ и влажность хранения	Предельный срок хранения	Изменения витаминного состава к сроку хранения
Картофель средние и поздние сорта	С, группы В, РР, К	Конец августа—сентябрь (закладка на хранение через 2-3 недели после уборки)	От +2 до +4 °С, 85-95%	Май	Снижение содержания С на 11-13%
Капуста белокочанная (поздние сорта)	С, группы В, РР, каротин (провитамин А)	1-я половина октября	От -1 до +2 °С 90-95%	Май-июль (в зависимости от сорта)	Снижение содержания всех витаминов на 5-6%
Лук репчатый	С, В <sub>1</sub> , В <sub>2</sub> , РР, Е, каротин	Конец июля—начало августа	От +18 до +22 °С, 60-70%	Май	Снижение содержания всех витаминов на 6-7%
Лук-порей	С, В <sub>1</sub> , В <sub>2</sub> , каротин	Вторая половина октября	От -1 до +1 °С, 85%	Февраль-март	Увеличение содержания С на 9-11%, сни-

					жение со- держания остальных на 7–8%
Чеснок	С, Е, РР, ка- ротин	Озимый — ко- нец июля, яро- вой — середина августа	От +18 до +22 °С, 60–70%	Озимый — декабрь— январь , яровой — до сере- дины ав- густа сле- дующего года	Снижение содержа- ния всех ви- таминов на 10–11%
Морковь	С, группы В, Е, К, Р, каро- тин	Середина сен- тября	От +1 до +2 °С, 95%	Март— апрель	Снижение содержа- ния всех витаминов на 10%
Свекла	С, В <sub>1</sub> , В <sub>2</sub> , Р, РР, U, каро- тин	Сентябрь	От +1 до +2 °С, 85–90%	Март— апрель	Снижение содержа- ния всех витаминов крайне нез- начительно (десятые доли про- цента)
Тыква	С, группы В, Е, РР	До первых за- морозков	От +3 до +10 °С, 70–75%	Май (не- которые сорта до 2-3 лет)	Снижение содержа- ния всех витаминов крайне нез- начительно (десятые доли про- цента)

Яблоки	С, В <sub>1</sub> , В <sub>2</sub> , Р, РР, каротин	Конец сентября – начало октября	От +1 до +5 °С, 80–90%	Апрель–май	Снижение содержания витаминов на 15–17%
--------	---	---------------------------------	------------------------	------------	---

Следующую практическую работу в профильных классах можно провести на отдельном занятии, равно как и те работы, которые приведены в учебнике.

В общеобразовательных классах ее можно задать на дом.

### **Практическая работа «Определение витамина С в апельсиновом соке».**

Инструкцию, размноженную на ксероксе, учитель может выдать ребятам заранее.

«Аптечную настойку иода разбавить водой в 40 раз. 20 мл сока разбавить водой до 100 мл и прилить к нему немного крахмального раствора, приготовленного из расчета 1 г крахмала на 200 г воды. После этого к смеси растворов приливать по каплям с помощью пипетки раствор иода. Как только иод полностью окислит всю аскорбиновую кислоту, следующая его капля окрасит раствор в синий цвет. Это означает, что титрование закончено. Чтобы узнать, сколько иода пошло на титрование, заранее нужно определить объем одной капли. Перевести число капель в миллилитры и умножить на 0,88. Для того чтобы узнать объем одной капли, нужно с помощью пипетки проверить, сколько капель содержится в известном объеме раствора иода, например, в 2 мл его».

## ФЕРМЕНТЫ

**ЦЕЛИ УРОКА.** Обобщить знания учащихся об этом классе биологически активных веществ как о биокатализаторах. Сравнить особенности ферментов и неорганических катализаторов. Показать роль ферментов в функционировании живых организмов, а также в промышленности, медицине и повседневной жизни человека.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** пероксид водорода, демонстрационный штатив с пробирками, две чашечки Петри с кусочками сырого мяса и картофеля (первая чашечка) и такими же кусочками, но вареного мяса или картофеля (вторая чашечка), лучинка, спички.

### I. Основные сведения о ферментах

Учитель просит учащихся дать определение ферментов. **Ферменты** – биологические катализаторы белковой природы, ускоряющие химические реакции в живых организмах и вне их.

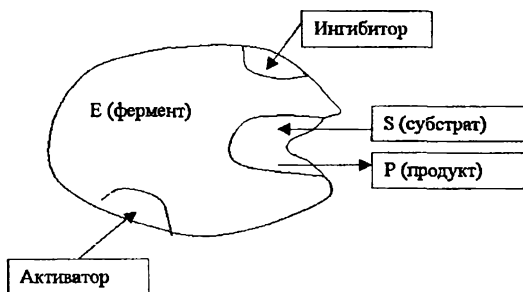
Учитель обращает внимание учащихся на последнюю характеристику ферментов, приведенную в определении. Эта особенность состоит в том, что действие ферментов не связано с клеткой. Это было доказано Дж. Самнером, впервые получившим фермент уреазу в чистом виде.

Кроме него в *ферментологию* или *энзимологию* – учение о ферментах – значительный вклад внесли как отечественные (К. С. Кирхгоф, И. П. Павлов, С. Е. Северин, В. А. Энгельгард и др.), так и зарубежные (Э. Фишер, Дж. Нортрон, А. Спаланцани, М. Дюкло и др.) ученые.

Ферменты обладают уникальными свойствами, которые отличают их от обычных органических катализаторов гомогенного типа. Это, прежде всего, необычно высокая каталитическая активность. Так, добавка незначительной концентрации фермента ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  М) ускоряет превращение субстрата в  $10^8$ – $10^{12}$  раз.

Другое важнейшее свойство ферментов – это селективность (избирательность) их действия в отношении структуры субстрата, типа реакции и условий ее проведения. Селективность определяется способностью фермента превращать только данный тип субстратов в определенных реакциях и условиях.

Превращение субстрата происходит на активном центре фермента. Для многих ферментов, состоящих из субъединиц, характерно наличие регулярного участка, который взаимодействует с веществами, влияющими на активность фермента: активаторами, ингибиторами или инактиваторами.



Важным свойством ферментов, которое необходимо учитывать при их практическом пользовании, является стабильность, то есть их способность сохранять каталитическую активность.

Благодаря высокой специфичности ферментов в организме не воцаряется хаос: каждый фермент выполняет строго отведенные ему функции, не влияя на течение многих десятков и сотен других реакций, происходящих в его окружении.

Удивительную специфичность действия ферментов можно объяснить точным взаимным пространственным соответствием молекул субстрата и связывающего ее участка фермента (он называется активным центром фермента). Эта гипотеза получила название «гипотезы ключа и замка» или гипотезы «руки и перчатки».

Роль ферментов в жизнедеятельности организмов можно показать с помощью схемы:



## **Е (ферменты)**

- Врожденные нарушения обмена
- Взаимопревращения веществ
- Биохимическая революция
- Превращение энергии
- Кинетика реакций
- Биосинтез
- Фармакология
- Коферменты
- Ультраструктура мембран
- Генетический аппарат
- Питание
- Макромолекулы
- Клеточный метаболизм
- Катализ
- Физиологическая регуляция
- Бактериальное брожение

Сейчас известно, что многочисленные заболевания вызываются снижением активности ферментов, а нарушения синтеза одного из них может стать причиной гибели организма. Например, недостаток у детей фермента, превращающего галактозу в глюкозу, вызывает галактоземию, при которой дети отравляются избытком галактозы и погибают в первые месяцы жизни.

С помощью ферментов сейчас расшифровывают сложные структуры белков и нуклеиновых кислот. Так, например, ферменты помогли ученым с триумфом расшифровать геном человека, который, как оказалось, состоит «всего лишь» из 26–30 тысяч генов. Производится клонирование, достигли небывалых успехов биотехнология и геновая инженерия.

Многочисленные отрасли пищевой промышленности — виноделие, хлебопечение, сыроварение, производство чая, спирта и др., основаны на широком применении ферментов.

В медицинской промышленности с помощью ферментов получают различные фармацевтические препараты: витамины, лекарства, антибиотики.

## II. Сравнение ферментов с неорганическими катализаторами

Учитель просит ребят назвать примеры каталитических процессов, известных им из курсов неорганической (железо в синтезе аммиака, оксид ванадия (V) в производстве серной кислоты) и органической (алюмосиликаты в крекинге нефтепродуктов) химии.

Ферменты, являясь биологическими катализаторами, предполагают учащиеся, должны, очевидно, подчиняться всем законам катализа. Учитель соглашается с ними, подкрепляя это умозаключение схемой, отражающей сущность ферментативной реакции:



где E – энзим, S – субстрат, P – продукт реакции, ES – фермент-субстратный комплекс, который в зависимости от условий реакции может расщепляться с образованием продуктов (прямая реакция) или распадаться на исходные вещества (обратная реакция).

Учитель подчеркивает, что об одной особенности ферментов, а именно об их высокой активности уже говорилось. Однако нелишне будет еще раз обратить внимание ребят прямо-таки на «космические» скорости ферментативных реакций. Например, 2 г пепсина (кто-то из ребят обязательно вспомнит из курса биологии 9-го класса, как фермент желудочного сока, который расщепляет белки) способны расщепить за 2 часа 100 кг денатурированного яичного белка, а 1,6 г амилазы – фермента сока поджелудочной железы за сутки гидролизуют 175 кг крахмала.

Ферменты по сравнению с неорганическими катализаторами обладают **строгой избирательностью** – на каждую биохимическую реакцию нужен свой фермент или небольшая группа сходных ферментов. Но десятки неорганических процессов ускоряет, например, такой универсальный катализатор, каким является платина.

Ферменты также в отличие от неорганических катализаторов действуют в небольших интервалах температур и значений pH. Учитель демонстрирует разложение пероксида водорода с помощью кусочков сырого и вареного мяса или картофеля.

Будучи катализаторами процессов в живых организмах, ферменты характеризуются также и тем, что их активность зависит от

пола, возраста и физиологических особенностей организма, что абсолютно не свойственно катализаторам неорганическим.

Обобщение по этой части урока учитель может оформить в виде следующей таблицы.

### Различия между неорганическими катализаторами и ферментами

Признаки различий	Неорганические катализаторы	Ферменты
Химическая природа	Низкомолекулярные вещества, образованные одним или несколькими элементами	Белки – высокомолекулярные полимеры
Селективность	Низкая	Очень высокая
Оптимум pH	Сильнокислая или щелочная	Небольшой физиологический интервал pH среды
Изменение структуры катализатора в ходе реакции	Изменяется незначительно или не изменяется вовсе	Изменяется в значительной степени и восстанавливается в исходную структуру по окончании реакции
Увеличение скорости реакции	В $10^2$ – $10^6$ раз	В $10^8$ – $10^{12}$ раз

### III. Свойства ферментов

Эту часть урока учитель может провести в форме беседы, которую строит исходя из знаний учащихся о белковой природе ферментов. Ученики предлагают следующую классификацию ферментов – их деление на протеины и протеиды. Последние представлены белковой частью (апроферментом) и небелковой (коферментом). Ученики также сами назовут и такие общие для всех белков и, в частности, для ферментов свойства, как:

- способность к растворению в воде и образованию коллоидных растворов;
- амфотерность;
- способность к денатурации и гидролизу;
- протекание цветных реакций (биуретовой и ксантопротеиновой).

Вместе с тем, как можно заключить из всего сказанного ранее, ферменты обладают и некоторыми особыми, присущими только им свойствами. Среди них:

1. *Сочетание высочайшей активности с соблюдением строгого ряда условий:* концентрация фермента, субстрата и коферментов; наличие ингибиторов и активаторов; узкие интервалы температуры и pH среды.

2. *Специфичность действия*, в основе которой лежит строгое соответствие структуры субстрата и активного центра фермента («ключ-замок» или «рука-перчатка»). Степень специфичности у разных ферментов различна. Выделяют ферменты с:

а) *относительной специфичностью*, когда один фермент действует на несколько веществ, имеющих определенный тип связи (например, эстеразы гидролизуют все соединения с простой эфирной связью  $-O-$ , а протеиназы расщепляют вещества с пептидными связями  $-NH-CO-$ ).

б) *абсолютной специфичностью*, когда ферменты катализируют превращение только одного субстрата определенной структуры (например, уреазы расщепляет только мочевины, сахаразы – только сахарозу).

3. *Обратимость действия ферментов*. Ферменты могут катализировать как прямую, так и обратную реакцию в зависимости от определенных условий, т. е. их действие в ряде случаев является обратимым. Например, лактатдегидрогеназа катализирует как распад, так и синтез молочной кислоты. Однако обратимость действия присуща не всем ферментам.

#### **IV. Классификация ферментов и их использование в промышленности**

Этот материал задается учащимся для самостоятельной работы по учебнику при подготовке к семинару.

## V. Химический эксперимент

Эксперимент проводится на заключительном этапе (10 мин) семинарского занятия по двум вариантам: 1-й вариант — первая часть практической работы № 10 «Действие амилазы слюны на крахмал»; 2-й вариант — третья часть практической работы №10 «Действие каталазы на пероксид водорода».

Вторая часть работы «Действие дегидрогеназы на метиленовый синий» в общеобразовательных классах не выполняется из-за недостатка времени. В классах естественно-научного профиля выполняется вся практическая работа на дополнительном уроке.

## ГОРМОНЫ

**ЦЕЛИ УРОКА.** На основе межпредметных связей с курсом биологии дать общее понятие о гормонах как секретах желез внутренней секреции. Познакомить с химической природой гормонов и их значением в регуляции жизнедеятельности организма на основе представлений о гипо- и гиперфункциях отдельных эндокринных желез.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** образцы аптечных препаратов инсулина и адреналина, других гормональных препаратов; растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ; пробирки, спиртовка, спички.

### I. Общее понятие о гормонах

Будет нелишне в начале урока вспомнить, что жизнедеятельность организма регулируется с помощью двух систем: нервной и гуморальной. В последней системе главенствующая роль принадлежит гормонам.

**Гормоны** – это продукты желез внутренней секреции, выделяющиеся непосредственно в кровоток.

Таковыми железами являются надпочечники, гипофиз щитовидная и половые железы и др.

Гормоны — это биологически активные, жизненно необходимые вещества, которые вырабатываются в незначительных количествах, но оказывают на организм очень сильное воздействие.

Учитель предлагает следующую классификацию гормонов, в основу которой положена их химическая природа:

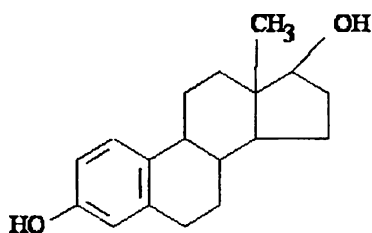
- белковые (инсулин, глюкагон);
- аминокислотные (адреналин, тироксин);
- стероидные (тестостерон, эстрадиол).

### II. Отдельные представители гормонов

Для знакомства со строением и значением гормонов в общеобразовательных классах учителю будет достаточно представить уча-

щимся формулы отдельных представителей гормонов, рассмотреть функциональные группы, входящие в состав их молекул, указать железы внутренней секреции, которые вырабатывают эти гормоны и познакомить учащихся с гипо- и гиперфункциональными нарушениями в жизнедеятельности организма, связанные с выработкой недостатка или избытка того или иного гормона.

Так, группу стероидных гормонов можно рассмотреть на примере эстрадиола (женского полового гормона) и тестостерона (мужского полового гормона):



эстрадиол

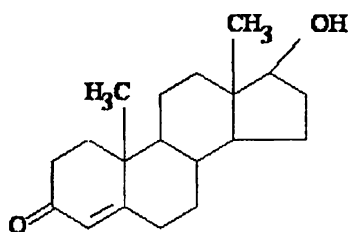
вырабатывается яичниками



регулирует функции половых органов и появление вторичных половых признаков у женщин



гипофункция – убывание отличительных признаков женских особей



тестостерон

вырабатывается семенниками



регулирует функции половых органов и появление вторичных половых признаков у мужчин



гипофункция – убывание отличительных признаков мужских особей

Оба гормона – стероиды. Различия в их строении, как могут убедиться учащиеся, анализируя их формулы, незначительные: в молекуле тестостерона по сравнению с эстрадиолом одна лишняя метильная группа, а в другом положении вместо гидроксильной группы – атом кислорода.

С типичным представителем белковых гормонов учащиеся уже знакомы, это – инсулин. Учитель выясняет, помнят ли ребята, что

инсулин вырабатывается в особых образованиях в ткани поджелудочной железы – в островках Лангерганса. После открытия в 1902 г. русским физиологом Л. В. Соболевым этот гормон получил название от латинского слова *insula* – *остров*. Островки Лангерганса продуцируют и еще один гормон – глюкагон.

Как известно, инсулин регулирует углеводный обмен в организме.

Гипофункция островков Лангерганса поджелудочной железы проявляется в повышении содержания глюкозы в крови, в заболевании *сахарным диабетом*.

Первые упоминания о сахарном диабете историки медицины находят еще в трудах врачей I в. Дальнейшее его изучение показало, что один из главнейших симптомов диабета – выделение больших количеств сахара с мочой, обезвоживание организма. Ткани утрачивают способность усваивать сахар, начинают вместо этого расходовать жиры и белки, наступает потеря веса. При этом окисление жиров сопровождается образованием токсичных продуктов – так называемых кетоновых тел. Истощение и интоксикация приводят в конечном счете к гибели больного.

Инсулин оказался первым белком, для которого англичанин Ф. Сэнджер в 1953 г. установил последовательность чередования аминокислотных остатков и был за это удостоен Нобелевской премии.

Оказалось, что молекула инсулина состоит из двух полипептидных цепей (21 и 30 остатков аминокислот соответственно), соединенных между собой двумя ковалентными связями через боковые радикалы остатков цистеина (дисульфидными мостиками).

На примере инсулина был раскрыт механизм формирования пространственной структуры белков, состоящих из нескольких полипептидных цепей. Первоначально синтезируется одна цепь, включающая в себя оба компонента будущей молекулы, и какие-то соединяющие их участки. Для инсулина эта цепь состоит из 86 остатков – это так называемый проинсулин. Он не обладает гормональной активностью инсулина и для превращения его в инсулин необходимо удалить перемычку, соединяющую две цепи, – пептид из 35 остатков. Это и происходит в островках Лангерганса под действием особых ферментов.

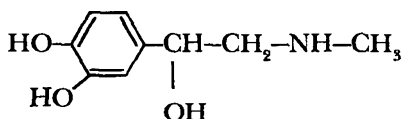


Инсулин оказался первым белком, который удалось синтезировать химическим путем.

И наконец, инсулин оказался также в числе первых фармацевтических препаратов, промышленный способ выпуска которых был освоен с помощью методов генной инженерии.

*Гиперфункция* островков Лангерганса поджелудочной железы заключается в возможном возникновении шока.

Аминокислотные гормоны мы предлагаем рассмотреть на столь часто встречающемся в текстах современных молодежных песен гормоне **адреналине** — производном фенилаланина:



Этот гормон вырабатывается в надпочечниках. Его основные функции: повышает кровяное давление, учащает ритм сердечных сокращений, повышает содержание глюкозы в крови.

Действие гипофункции надпочечников: понижение кровяного давления, понижение содержания глюкозы в крови, уменьшение времени свертываемости крови.

*Гиперфункция*: сокращение капилляров, повышение содержания глюкозы в крови.

### III. Эксперимент на основе аптечных препаратов гормонов

Здесь учитель может предложить или лабораторную работу, или провести демонстрационный эксперимент по обнаружению фенольного фрагмента в молекуле адреналина в результате взаимодействия аптечного препарата этого гормона с раствором  $\text{FeCl}_3$  — образуется сложное комплексное соединение зеленого цвета.

Для того чтобы показать белковую природу другого аптечного препарата — гормона инсулина учитель может предложить учащимся проделать цветные реакции на белок (при недостатке препарата можно ограничиться демонстрацией).

В профильных классах знакомство с гормонами проводится более детально в объеме сведений параграфа учебника. При выполнении практикума, который проводится на отдельном занятии, учащиеся проводят эксперимент по адреналину на предмет обнаружения

## ГОРМОНЫ

в его составе различных функциональных групп, испытывают растворимость его в различных средах. Для инсулина все учащиеся обязательно проводят цветные реакции на белок.

## ЛЕКАРСТВА

**ЦЕЛИ УРОКА.** Познакомить учащихся с химиотерапией, используя межпредметные связи с биологией. Рассмотреть химическую природу, механизм действия и безопасные способы применения некоторых лекарственных препаратов (сульфамидов, антибиотиков, аспирина). Научить ребят анализировать строение молекул лекарственных препаратов и предсказывать на основе этого анализа химические свойства их.

**ОБОРУДОВАНИЕ:** аптечные упаковки представителей различных групп лекарственных препаратов (сульфамидных, антибиотиков, различных форм аспирина).

### **I. Общие понятия о лекарственных веществах**

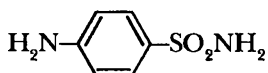
В начале урока учитель может предоставить слово отдельным ученикам для краткого сообщения – исторического очерка о возникновении и развитии применения лекарственных средств в борьбе с болезнями (5 мин), которое старшеклассники готовят заранее, используя материал учебника и другую литературу. Своеобразным эпиграфом к этой части урока может служить высказывание основоположника медицинской химии (иатрохимии) Парацельса: «Явления жизнедеятельности организма как больного так и здорового, можно понять, лишь рассматривая и оценивая происходящие в нем химические процессы, а излечения можно достичь с помощью химических средств».

А вот своеобразным обобщением по подготовленным учащимися материалам может стать сформулированный русским ученым Д. Л. Романовским в 1891 г. общий химиотерапевтический принцип, т. е. принцип лечения различных заболеваний химическими препаратами. Идеальным лекарством Д. Л. Романовский считал «вещество, которое при введении в заболевший организм окажет наименьший

вред последнему и вызовет наибольшие деструктивные изменения в поражающем агенте».

Затем учитель подчеркивает, что развитие представлений о том, что многие болезни вызываются различными микроорганизмами, позволили создать целый арсенал антибактериальных и химиопрепаратов. Начало ему было положено немецким терапевтом и бактериологом П. Эрлихом, который впервые «химически прицелился» в возбудителя страшнейшего венерического заболевания — сифилиса, создав препарат *сальвафан*, что в переводе с латинского означает *салют мышьяку*.

Начало эры химиотерапии бактериальных инфекций связана с открытием антибактериальных свойств у довольно простого по химической структуре органического соединения – амида сульфаниловой кислоты — стрептоцида:

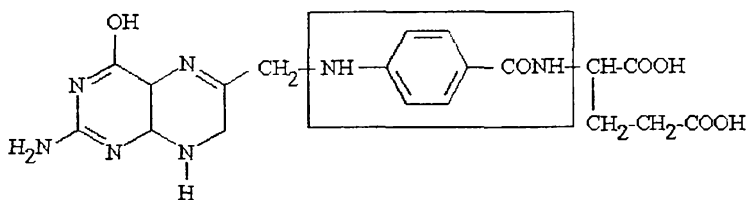


Сенсационное для 1936 г. сообщение немецкого ученого Г. Домгака о том, что молекула стрептоцида убивает бактерии и способны излечивать такие тяжелые инфекционные заболевания, как менингит, пневмонию, скарлатину, явилось мощным стимулом для развития работ по созданию сульфамидных препаратов.

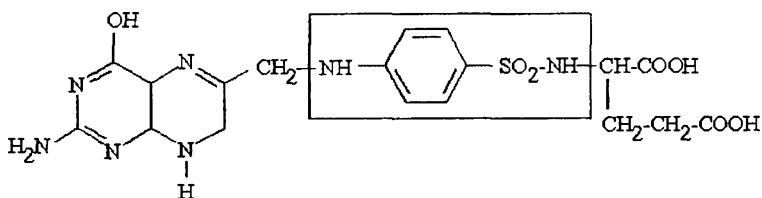
## II. Сульфамиды

Бактериальная активность стрептоцида состоит в том, что он ингибирует рост и жизнедеятельность микроорганизмов и приводит в конце концов к их гибели. Это связано с тем, что вместо синтеза необходимой бактериям дигидрофолиевой кислоты сульфамиды конкурентно включаются в синтез «ложной» дигидрофолиевой кислоты, которая и уничтожает безвредные микробы.

Учитель может представить в профильных классах той и другой кислоты и попросить учащихся найти различия в строении этих веществ:



дигидрофолиевая кислота



«ложная» дигидрофолиевая кислота

Наиболее эффективные представители сульфамидов, такие, как сульфален, сульфодиметоксин, сульфаметоксазол и др., сохранили свое значение и в наше время. Например, последний из названных, а именно сульфаметоксазол входит в состав широко известного современного бинарного препарата бисептола.

### III. Антибиотики

Важнейшим этапом в развитии химиотерапии явилось открытие и создание антибиотиков. Учитель спрашивает, что известно учащимся об этой группе лекарств, и обобщает, что в настоящее время вряд ли можно встретить человека, не слышавшего об антибиотиках. Они радикально изменили возможности медицины, которую сегодня нельзя представить себе без этого класса препаратов.

В 1928 г. английский микробиолог А. Флеминг отметил способность нитчатого гриба зеленой плесени *Penicillium notatum* вызывать гибель стафилококков (учитель просит ребят вспомнить особенности строения этой зеленой плесени из курса ботаники).

Дальнейшая совместная работа А. Флеминга с Х. Флори, Е. Чейном и Е.Абрахом привела к выделению в чистом виде первого антибиотика — пенициллина. За пенициллином последовало получение стреп-

томицина, тетрациклинов, эритромицинов и др. В 60-е гг. появились вначале полусинтетические, а затем и синтетические антибиотики.

**Сейчас под антибиотиками понимают небелковые тела изначально природного происхождения, обладающие антимикробными свойствами.**

Антибиотики, продуцируемые растениями, называются *фитонцидами* (учитель просит ребят назвать известные им фитонцидные растения).

Исследование химической структуры пенициллина заняло более 5 лет, и лишь в 1945 г. методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что основу скелета этой молекулы составляет пятичленный тиазольный цикл, соединенный с четырехчленным циклическим амидом —  $\beta$ -лактамом. Впоследствии химики научились выделять  $\beta$ -лактамные бициклы и ацилировать их, получая все более активные антибиотики.

И в самом деле, получаемые сейчас синтетические пенициллины (например, ампициллин) и особенно цефалоспорины третьего поколения (цефотоксин, например) представляют собой важнейшую группу антибиотиков.

В настоящее время в медицине используют несколько десятков антибиотиков разных групп:

- $\beta$ -лактамы (пенициллины, цефалоспорины);
- макролиды (эритромицин, олеандомицин);
- аминогликозиды (гентамицин, амикацин);
- тетрациклины;
- линкосамиды (линкомицин);
- гликопептиды (ванкомицин);
- амфениколы (левомецетин);
- антигрибковые (нистатин) и др.

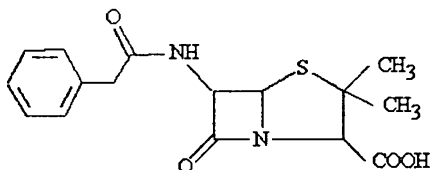
По *механизму действия* антибиотики делят на:

- бактерицидные (убивающие микробы —  $\beta$ -лактамные, аминогликозиды, полимиксины);
- бактериостатические (лишающие микробы способности делиться — тетрациклины, макролиды).

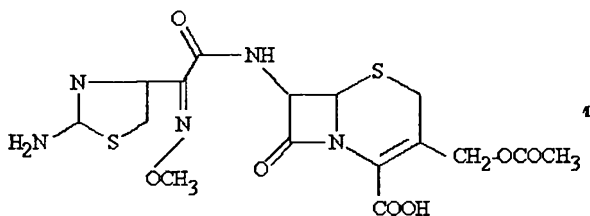
По *спектру действия* различают антибиотики:

- широкого спектра действия (тетрациклины, цефалоспорины);
- узкого спектра действия.

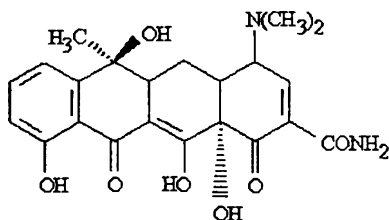
Первые нередко вызывают гибель полезных бактерий кишечной флоры – *дисбактериоз*, поэтому их применение должно проводиться с профилактикой этого последствия и под строгим контролем врача.



пенициллин



1



н

*Механизм действия* антибиотиков заключается в том, что они вызывают у бактерий:

- нарушение синтеза клеточной стенки (пенициллины, цефалоспорины);
- нарушение синтеза белка (тетрациклины);
- повреждение цитоплазматической мембраны (полимиксины, грамицидин);
- нарушение синтеза нуклеиновых кислот (рифамицины, противоопухолевые антибиотики).

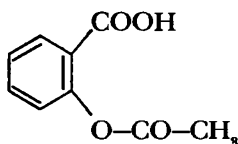
#### IV. Аспирин

Этот препарат в качестве объекта на урок выбран нами не случайно:

- он широко используется в медицине, о чем красноречиво говорит его мировое производство десятками тысяч тонн в год;
- он позволяет рассмотреть полифункциональность групп атомов, то есть химическую природу;
- он наиболее известен учащимся и наиболее рекламируем средствами массовой информации.

Учитель может сделать небольшое сообщение примерно такого содержания.

Издавна при лихорадке люди использовали кору ивы, из которой в 1827 г. был выделен гликозид салицин, ставший источником получения салициловой кислоты, а с 1899 г. в медицинскую практику вошел аспирин – ацетилсалициловая кислота:



Учитель просит ребят назвать функциональные группы, предложить пути их экспериментального обнаружения, предсказать растворимость аспирина в различных средах (например, в воде, спирте, щелочном растворе).

Аспирин относится к группе нестероидных противовоспалительных средств, куда, например, включают и такие известные препараты, как ортофен, индометацин, бутадиион. К другой группе – стероидным противовоспалительным средствам – относятся препараты коры надпочечников (гидрокартизон, преднизалон). Учитель просит учащихся вспомнить, к какому классу биологически активных веществ относятся эти препараты.

Лекарственные средства обеих обладают триединым действием: противовоспалительным, жаропонижающим и несколько менее выраженным обезболивающим эффектами.

В настоящее время аспирин рекомендуется для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний, так как он оказывает и антитром-



бическое действие – предупреждает образование тромбов, которые могут нарушить кровоснабжение органа (ишемия) или закупорить кровеносный сосуд (эмболия).

Аспирин широко используется при лечении ревматических заболеваний, головной и зубной боли, мигрени, невралгиях и т.д.

Вместе с тем бактериальное применение аспирина может иметь и негативные последствия – образование язв желудка и токсическое влияние на почки.

## **V. Химический практикум**

В общеобразовательных классах он проводится на заключительном этапе второго урока в виде небольшой практической работы (10–15 мин) по инструкции учебника к практической работе № 11 только для аспирина и парацетамола. Эту же часть работы учащиеся могут проделать и во время лекции в качестве лабораторных опытов. Кроме них в общеобразовательных классах можно провести и следующую лабораторную работу по обнаружению аспирина:

«Разотрите таблетку аспирина, поместите порошок в пробирку и прокипятите его с раствором карбоната натрия. Добавьте разбавленный раствор соляной кислоты и смесь нагрейте. Что наблюдаете?» (Ощущается запах уксусной кислоты.)

Для профильных классов можно предложить другую работу по обнаружению аспирина:

«В фарфоровой чашечке смешайте растертые порошки сульфата бериллия  $\text{BeSO}_4$  (осторожно, яд!) и гидроксида натрия. Разотрите таблетку аспирина в ступке и добавьте его в приготовленную ранее смесь. Хорошо перемешайте. Смесь окрасится в желто-оранжевый цвет, так как гидроксид бериллия и аспирин образуют сложное комплексное соединение с яркой окраской».

Среди всех форм, предлагаемых Министерством образования Российской Федерации для итоговой проверки знаний учащихся, каковой является переводной или выпускной экзамен по химии, мы отдаем предпочтение экзамену по билетам. Другие формы проведения экзаменов — защита рефератов, тестирование или собеседование — нами включаются в основную форму — в экзамен по билетам.

При этом мы стремимся к максимальной реализации учащими своего демократического права на выбор. Как известно, в обучении химии это право реализуют родители и учащиеся, когда выбирают себе профиль или тип школы: гуманитарный, естественный или физико-математический; обычную школу, школу-гимназию, школу с углубленным изучением ряда предметов и т. д.

Учителя, преподающие химию, выбирают себе тот курс из федерального списка учебно-методических комплектов, который наиболее соответствует профилю и статусу школы, а также методическим предпочтениям самого учителя. При этом они могут разработать и собственный курс, который, как любой федеральный, должен отвечать требованиям государственного стандарта химического образования.

Свое право на выбор учащиеся реализуют, когда они выбирают экзамен по химии в выпускном классе (9-м или 11-м) дополнительно к обязательным выпускным экзаменам федерального, регионального и школьного списка.

На этом возможности претворения в жизнь своего права на выбор у учащихся в процессе школьного обучения химии, как правило, исчерпываются.

Как расширить эти возможности? Как провести итоговую проверку знаний учащихся по предмету с минимальной нервной нагрузкой и с максимальным соответствием предпочтениям самих школьников, особенностями их индивидуального развития? Как сделать экзамен по химии не источником нервных стрессов или испытанием на прочность характера, а комфортным во всех отношениях итого-

вым смотром знаний, своеобразным праздником демонстрации школьниками своих достижений в обучении химии?

Полностью соответствуя традициям проведения экзамена в русской школе, мы предпочитаем и переводной, и выпускной экзамен по предмету проводить по билетам.

Однако предлагаемая нами структура билета позволяет подключить к определению его содержания и самих учащихся.

Так разработанные нами билеты состоят из заданий 2-х уровней:

*1-й, базисный уровень*, — содержит теоретические вопросы, соответствующие требованиям государственного стандарта химического образования: основные понятия, законы и теории химии; строение, свойства, получение и применение важнейших химических веществ; роль химии и химических знаний в природе, обществе и познании.

Как правило, задания этого уровня включают в себя один вопрос в переводных (8-м и 10-м) и 9-м классах, и 1-2 вопроса в 11-м классе.

*2-й, надстроечный уровень*, включает в себя один вопрос, форму которого выбирает сам экзаменуемый. Он заказывает его себе, сообщаясь своим желаниям и возможностям. Мы предлагаем на выбор учащимся задания четырех видов:

- тестовое задание;
- химический эксперимент;
- теоретическое задание на практическое применение знаний (дать характеристику химической реакции; рассмотреть условия смещения равновесия обратимого процесса; записать уравнение и охарактеризовать окислительно-восстановительный процесс; сравнить вещества или процессы; записать уравнения химических реакций для «цепочек превращений» и т. д.);
- расчетная задача.

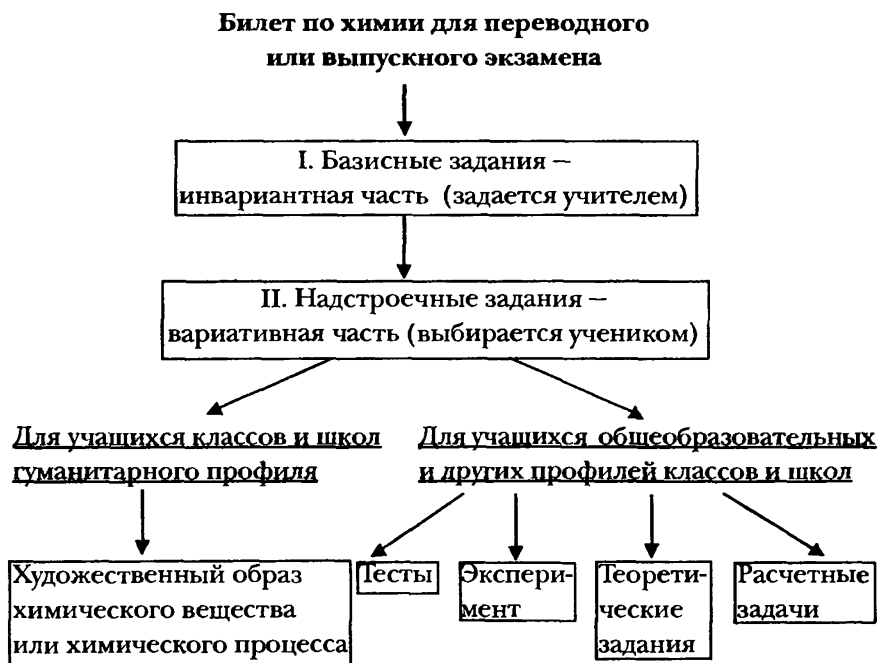
Для учащихся классов гуманитарного профиля задание этого уровня скорее напоминает по форме требование к реферату или творческой работе и звучит для всех примерно одинаково:

«Художественный образ вещества или химического процесса».

Оно предполагает обязательное требование: завершить работу словарем использованных в работе химических понятий или терминов (7–10) с расшифровкой их. А вот конкретное вещество или конкретную химическую реакцию и художественную форму (рассказ,

сказка, стихотворение или поэма и т. п.) изложения наиболее характерных особенностей выбранного для литературной обработки химического героя — это право выбора самого ученика. Понятно, что подобное литературное творение готовится учащимися, как и любой реферат, заранее и с помощью консультаций учителем химии и русского языка и литературы.

Предлагаемая структура билетов может быть отражена с помощью следующей схемы:



Для усиления гуманистического характера проводимого экзамена по химии мы предлагаем и особый прием повышения интереса учащихся к экзамену: не только реализацию их права на выбор при определении второй части билетного задания, но и права на выигрыш для первой части билетов. Что это право и как оно реализуется на экзамене? Очевидно, что не случайно экзамен очень часто называют «лотереей»: кроме выигрыша — редкой удачи вытянуть хорошо подготовленный билет, на экзамене очень часто проявляется закон

«падающего бутерброда» («маслом вниз»), когда нередко вытягивается наименее подготовленный билет. Чтобы компенсировать шансы экзаменуемого ученика на удачу и неудачу, мы предлагаем включить в список билетов и 1-2 «счастливых билета». Эти билеты имеют продолжающуюся нумерацию, но вместо заданий содержат такую желанную для всех учеников формулировку: «Счастливый случай».

Это означает, что учащийся имеет право отвечать на любой, какой он только пожелает, билет, за исключением тех билетов, которые были вытянуты до него другими экзаменующимися. Это правило распространяется только на 1-ую часть билета. Вторую же «счастливчик», как и все ученики, заказывает себе по форме, а содержание теста, задачи, эксперимента или теоретического задания он вытягивает из соответствующих стопочек приготовленных учителем заданий.

### **Примерные вопросы инвариантной части билетов переводных экзаменов по химии в 10 классе (общеобразовательный профиль)**

#### **Билет 1**

Основные положения теории химического строения органических соединений А. М. Бутлерова. Основные направления развития этой теории.

Изомерия органических соединений и ее виды.

Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений на примере одного из них (по выбору экзаменуемого)

#### **Билет 2**

Типы химических реакций в органической химии: реакции присоединения, отщепления, замещения и изомеризации. Разновидности их: реакции гидрирования, гидрогалогенирования, галогенирования, гидратации; реакции полимеризации и поликонденсации; реакции дегидрирования, дегидратации, крекинга; реакции гидролиза, этерификации.

#### **Билет 3**

Классификация органических соединений по строению углеродного скелета: ациклические (алканы, алкены, алкадиены, алкины); карбоциклические (циклоалканы арены) и гетероциклические;

классификация органических соединений по функциональным группам: спирты, фенолы, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры, амины.

Гетерофункциональные органические соединения: углеводы, аминокислоты, белки.

**Билет 4**

Алканы: их гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Строение, свойства и применение алканов.

**Билет 5**

Алкены: их гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Строение, свойства и применение алкенов. Получение этилена.

**Билет 6**

Алкены на примере ацетилен. Строение молекул, получение, свойства и применение ацетилен.

**Билет 7**

Диены. Особенности строения и свойств сопряженных диенов. Каучуки.

**Билет 8**

Арены на примере бензола. Строение молекулы, получение, свойства и применение бензола.

**Билет 9**

Природные источники углеводородов. Природный и попутный нефтяные газы: их состав, применение и основные направления переработки.

Нефть, ее состав и переработка. Сравнения теоретического и каталитического крекингов.

**Билет 10**

Предельные одноатомные спирты, их гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Межмолекулярная водородная связь и физические свойства спиртов. Химические свойства алканов. Получе-

ние и применения эталона и метанола. Правила безопасности при работе с метанолом.

Опасность алкоголизма, способы его предупреждения и борьба с ним.

**Билет 11**

Фенол: строение молекулы и свойства.

Взаимное влияние атомов в молекуле фенола. Получение и применение фенола.

**Билет 12**

Альдегиды: гомологический ряд, изомерия и номенклатура. Строение и свойства альдегидов.

Получение и применение формальдегида и ацетальдегида.

**Билет 13**

Предельные одноосновные карбоновые кислоты: гомологический ряд, изомерия и номенклатура.

Межмолекулярная водородная связь и физические свойства этих кислот. Строение и свойства кислот.

Получение и применение муравьиной и уксусной кислот.

**Билет 14**

Сложные эфиры: строение, свойства, получение и применение.

Жиры, как сложные эфиры. Классификация жиров, их свойства и пути промышленной переработки. Способы замены жиров в технике непищевым сырьем.

**Билет 15**

Углеводы, их классификация и представители моно-, ди- и полисахаридов.

Сравнение крахмала и целлюлозы.

**Билет 16**

Гексозы на примере глюкозы и фруктозы. Глюкоза, как альдегидоспирт, ее строение, свойства и биологическая роль. Применение глюкозы.

**Билет 17**

Амины, как органические основания на примере метиламина. Анимин, его строение и свойства. Взаимное влияние атомов в молекуле анилина. Его получение и применение.

**Билет 18**

Аминокислоты, как органические амфотерные соединения. Их строение, свойства и биологическая роль. Получение и применение аминокислот.

**Билет 19**

Белки, их строение, свойства и биологическая роль.

**Билет 20**

Полимеры: их классификация и основные способы получения. Важнейшие представители пластмасс и волокон.

**Билет 21**

Генетическая связь между классами органических соединений.

**Билет 22**

Характеристика одного из типов биологически активных соединений (по выбору учащегося): классификация, представители, биологическая роль, полифункциональность соединений, гипо- и гиперфункции их.

**Примерные задания вариативной части переводных экзаменов  
в 10 классе (общеобразовательный профиль)**

**Теоретические задания, требующие практического применения знаний**

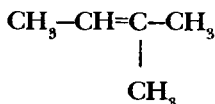
1. Сравните этан, этилен и ацетилен по строению и свойствам.
2. Сравните этиловый спирт, уксусный альдегид и уксусную кислоту по строению и свойствам.
3. Сравните аммиак, метиламин и анилин по строению и свойствам.
4. Сравните этилен и бетадиен-1,3 по строению и свойствам.



5. Сравните уксусную, моно-, ди- и трихлоруксусные кислоты по строению и свойствам.

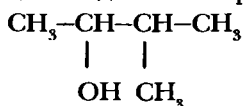
6. Запишите структурные формулы всех возможных изомеров состава  $C_6H_{14}$  и дать им названия.

7. Запишите структурные формулы двух изомеров и двух гомологов для соединения с формулой:



Дайте название всем веществам.

8. Запишите структурные формулы двух изомеров и двух гомологов для соединения с формулой:



Дайте название всем веществам.

9. Дайте характеристику реакции получения ацетилена карбидным способом по всем известным вам признакам классификаций химических реакций.

10. Дайте характеристику реакции этерификации по всем известным вам признакам классификаций химических реакций и предложить условия смещение этой реакции вправо.

11. Запишите уравнение реакций, с помощью которых возможно получение уксусно-этилового эфира из этана.

### Химический эксперимент

1. Получите, соберите и распознайте этилен.

2. Прodelайте реакции, характеризующие свойства формалина.

3. Прodelайте реакции, характеризующие свойства уксусной кислоты.

4. Прodelайте реакции, характеризующие свойства этилового спирта.

5. Прodelайте реакции, характеризующие свойства глюкозы.

6. Распознайте с помощью характерных реакций каждое из двух веществ, выданных в виде растворов: глицерин и глюкозу.

7. Распознайте с помощью характерных реакций каждое из двух веществ, выданных в виде растворов: формалин и глюкозу.

8. Распознайте с помощью характерных реакций каждое из двух веществ: минеральное и растительное масла.

9. Распознайте выданный образец волокон.

10. Распознайте выданный образец пластмассы.

### Расчетные задачи

1. Какой объем воздуха потребуется для сжигания  $250 \text{ м}^3$  этана (н. у.)?

2. Какова масса 95%-ного раствора этанола необходима для получения 5,6 л этилена (н. у.)?

3. При взаимодействии 6,9 г предельного одноатомного спирта с натрием было получено 1,68 л водорода (н. у.). Выведите формулу спирта.

4. При взаимодействии 600 г 30%-ного раствора предельной одноосновной карбоновой кислоты с цинком было получено 33,6 л водорода (н. у.). Какова формула кислоты?

5. При гидролизе 320 кг карбида кальция, содержащего 20% примесей, было получено 67,2  $\text{м}^3$  ацетилен. Найдите выход продукта реакции от теоретически возможного в объемных процентах.

6. Выведите молекулярную формулу алкена, если относительная плотность его по воздуху равна 2. Запишите структурные формулы всех изомеров и дайте им названия.

7. Какой объем водорода (н. у.) образуется при взаимодействии спирта, полученного гидротацией 33,6 л этилена, с необходимым количеством натрия?

8. Массовая доля углерода в углеводороде составляет 85,7%, а относительная плотность его по воздуху равна 49. Выведите формулу углеводорода.

9. Выведите формулу органического вещества, если известно что при сжигании 14 г его образуется 44 г углекислого газа, а относительная плотность его по водороду равна 42.

### Тесты

Для 10–12 тестовых заданий можно использовать в качестве источника книгу Габриелян О. С., Остроумов И. Г. «Химия 10 класс. Методическое пособие» — М.: Дрофа, 2001 г.

**ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ ИНВАРИАНТНОЙ ЧАСТИ  
БИЛЕТОВ ЭКЗАМЕНА ПО ХИМИИ В 10 КЛАССАХ  
(ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЙ ПРОФИЛЬ)**

**Билет 1**

Особенности строения и свойств органических веществ. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова. Изомерия и ее виды. Электронные эффекты в органической химии (индуктивный и мезомерный). Взаимное влияние атомов в молекулах органических веществ на примере конкретного соединения.

**Билет 2**

Классификация органических веществ по структуре углеродного скелета, наличию кратных связей и природе функциональных групп. Номенклатура ИЮПАК и ее использование для названия органических веществ различных классов.

**Билет 3**

Классификация химических реакций и реакционных частиц в органической химии. Способы разрыва связей в органических веществах. Типы реакционных частиц (электрофильные, нуклеофильные, радикальные), понятие о механизме химических реакций.

**Билет 4**

Предельные углеводороды (алканы). Электронное и пространственное строение молекулы метана,  $sp^3$ -гибридизация. Гомологический ряд алканов, изомерия и номенклатура. Природные источники предельных углеводородов, промышленные и лабораторные способы их получения.

### **Билет 5**

Физические и химические свойства предельных углеводородов. Реакции замещения, окисления, дегидрирования, ароматизации. Реакции, приводящие к разрушению углеродной цепи: пиролиз, крекинг, изомеризация. Промышленная переработка нефти, природного и попутного нефтяного газа. Применение предельных углеводородов.

### **Билет 6**

Этиленовые углеводороды (алкены). Электронное и пространственное строение этилена,  $sp^2$ -гибридизация. Гомологический ряд алкенов, изомерия и номенклатура. Промышленные и лабораторные способы получения этиленовых углеводородов. Физические и химические свойства олефинов, их использование в промышленности.

### **Билет 7**

Особенности строения и химических свойств сопряженных диеновых углеводородов. Реакции 1,2- и 1,4-присоединения. Реакции полимеризации этиленовых и диеновых углеводородов. Важнейшие полимеры: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол. Природный и синтетические каучуки. Сополимеризация. Резина.

### **Билет 8**

Ацетиленовые углеводороды (алкины). Электронное и пространственное строение ацетилена,  $sp$ -гибридизация. Гомологический ряд алкинов, изомерия и номенклатура. Получение ацетилена карбидным методом и пиролизом углеводородного сырья. Физические и химические свойства алкинов, их применение.

### **Билет 9**

Понятие циклоалканов. Изомерия и номенклатура циклопарафинов. Особенности строения и химических свойств в зависимости от размера цикла, сравнение циклоалканов с предельными и этиленовыми углеводородами.

### **Билет 10**

Ароматические углеводороды (арены). Электронное и пространственное строение бензола, понятие ароматичности. Физиче-

ские свойства арен. Реакции по ароматическому циклу и углеводородному радикалу. Реакции электрофильного замещения, как основное свойство арен. Взаимное влияние атомов в молекуле на примере толуола.

### **Билет 11**

Строение, классификация, изомерия и номенклатура спиртов. Анализ физических и химических свойств спиртов на основании их электронного строения (водородная связь, реакции с разрывом О—Н и С—О связи). Важнейшие представители одноатомных спиртов: метанол и этанол, их физиологическое действие. Применение спиртов.

### **Билет 12**

Особенности строения и химических свойств многоатомных спиртов. Получение этиленгликоля и глицерина. Качественная реакция на многоатомные спирты. Реакции поликонденсации, получение и свойства полиэтилентерефталата. Понятие о синтетических волокнах на примере лавсана.

### **Билет 13**

Гомологический ряд одноатомных фенолов. Промышленное получение фенола, его физические свойства. Химические свойства фенола, как следствие взаимного влияния атомов в молекуле. Кислотные свойства и специфика реакций электрофильного замещения. Поликонденсация фенола и формальдегида. Применение фенола и его аналогов.

### **Билет 14**

Понятие о карбонильных соединениях. Получение альдегидов и кетонов реакциями окисления, гидратации, пиролиза. Полярность карбонильной группы, ее влияние на физические и химические свойства карбонильных соединений. Альдегиды и кетоны в природе и промышленности.

### **Билет 15**

Понятие и классификация карбоновых кислот. Электронное строение карбоксильной группы. Получение и физические свойства

карбоновых кислот. Общие химические свойства: кислотность, образование функциональных производных. Особенности химических свойств непредельных, ароматических, дикарбоновых кислот.

### **Билет 16**

Сложные эфиры как производные карбоновых кислот. Реакция этерификации и иные способы получения эфиров. Жиры, их строение и свойства. Гидрирование растительных масел, омыление жиров. Жиры в природе и жизни человека. Мыла и синтетические моющие средства.

### **Билет 17**

Понятие углеводов, их классификация, распространение и роль в природе. Особенности строения моно-, олиго- и полисахаридов. Изменение физических и химических свойств углеводов с увеличением молекулярной массы.

### **Билет 18**

Моносахариды как полифункциональные соединения. Строение важнейших моносахаридов: глюкозы, фруктозы, рибозы и дезоксирибозы. Кольчато-цепная таутомерия на примере глюкозы, проекционные и перспективные формулы. Химические реакции глюкозы как альдегида и многоатомного спирта. Брожение глюкозы.

### **Билет 19**

Сахароза — важнейший представитель дисахаридов. Кислотный и ферментативный гидролиз сахарозы. Полисахариды. Сравнение строения, физических и химических свойств крахмала и целлюлозы. Получение сложных эфиров целлюлозы, понятие об искусственных волокнах. Биологическая роль полисахаридов.

### **Билет 20**

Классификация, изомерия и номенклатура аминов. Электронное строение аминов, обуславливающее их основные свойства. Получение аминов реакцией алкилирования и восстановлением нитросо-

единений. Различие в химических свойствах алифатических и ароматических аминов. Понятие о диаминах. Полиамидные синтетические материалы на примере нейлона.

### **Билет 21**

Аминокислоты, их классификация и номенклатура. Изомерия положения функциональной группы и оптическая изомерия. Особенности строения природных аминокислот. Анализ химических свойств аминокислот: основные, кислотные, специфические. Полиамидные синтетические материалы на примере капрона. Применение и биологическая функция аминокислот.

### **Билет 22**

Понятие пептидов и пептидная связь. Строение полипептидов и белков, их биологическое значение. Химические свойства белков. Белки как необходимый компонент пищи, проблема белкового голодания и пути ее решения.

### **Билет 23**

Понятие о гетероциклических соединениях. Строение пиррола, пиридина и пиримидина. Ароматический характер азотистых гетероциклов, их кислотно-основные свойства.

### **Билет 24**

Нуклеотиды и нуклеиновые кислоты. Различия в строении и биологических функциях рибонуклеиновых и дезоксирибонуклеиновых кислот. Принцип комплементарности в строении ДНК, различные типы РНК. Общие представления о геноме. Генная инженерия и биотехнология. Трансгенные растения и животные.

### **Билет 25**

Понятие о витаминах, их классификация. Группы витаминов (А, В, С), их основная биологическая функция, нахождение в различных продуктах питания. Проблема гиповитаминоза, авитаминоза, гипервитаминоза.

**Билет 26**

Ферменты как биологические катализаторы, их классификация. Важнейшие особенности ферментов: специфичность и активность. Влияние различных факторов на активность ферментов. Понятие о коферментах.

**Билет 27**

Понятие о гормонах и их биологические функции. Классификация гормонов, характерные свойства. Гормоны как полифункциональные соединения (с помощью плаката «Химическое строение важнейших гормонов» указать функциональные группы в адреналине, тестостероне, эстрадиоле, вазопрессине и т.п.). Инсулин и проблема сахарного диабета.

**Билет 28**

Синтетические лекарственные препараты, их классификация. Важнейшие группы лекарств: антипиретики (на примере аспирина), анальгетики (амидопирина), антибиотики (пенициллинового ряда, сульфаниламиды) — с помощью плаката «Химическое строение некоторых лекарственных препаратов»). Решение проблемы наркотической зависимости — важнейшая задача XXI века.

**Билет 29**

Счастливый случай.

**Билет 30**

Счастливый случай.

**Примерные вопросы вариантной части билетов экзамена  
по химии в 10 классах химического профиля**

**Химический эксперимент**

1. С помощью индикаторной бумаги распознайте растворы стеарата натрия, глицина и щавелевой кислоты. Объясните полученные результаты.



2. Получите ацетилен, докажите неопределенный характер этого углеводорода. Напишите уравнения проведенных реакций.

3. С помощью медной проволоки и горелки различите пропанол-1 и гексан. Напишите уравнения проведенных реакций.

4. При помощи раствора бихромата калия в серной кислоте распознайте бутанол-1, бутанол-2 и 2-метилпропанол-2. Объясните полученные результаты.

5. При помощи сульфата меди (II) и гидроксида натрия различите водные растворы глицерина, глюкозы, формальдегида и щавелевой кислоты.

6. С помощью качественной реакции найдите среди 4-х водных растворов органических веществ насыщенный раствор фенола.

7. Докажите наличие крахмала в хлебе, пшеничной муке, макаронных изделиях, картофеле. Расскажите, как получают крахмал из картофеля в домашних условиях.

8. С помощью реакции «серебряного зеркала» продемонстрируйте специфические свойства муравьиной кислоты. Напишите уравнение реакции и расставить коэффициенты методом электронного баланса.

9. С помощью реактивов, имеющихся на лотке (растворы индикатора, гидроксида натрия, сульфата меди (II), карбонат кальция, металлургический цинк), продемонстрируйте кислотные свойства уксусной кислоты. Написать уравнения проведенных реакций.

10. Осуществите практически цепочку превращений:



Напишите уравнения проведенных реакций.

11. Докажите, что сахароза является невосстанавливающим углеводом, а продукты ее кислотного гидролиза проявляют восстановительные свойства.

12. С помощью спичек различите три нити: шерстяную, капроновую и хлопковую. Как классифицируют волокна по способу их получения?

13. Докажите наличие фенольного гидроксила в продукте гидролиза аспирин. Напишите уравнение реакции гидролиза аспирин (ацетилсалициловой кислоты).

14. С помощью химической реакции различите растительное и минеральное масло. Напишите уравнение реакции триолеата глицерина с бромной водой.

15. Докажите наличие глюкозы во фруктовых соках и отсутствие ее во «фруктовом» газированном напитке.

### Расчетные задачи

1. Сколько кубических метров воздуха, содержащего 21% кислорода, потребуется для сжигания  $2 \text{ м}^3$  природного газа (условия нормальные)? Объемные доли метана, этана, пропана и азота в природном газе равны соответственно 75%, 15%, 6% и 4%.

2. Расплав хлорида натрия массой 234 г подвергли электролизу. Полученный хлор использовали для хлорирования 22,4 л метана (н.у.). Какой продукт при этом получится и какова его масса?

3. Для полного сгорания 30 л смеси метана и этилена потребовалось 70 л кислорода. Объемы всех газов измерялись в одинаковых условиях. Сколько литров каждого газа было в смеси?

4. При взрыве смеси, состоящей из 1 объема газообразного углеводорода и 2,5 объемов кислорода, образовалось 2 объема оксида углерода (IV) и 1 объем водяного пара. Какова структурная формула углеводорода?

5. При сжигании 2,12 г вещества выделилось 7,04 г оксида углерода (IV) и 1,80 г воды. Масса 1 л паров этого вещества при нормальных условиях составляет 4,73 г. Определите состав вещества и напишите структурные формулы всех его изомеров.

6. Некоторый спирт подвергли окислению, при этом образовалась одноосновная карбоновая кислота. При сжигании 13,2 г этой кислоты получили углекислый газ, для полной нейтрализации которого потребовалось 192 мл раствора гидроксида калия с массовой долей 28% (плотность 1,25 г/мл). Установите формулу исходного спирта.

7. Бензол массой 390 г обработали смесью концентрированных серной и азотной кислот, причем выход продукта реакции составил 75% от теоретического. Продукт реакции восстановили железными стружками в хлороводородной кислоте, выход этой реакции составил 80%. Назовите конечный продукт и определите его массу.

8. Найти массу глюкозы, которая была подвергнута спиртовому брожению, если при этом выделилось столько же углекислого газа, сколько его образуется при сгорании 80 мл метанола (плотность 0,80 г/мл), причем реакция горения протекает количественно, а выход каждого из продуктов реакции брожения составляет 90%.

9. В этиловом спирте, полученном перегонкой, массовая доля этанола составляет 96%, остальное — вода. Для получения абсолютного (полностью обезвоженного) спирта к нему для связывания воды добавляют оксид кальция, а затем снова перегоняют. Сколько граммов оксида кальция потребуется для обезвоживания 450 мл 96%-ного этилового спирта (плотность 0,80 г/мл), если CaO берется в двукратном избытке?

10. Какие массы натрия и этилового спирта потребуются для приготовления 400 г спиртового раствора этилата натрия с массовой долей  $C_2H_5ONa$  8,5%?

11. Какой объем аммиака потребуется для превращения бромуксусной кислоты массой 27,8 г в глицин, если потеря аммиака составляет 5%?

12. Сколько граммов метилформиата можно получить из спирта массой 40 г с массовой долей 96% и кислоты массой 60 г с массовой долей 40%, если выход продукта реакции составляет 90% от теоретического?

13. Какую массу раствора уксусной кислоты с массовой долей 85% можно получить при окислении 2 т уксусного альдегида?

14. Установить молекулярную формулу аскорбиновой кислоты, если при сгорании 1 моль ее образуется 6 моль оксида углерода (IV) и 4 моль воды, а молярная масса этой кислоты равна 176 г/моль.

15. При нагревании предельного одноатомного спирта А с концентрированной бромоводородной кислотой образуется соединение Б, массовая доля брома в котором составляет 58,4%. Определить строение веществ А и Б, если известно, что при дегидратации спирта А основным продуктом реакции является непредельный углеводород симметричного строения.

### Теоретические задания, требующие практического применения знаний

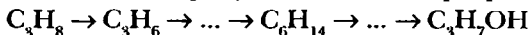
1. Натриевую соль 2,3-диметилпентановой кислоты прокалили с избытком гидроксида натрия. Напишите уравнение реакции,

структурную формулу выделяющегося углеводорода и структурные формулы всех его изомеров. Назовите вещества по международной номенклатуре.

2. Геометрическая изомерия алкенов и циклоалканов: понятие, примеры. Какие углеводороды имеют *цис-транс*-изомеры: пропен, пентен-2, 2-метилбутен-2, метилциклобутан, 1,2-диметилциклопентан? Изобразите их структурные формулы.

3. В чем проявляется взаимное влияние атомов в молекуле фенола? Сравните кислотные свойства фенола и этанола. Напишите уравнения реакций фенола с гидроксидом калия, бромэтаном (1 моль, в присутствии катализатора), бромной водой и азотной кислотой. Назовите продукты реакций.

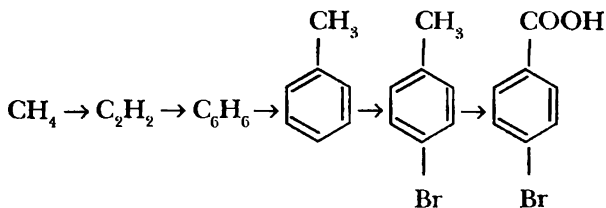
4. Заполнить пропуски в цепочке превращений:



Напишите структурную формулу образующегося гексана и назовите его по международной номенклатуре.

5. Напишите реакции получения перечисленных алкенов дегидратацией соответствующих спиртов и дегидрогалогенированием галогеналканов: а) бутен-1; б) 2,3-диметилбутен-2; в) 3-метилпентен-1. Какой тип реакции используется в данных методах получения алкенов?

6. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений. При необходимости укажите условия проведения реакций.



Укажите тип каждой из пяти реакций.

7. Расположите в ряд по мере усиления основных свойств следующие вещества: анилин, гидроксид калия, аммиак, метиламин, *n*-нитроанилин. В чем проявляются основные свойства метиламина?

8. Какие реакции называются реакциями гидролиза? Какие из перечисленных веществ могут гидролизаться: этилен, карбид каль-

ция, пропаналь, метилформиат, глюкоза, глицилаланин, крахмал. Напишите уравнения соответствующих реакций.

9. В чем проявляются амфотерные свойства аминокислот? Что происходит с аминокислотами при растворении в воде? Написать уравнения реакций фенилаланина с гидроксидом калия, серной кислотой, метиловым спиртом, глицином. Сколько изомерных дипептидов может получиться в последнем случае?

10. Молекула жира содержит остатки трех различных кислот. Молекула трипептида состоит из остатков трех различных аминокислот. Сколько изомерных молекул существует в том и другом случае? Почему?

11. Найдите соответствие между типом реакции и конкретным превращением:

<u>Тип реакции</u>	<u>Превращение</u>
А. Изомеризация	1. Пропанол-1 → пропаналь
Б. Алкилирование	2. Масляная кислота → метилбутират
В. Окисление	3. Нитробензол → анилин
Г. Этерификация	4. Бутан → 2-метилпропан
Д. Гидролиз	5. Хлорэтан → этилен
Е. Элиминирование	6. Бензол → этилбензол
Ж. Гидратация	7. Аланилаланин → аланин
З. Восстановление	8. Ацетилен → этаналь

12. Укажите реагент, который необходим для осуществления следующих превращений:

А. 1,4-диметилбензол в 1,4-бензолдикарбоновую кислоту.

Б. 1-бромпропана в пропен.

В. Бензола в бензолсульфокислоту.

Г. Хлорбензола в фенол.

Д. Оксида углерода (II) в формиат натрия.

Напишите уравнения реакций В и Д.

13. Понятие асимметрического атома углерода и оптической изомерии. Какие из перечисленных веществ могут существовать в виде двух оптических изомеров: 2,3-диметилпентан, бутанол-2, глицин, аланин, дихлоруксусная кислота? Изобразите структурные формулы оптических изомеров аланина.

14. Расположите в порядке усиления кислотных свойств следующие вещества: а) стеариновая кислота, б) пропанол-2, в) дихлоруксусная кислота, г) хлорная кислота, д) вода. Напишите уравнение реакции между веществами б) и в) в данном перечне. Как на практике смещают равновесие реакции этерификации вправо?

15. Напишите уравнения реакций Вюрца, с помощью которых можно получить следующие алканы: *n*-октан, 2,5-диметилгексан, 2,3-диметилбутан.

### Нестандартные задания (тесты)

При выборе данного вопроса на экзамене учащемуся предлагается описание синтеза одного из веществ. Задача экзаменуемого — определить, получение какого вещества приведено, написать уравнения всех протекающих реакций.

1. В колбу Вюрца, снабженную термометром и нисходящим холодильником с алонжем и приемником, наливают изопропиловый спирт, добавляют воду и при охлаждении концентрированную серную кислоту. Смесь охлаждают, добавляют порциями мелко растертый бромид калия и нагревают. В приемник, содержащий охлажденную воду, опускаются тяжелые маслянистые капли вещества, которое называется

- а) диизопропиловый простой эфир;
- б) 1-хлорпропан;
- в) 2-хлорпропан;
- г) пропен.

2. В толстостенный цилиндр (автоклав) помещают раствор бензола в уксусной кислоте, добавляют мелкоизмельченный оксид платины (II) и герметически закрывают. При комнатной температуре в цилиндре создают давление водорода 2-3 атм. и встряхивают устройство в течение 2 ч. По окончании реакции автоклав разбирают, катализатор отфильтровывают, смесь нейтрализуют водным раствором гидроксида натрия. Жидкость разделяется на два слоя. Органический слой представляет собой

- а) *n*-гексан;
- б) фенилуксусную кислоту;
- в) толуол;
- г) циклогексан.

3. В пробирку помещают одну гранулу олова, 5 капель хлороводородной кислоты и одну каплю нитробензола. Смесь тщательно взбалтывают и слегка нагревают на пламени горелки. Реакцию пре-

крашают после исчезновения горькоминдального запаха нитробензола. Смесь охлаждают и по каплям добавляют раствор щелочи до слабощелочной реакции на индикатор. Продуктом реакции является:

- |                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| а) анилин;                | б) фенол;             |
| в) <i>n</i> -нитроанилин; | г) бензойная кислота. |

4. В пробирку помещают этиловый спирт и постепенно при взбалтывании и охлаждении добавляют уксусный ангидрид. Через 15 минут к смеси добавляют равный объем воды (для разложения уксусного ангидрида) и осторожно нейтрализуют раствором гидроксида натрия. Интенсивный приятный запах принадлежит продукту реакции, который называется

- а) уксусная кислота;
- б) этилацетат;
- в) диэтиловый простой эфир;
- г) уксусный альдегид.

5. В коническую колбу наливают раствор нитрата серебра и небольшими порциями добавляют раствор аммиака в воде. Образующийся вначале серый осадок при дальнейшем добавлении аммиака полностью растворяется. Через полученный раствор пропускают газ, полученный взаимодействием кусочков карбида кальция с водой. Образуется обильный серый осадок, который отделяют фильтрованием и сушат на воздухе. Получают

- |                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| а) оксид серебра;      | б) ацетат серебра; |
| в) ацетиленид серебра; | г) карбид серебра. |

**ПРИМЕРНОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ  
УРОКОВ ПО ХИМИИ, X КЛАСС  
(ВАРИАНТЫ: 2 И 4 ЧАСА В НЕДЕЛЮ)**

Примерное тематическое планирование учебного материала является составной частью методического комплекта, включающего программу курса органической химии для 10-го класса, учебник «Химия 10», данную настольную книгу учителя химии (10 класс), сборник тестов и задач «Изучаем химию в 10 классе».

Тематическое планирование, как и материал учебника, отражает дифференцированный подход к обучению химии на двух уровнях. В колонке 1 таблицы приводится число часов по темам для учащихся общеобразовательных классов (ОК), в колонке 2 – для учащихся классов естественно-научного профиля и химико-биологического направления (ПК – профильные классы). На изучение органической химии в классах первого типа отводится 68 часов, в профильных классах – 136 часов, из них соответственно 2 и 9 часов – резервное время, которое может быть использовано на обобщение материала по всему курсу.

В колонке 4 содержание дополнительного материала для профильных классов выделено курсивом. Пятая колонка содержит перечень демонстраций и демонстрационного эксперимента (обозначены буквой «Д»), а также лабораторных опытов (буква «Л»). В последней колонке приведены ссылки на соответствующие параграфы и номера вопросов и заданий по учебнику «Химия 10» авторов О. С. Габриеляна, Ф. Н. Маскаева, С. Ю. Пономарева, В. И. Теренина под ред. В. И. Теренина (издательство «Дрофа», 2001 г.).

Данное планирование является ориентировочным, каждый учитель вправе самостоятельно планировать обучение в соответствии со своими методическими предпочтениями и особенностями организации учебного процесса в конкретном классе.



**ПРИМЕРНОЕ ТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ  
УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА ПО ХИМИИ  
ДЛЯ X КЛАССА**

Тема урока Часы: ОК, ПК	Изучаемые вопросы	Эксперимент Задания на дом по учебнику
<b>Введение</b>		
Предмет органической химии. Место и роль органической химии в системе наук о природе. 1, 2	Предмет органической химии. Особенности строения и свойств органических соединений. Значение и роль органической химии в системе естественных наук и в жизни общества. <i>Краткий очерк истории развития органической химии.</i>	Д. Коллекция органических веществ, материалов и изделий из них §1, упр. 1-7
Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова. 1, 2	Основные положения теории строения А. М. Бутлерова. Химическое строение и свойства органических веществ. Изомерия на примере бутана и изобутана. <i>Предпосылки создания теории строения: работы предшественников (теория радикалов и теория типов), работы А. Кекуле и Э. Франкланда, участие в съезде врачей и естествоиспытателей в г. Шпейере.</i>	Д. 1. Модели молекул $\text{CH}_4$ и $\text{CH}_3\text{OH}$ ; $\text{C}_2\text{H}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ и $\text{C}_6\text{H}_6$ ; <i>n</i> -бутана и изобутана. 2. Взаимодействие натрия с этанолом и отсутствие взаимодействия с диэтиловым эфиром. 3. Коллекция полимеров, природных и синтетических каучуков, лекар-

Строение атома  
углерода.  
1, 2

Электронное облако и орбиталь, их формы: s и p.  
Электронные и электронно-графические формулы атома углерода в нормальном и возбужденном состояниях.  
Ковалентная химическая связь и ее разновидности:  $\sigma$ - и  $\pi$ . Образование молекул  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ .  
Водородная связь.  
Образование ионов  $NH_4^+$  и  $H_3O^+$

*Сравнение обменного и донорно-акцепторного механизмов образования ковалентной связи.*

Валентные состояния атома углерода.  
1, 2

Первое валентное состояние —  $sp^3$ -гибридизация — на примере молекул метана и других алканов. Второе валентное состояние —  $sp^2$ -гибридизация — на примере молекулы этилена. Третье валентное состояние —  $sp$ -гибридизация — на примере молекулы ацетилен.  
Геометрия молекул этих веществ и характеристика видов ковалентной связи в них.

*Модель Гиллести для объяснения взаимного отталкивания гибридных орбиталей и их рас-*

ственных препаратов, красителей.

§2, упр. 1–7

Д. Шаростержневые и объемные модели молекул  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$

§3, упр. 1–5

Д. 1. Шаростержневые и объемные модели  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ .

2. Модель отталкивания гибридных орбиталей с помощью воздушных шаров

§4, упр. 1–4

*положения в пространстве с  
минимумом энергии.*

## Тема 1. Строение и классификация органических соединений

Классификация органических соединений. 2, 4	Классификация органических соединений по строению углеродного скелета: ациклические (алканы, алкены, алкины, алкадиены), карбоциклические (циклоалканы и арены) и гетероциклические. Классификация органических соединений по функциональным группам: спирты, фенолы, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры.	Д. Образцы представителей различных классов органических соединений и их модели §5, упр. 1–5
Основы номенклатуры органических соединений. 1, 2	Номенклатура ИЮПАК и тривиальная. Принципы образования названий органических соединений по ИЮПАК замещения, родоначальной структуры, старшинства характеристических групп, алфавитный порядок. <i>Рациональная номенклатура как предшественница номенклатуры ИЮПАК.</i>	§6, упр 1,2
Изомерия в органической химии и ее виды. 1, 2	Структурная изомерия и ее виды: изомерия «углеродного скелета», изомерия положения (кратной связи и функциональной группы),	Д. Шаростержневые модели молекул. §7, упр. 1, 2 (устно), упр. 3–7 (письм.)

межклассовая изомерия.  
*Пространственная изомерия и ее виды: геометрическая и оптическая. Биологическое значение оптической изомерии. Отражение особенностей строения молекул геометрических и оптических изомеров в их названиях*

Обобщение и систематизация знаний по строению и классификации органических соединений.	Краткие (до 5 мин) сообщения учащихся по основным вопросам темы, решение задач на вывод формул органических соединений, составление моделей молекул, выполнение тестов.	Л. Изготовление моделей молекул веществ – представителей различных классов органических соединений
2, 4	Подготовка к контрольной работе.	
Контрольная работа № 1.	Учет и контроль знаний по теме: «Строение и классификация органических соединений»	
1, 1		

## Тема 2. Химические реакции в органической химии

Типы химических реакций в органической химии. Реакции присоединения и замещения.	Понятие о реакциях замещения. Галогенирование алканов и аренов, щелочной гидролиз галогеналканов. Понятие о реакциях присоединения. Гидрирование, гидрогалогенирование, галогенирование. Реакции полимеризации и поликонденсации	Д. 1. Взрыв смеси метана с хлором. 2. Обесцвечивание бромной воды этиленом и ацетиленом. 3. Получение фенолоформальдегидной смолы и полимера.
1, 2		§8, упр. 1, 2

<p>Реакции отщепления и изомеризации.</p> <p>1, 2</p>	<p>Понятие о реакциях отщепления (элиминирования) Дегидрирование алканов. Дегидратация спиртов. Дегидрохлорирование на примере галогеналканов. Понятие о крекинге алканов и деполимеризации полимеров. Реакции изомеризации</p>	<p>Д. 1. Деполимеризация полиэтилена.</p> <p>2. Получение этилена и этанола.</p> <p>3. Крекинг керосина.</p> <p>§8, упр. 3, 4</p>
<p>Реакционные частицы в органической химии. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений.</p> <p>–, 2</p>	<p><i>Гомолитический и гетеролитический разрыв ковалентной химической связи; образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Понятие о нуклеофиле и электрофиле. Классификация реакций по типу реагирующих (нуклеофильные и электрофильные) частиц и принципу изменения состава молекулы. Взаимное влияние атомов в молекулах органических веществ. Индуктивный и мезомерный эффекты. Правило Марковникова.</i></p>	<p>Д. 1. Взрыв гремучего газа.</p> <p>2. Горение метана или пропан-бутановой смеси (из газовой зажигалки).</p> <p>3. Взрыв смеси метана или пропан-бутановой смеси с кислородом (воздухом).</p> <p>§9</p>
<p>Обобщение и систематизация знаний о типах химических реакций и видах реагирующих частиц.</p> <p>1, 2</p>	<p>Решение задач и упражнений, выполнение тестов.</p>	

### Тема 3. Углеводороды

<p>Природные источники углеводородов. Нефть природный газ, каменный уголь.</p> <p>1, 2</p>	<p>Понятие углеводородов. Природные источники углеводородов. Нефть и ее промышленная переработка. Фракционная перегонка, термический и каталитический крекинг. Природный газ, его состав и практическое использование. Каменный уголь. Коксование каменного угля. <i>Происхождение природных источников углеводородов. Риформинг, алкилирование, ароматизация нефтепродуктов. Экологические аспекты добычи, переработки и использования полезных ископаемых.</i></p>	<p>Д. 1. Коллекция «Природные источники углеводородов».</p> <p>2. Сравнение процессов горения нефти и природного газа.</p> <p>3. Образование нефтяной пленки на поверхности воды.</p> <p>4. Каталитический крекинг парафина. §10, упр. 1–11 (устно)</p>
<p>Алканы. Строение, номенклатура, получение и физические свойства</p> <p>1, 2</p>	<p>Гомологический ряд и общая формула алканов. Строение молекулы метана и других алканов. Изомерия алканов. Физические свойства алканов. Алканы в природе. Промышленные способы получения: крекинг алканов, фракционная перегонка нефти. <i>Лабораторные способы получения алканов: синтез Вюрца, де-</i></p>	<p>Д. 1. Растворение парафина в бензине и испарение растворителя из смеси.</p> <p>2. Плавление парафина и его отношение к воде (растворение, сравнение плотностей, смачивание).</p> <p>3. Разделение смеси бензин—вода</p>

*карбоксимирование солей карбоновых кислот, гидролиз  $Al_4C_3$ .*

с помощью делительной воронки.

4. Получение  $CH_4$  из  $CH_3COONa$  и  $NaOH$ .

5. Модели молекул алканов – шаростержневые и объемные.

Л. Изготовление парафинированной бумаги, испытание ее свойств – отношение к воде и жирам.

---

§11, упр. 1–4, 6–8

---



---

Химические свойства алканов

---

1, 2

---

Реакции замещения. Горение алканов в различных условиях. Термическое разложение алканов. Изомеризация парафинов. Применение парафинов.

*Механизм реакции радикального замещения, его стадии.*

*Практическое использование знаний о механизме (свободно-радикальном) реакции в правилах техники безопасности в быту и на производстве.*

Д. 1. Горение метана, пропан-бутановой смеси, парафина в условиях избытка и недостатка кислорода

2. Взрыв смеси  $CH_4$  с воздухом.

3. Отношение метана, пропан-бутановой смеси, бензина, парафина к бромной воде и раствору  $KMnO_4$ .

4. Взрыв смеси  $CH_4$  и  $Cl_2$ , инициируемый освещением.

5. Восстановление  $CuO$ ,  $PbO$  или  $PbO_2$  парафином.

<p>Алкены: строение, изомерия, номенклатура, физические свойства, получение</p>	<p>Гомологический ряд и общая формула алкенов. Строение молекулы этилена и других алкенов. Изомерия алкенов: структурная и пространственная. Номенклатура и физические свойства алкенов. Получение этиленовых углеводородов из алканов, галогеналканов, спиртов.</p> <p><i>Поляризация <math>\pi</math>-связи в молекулах алкенов на примере пропена. Понятие об индуктивном (+I)-эфи-эффекте на примере молекулы пропена.</i></p>	<p>Л. 1. Обнаружение <math>H_2O</math>, сажи, <math>CO_2</math> в продуктах горения свечи.</p> <p>2. Изготовление моделей галогеналканов.</p> <p>§11, упр. 5, 9–11</p>
<p>Химические свойства алкенов</p>	<p>Реакции присоединения (галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, гидрирование). Реакции окисления и полимеризации алкенов. Применение алкенов на основе их свойств.</p> <p><i>Механизм реакции электрофильного присоединения к алкенам. Окисление алкенов в «мягких» и «жестких» условиях</i></p>	<p>Д. 1. Модели молекул структурных и пространственных изомеров алкенов.</p> <p>2. Объемные модели молекул алкенов.</p> <p>3. Получение этена из этанола.</p> <p>Л. Обнаружение в керосине непредельных соединений</p> <p>§12, упр. 1, 2, 4</p> <p>Д. 1. Обесцвечивание этеном бромной воды.</p> <p>2. Обесцвечивание этеном раствора <math>KMnO_4</math>.</p> <p>3. Горение этена.</p> <p>Л. Ознакомление с образцами полиэтилена и полипропилена</p> <p>§12, упр. 3, 5–9</p>



<p>Обобщение и систематизация знаний по темам «Алканы» и «Алкены»</p> <p>1, 2</p>	<p>Упражнения в составлении химических формул изомеров и гомологов веществ классов алканов и алкенов. Упражнения в составлении реакций с участием алканов и алкенов; реакций, иллюстрирующих генетическую связь между классами химических соединений. Решение расчетных задач на установление химической формулы вещества по массовым долям элементов. Решение экспериментальных задач</p>	<p>Л. 1. Распознавание образцов алканов и алкенов.</p> <p>2. Обнаружение воды, сажи и углекислого газа в продуктах горения углеводородов</p>
<p>Алкины. Строение, изомерия, номенклатура. Физические свойства. Получение</p> <p>1, 2</p>	<p>Гомологический ряд алкинов. Общая формула. Строение молекулы ацетилена и других алкинов. Изомерия алкинов. Номенклатура ацетиленовых углеводородов. Получение алкинов: метановый и карбидный способы. Физические свойства алкинов.</p>	<p>Д. 1. Получение <math>C_2H_2</math> из <math>CaC_2</math>, ознакомление с его физическими свойствами.</p> <p>Л. Изготовление моделей алкинов и их изомеров</p> <p>§13, упр. 1–3, 5</p>
<p>Химические свойства алкинов</p> <p>1, 2</p>	<p>Реакции присоединения: галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация (реакция Кучерова), гидрирование. Тримеризация ацетилена в бензол.</p> <p><i>Окисление алкинов. Особые свойства терминальных алкинов. Применение алкинов.</i></p>	<p>Д. 1. Взаимодействие <math>C_2H_2</math> с бромной водой.</p> <p>2. Взаимодействие <math>C_2H_2</math> с раствором <math>KMnO_4</math>.</p> <p>3. Горение ацетилена.</p> <p>4. Взаимодействие <math>C_2H_2</math> с раствором соли меди или серебра.</p> <p>§13, упр. 4, 6–8</p>

<p>Алкадиены. Строение молекул. Изомерия и номенклатура. 1, 2</p>	<p>Общая формула алкадиенов. Строение молекул. Изомерия и номенклатура алкадиенов. Физические свойства. <i>Взаимное расположение π-связей в молекулах алкадиенов: кумулированное, сопряженное, изолированное. Особенности строения сопряженных алкадиенов, их получение.</i></p>	<p>Д. 1. Модели (шаростержневые и объемные) молекул алкадиенов с различным взаимным расположением π-связей. 2. Деполимеризация каучука §14, упр. 1–3</p>
<p>Химические свойства алкадиенов. Каучуки. Резина 1, 2</p>	<p>Аналогия в химических свойствах алкенов и алкадиенов. Полимеризация алкадиенов. Натуральный и синтетический каучуки. Вулканизация каучука. Резина. Работы С. В. Лебедева. <i>Особенности реакций присоединения к алкадиенам с сопряженными π-связями.</i></p>	<p>Д. 1. Модели (шаростержневые и объемные) молекул алкадиенов с различным взаимным расположением π-связей. 2. Сгущение млечного сока каучуконосов (молочая, одуванчиков или фикуса). 3. Обесцвечивание растворов <math>\text{KMnO}_4</math> и <math>\text{Br}_2</math>. Л. Ознакомление с коллекцией «Каучук и резина». §14, упр. 4–6</p>
<p>Циклоалканы. Строение, изомерия, номенклатура, свойства –, 2</p>	<p><i>Гомологический ряд и общая формула циклоалканов. Напряжение цикла в <math>\text{C}_3\text{H}_6</math>, <math>\text{C}_4\text{H}_8</math> и <math>\text{C}_5\text{H}_{10}</math>, конформации <math>\text{C}_6\text{H}_{12}</math>. Изомерия циклоалканов («по скелету», цис-транс, межклассовая). Химические свойства</i></p>	<p>Д. 1. Шаростержневые модели молекул циклоалканов и алкенов. 2. Отношение циклогексана к растворам <math>\text{KMnO}_4</math> и <math>\text{Br}_2</math>.</p>

<p>Ароматические углеводороды (арены). Строение молекулы бензола. Физические свойства и способы получения аренов.</p>	<p><i>циклоалканов: горение, разложение, радикальное замещение, изомеризация. Особые свойства <math>C_3H_6</math>, <math>C_4H_8</math>.</i></p> <p>Бензол, как представитель аренов. Строение молекулы бензола. Сопряжение <math>\pi</math>-связей. Получение аренов. <i>Изомерия и номенклатура аренов. Гомологи бензола. Влияние боковой цепи на электронную плотность сопряженного <math>\pi</math>-облака в молекулах гомологов бензола на примере толуола.</i></p>	<p>§15, упр. 1–4</p> <p>Д. 1. Шаростержневые и объемные модели молекул бензола и его гомологов.</p> <p>2. Разделение смеси «бензол–вода» с помощью делительной воронки.</p> <p>3. Растворение в бензоле различных органических и неорганических (например, серы) веществ.</p> <p>4. Экстрагирование красителей и других веществ (например, иода) бензолом из водных растворов.</p> <p>Л. Ознакомление с физическими свойствами бензола. Изготовление и использование простейшего прибора для хроматографии</p> <p>§16, упр. 1, 2</p>
<p>Химические свойства бензола. Хлорирование и гидрирование бензола.</p>	<p>Химические свойства бензола. Реакции замещения с участием бензола: галогенирование, нитрование, алкилирование. Применение</p>	<p>Д. 1. Горение бензола.</p> <p>2. Отношение бензола к бромной воде и раствору</p>

Реакции замещения. Применение бензола и его гомологов.

1, 2

бензола и его гомологов. *Радикальное хлорирование бензола. Механизм и условия проведения реакции радикального хлорирования бензола. Каталитическое гидрирование бензола. Механизм реакций электрофильного замещения: галогенирования и нитрования бензола и его гомологов. Сравнение реакционной способности бензола и толуола в реакциях замещения. Ориентирующее действие группы атомов  $\text{CH}_3$  в реакциях замещения с участием толуола. Ориентанты I и II рода в реакциях замещения с участием аренов. Реакции боковых цепей алкилбензолов.*

3. Получение нитробензола.

4. Обесцвечивание толуолом раствора  $\text{KMnO}_4$  (подкисленного) и  $\text{Br}_2$ .

§16, упр. 3–9

Генетическая связь между классами углеводородов

1, 2

Решение расчетных задач на вывод формул органических веществ по массовой доле и по продуктам сгорания. Выполнение упражнений на генетическую связь, получение и распознавание углеводородов.

Обобщение знаний по теме. Подготовка к контрольной работе

1, 2

Упражнения по составлению уравнений реакций с участием углеводородов; реакций, иллюстрирующих генетическую связь между различными классами углеводородов. Составление формул и названий углеводородов, их гомологов, изомеров. Решение расчетных

Л. 1. Распознавание органических веществ.

2. Определение качественного состава парафина или бензола.

3. Получение ацетилена и его окисление раствором

	задач на определение формул углеводов по продуктам сгорания. Выполнение тестовых заданий.	$\text{KMnO}_4$ или бромной водой.
Контрольная работа №2 по теме «Углеводы»	Контроль и учет знаний по изученной теме.	
1, 1		
<b>Тема 4. Спирты и фенолы</b>		
Спирты. Состав, классификация и изомерия спиртов.	Состав и классификация спиртов. Изомерия спиртов (положение гидроксильных групп, межклассовая, «углеродного скелета»). Физические свойства спиртов, их получение. Межмолекулярная водородная связь. Особенности электронного строения молекул спиртов.	Д. 1. Физические свойства этанола, пропанола-1 и бутанола-1. 2. Шаростержневые модели молекул изомеров с молекулярной формулой $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . §17, упр. 1–6
1, 2		
Химические свойства предельных одноатомных и многоатомных спиртов.	Химические свойства спиртов, обусловленные наличием в молекулах гидроксигрупп: образование алкогولات, взаимодействие с галогеноводородами, межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация, этерификация, окисление и дегидрирование спиртов. Особенности свойств многоатомных спиртов. Каче-	Д. 1. Количественное вытеснение водорода из спирта натрием. 2. Сравнение протекания горения этилового и пропилового спиртов. 3. Сравнение скоростей взаимодействия натрия с этанолом, пропанолом-2, глицерином.
1, 4		

ственная реакция на многоатомные спирты. Важнейшие представители спиртов. Физиологическое действие метанола и этанола.

4. Получение простого эфира.
5. Получение сложного эфира.
6. Получение этена из этанола.

Л. 1. Растворение глицерина в воде.

2. Взаимодействие глицерина с

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

3. Ректификация смеси вода-этанол (1-2 стадии)

§17, упр. 7-15

Фенолы. Фенол. Строение, физические и химические свойства фенола. Применение фенола.

1, 2

Фенол, его физические свойства и получение. Химические свойства фенола как функция его строения. Кислотные свойства. Взаимное влияние атомов и групп в молекулах органических веществ на примере фенола. Поликонденсация фенола с формальдегидом. Качественная реакция на фенол. Применение фенола.

*Классификация ароматических гидроксисоединений. Способы получения фенола. Сравнение кислотных свойств ОН-содержащих веществ: воды, одно- и многоатомных спиртов, фенола.*

*Электрофильное замещение в бензольном кольце.*

Д. 1. Растворимость фенола в воде при обычной и повышенной температуре.

2. Вытеснение фенола из фенолята натрия угольной кислотой.

3. Реакция фенола с  $\text{FeCl}_3$ .

4. Реакция фенола с формальдегидом.

Л. 1. Взаимодействие фенола с раствором щелочи.

2. Распознавание растворов фенолята натрия и карбоната натрия (барботаж выдыхаемого

*Применение производных фенола.*

воздуха или действие сильной кислоты)

3. Взаимодействие фенола с бромной водой.

4. Распознавание водных растворов фенола и глицерина.

§18, упр. 1–5

### Тема 5. Альдегиды и кетоны.

Альдегиды: классификация, изомерия, номенклатура.

Строение молекул и физические свойства альдегидов.

1, 2

Альдегиды и кетоны. Строение их молекул, изомерия, номенклатура. Особенности строения карбонильной группы.

Физические свойства формальдегида и его гомологов. Отдельные представители альдегидов и кетонов

Д. 1. Шаростержневые модели молекул альдегидов и изомерных им кетонов.

Л. Знакомство с физическими свойствами отдельных представителей альдегидов и кетонов: ацетальдегида, ацетона, водного раствора формальдегида.

§19, упр. 1–3, 12

Химические свойства альдегидов. Качественные реакции на альдегиды.

1, 2

Химические свойства альдегидов, обусловленные наличием в молекуле карбонильной группы атомов (гидрирование, окисление аммиачными растворами оксида серебра и гидроксидом меди (II)).

Д. 1. Окисление бензальдегида на воздухе.

2. Реакция «серебряного зеркала».

3. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II).

<p>Систематизация и обобщение знаний о спиртах, фенолах и карбонильных соединениях.</p>	<p>Качественные реакции на альдегиды. Повторение реакции поликонденсации фенола с формальдегидом. Особенности строения и химических свойств кетонов. Нуклеофильное присоединение к карбонильным соединениям. Присоединение <math>\text{HCN}</math> и <math>\text{NaHSO}_3</math>. Галогенирование на свету. Взаимное влияние атомов в молекулах на примере <math>\alpha</math>-галогенирования альдегидов и кетонов по ионному механизму. Качественная реакция на метилкетоны</p>	<p>Л. 1. Окисление этанола в этаналь. 2. Реакция «серебряного зеркала». 3. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II). 4. Получение фенолформальдегидного полимера.</p>
<p>2, 4</p>	<p>Упражнения в составлении уравнений реакций с участием спиртов, фенолов, альдегидов, а также на генетическую связь между классами органических соединений. Решение расчетных и экспериментальных задач. Подготовка к контролю знаний (проверочной работе, зачету и т. д.) Написание уравнений реакций с участием кетонов.</p>	<p>Экспериментальные задачи. 1. Распознавание водных растворов этанола и этанала. 2. Распознавание водных растворов глицерина, формальдегида и фенола.</p>
<p>Контрольная работа № 3 по теме: «Спирты и фенолы, карбонилсодержа-</p>	<p>Учет и контроль знаний учащихся по изученной теме.</p>	



щие соедине-  
ния».

1, 1

## Тема 6. Карбоновые кислоты, сложные эфиры, жиры

Карбоновые  
кислоты, их  
строение, клас-  
сификация, но-  
менклатура. Фи-  
зические свой-  
ства предель-  
ных однооснов-  
ных  
карбоновых  
кислот.

1, 2

Строение молекул карбоно-  
вых кислот и карбоксиль-  
ной группы. Классифика-  
ция и номенклатура карбо-  
новых кислот.  
Физические свойства карбо-  
новых кислот и их зависи-  
мость от строения молекул.  
Карбоновые кислоты в при-  
роде. Биологическая роль  
карбоновых кислот.

Д. 1. Знакомство с  
физическими свой-  
ствами некоторых  
карбоновых кис-  
лот: муравьиной,  
уксусной, пропио-  
новой, масляной,  
щавелевой, лимон-  
ной, олеиновой,  
стеариновой, бен-  
зойной.

2. Возгонка бензой-  
ной кислоты.

3. Отношение раз-  
личных карбоно-  
вых кислот к воде.

§20,

упр. 1, 14, 16, 17

Химические  
свойства карбо-  
новых кислот.

1, 2

Общие свойства неоргани-  
ческих и органических кис-  
лот (взаимодействие с ме-  
таллами, оксидами метал-  
лов, основаниями, солями).  
Влияние углеводородного  
радикала на силу карбоно-  
вой кислоты.  
Реакция этерификации, ус-  
ловия ее проведения.  
*Химические свойства непре-  
дельных карбоновых кислот,  
обусловленные наличием π-свя-*

Д. 1. Сравнение pH  
водных растворов  
муравьиной и уксус-  
ной кислот одина-  
ковой молярности.

2. Получение при-  
ятно пахнущего  
сложного эфира.

3. Отношение к  
бромной воде и ра-  
створу  $\text{KMnO}_4$  пре-  
дельной и непре-  
дельной карбоно-

*зи в молекуле. Реакции электрофильного замещения бензойной кислоты.*

вых кислот.

Л. Взаимодействие раствора уксусной кислоты с магнием (цинком), оксидом меди (II), гидроксидом железа (III), раствором карбоната натрия, раствором стеарата калия (мыла).

§20,

упр. 2–13, 15, 18

Сложные эфиры: получение, строение, номенклатура, физические и химические свойства.

1, 2

Строение сложных эфиров. Изомерия сложных эфиров («углеродного скелета» и межклассовая).

Номенклатура сложных эфиров. Обратимость реакции этерификации, гидролиз сложных эфиров.

*Равновесие реакции этерификации–гидролиза, факторы, влияющие на него.*

*Решение расчетных задач на определение выхода продукта; установление формулы и строения вещества по продуктам его сгорания (или гидролиза).*

Д. 1. Шаростержневые модели молекул сложных эфиров и изомерных им карбоновых кислот.

2. Получение сложного эфира.

Л. 1. Ознакомление с образцами сложных эфиров.

2. Отношение сложных эфиров к воде и органическим веществам (например, красителям).

3. «Выведение» жирного пятна с помощью сложного эфира.

Жиры. Состав и строение молекул. Физические

Жиры – сложные эфиры глицерина и карбоновых кислот. Состав и строение

Д. 1. Отношение сливочного, подсолнечного и ма-

и химические  
свойства жиров.  
Мыла и СМС.

1, 2

молекул жиров.  
Классификация жиров.  
Омыление жиров, получение мыла.  
Мыла, объяснение их моющих свойств.  
Жиры в природе. Биологическая функция жиров.  
Понятие о СМС.

шинного масел к  
водным растворам  
брома и  $\text{KMnO}_4$ .  
Л. 1. Растворимость жиров в воде и органических растворителях.  
2. Распознавание сливочного масла и маргарина с помощью подкисленного теплого раствора  $\text{KMnO}_4$ .  
3. Получение мыла.  
4. Сравнение моющих свойств хозяйственного мыла и СМС в жесткой воде.

§21, упр. 1–12

Обобщение и систематизация знаний по теме «Карбоновые кислоты. Сложные эфиры. Жиры».

1, 2

Упражнения в составлении уравнений реакций с участием карбоновых кислот, сложных эфиров, жиров, а также на генетическую связь между ними и углеводородами.

*Решение расчетных задач.  
Решение экспериментальных задач. Задачи на вывод формулы вещества.*

**Экспериментальные задачи.**

1. Распознавание растворов ацетата натрия, карбоната натрия и силиката натрия.  
2. Распознавание образцов сливочного масла и маргарина.  
3. Получение карбоновой кислоты из мыла.

### Тема 7. Углеводы

<p>Углеводы, их состав и классификация.</p> <p>1, 2</p>	<p>Моно-, ди- и полисахариды. Представители каждой группы. Биологическая роль углеводов. Их значение в жизни человека и общества.</p>	<p>Д. 1. Образы углеводов и изделий из них. Взаимодействие сахарозы с гидроксидом меди (II).</p> <p>2. Получение сахара кальция и выделение сахарозы из раствора сахара кальция</p> <p>§22, упр. 1–6</p>
<p>Моносахариды. Гексозы. Глюкоза и фруктоза</p> <p>1, 2</p>	<p>Глюкоза, ее физические свойства. Строение молекулы. Равновесия в растворе глюкозы. Зависимость химических свойств глюкозы от строения молекулы. Взаимодействие с гидроксидом меди (II) при комнатной температуре и нагревании, этерификация, реакция «серебряного зеркала», гидрирование. Реакции брожения глюкозы: спиртового, молочнокислого. Глюкоза в природе. Биологическая роль глюкозы. Применение глюкозы на основе ее свойств. Фруктоза как изомер глюкозы. Сравнение строения молекул и химических свойств глюкозы и фруктозы. Фрук-</p>	<p>Д. 1. Реакция «серебряного зеркала».</p> <p>2. Взаимодействие глюкозы с фуксинсерной кислотой.</p> <p>Л. 1. Ознакомление с физическими свойствами глюкозы (аптечная упаковка, таблетки).</p> <p>2. Взаимодействие с <math>\text{Cu}(\text{OH})_2</math> при различной температуре.</p> <p>§23, упр. 1–11</p>

	тоза в природе и ее биологическая роль.	
Дисахариды. Важнейшие представители. -, 1	<i>Строение дисахаридов. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Сахароза, лактоза, мальтоза, их строение и биологическая роль. Гидролиз дисахаридов. Промышленное получение сахарозы из природного сырья. Крахмал, целлюлоза.</i>	Д. Отношение растворов сахарозы и мальтозы (лактозы) к $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании. Л. Кислотный гидролиз сахарозы.
Полисахариды. Крахмал. Целлюлоза. 1, 2	<i>Физические свойства полисахаридов. Химические свойства полисахаридов. Гидролиз полисахаридов. Сравнение строения и свойств крахмала и целлюлозы. Качественная реакция на крахмал. Полисахариды в природе, их биологическая роль. Применение полисахаридов. Взаимодействие целлюлозы с неорганическими и карбоновыми кислотами – образование сложных эфиров. Понятие об искусственных волокнах.</i>	Д. 1. Ознакомление с физическими свойствами целлюлозы и крахмала. 2. Набухание целлюлозы и крахмала в воде. 3. Получение нитрата целлюлозы Л. 1. Знакомство с образцами полисахаридов. 2. Обнаружение крахмала с помощью качественной реакции в мёде, хлебе, клетчатке, бумаге, клейстере, йогурте, маргарине. 3. Знакомство с коллекцией волокон.
		§24, упр. 1–5

Систематизация и обобщение знаний по теме «Углеводы».	Упражнения в составлении уравнений реакций с участием углеводов, уравнения, иллюстрирующие цепочки превращений и генетическую связь между классами органических соединений. Решение экспериментальных задач.	<b>Экспериментальные задачи.</b> 1. Распознавание растворов глюкозы и глицерина. 2. Определение наличия крахмала в мёде, хлебе, маргарине.
1, 2		
Контрольная работа № 4 на тему: «Кислородсодержащие органические соединения».	Контроль и учет знаний учащихся по пройденным темам.	
1, 1		

### Тема 8. Азотсодержащие соединения

Амины: строение, классификация, номенклатура, получение. Химические свойства аминов.	Амины. Определение аминов. Строение аминов. Классификация, изомерия и номенклатура аминов. Алифатические амины. Анилин. Получение аминов: алкилирование аммиака, восстановление нитросоединений (реакция Зинина). Физические свойства аминов. Химические свойства аминов: взаимодействие с водой и кислотами. <i>Гомологический ряд ароматических аминов.</i>	<b>Д. 1. Физические свойства метиламина:</b> агрегатное состояние, цвет, запах, отношение к воде. <b>2. Горение метиламина.</b> <b>3. Взаимодействие анилина и метиламина с водой и кислотами.</b> <b>4. Отношение бензола и анилина к бромной воде.</b> <b>5. Окрашивание тканей анилиновыми</b>
1, 2		

*Алкилирование и ацилирование аминов.*

*Взаимное влияние атомов в молекулах на примере аммиака, алифатических и ароматических аминов; анилина, бензола и нитробензола.*

Аминокислоты.  
Состав и строение молекул.  
Свойства аминокислот, их номенклатура. Получение аминокислот.

1, 2

Состав и строение молекул аминокислот.  
Изомерия аминокислот.  
Двойственность кислотно-основных свойств аминокислот и ее причины.  
Взаимодействие аминокислот с основаниями, образование сложных эфиров.  
Взаимодействие аминокислот с сильными кислотами.  
Образование внутримолекулярных солей.  
Реакция поликонденсации аминокислот.

*Синтетические волокна на примере капрона, энанта и т. д.*

Белки как природные биополимеры. Биологические функции белков. Значение белков.

1, 2

Белки как природные биополимеры. Пептидная группа атомов и пептидная связь. Пептиды. Белки. Качественные реакции на белки.

Первичная, вторичная и третичная структуры белков.  
Химические свойства белков: горение, денатурация,

ми красителями.

Л. Изготовление шаростержневых моделей молекул изомерных аминов  
§25, упр. 1–10

Д. 1. Обнаружение функциональных групп в молекулах аминокислот.

2. Нейтрализация щелочи аминокислотой.

3. Нейтрализация кислоты аминокислотой.

Л. Изготовление моделей изомерных молекул состава  $C_3H_7NO_2$ .

§26, упр. 1–7

Д. 1. Растворение и осаждение белков.

2. Денатурация белков.

3. Качественные реакции на белки.

Л. 1. Растворение белков в воде и их коагуляция.

2. Обнаружение белка в курином яйце и в молоке.

	<p>гидролиз, качественные (цветные) реакции.</p> <p>Биологические функции белков. Значение белков.</p> <p><i>Четвертичная структура белков как агрегация белковых и небелковых молекул.</i></p> <p><i>Глобальная проблема белкового голодания и пути ее решения.</i></p>	§27, упр. 1–10
<p>Нуклеиновые кислоты.</p> <p>1, 2</p>	<p>Понятие ДНК и РНК.</p> <p><i>Понятие о нуклеотиде, пиримидиновых и пуриновых основаниях.</i></p> <p><i>Первичная, вторичная и третичная структуры ДНК.</i></p> <p><i>Биологическая роль ДНК и РНК. Генная инженерия и биотехнология. Трансгенные формы животных и растений.</i></p>	<p>Д. Модель ДНК и различных видов РНК. Образцы продуктов питания из трансгенных форм растений и животных; лекарств и препаратов, изготовленных с помощью генной инженерии.</p> <p>§28, упр. 1–6</p>
<p>Обобщение и систематизация знаний по углеводам и азотсодержащим соединениям.</p> <p>1, 2</p>	<p>Подготовка к контрольной работе.</p>	
<p>Контрольная работа № 5 по теме: «Азотсодержащие соединения».</p> <p>1, 1</p>	<p>Контроль и учет знаний по теме «Азотсодержащие соединения».</p>	



**Тема 9. Биологически активные вещества**

<b>Витамины.</b> <hr/> 1, 2	<b>Понятие о витаминах. Их классификация и обозначение. Норма потребления витаминов. Водорастворимые (на примере витамина С) и жирорастворимые (на примере витаминов А и Д). Авитаминозы и их профилактика.</b> <i>Водорастворимые витамины (С, группы В, РР).</i> <i>Жирорастворимые витамины (А, D, E).</i> <i>Авитаминозы, гипер- и гиповитаминозы.</i>	<b>Д. 1. Образцы витаминных препаратов. Поливитамины.</b> <b>2. Иллюстрации фотографий животных с различными формами авитаминозов.</b> <b>Л. 1. Обнаружение витамина А в растительном масле.</b> <b>2. Обнаружение витамина С в яблочном соке.</b> <b>3. Обнаружение витамина D в желтке куриного яйца.</b> <hr/> §29, упр. 1–7
<b>Ферменты.</b> <hr/> 1, 2	<b>Понятие о ферментах как о биологических катализаторах белковой природы. Особенности строения и свойств в сравнении с неорганическими катализаторами.</b> <b>Значение в биологии и применение в промышленности</b> <i>Классификация ферментов.</i> <i>Особенности строения и свойств ферментов: селективность и эффективность. Зависимость активности фермента от температуры и pH среды.</i>	<b>Д. Сравнение скорости разложения <math>H_2O_2</math> под действием фермента (каталазы) и неорганических катализаторов (KI, <math>FeCl_3</math>, <math>MnO_2</math>).</b> <b>Л. 1. Ферментативный гидролиз крахмала под действием амилазы.</b> <b>2. Разложение пероксида водорода под действием каталазы.</b>

<p>Гормоны. 1, 2</p>	<p>Понятие о гормонах, как биологически активных веществах, выполняющих эндокринную регуляцию жизнедеятельности организмов. Понятие о классификации гормонов.</p> <p>Отдельные представители гормонов: эстрадиол, тестостерон, инсулин, адреналин.</p> <p><i>Классификация гормонов: стероиды, производные аминокислот, полипептидные и белковые гормоны.</i></p>	<p>3. Действие дегидрогеназы на метиленовый синий.</p> <p>§30, упр. 1–10</p> <p>Д. 1. Плакат или кодограмма с изображением структурных формул эстрадиола, тестостерона, адреналина.</p> <p>2. Взаимодействие адреналина с раствором <math>\text{FeCl}_3</math>.</p> <p>3. Белковая природа инсулина (цветная реакция на белки).</p> <p>Л. Испытание растворимости адреналина в воде и соляной кислоте.</p> <p>§31, упр. 1–11</p>
<p>Лекарства. 1, 2</p>	<p>Понятие о лекарствах как химиотерапевтических препаратах.</p> <p>Группы лекарств: сульфамиды (стрептоцид), антибиотики (пенициллин), аспирин.</p> <p>Безопасные способы применения, лекарственные формы.</p> <p><i>Краткие исторические сведения о возникновении и развитии химиотерапии. Механизм действия некоторых лекарственных препаратов, строение молекул, прогнозирование свойств</i></p>	<p>Д. Плакаты или кодограммы с формулами амида сульфаниловой кислоты, дигидрофолиевой и ложной дигидрофолиевой кислоты, бензилпенициллина, тетрациклина, цефотаксима, аспирина.</p> <p>Л. Обнаружение аспирина в готовой лекарственной форме (реакцией</p>

на основе анализа химического строения.  
 Антибиотики, их классификация по строению, типу и спектру действия.

гидролиза или цветной реакцией с сульфатом берилля).

§32, упр. 1–16

### Химический практикум

ПР №1 «Качественный анализ органических соединений».

Рекомендуется выполнять практикум по маршрутной системе индивидуально или в группах из 2 человек.

ПР №2 «Углеводы».

Работе может предшествовать допуск — проверка готовности к выполнению работы в соответствии с маршрутом.

ПР №3 «Спирты и фенолы».

ПР №9 «Обнаружение витаминов».

ПР №4 «Альдегиды и кетоны».

ПР №10 «Действие ферментов на различные вещества».

ПР №5 «Карбоновые кислоты».

ПР №11 «Анализ лекарственных препаратов»

ПР №6 «Углеводы».

ПР №7 «Амины, аминокислоты, белки».

ПР №8 «Идентификация органических соединений».

8, 11

Резервное время:

Общеобразовательные классы — 2 часа

Профильные классы — 9 часов

Общее число по курсу:

Общеобразовательные классы — 68 часов

Профильные классы — 136 часов

Конюшенко Л. В.

Учитель с. ш. № 10

Г. Ожерелье, Московской области

**Усиление гуманизации и гуманитаризации на уроках химии при изучении спиртов**

Под гуманизацией понимают обращение к личности ученика, признание самооценки человеческой жизни и здоровья, вера в созидательное предназначение людей.

А гуманитаризация предусматривает реализацию системы гуманитарных знаний, имеющих отношение к человеку и обществу, специально отобранных и адаптированных к нуждам того или иного вида деятельности.

Гуманистическая позиция всех участников урока, т. е. учителя и учеников преобразует изучаемый материал, «очеловечивая» его.

Противоречия между истиной, как ценностью урока и человеком, как ценностью урока, не будет возникать, если изучаемый материал имеет личную практическую значимость. При этом истина оставаясь целью урока, продолжает сохранять роль средства, а человек остается целью жизни.

Анализируя сегодня урок с позиции гуманной педагогики, учителю приходится выбирать такие формы организации совместной деятельности, которые позволяют раскрыть способности ученика, сделать его активным субъектом образовательного процесса, приобретающем знания осознанно в результате собственного мышления и личного опыта.

Рассмотрим некоторые способы реализации гуманизации и гуманитаризации на уроках химии при изучении спиртов. Творчески работающий учитель может использовать эти сведения при решении конкретных задач урока, а также при осуществлении промежуточно-го и итогового контроля.

На этапе введения учащегося в новый материал, особое значение имеют способы стимулирования познавательной деятельности.

Одним из таких способов является установление взаимосвязи истории вхождения спиртов в историю человечества. Оформить подобную информацию можно в виде, например, таблицы.

### Развитие производства этанола и его применения

Период	Этапы развития производства этанола	Исторические области применения
Древние люди до н. э.	Люди знали, что при нагревании крепких вин выделяется пар, который может гореть, т. е. были известны простейшие виды перегонки.	Применение спиртных напитков в качестве алкогольных. Использовались процессы брожения сладких соков, приводящие к появлению крепких вин. Приготовление пива из зерна.
XIII – XIV вв.	Получение чистого этилового спирта. Перегонка сильно зависела от техники охлаждения.	Этиловый спирт под названием «живительные капли» итальянец Раймонд Люлий применял как лекарство. В 1350 г. ирландский полководец Саваж поробовал поднять двух своих воинов напитком «аквавит», прототипом водки.
XV – XVI вв.	Совершенствование перегонки для получения этанола. При перегонки спирта в Италии (г. Падуя) котел устанавливался в подвальном этаже, а приемник под перекрытием первого этажа. Впервые стали помещать приемник в резервуар с водой. Освоили получение	Парацельс назвал этиловый спирт – «алкоголь». «Живая вода» – этиловый спирт использовался в Европе как лечебное средство во время эпидемий. В России при царе Иване IV – Грозном в 1581 г. издан Аптекарский приказ – приготовление водки и

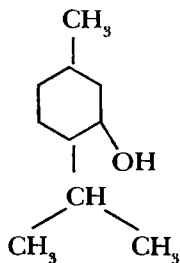
	спирта из зерно-бобовых культур.	спирта было поручено аптекам. Водочник занимался продажей водки разных сортов — коричной, гвоздичной, анисовой и т. п. Он же должен был заниматься и улучшением качества: «Так бы чинить, чтоб всякая водка и состав, совершенную силу по предписанному действию в рецептах дохтурских имела».
XVII — XVIII вв.	Охлаждение спирта методом противотока.	«Огненная вода» и «ружейный гром» нередко несли, так сказать «цивилизаторскую миссию» населению стран, завоеванных европейцами. Приобретение Манхэттена, ныне центра Нью-Йорка, в 1626 г. — типичный тому пример. Голландцы «купили» эту землю у индейцев за три бочки рома. («Манхэттен» переводится как «место, где мы напились допьяна».)
XIX в.	Получение спирта из картофеля, из древесины. В 1834 г. Жан Батист Дюма, французский химик установил формулу «древесного спирта», а в 1859 г. его соотечественник Марселен Бертло получил метанол синтетическим путем. В 1873 г. Александр Михайлович Бутлеров впервые полу-	Продолжается использование спирта как растворителя в формации и парфюмерии, а также как сырья в ликероводочных и винных производствах.

	чил этанол из этилена,— газа, выделенного в процессе нефтепереработки.	
XX в.	Развитие способов получения гидролизного спирта и синтетического из этилена.	В 1930 г. С. В. Лебедев открыл способ производства каучука на основе спирта.

Исторический экскурс при изучении этилового спирта позволит подвести учащихся к выводу о том, что производство этилового спирта способствовало возникновению первой промышленности, созданной на научной основе. Перегонка оказалась первым усовершенствованным химическим методом, который заметно стимулировал развитие химической теории и практики, являясь и сегодня фундаментом химической промышленности. Развитие мысли в этом направлении можно представить в виде следующей логической цепочки: перегонка спирта — перегонка других летучих веществ (эфир и эфирные масла) — сухая перегонка смол (скипидар, канифоль и т. д.) — перегонка нефти.

Использование сведений по истории этанола способствует развитию мышления, позволяет применять нестандартные задания. Так, при изучении физических свойств спиртов решается вопрос: «Почему до конца XIX в. целый ряд неорганических веществ относили к спиртам? Например: «соляной спирт», «селитряной спирт», смесь азотной и соляной кислот — «царская водка», «мочевой спирт». До сих пор бытуют названия «муравьиный», «борный», «камфорный» спирт и др. Эти термины в основном фармацевтические и обозначают спиртовые растворы. Так называемый мыльный спирт содержит 4,6% гидроксида калия KOH и 20% подсолнечного масла в водно-этанольном растворителе. Такой этимологический прием позволяет более оптимально обратиться к гуманитаризации при изучении спиртов. Прием этимологизации предполагает и некоторое расширение учебного материала. Так, например, происходит знакомство учащихся с циклическим спиртом — ментолом, выделенным из масла мяты. При этом осуществляется опора на личный опыт, ощущения учащихся

ся, что, в свою очередь, способствует более осознанному усвоению учебного материала.



Обращение к личному опыту учащихся так же один из путей усиления гуманизации обучения. Вкус мяты столь знакомых ребятам конфетах «Ментос», леденцах «Холс», жевачке, шампунях, лекарстве «валидол» позволит лучше усвоить, на каком свойстве этого спирта основано его применение.

Именно личностно-ориентированный подход позволяет с лучшим результатом усвоить важнейшую химическую категорию зависимости «свойства—применение»: юноши лучше усваивают применение спирта в автоделе, автомобилях, девушки — в парфюмерии, косметике. Этому способствует и соответствующая демонстрация коллекции автомобильных и парфюмерно-косметических препаратов и веществ.

Идее гуманизации обучения способствует установление относительности истины на примере этанола: он и жизненная необходимость и страшное зло, имя которому — алкоголизм.

Учитель сообщает, что многие спирты обнаружены в природе в составе мяты, желудей, кокосового ореха, почек акулы, лепестков розы и т. д., а этанол — естественный продукт обмена веществ. В крови и тканях здорового, абсолютно трезвого человека содержится от 0,003% до 0,006% этанола. Опьяняющее действие зависит от состояния здоровья, массы тела и пола человека. Прием трех рюмок водки (50 мл каждая) в течении часа образует 0,05% этанола в крови, что сказывается в основном на коре головного мозга, центрах внимания и самоконтроля, но уже 24 рюмки (1,2 л)



вызывает появление 0,5%-ного спирта в крови, что доводит пьющего до бесчувственного состояния, близкого к смерти, характеризующегося нарушением кровообращения, дыхания и обменных процессов.

Формирование негативного отношения к алкоголю вот важнейшее направление гуманизации при изучении спиртов. Учитель может обратиться к учащимся: «Действие алкоголя. Ваши наблюдения и ваше отношение к алкоголизму». В подтверждение высказываний учащихся учитель может сделать следующее сообщение — информацию об опасности потребления алкоголя:

— Около 50% смертей на дорогах происходит по вине водителей, принявших алкоголь.

— Несчастные случаи, связанные с алкоголем, — первая причина смертности среди подростков.

— Продолжительность жизни сильно пьющих на 10–12 лет меньше средней.

— Дети алкоголиков в 3–4 раза чаще становятся алкоголиками.

— Несколько десятков миллионов людей в нашей стране стали несчастными сиротами, бедняками, одинокими или лишены родительских прав в связи с алкоголизмом.

Затем учитель обращается к таблицам.

В части А дается уровень алкоголя в крови (в %), если все дозы были приняты быстро, в течении 15 мин. Одна доза — бутылка пива, стакан вина, 30 г водки или другого крепкого напитка. Очерченная часть таблицы показывает уровень спирта больше разрешенного предела 0,1% по американским стандартам. (В России не существует закона, определяющего предельно допустимый уровень алкоголя в крови.) Для нахождения содержания спустя некоторое время вычитайте 0,015% за каждый прошедший час.

## Таблица. Алкоголь в крови.

А. Содержание в крови алкоголя в зависимости от принятой дозы и веса тела.

Кол-во доз	Вес тела (кг)						
	45	56	68	79	90	102	114
1	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
2	0,06	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
3	0,10	0,08	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04
4	0,13	0,10	0,09	0,07	0,06	0,06	0,05
5	0,16	0,13	0,11	0,09	0,08	0,07	0,06
6	0,19	0,16	0,13	0,11	0,10	0,09	0,08
7	0,22	0,18	0,15	0,13	0,11	0,10	0,09
8	0,26	0,21	0,17	0,15	0,13	0,11	0,10
9	0,29	0,24	0,19	0,17	0,14	0,13	0,12
10	0,33	0,26	0,22	0,18	0,16	0,14	0,13
11	0,36	0,29	0,24	0,20	0,18	0,16	0,14
12	0,39	0,31	0,26	0,22	0,19	0,17	0,16

## Б. Влияние уровня алкоголя в крови на поведение.

Уровень спирта в крови, %	Поведение
0,05	Пониженное восприятие, потеря координации.
0,10	Замедленная на 15-25 % двигательная реакция; зрительная чувствительность понижена до 32%; при «ослеплении» фарами автомобиля зрение вос- станавливается на 7-32 с позже.
0,25	Сильная потеря координации; головокружение; шатание; замедленное соображение.
0,35	Хирургическая анестезия; понижение температу- ры тела.
0,40	50% людей умирают от такой дозы.

Учитель просит учащихся ответить на вопросы, используя информацию таблиц.

1. Если человек весом 56 кг выпьет 2 бутылки пива, какое содержание спирта в крови у него будет сразу после этого? Через 2 часа?

2. Перечислите признаки поведения, которые вы могли бы наблюдать у людей с уровнем спирта в крови 0,15%?

3. Если человек весом 79 кг выпьет подряд 6 стаканов вина, а через час сядет за руль, будет ли он официально пьяным (по американским стандартам)?

4. Если человек весом 45 кг выпьет 10 рюмок водки, возникнет ли опасность для его жизни?

5. Сколько времени не должен садиться за руль автомобиля человек весом 90 кг, выпивший 3 бутылки пива?

И в заключение этой части урока, обращение к авторитету великих соотечественников.

*Л. Толстой.* Пьянство заглушает голос совести. В этом главная причина самоодурманивания людей. Спирт так же консервирует душу и ум пьяницы, как он консервирует анатомические препараты.

*В. Белинский.* Пьют и едят все люди, но пьянствуют и обжорствуют только дикари.

*А. Чехов.* Водка белая, но краснит нос и чернит репутацию.

*Е. Трубицкой.* Вино — прекрасный реактив: в нем обнаруживается весь человек? Кто скот, тот в вине станет совершенной скотиной, а кто человек — тот в вине станет ангелом.

*В. Данилевский.* Алкоголь — вполне надежное средство, когда требуется поубавить ума.

*Н. Семашко.* Можно сказать, что сколько мужья выпили водки, столько их жены и дети пролили слез.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

*Феодосий Печорский.* Бесноватый страдает по неволе и может удостоиться жизни вечной, а пьяный страдает по собственной воле и предан на вечную муку.

*К. Ушинский.* Пьяному на светлой улице темно.

*И. Ефимов.* Нет крепких вин, есть слабые головы.

# СОДЕРЖАНИЕ

## ВВЕДЕНИЕ

Предмет органической химии, ее место и значение в системе естественных наук .....	3
Строение органических соединений .....	9
Строение атома углерода .....	15
Валентные состояния атома углерода .....	19
Классификация органических соединений .....	24
Основы номенклатуры органических соединений .....	30
Изомерия и ее виды .....	35
Типы химических реакций в органической химии .....	43
Типы реакционноспособных частиц и механизмы реакций в органической химии. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений .....	48

## УГЛЕВОДОРОДЫ

Гомологический ряд предельных углеводородов, изомерия и номенклатура .....	55
Способы получения и физические свойства предельных углеводородов .....	67

Химические свойства и применение предельных углеводов .....	79
Гомологический ряд этиленовых углеводов, изомерия и номенклатура .....	87
Получение и химические свойства этиленовых углеводов .....	94
Гомологический ряд ацетиленовых углеводов, изомерия и номенклатура .....	109
Химические свойства ацетиленовых углеводов .....	116
Диеновые углеводороды, их классификация, строение, получение .....	126
Химические свойства диеновых углеводов Каучуки, резина. Понятие о терпенах .....	132
Циклоалканы, их строение, способы получения и химические свойства .....	145
Ароматические углеводороды, их строение, изомерия, номенклатура .....	153
Способы получения и химические свойства ароматических углеводов .....	161
Обобщение знаний по теме «углеводороды» .....	174
Контрольная работа по теме «углеводороды» .....	181

#### **КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Строение, классификация, изомерия спиртов .....	195
Химические свойства спиртов .....	204
Способы получения спиртов. Отдельные представители .....	218

Фенолы. Особенности строения, получение и химические свойства фенолов .....	230
Строение карбоксильной группы. Альдегиды и кетоны: номенклатура, изомерия и физические свойства .....	242
химические свойства альдегидов и кетонов .....	250
Способы получения и применение альдегидов и кетонов .....	260
Понятие карбоновых кислот, их классификация и номенклатура. Строение карбоксильной группы и физические свойства предельных одноосновных кислот .....	269
Химические свойства и способы получения карбоновых кислот. Отдельные представители, их роль в природе .....	278
Сложные эфиры: их строение, получение, свойства, использование в быту .....	296
Жиры: их строение, свойства, применение и роль в природе .....	303
 УГЛЕВОДЫ	
Углеводы, их классификация и значение .....	313
Важнейшие моносахариды, их строение и свойства .....	319
Важнейшие дисахариды, их строение и свойства .....	331
Полисахариды .....	336

## **СОДЕРЖАНИЕ**

Обобщающий урок по теме «кислородсодержащие соединения» .....	349
Контрольная работа по теме «кислородсодержащие органические соединения» .....	357

## **АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Амины, их классификация и способы получения .....	373
Химические свойства и применение аминов .....	381
Аминокислоты, их строение и свойства .....	390
Белки и пептиды .....	401
Нуклеиновые кислоты .....	415
Контрольная работа по теме «азотсодержащие органические соединения» .....	433

## **БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Витамины .....	443
Ферменты .....	452
Гормоны .....	459
Лекарства .....	464
Экзамен по химии в 10-м классе (общеобразовательный профиль) .....	471
Экзамен по химии в 10-м классе (естественно-научный профиль) .....	480



Примерное планирование уроков по химии, х класс (варианты: 2 и 4 часа в неделю) .....	493
Приложение .....	521

**Габриелян Олег Сергеевич  
Остроумов Игорь Геннадиевич**

# **Настольная книга учителя химии 10 класс**

**Учебное пособие для учителей  
и студентов старших курсов педагогических вузов**

**Компьютерная верстка  
А. Л. Шпринц**

**ЛР № 064341 от 05.12.95  
Подписано в печать 31.10.01. Формат 60 × 90<sup>1/16</sup>  
Тираж 7000 экз. Офсет. Бумага офсетная. Печ. л. 33,6.  
Заказ 4849**

**Издательство «Блик и К°»**

**Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленных диапозитивов  
в ОАО «Можайский полиграфический комбинат».  
143200, г. Можайск, ул. Мира, 93.**